

## 《解説》

## ゼオライトと土壤肥料

農林水産省農業研究センター 渡邊 裕

## 1. まえがき

—ゼオライトと土壤肥料の関連背景—

ゼオライト<sup>注)</sup>はベントナイトとともに代表的な岩石系の土壤改良資材である。ゼオライトが優秀な、または間違いのない土壤改良資材と注目されている理由は、その本体がはっきりしていることと、他の資材に較べてかなり高い陽イオン交換容量(cation exchange capacity, 以下CECと略記する)を有することにある。ゼオライトを土壤に施用することにより、土壤の肥料成分保持力をいちじるしく増大させることができる。

我国は環太平洋の造山地帯の一隅を占めて弧状に位置する列島で、面積が狭少なうえに地殻の変動が激しく地形が起伏に富み、平野が少ない。火山の活動が盛んなので火山灰や火山砂・礫等の火山抛出品で被われた地帯が広く分布している。気候的には年平均降水量が1600mmにも及ぶ湿潤温帯ないし湿潤冷涼帯に属しており、河川や湖沼の発達がいちじらしい。

このような自然条件下で、比較的水利の便がよい地帯は水田として利用されている。水田では灌漑水の運搬・溶解作用によって上流地帯から浮遊してきたコロイド物質や各種イオンが搬入される。それで水田土壤は不断に生産力が培養されている状況にあり、基本的に肥沃であるといえることができる。しかし、土壤の粒径組成が細かすぎると排水が阻止され、還元反応が過度に進行して作物の根にとって有害な物質の生成を招くことになる。逆に粒径組成が粗すぎると過度の排水に伴って肥料成分が下層へ流亡してしまう。

水利の便の悪い地帯は畑地として利用されているが、そのために畑地は旱害や湿害を受けやすい。また先に述べたように畑地帯は火山灰や火山砂・礫で被われている場合が多いが、土壤の母材が十分風化されていない場合には作物の生育に有効な成分に乏

<sup>注)</sup>ここではフッ石およびフッ石を含有する岩石をゼオライトと呼ぶことにする。

しく、瘠せている。また粒径組成が粗いために水分および肥料成分の保持力が弱く、作物の根張りにも難がある。霜害や風・水食の害を受けやすい。一般に我国の畑地は台地上や山麓の斜面に分布しているので雨水の下降運動の影響を受けやすく、作物の生育に必要な養分や塩基類が流亡し、反応が酸性に傾いている場合が多い。微量元素が欠乏している地帯も少なくない。

以上のように我国の土壤の性質は概して不良であるが、表1に地力保全基本調査(農林省、昭和34年~53年)の結果をとりまとめた阻害要因別不良土壤の面積割合を示した。表で明らかのように、水田の39%、畑地の68%、樹園地の64%の土壤が不良ということになる。

このような我国の土壤の実態にもかかわらず、その生産力はきわめて高い水準で維持されてきたが、その理由は不断の土作りの努力の成果にある。すなわち、古くは農家により河川の底泥が採取され、また堆・きゅう肥が自家製造され、それらが施用されて土作りが行われた。昭和27年に耕土培養法が制定されたが、それにもとづいて酸性土壤、火山灰土壤および老朽化水田土壤の改良に係る事業が進められ、石灰質肥料、リン酸質肥料および含鉄資材の投入による土壤改良が図られた。ゼオライト、ベントナイト等も僅かながら利用された。しかし昭和40年以降急速な経済成長の影響を受けて農村の労働力が低下し、農家に河川の底泥を採取したり、堆・きゅう肥を製造したりする余裕が無くなった。そのかわり、農業実際の機械化・省力化が進行し、ゼオライト、ベントナイト等の資材利用による土壤改良は閑等視される結果となった。今日、耕土の深さは浅くなり、土壤のCECは低下し、また特定の肥料成分や塩基類は多量集積しているにもかかわらずその間にアンバランスを生じているというように、土壤環境の悪化が顕在化しつつある。

我国に必要な食料・飼料を生産し、確保するためには現在進行しつつある農耕地土壤の悪化を阻止し、

表1 阻害要因別不良土壌の面積(農林省, 1978)

