

栗の木橋山赤色系土壌に関する研究

II. 緑色角岩風化過程と鉄成分の変化

片岡 一郎・吉川 義一・北村 哲郎

(高知大学農学部土壌学研究室)

Studies on Kurinokibashi-yama Red Colored Soil

II. Relation between Weathering Process of Green Hornstone and Change of Iron Component

Ichirô KATAOKA, Giichi YOSHIKAWA, Tetsurô KITAMURA

(Laboratory of Soil Science, Faculty of Agriculture, Kochi University)

さきに高知市福井(栗の木橋山)の赤色系土壌の成因を追求したが¹⁾本報では赤色着色材となっている鉄成分の母材よりの変化について報告する。

実験方法および結果

(1) 炭酸ソーダ熔融法による鉄(礬土, 珪酸)含量

試料をめのお乳鉢で磨砕し、その一定量を白金のつぼにとり、炭酸ソーダ熔融を行い、塩酸によって溶解し、硫酸塩にかえて亜鉛アマルガム法によって鉄を定置し、別に珪酸分離をなして珪酸を、また濾液からオキシキノリン法により礬土をも定置した。

これらの結果の概要は次の通りである。

塊状型の新鮮母材の鉄成分は Fe_2O_3 に換算して6~13%を含み、 Al_2O_3 は9~16%、 SiO_2 は型硬な割合に少く47~71%であり、いずれも赤色の土壌を生成するに至る。風化過程の進むにしたがって礬土は増加し、鉄も幾分この傾向にあり、 SiO_2 が減少することは他の岩石の場合と同様である。枝状型の母材は鉄含量が少く Fe_2O_3 として1~2%時に1%以下、 Al_2O_3 は5~10%、 SiO_2 は80~90%であって、風化過程に応ずる成分の増減は塊状型に類似するが、赤色の土壌を生成しない。

第一表は塊状型の試料について、 SiO_2 に対す

る Fe_2O_3 および Al_2O_3 の分子比を求め、これらの成分の相対的な変化状況を示したもので多数の平均値である。表中のアラビア数字は風化の過程を示したもので前報の記号の通りである。

その結果によれば[V]すなはち「ダケ」の過程を前後として母材の質的变化が活潑化することがうかがわれる。

第一表 風化過程と鉄, 礬土, 珪酸の変化

風化過程	珪鉄比	珪礬比
[II]	11.3	5.9
[III]	11.1	5.5
[IV]	9.5	5.0
[V]	9.5	3.7
[VI]	8.9	2.9
[VII]	9.2	3.0

(2) 亜酸化鉄の変化

通常行われる弗化水素-硫酸分解液に対する過満掩酸加里適定法は試料に有機物が含まれる場合には FeO の定置値が高くなる。依って筆者らはさきに分解液をデピリディールで比色する簡便法を設計した。²⁾この方法で風化過程と FeO 成分の変化との関係を調べた結果が第二表の通りで、試料の全鉄に対する亜酸化鉄態の鉄の割合は FeO を Fe_2O_3 に換算し全 Fe_2O_3 に対する%で示したものである。

第二表 亜酸化鉄の変化

風化過程	試料番号	FeO(%)	全Fe ₂ O ₃ (%)	全鉄に対する亜酸化鉄態鉄の割合(%)	C(%) 燃焼法
[I]	1103	2.00	10.07	22.0	0.13
	1108	1.90	8.82	23.7	0.06
	1104*	0.50*	2.03*	27.6*	0.06*
[II]	1112	2.50	12.03	23.1	0.11
	1113	2.98	12.78	25.9	0.10
[III]	1118	1.87	11.65	17.9	0.08
	1121	2.12	12.03	19.5	0.04
[IV]	1126	1.67	14.41	12.8	0.04
	1128	0.98	13.41	8.1	0.03
[V]	1149	0.04	12.28	0.3	0.06
	1150	0.00	12.58	0.0	0.03
[VI]	1210	0.18	12.83	1.6	0.38
	2510	0.12	12.78	1.0	0.38
	1211*	0.94*	4.79*	21.7*	0.10*
[VII]	1207	0.26	13.28	2.2	0.43
	2511	0.28	11.78	2.7	0.66

