

薩摩半島南部に分布する “コラ層”に関する研究（第2報）

遊離珪酸，礬土，鉄及び色素率について

花井七郎兵衛・品川 昭夫

I. 緒 言

コラ層は火山礫の凝固層であり，それには礫ゴラのようにほとんど固結していないものから，ヒゴラのようなかたいものに至るまでの各種のものがあるが，いかなる理由でかかる凝結層が生成されたか，又凝結物質はいかなるものであるかについては報告された研究成績を見ない．硬いコラ層を構成する火山礫の周囲には灰白色の薄膜が認められる．この灰白色の被膜は一見火山礫の風化物或は上層の溶脱物質が集積した物のようにも見える．又一方かかる被膜は火山礫が噴出堆積する前に既に生成されて居り，これによつてその堆積後に凝結したものではあるまいか等の疑問があるが，これに関しては一切不明である．

筆者等はコラ層及びその上，下層である火山灰土壤について遊離の珪酸，礬土及び鉄の定量並に色素率を測定して，コラ層の礫凝結の原因がこれ等の遊離コロイドに基くものであるか否かにつき考察を行つた．

I. 供 試 材 料

第1報に示した6，8上，8下，7の4点の外に次の第1表の材料を加へ合計A層4点，k₁層3点，k₂層及びそれに相当する層4点，a層4点を試料とした．その調製法は第1報の場合と同様である．

第1表 供 試 材 料

| 試料番号 | 層 位 | 深さ cm | 俗 称 | 採 集 地 |
|------|----------------|--------|-------------------|--------|
| 26 | A | 0~6 | 黒ボコ（火山灰土壤） | 額娃町辻風岡 |
| 27 | k ₁ | 6~25 | ドツプイゴラ | 同 上 |
| 28 | k ₂ | 25~45 | ヒゴラ | 同 上 |
| 29 | a | 45以下 | 黒ニガ（A層より古期の火山灰土壤） | 同 上 |
| 30 | A | 0~22 | 黒ボコ | 額娃町加治佐 |
| 31 | k ₁ | 22~29 | ドツプイゴラ | 同 上 |
| 32 | k ₂ | 29~53 | ヒゴラ | 同 上 |
| 33 | a | 53以下 | 黒ニガ | 同 上 |
| 34 | A | 0~65 | 黒ボコ | 額娃町 麓 |
| 35 | k | 65~120 | ヒゴラ | 同 上 |
| 36 | a | 120以下 | 黒ニガ | 同 上 |

I. 実験及び考察

1) 遊離の珪酸、礬土及び鐵

土壤中の遊離珪酸及び礬土を定量する方法は Gedroiz氏, Stebutt氏, Tamm氏, Trennel氏等により研究されているが, 筆者等は Stebutt 氏法⁽¹⁾ に準拠し次の如くに行つた。

風乾細土 2 gr を 300 cc のビーカーに入れ 5% 苛性加里 100 cc を添加し激しく沸騰している湯煎上にて加温し, ビーカーの内容が一定温度 (約 80°C) となつてから 30 分間放置して湯煎からおろし, 少量の塩化加里を添加して直ちに濾過する。鉄の反応がなくなるまで熱水を以て洗滌, 濾液及び洗液を合して, その珪酸及び礬土を定量した。

なお, 濾液中の鉄は細土 1 gr 当りの供試液に消費される 1/10 規定過マンガン酸加里は 0.03 cc 程度であるから特別に鉄の定量は行わず, R_2O_3 量を礬土の量と見做した。

土壤中の遊離酸化鉄の定量法については, Troug 氏, Tamm 氏, 原田氏等により研究されているが, 筆者等は処理に際して酸化鉄のみに作用し珪酸及び礬土を殆んど溶解しないと云われている Drosdoff & Troug 氏法⁽²⁾ に準拠して次の如く操作した。

即ち風乾細土を瑪瑙乳鉢にて充分磨碎し, その 1 gr を 200 cc の三角フラスコに採り, 蒸溜水 100 cc を添加し硫化水素を飽和させ, 之に 1 規定のアンモニヤ水 3 cc を添加して 30 分間振盪したる後, 濃塩酸 1 cc を加え全液を約 0.1 規定塩酸酸性となし湯煎上にて 30~60 分加熱して硫化水素を駆逐し, 濾過し 1:200 の塩酸にて鉄の反応のなくなるまで洗滌し濾液洗液を合して Johnes 還