単位: ha, ( )内は%

阻 害 要 因	水 田	普 通 畑	樹 園 地
表土の厚さ		177,258 ( 9.9)	57,455 ( 14.3)
有効土層の深さ	143,044 ( 4.9)	211,541 ( 11.8)	65,910 ( 16.4)
表土の礫含量	794 ( 0.0)	70,229 ( 3.9)	20,775 ( 5.2)
耕耘の難易	316,735 ( 11.0)	128,275 ( 7.1)	51,132 ( 12.7)
湛水性・透水性	168,661 ( 5.8)		
酸化還元性	467,754 ( 16.2)		
土地の湿		169,123 ( 9.4)	13,957 ( 3.5)
土地の乾		287,091 ( 16.0)	77,448 ( 19.2)
自然肥沃度	164,992 ( 5.6)	563,579 ( 31.4)	55,458 ( 13.8)
養分の豊否 <sup>注)</sup>	201,119 ( 7.0)	510,076 ( 28.4)	88,801 ( 22.0)
障害性	102,501 ( 3.7)	93,894 ( 5.2)	34,250 ( 8.5)
災害性	12,631 ( 0.4)	30,762 ( 1.9)	120 ( 0.1)
傾 斜		156,250 ( 8.7)	75,476 ( 18.7)
侵 食		228,726 ( 12.8)	84,590 ( 21.0)
合 計	1,134,106 ( 39.3)	1,231,885 ( 68.4)	259,160 ( 64.3)
全 体	2,885,544 (100.0)	1,795,215 (100.0)	403,306 (100.0)

注) 「養分の豊否」における阻害の限界: 保肥力はCECが(20~)6meq/100g以下, 固定力はリン酸吸収係数が1500以上, 塩基状態は石灰飽和度が(50~)30%以下, 交換性塩基含量はCaOが100mg/100g以下, MgOが10mg/100g以下, K<sub>2</sub>Oが8mg/100g以下, 有効態リン酸含量はP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が2mg/100g以下, 微量元素含量は欠乏症状の発生がはなはだしい, 酸度はpH(H<sub>2</sub>O)が5以下, Y<sub>1</sub>が6以上

地力の維持・向上を可能にする方策を講じることが緊要である。それに応えるため、これまでの耕土培養法に代って昨年地力増進法が成立、公布された。新たに制定された地力増進法の特徴の一つは、①消費者による識別が困難であり、②表示による正しい識別が地力増進上とくに必要と認められる土壌改良資材について表示規制を行うことをうたった点にある。表2に示した7種類の資材がとりあえずその表示規制を受けることになったがゼオライトもその中に含まれている<sup>1)</sup>。

## 2. 土壌中におけるゼオライトの分布

土壌における陽イオン交換・吸着のメカニズムとその母体となる物質の解明は、19世紀後半から20世紀前半に至る時期の土壌学の中心的な研究課題の一つであった。主要な吸着母体については大別すると有機物とする説、合成アルミノケイ酸塩に類似の無機物質とする説、無機コロイド物質とする説になるが、とくに後2者に基づく見解の変遷の歴史は興味深い。1888年、Van BemmelenはAl(OH)<sub>3</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>が特定条件下に置かれたときに生じる“hydrogel”が吸着母体であるとしたが、

1912年、WiegnerはOHとSiO<sub>3</sub>イオンが吸着されて生じた陰荷電の物質が吸着母体であるとした。1922年、Gedroizはケイ酸とAl(OH)<sub>3</sub>、およびFe(OH)<sub>3</sub>の相互沈殿物が本体であると唱え、1931年、Mattsonはbasoidと呼ばれるAl(OH)<sub>3</sub>およびFe(OH)<sub>3</sub>とacidoidと呼ばれるケイ酸の等電沈殿物が母体であると発表した。

ゼオライトまたはパームチットを吸着母体とする説も当然唱えられたが、とくにゼオライト説についてはKelley<sup>2)</sup>が次のように述べている。

「1858年、Eichhornは結晶性のCa型アルミノケイ酸塩の一種であるリョウフツ石(chabazite)をKCl溶液で溶脱したところKによってフツ石中のCaが交換され、しかもその反応が可逆的に進行することを知った。彼はこの研究の成果を、当時既にイオン交換の研究において指導的立場にあったWay(1850)の合成アルミノケイ酸に関する研究の成果と合体させ、土壌の陽イオン交換・吸着母体がゼオライトの性格をもつ物質であるという見解を当然のこのように導いた。1910年に至りStremmeは、土壌中には、本質的には天然の結晶性ゼオライトに類似する非晶質のゼオライト様物質が存在すると論