* 板状型試料

この結果によれば未風化岩石試料中のFeO含量は全鉄中の20%強であって、緑色角岩中の鉄は三価と二価の鉄の共存状態にあるようである。風化の進むにしたがって母材は酸化されてFeOの割合が減少し[V]の所謂「ダケ」の過程では母材は完全に酸化されてFeO含量は根跡となる。さきに記したSiO₂およびAl₂O₃の変化過程と一致する。次に[VI]および[VII]の土壤に進めば逆にFeO含量が若干増加する。これは極めて疎な植生ではあるがそれらに由来する有機物のためにC含量が若干増加していること

※とよりみて、FeOと有機物との間の関連が推定されるが、このFeOが何故[VII]の過程に於ても安定であるかは研究を要する。板状型の試料は[VI]の過程に進んでも未だFeOの割合が多く、この種試料の鉄は酸化に対する抵抗性を有し赤色の土壤生成の進まない一因であろうと考えられる。

(3) 遊離酸化鉄

遊離酸化鉄の量的変化をみるためにTruogの硫化ソーダー-蓚酸法を簡便化³⁾して定量した。その結果の一例を示すと第三表の通りである。

第三表 遊離酸化鉄の変化(塊状型)

風化過程	試料番号	遊離Fe ₂ O ₃ (%)	全Fe ₂ O ₃ (%)	全鉄に対する遊離酸化鉄態鉄の割合(%)
[I]	1103	0.46	10.07	4.6
[II]	1112	1.71	12.03	14.2
[III]	1121	2.02	12.03	16.8
[IV]	1128	5.35	13.41	39.9
[V]	1149	6.54	12.28	53.3
[VI]	1210	6.84	12.83	53.3
[VII]	1207	7.25	13.28	54.6

全鉄に対する遊離酸化鉄の割合の変化すなわち母材よりの鉄の遊離化は[IV]の過程に於て活潑となり、[V]の所謂「ダケ」の過程に於て極大に達し、その後の遊離化は認められず[IV]より[V]への過程は前項亜酸化鉄の酸化の場合と同様やはり相当活潑な化学的变化を受ける時期であることがわかる。

次に遊離酸化鉄中の鉄の形態を、原田の光化学的分析法⁴⁾によって検討した結果は第四表の通りである。

採取試料間の成分には若干の偏異があるから第四表の数値そのものを以て風化過程別の鉄の形態変化を論ずることは出来ないが、全体の傾向としてみれば、新鮮緑色角岩に於ては赤鉄

第四表 遊離酸化鉄百分中の鉄の形態割合

風化過程	試料番号	赤鉄鉱態	褐鉄鉱態	磁鉄鉱態	水酸化鉄態
[I]	1103	0.0	42.4	0.00	57.6
[II]	1112	0.0	72.5	0.00	27.5
[III]	1118	51.3	13.3	0.00	35.4
[IV]	1128	59.9	29.8	0.00	10.3
[V]	1149	46.5	46.4	0.00	7.1
[VI]	1210	73.5	18.8	0.00	7.3
	1207	76.6	16.5	0.00	6.9

鉱は存在せず、褐鉄鉱態あるいは水酸化鉄態の鉄を含有し、赤鉄鉱態の鉄は風化の比較的早期に生成し、赤色の土壌に到って極大に達するが褐鉄鉱態の鉄は土壌が赤色化している状態に於ても未だに若干の存在をみる。水酸化鉄態の鉄は風化の進むに従って漸減する。そしてこれらの遊離酸化鉄の形態は[II]あるいは[IV]の過程に於て活潑な変化をみるようである。