表2 地力増進法により表示の基準を定めた土壌改良資材の種類、表示事項及び用途

土壌改良資材の種類	表示事項 <sup>注)</sup>	用途
泥炭 (地質時代に堆積した水ごけ、草炭等)	一般表示事項 原料 有機物の含有率 有機物中の腐植酸の含有率 用途(主たる効果) 水分の含有率 施用方法	土壌の膨軟化 土壌の保水性の改善
腐植酸質資材 (石炭、垂炭を硝酸等で分解し中和したもの)	一般表示事項 原料 有機物の含有率 有機物中の腐植酸の含有率 用途(主たる効果) 水分の含有率 施用方法	土壌の保肥力の改善
ゼオライト (肥料成分等を吸着する凝灰岩の粉末)	一般表示事項 原料 陽イオン交換容量 用途(主たる効果) 施用方法	土壌の保肥力の改善
パーライト (真珠岩等を焼成した多孔質物質)	一般表示事項 原料 単位容積質量 用途(主たる効果) 施用方法	土壌の保水力の改善
ベントナイト (吸水により体積が増加する特殊粘土)	一般表示事項 原料 膨潤力 用途(主たる効果) 施用方法	水田の漏水防止
ポリエチレンイミン系資材 (粘土粒子を凝集する合成高分子化合物)	一般表示事項 原料 用途(主たる効果) 施用方法	土壌の団粒形成促進
ポリビニルアルコール系資材 (粘土粒子を凝集する合成高分子化合物)	一般表示事項 原料 用途(主たる効果) 施用方法	土壌の団粒形成促進

注) 一般表示事項は、次のとおりとする。

- (1) 土壌改良資材の名称
- (2) 土壌改良資材の種類
- (3) 表示者の氏名又は名称及び住所
- (4) 製造事業場の名称及び所在地(製造業者に限る)
- (5) 正味量

じた。もっとも彼はハロサイトやモンモリロナイトについてさえ結晶性というよりもアロフェンに似た(非晶質に近い)ものという説を唱えている。Kerrが土壌吸着物質をゼオライト様物質になぞらえたのは1928年のことである。彼は合成したゼオライト物質について $Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 6H_2O$ という化学式を与え、かつこの式が天然土壌中の吸着物質に適用できるのではないかと考えたようだ。多数の土壌研究者がこれに似たような結論を導いている。当時の土壌学の文献の中には土壌ゼオライト(soil zeolite)とかゼオライト様陽イオン交換物質(zeolitic cation-exchange material)というような表現が一般的に使われている。しかしゼオライト説を支持する確たる証拠はついに現われなかった。むしろ土壌中には真のゼオライトは生成しないという強い反論があった。それは、ゼオライトがうすい酸で容易に崩壊してしまうということから、土壌環境では不安定で存在し得ないと考えられるためである。これに対し、粘土鉱物は、最も強く風化を受けて生成した物質で、石英や2, 3の鉱物を除けば土壌中で最も安定した成分である。」

このように、ゼオライト説も含めて土壌の陽イオン交換・吸着の母体に関していろいろの説が唱えられたが、HendricksとFry(1930)<sup>3)</sup>およびKelley, DoreとBrown(1931)<sup>4)</sup>がほとんど同時に、土壌中における結晶性微細鉱物粒子—粘土鉱物—の存在を証拠だて、粘土鉱物こそが土壌の陽イオン交換・吸着をつかさどる主要な母体であるという記念碑的な報告を発表したときをもって、上述の諸説の評価に終止符が打たれた。

しかし、最近土壌中におけるゼオライトの生成・分布に関する報告が散見される。以下にそれらを紹介する。

1968年、BalzarとWhittig<sup>5)</sup>は土壌ゼオライトの生成と合成と題する論文を発表したが、その内容を要約すれば次の通りである。すなわち、米国のカルフォルニア州San Joaquin Valleyの花コウ岩質の沖積性堆積物に由来する多数の強いアルカリ性土壌のサンプルをX線回折試験したところ、図1に示すように5.64Å, 3.42Å, 2.92Åの特徴的な反射ピークが現われ、ホウフ石(analcime,  $NaAlSi_3O_6 \cdot H_2O$ )の存在が確認された。これらの土壌は $Na_2CO_3$ 含量に富み、pHは9以上であり、しかも夏季は高温で乾燥し、冬季は湿潤で、年間降雨量が1000mmを超えることが少ない気候下に横たわっている。この

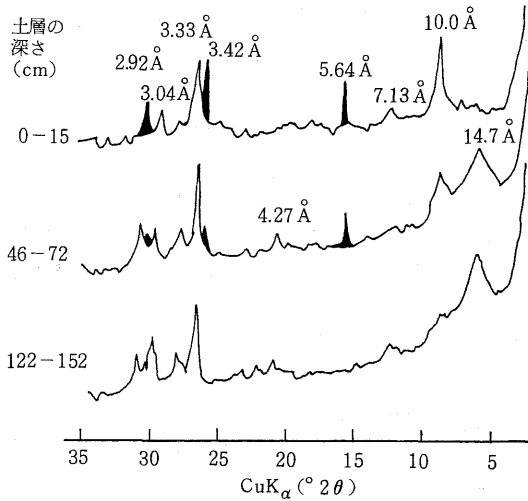


図1 土壌の粗粘土(0.2-2μm)画分のX線回折像(Baldar & Whittig) 黒いピークはホウフッ石を示す

ような条件下で、ホウフッ石は土壌の表層に濃縮され、しかも細シルト(2~5μm)および粗粘土(0.2~2μm)の画分で含有量が高い。CECのデータによれば、ホウフッ石に吸着されているNaは、NH<sub>4</sub>(pH 7-1N酢酸アンモニウム液)で処理するとその55 meqが、K(1N KCl液)ではその71 meqが徐々に交換・浸出されるが、Ca(1N CaCl<sub>2</sub>液)ではその52 meq、Ba(0.2N Ba-TEA液)ではその48.9 meqしか浸出されなかった。彼らは、これはホウフッ石の孔径が小さい(2.2 Å)ので2価の陽イオンの吸着に立体障害が伴うためであると説明している。また、これらの土壌中にホウフッ石が見出されるのは、pH 9以上という強アルカリ条件下で、集積したNa<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>によって溶解したSiおよびAlが表層に濃縮し、ホウフッ石に結晶化したためではないかと述べている。さらに土壌中のホウフッ石は酸処理で容易に崩壊することが確められた。それで土壌を0.5N HClで処理したのち、NaOH液を用いてpHを9以上に調節し、95℃で14日間インキュベートした。その結果ホウフッ石が再び出現した。ただし、pHが8.5ではフッ石は出現しなかった。このような事実にもとづいて、彼らは、これらの土壌においてはホウフッ石が土壌生成作用によって生成したと結論している。

1967年、Brown, Catt & Weir<sup>6)</sup>は、英国の土壌における斜プチロルフッ石-キフッ石(clinoptilolite-heulandite)型のゼオライトの生成を報告し

ているが、その内容は概略次の通りである。

南東イギリスのジュラ紀、白亜紀および暁新世の土壌および堆積岩の鉱物組成を検討した結果、1~20μmの粗粘土および細シルト画分中に斜プチロルフッ石-キフッ石が見出された。白亜紀堆積岩中の斜プチロルフッ石は有孔虫の穴室や、貝類の甲羅のような空隙の内側に自形結晶として生長しており、その起源が自生作用によるものと考えられた。

堆積岩について、20~50μm画分を水中でくり返し分離し、ついで比重2.3の重液で遠心分離して重鉱物を沈降分離し、さらに磁場分別で重鉱物を除去した。その結果、比較的純度の高い(不純物として石英のみを含有する)ゼオライトを集めることができた。その化学組成は、SiO<sub>2</sub> 64.18%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13.55%, TiO<sub>2</sub> 0.01%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.81%, CaO 3.38%, MgO 0.06%, K<sub>2</sub>O 1.19%, Na<sub>2</sub>O 1.27%, H<sub>2</sub>O 15.17%で、この組成にもとづいて計算すると次のような構造式が得られた: Ca<sub>1.6</sub>(Na<sub>1.1</sub>・K<sub>0.7</sub>)Al<sub>7.2</sub>Si<sub>39.1</sub>・Fe<sub>0.3</sub>O<sub>7.2</sub>・23H<sub>2</sub>O。この構造式はCoombsら(1959)によって得られた斜プチロルフッ石とキフッ石との中間的な性格のものである。また土壌および堆積岩のサンプルを純化して得られたゼオライトのX線粉末回折像は表3に示した通りである。

これらのゼオライトはモンモリロナイト(粘土画分の主要成分)、カイリョク石(glaucinite)、非晶質ケイ酸および低温型クリストバル石-リンケイ石不規則混合物(以上粗粒画分中の主成分)と共存している。その環境条件および共存鉱物の状況、ならびにその附近に火山性物質が皆無であることを考え合せて、彼らは、これらのゼオライトの起源は自生作用によるものであると推定している。