しかし赤鉄鉱あるいは針鉄鉱態の鉄にも種々の老化度のものが存在するために、^{5,6)}原田法による定量結果は変化の概要をつかみうるが、今少し詳細な形態変化を論ずることは出来ない。

Weiser等⁶⁾は新鮮水酸化鉄を沸騰水中に放置すると除々に結晶化して20時間後には完全な赤鉄鉱に移化したことを報告している。筆者らの実験では老化した水酸化鉄は老化時間と共に蓚酸溶液に対する溶解度を異にする。

第五表第六表は酸溶液を用いて風化過程と

その溶解度との関係をうかがったもので予備的な資料である。表中32.5%冷硝酸溶液と記したのは Lewandowski ⁷⁾ が該液を用いて赤鉄鉱 ($\alpha \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$)—該溶液に不溶性—と鱗鉄鉱 ($\gamma \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) の両者の分離を行ったので、この方法を各風化過程の試料に適用してみたもので

第五表 老化水酸化鉄のIN蓚酸溶液に対する溶解率 (30°C, 24時間)

沸騰水中での老化時間	溶解率 (%)	沸騰水中での老化時間	溶解率 (%)
1時間	100 (約2時間)	20	23.3
3	96.7	25	17.7
5	64.8	30	15.4
10	41.4	35	13.4
15	28.7		

(註) 供試水酸化鉄 (Fe_2O_3 として Ig 前後) に対し IN 蓚酸溶液 200c.c を加え 30°C で時々攪拌して 24 時間放置し完全に溶解したものを 100% とする。

第六表 蓚酸および硝酸溶液による溶解

		IN 蓚酸溶液 (30°C, 24時間)		32.5%冷硝酸溶液 (室温, 24時間)	
		溶解 Fe_2O_3 量 (土壌百分に対する量)	全鉄に対する溶解比率 (%)	溶解 Fe_2O_3 量 (土壌百分に対する量)	全鉄に対する溶解比率 (%)
[I]	1103	0.92	9.1	0.94	9.3
[II]	1112	4.84	40.2	3.79	31.5
[III]	1121	5.65	47.0	4.78	39.7
[IV]	1128	10.03	74.8	8.25	61.5
[V]	1149	5.20	42.3	3.30	26.9
[VI]	1210	5.94	46.3	5.50	42.9
[VII]	1207	6.02	45.3	5.41	40.7

(註) 溶液の添加量は土壌 1g に対し 200c.c とし、硝酸処理の場合の室温最高温度は 22°C である。

ある。これらの実験は未だ予備的なものであり、鉄の形態変化について考究することが出来ないが、[I]より[II]への過程と[IV]を堺としてその前後にかなり急激な変化点が両溶液処理共にみられる。これらの溶解鉄量は[III]までの過程に於ては遊離酸化鉄を超過しており、緑色角岩中の遊離酸化鉄以外の鉄成分の一部は易溶性であることがうかがわれる。[IV]以後の溶解量が急に減少していることは赤鉄鉱などへの老化と関係がありはしないかと推定される。

要 約

新鮮な緑色角岩から赤色の土壤に至る風化過程を鉄成分の変化の点から検討した。その結果[IV]の過程(前報参照)の前後に鉄成分の変

化の活潑な時期が存在することがわかった。

(昭和32年9月30日受理)

文 献

- 1) 片岡一郎・北村哲郎: 土肥誌, 26, 127(1955)
- 2) 吉川義一・片岡一郎: 高知大学学術研究報告 5, 13, 1 (1956)
- 3) 片岡一郎・北村哲郎: 土肥誌, 28, 25(1957)
- 4) 原田光: 農化誌, 13, 383 (1937); 同誌, 12, 1032 (1936)
- 5) 南部松夫: 東北大学選鉱製鉄研究所彙報, 11, 35 (1955)
- 6) Weiser, H. B., W. O. Milligan: J. phys. Chem., 39, 25 (1935)
- 7) Lewardowski, A: Poczniiki Chem., 23, 256 (1949), cited by C.A., 45, 3291 (1951)