1971年、金子、庄子および増井<sup>7,8)</sup>は、我国の東北地方の水田土壌についてゼオライトの分布を確認する発表を行っている。すなわち、彼らは、まず福島県会津盆地の宮川、佐賀瀬川および鶴沼川の扇状地に分布する中粒質ないし粗粒質で排水良好な沖積水田土壌(下中川、上小沢、福島県農試会津支場)、宮城県古川市付近の江合川自然堤防地帯(中粒質で排水不良田、昭和23年の洪水で運搬された新しい堆積物が母材となっている)およびその後背湿地(微粒質、泥炭層を含む排水不良田)の沖積水田土壌をX線回折試験で調べた。その結果、6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>処理後の粘土画分(<2μm)中に14~15 Å(膨張性2:1型鉱物、少量のクロライトおよびAl-バーミキュライト)の反射ピークが強く現われ、そのほかに9 Åのピ

表3 斜プロチロルフッ石-キフッ石の X線粉末回折線

1		2		1		2	
d	I	d	I	d	I	d	I
12.0 Å	2	—	—	2.245 Å	1	—	—
8.98	9	9.06 Å	8	2.191	3	2.189 Å	2
7.96	8	7.96	7	2.125	3b	2.127	4*
6.84	6	6.82	5	2.091	4	2.090	4
6.65	4	6.68	4	2.058	3	2.058	2
5.95	4	5.97	3	2.018	4	2.020	3
5.59	2	5.59	1	1.983	2*	1.981	2*
5.25	6	5.27	6	1.962	5	1.965	4
5.12	7	5.11	6	1.939	3	1.942	2
4.66	7	4.67	6	1.924	3	1.929	2
4.49	2	—	—	1.857	2	1.863	2b
4.36	6	4.36	4	1.822	4*	1.820	5*
4.26	2*	4.25	4*	1.768	4	1.771	4
4.10	4†	—	—	1.750	3	1.754	3
3.97	10	3.97	10	1.720	4	1.733	3
3.91	5	3.92	6	1.695	5	1.698	4
3.83	2	—	—	1.666	3	1.672	3b
3.72	5	3.72	5	1.650	3	—	—
3.56	6	3.56	6	1.634	4	1.635	3b
3.43	7	3.43	7	1.618	4	1.619	3
3.41	3	—	—	1.594	4	1.595	4
3.33	5*	3.34	6*	1.587	1	—	—
3.17	6	3.17	7	1.564	3	1.565	2
3.12	5	3.12	4	1.542	3*	1.544	4*
3.07	5	3.07	4	1.521	2	1.523	3b
3.02	1	—	—	1.499	—	1.499	4b
2.97	7	2.97	7	1.479	4b	1.479	4b
2.89	1	2.89	1	1.453	4*	1.455	3*
—	—	—	—	1.437	4	1.439	3
2.804	7	2.805	7	1.414	4*	1.418	4*
2.735	5	2.743	6	1.400	1	—	—
—	—	—	—	1.386	1	—	—
2.674	4	2.679	4	1.372	3*	1.374	3*
2.561	3	2.557	3	1.356	4	1.359	2
2.528	3	2.528	3	1.342	3	1.344	1
2.498	2†	—	—	—	—	—	—
2.455	2	2.464	5*	—	—	—	—
2.423	4	2.429	5	—	—	—	—
2.392	1	—	—	—	—	—	—
2.356	3	2.358	3	—	—	—	—
2.318	1	—	—	—	—	—	—
2.280	3*	2.281	4*	—	—	—	—

1. 土壤中のゼオライト
2. 堆積物中のゼオライト
- \* 不純物としての石英
- † クリスタル石-リンケイ石

ークが認められた(図2参照)。この9Åの反射ピークは、1~2μm(粗粘土)画分で一層ははっきりと認められた。とくに0.2~0.5mmの砂画分および0.1~0.2mmの粗シルト画分をテトラブromエタン-アセトン混合液を用いて比重2.2以下の部分を集めてX線回折したところ、9Å反射ピークを示す鉱物はモルデンフッ石(mordenite)および斜プロチロルフッ石

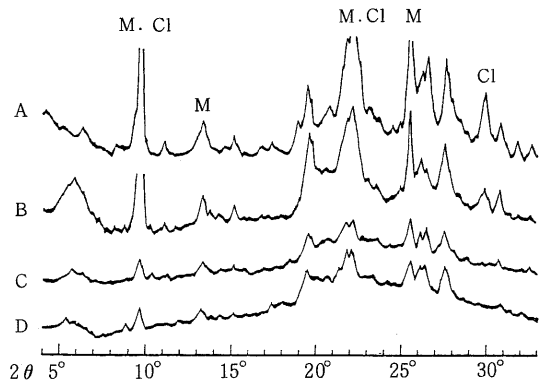


図2 土壤の砂画分(比重2.2以下)のX線粉末回折像(金子・庄子・増井)

- A : 下中川-1 (0.2-0.5 mm),
- B : 下中川-3 (0.2-0.5 mm),
- C : 159-1 (0.1-0.2 mm),
- D : 159-2 (0.1-0.2 mm),
- M : モルデンフッ石,
- Cl : 斜プロチロルフッ石

と同定された。

会津および古川地区の水源地質は第三紀凝灰岩を主としており、ゼオライトはこの凝灰岩に由来するものと思われる。したがってグリーンタフ地域下にある沖積水田土壤には広くゼオライトが含まれていると予想される。そこで彼らは上流に第三紀凝灰岩が広く分布する秋田、山形、青森県下の水田土壤について粗粘土画分、または砂画分の比重2.2以下の画分のX線回折試験を行った。その結果、いずれの土壤中でもゼオライトの存在が確認された。彼らは、さらに水田土壤中のゼオライト含量を推定したが、水田によっては10a当り作土中に数トン相当のゼオライトが含有されていることを知った。そして、このことは土壤のアンモニアやカリウムなどの肥料成分保持にゼオライトが重要な働きをしているはずであると述べている。

1978年、SouthardとKolesar<sup>9)</sup>は、可抽出性カリウム(extractable potassium)含量の高い土壤について検討し、その原因がゼオライトにあることをつきとめた。すなわち、米国ユタ州北部にあるSalt Lake Formationの凝灰岩に由来する物質から成る、いわゆるBlackrock soilは、可抽出性カリウムの含量が高いレベルにあることで知られているが、CECは粘土含量から予想される以上に大きい値を示した。この土壤の可抽出性カリウム含量は、Na(OAC)で処理した場合はNH<sub>4</sub>(OAC)で処理し

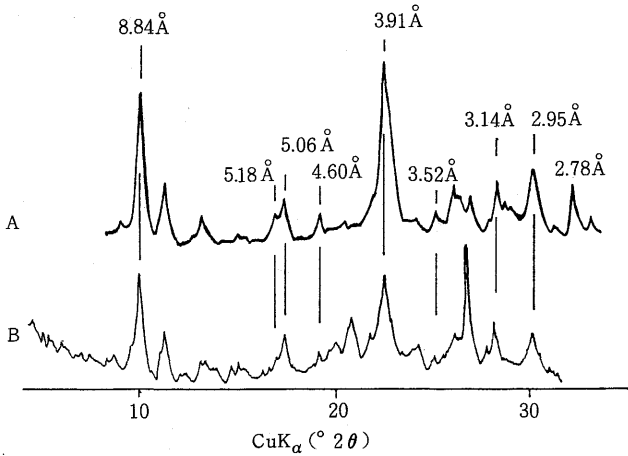


図3 Blackrock soil のX線粉末回折像 (Southard & Kolesar)

A : 土壤中の岩屑, B : 表層土壌, Å を付したピークは斜プチロルフッ石による。

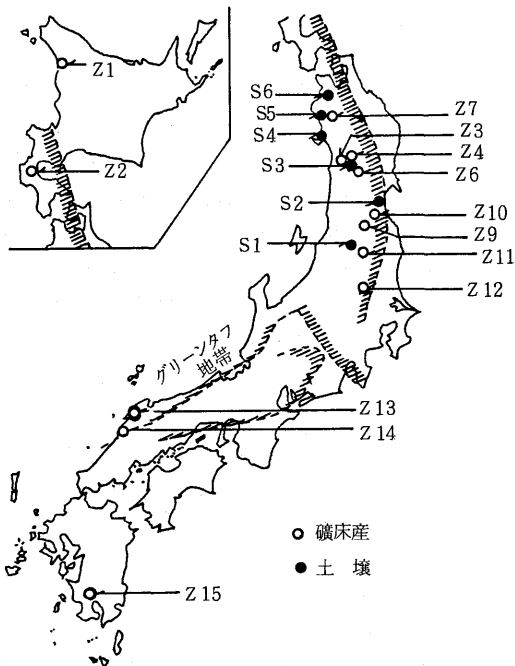


図4 我国におけるゼオライトの分布(金子らの図とMinato らの図を合体して作成)

Z1: 築別, Z2: 長万部, Z3: 八沢木, Z4: 横手, Z6: 板戸, Z6: ニツ井, Z8: 能代, Z9: 板谷, Z10: 白石, Z11: 天栄, Z12: 大谷, Z13: 石見太田, Z14: 馬路, Z15: 群山一以上礦床産  
S1: 会津, S2: 古川, S3: 横手, S4: 八郎潟, S5: 能代, S6: 黒石一以上土壌

た場合の約1/2であった。またこの土壤の下層にある岩屑のCECはNH<sub>4</sub>(OAC)を用いて測定した場合は142 meq/100 g, Na(OAC)で測定した場合は60 meq/100 gで、上記の場合と同様Na(OAC)はNH<sub>4</sub>(OAC)の1/2の値を提供した。この土壤の母材に相当する基岩および土壌中の細かい岩屑のX線粉末回折像を図3に示したが、その本体が斜プチロルフッ石であることを物語っている。この種の土壤はユタ州北部で1740 ha 分布しており、現在牧野および穀類作物の栽培に利用されているという。彼らは土壌中のゼオライトの起源について触れていないが、土壌生成作用に伴うものとは考え難い。

以上の土壌中におけるゼオライトの生成と分布に関する報告を見ると、異常乾燥地帯にある強アルカリ土壌のような極端な例(その土壤が農耕地として利用できるかどうかは問題であるが)は別として、一般に土壌生成作用に伴って土壌中にゼオライトが生成することは無いと考えられる。少なくとも我国の畑土壌のように、雨水の影響で反応が酸性化の傾向を示す土壌ではゼオライトが土壌中に生成することは勿論、土壌に施用したゼオライトも比較的短期間に崩壊してしまうものと思われる。ただし、我国の東北地方の水田土壌の例<sup>7,8)</sup>のように、ゼオライトを含む凝灰岩が洪水とともに搬入された場合には、鉱物組成にあまり変化を来さない水田土壌という条件下でもあるので、ゼオライトが土壌中に残留してその鉱物組成の一部分になり得ることは考えられる。図4に金子らの文献<sup>8)</sup>の土壌ゼオライトの分布図とMinatoら<sup>10)</sup>の鉱物ゼオライトの分布図を合成して両者の場所的な対応を示したが、グリーンタフ地帯に発達し、ゼオライト鉱床の付近に位置する水田土壌中にはゼオライトが含有される可能性がある。

### 3. 土壌改良資材としてのゼオライトの評価と試験方法

昭和59年に公布された地力増進法では、表2に表示した土壌改良資材の品質に関する表示の基準となるべき事項を定めているが、ゼオライトについては、《乾物100グラム当たりの陽イオン交換容量50ミリグラム当量以上》としており、その誤差の許容範囲は《表示値のマイナス10パーセント》である。

ゼオライトのサンプルがこのような基準に合致するかどうかは所定の方法で試験する必要がある。以下に地力増進法で定められたゼオライトの試験方法を記して参考に供したい。

#### ゼオライトの試験方法

##### (1) 供試試料の調製

試料を磁製乳鉢にとり、粉碎し、0.5 mmの網ふるいをすべて通過させたものを供試試料とする。

##### (2) 水分

供試試料約2 g ( $S_1$ )をはかりびんに正確にとり、105℃で4時間乾燥し、その減量( $a$ )を水分とする。水分の含有率は、次式により算出する。

$$\text{水分の含有率(\%)} = \frac{a}{S_1} \times 100$$

##### (3) 陽イオン交換容量

###### ア. 装置

図5に示す土壤浸出装置を用いる。

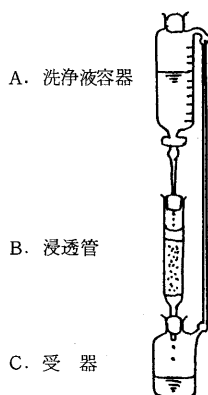


図5 土壤浸出装置

###### イ. 試薬等の調製

###### (ア) 1規定酢酸アンモニウム液

特級アンモニア水(比重0.9) 67 mlに精製水を加えて正確に500 mlとし、2規定アンモニア液を調製する。水に特級酢酸(純度99%以上) 58 mlに精製水を加えて正確に500 mlとし、2規定酢酸液を調製する。2規定アンモニア液と2規定酢酸液を容量比1対1の割合で混合し、必要があればアンモニア水又は酢酸液がpH 7になるように調節する。

###### (イ) 80%メチルアルコール液

特級メチルアルコール 800 mlに精製水 200 mlを加えた後、BTB(ブロムチモブルー)試験紙を用いてアンモニア水でpHが7になるように調製する。

###### (ウ) 10%塩化ナトリウム液

特級塩化ナトリウム 100 gに精製水を加えて正確に1 lとする。

###### (エ) ろ紙パルプ

細断したろ紙を熱湯中でかきまぜて調製する。

###### (オ) けい砂粉末

海砂(試薬)を粉碎し、250  $\mu\text{m}$ 程度の粒径のものを集め、20%塩酸液を加え、70℃で1時間加熱した後、精製水で十分に洗浄する。これを800℃で2時間加熱し、放冷する。

###### ウ. 操作

浸透管の下部に脱脂綿の小片で支持層を作り、その上にろ紙パルプを詰めて厚さ約5 mmの平らなる過面を作る。

浸透管の下端をパラフィルムで封じ、浸透管に1規定酢酸アンモニウム液を入れる。試料約1 g ( $s$ )を正確にとり、これとけい砂粉末約4 gを層ができるように交互に落下沈降させる。浸透管のパラフィルムを外して受器に連結し、1規定酢酸アンモニウム液 100 mlを洗浄液容器に入れ、4時間以上で浸透し終えるよう滴下速度を調節する。

滴下終了後、受器を替えて80%メチルアルコール液で浸透管の上部内壁を洗い込み、更に80%メチルアルコール液 50 mlで浸透滴下し、過剰の酢酸アンモニウム液を除去する。

更に、受器を替えて10%塩化ナトリウム液 100 mlを浸透滴下し、試料に吸着されているアンモニウムイオンを溶脱させる。得られた塩化ナトリウム浸出液を200 mlのメスフラスコに移し、少量の精製水で洗い込んだ後、精製水を加えて正確に200 mlとする。その一定量( $a$  ml)を正確にとり、常法によりアンモニウムイオンの量( $b$  meq)を測定する。

###### エ. 計算

陽イオン交換容量 (meq/100 g)

$$= \frac{200 \times b \times 100}{a \times s}$$

乾物当たりの陽イオン交換容量 (meq/100 g)

$$= \frac{200 \times b \times 100 \times 100}{a \times s \times (100 - \text{水分の含有量})}$$

### 引用文献

- 1) 三輪睿太郎：地力増進法制定の背景と法のご概念，季刊 複合肥料，**43**，73-87 (1984)
- 2) Kelley, W. P.: Cation exchange in soils, 1-44, Reinhold Publishing Corporation, N.Y. (1948)
- 3) Hendricks, S. B. and Fry, W. H.: The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids, *Soil Sci.*, **29**, 457-476 (1930)
- 4) Kelley, W. P., Dore, W. H., and Brown, S. M.: The nature of the base-exchange material of bentonite, soils and zeolites, as revealed by chemical investigations and X-ray analysis, *Soil Sci.*, **31**, 25-55 (1931)
- 5) Baldar, N. A. and Whittig, L. D.: Occurrence and synthesis of soil zeolites, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **32**, 235-238 (1968)
- 6) Brown, G., Catt, J. A., and Weir, A. H.: Zeolites of the clinoptilolite-heulandite type in sediments of South-east England, *Mineralogical Magazine*, **37**, 480-488 (1969)
- 7) 金子誠二, 庄子貞雄, 増井淳一：水田土壤中のゼオライトについて(第1報)ーゼオライトの存在ー, 土肥誌, **42**, 177-182 (1971)
- 8) 庄子貞雄, 金子誠二, 増井淳一：水田土壤中のゼオライトについて(第2報)東北地方の水田土壤中におけるゼオライトの存在と含有状態, 土肥誌, **42**, 407-412 (1971)
- 9) Southard, A. R. and Kolesar, P. T.: An exotic source of extractable potassium in some soils of Northern Utah, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 528-530 (1978)
- 10) Minato, H. and Utada, M.: Zeolite, 121-134, The Clays of Japan, Geological Survey of Japan (1965)