Table—2. Free Silica, Alumina and Iron in the "Kora" and volcanic ash soil.

| Soil No. | Soluble SiO ₂ (%) | Soluble Al ₂ O ₃ (%) | Excess Al ₂ O ₃ (%) | Total SiO ₂ (%) | Total Al ₂ O ₃ (%) | Solu. SiO ₂ Total (%) | Solu. Al ₂ O ₃ Total (%) | Excess Al ₂ O ₃ Total (%) × 100 | Free Fe ₂ O ₃ (%) | Total Fe ₂ O ₃ (%) | Free Fe ₂ O ₃ Total (%) × 100 |
|-----------------------|------------------------------|--|---|----------------------------|--|----------------------------------|--|---|---|--|---|
| 6 Supper 8under | 3.86 | 7.58 | 4.31 | 32.14 | 18.36 | 12.01 | 41.29 | 29.87 | 3.79 | 12.61 | 38.21 |
| | 2.49 | 8.01 | 5.90 | 43.46 | 19.26 | 5.73 | 41.59 | 36.46 | 3.56 | 16.30 | 24.50 |
| | 2.22 | 5.38 | 3.52 | 48.85 | 19.15 | 4.54 | 28.09 | 20.06 | 2.71 | 13.58 | 21.78 |
| 7 | 3.28 | 6.85 | 4.07 | 46.91 | 11.92 | 6.99 | 57.47 | 41.59 | 2.47 | 9.96 | 30.23 |
| 26 | 2.66 | 9.31 | 7.05 | 30.81 | 21.50 | 8.63 | 43.30 | 43.25 | 3.77 | 15.30 | 32.50 |
| 27 | 2.71 | 9.08 | 6.78 | 40.32 | 25.08 | 6.72 | 34.82 | 31.53 | 3.27 | 14.98 | 26.48 |
| 28 | 2.06 | 5.10 | 3.40 | 49.83 | 23.38 | 4.13 | 21.81 | 15.82 | 2.25 | 11.71 | 20.91 |
| 29 | 4.07 | 7.30 | 3.85 | 42.92 | 17.15 | 9.48 | 42.57 | 28.41 | 3.29 | 10.09 | 41.91 |
| 30 | 3.29 | 8.30 | 5.51 | 36.03 | 20.08 | 9.13 | 41.33 | 35.64 | 3.87 | 7.71 | 65.15 |
| 31 | 2.50 | 8.40 | 6.28 | 41.92 | 27.97 | 5.96 | 30.03 | 28.70 | 2.31 | 8.91 | 33.14 |
| 32 | 1.86 | 5.03 | 3.46 | 49.46 | 23.27 | 3.76 | 21.62 | 16.10 | 2.53 | 11.57 | 23.08 |
| 33 | 4.55 | 7.13 | 3.27 | 36.55 | 15.24 | 12.45 | 46.78 | 25.04 | 3.59 | 8.51 | 49.25 |
| 34 | 5.25 | 6.45 | 2.00 | 46.31 | 20.48 | 11.34 | 31.49 | 11.33 | 5.81 | 11.53 | 61.65 |
| 35 | 2.12 | 5.40 | 3.61 | 44.05 | 22.35 | 4.81 | 24.16 | 16.88 | 2.67 | 9.59 | 28.50 |
| 36 | 3.06 | 5.86 | 3.28 | 46.52 | 18.76 | 6.58 | 31.24 | 19.03 | 2.61 | 11.27 | 25.19 |

元器⁽³⁾を用いて本液中の鉄の定量をした。

第2表にて示される如く過剰礬土はヒゴラでは約3.5%, ドツプイゴラでは約6%存在する。即ちヒゴラでは全礬土の15~20%が、又ドツプイゴラでは約30%が過剰礬土である。コラ層上下の火山灰土壌では過剰礬土の量はコラ層のそれより多い場合と少ない場合とあり規則正しい関係は認められない。

コラ層が風化により $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の形態になるとすれば、過剰礬土が存在して過剰珪酸は認められないことになり水成岩に見られる如き遊離珪酸が膠結物⁽⁴⁾となつていとは考えられない。しかしこの方法による珪酸、礬土の定量は膠結物質のみでなく礫そのものをも亦多少溶解するおそれがあるが故にこの成績から膠結物質が珪酸でないと断定することは出来ない。

遊離の鉄について見るとヒゴラでは2.25~2.71%, 平均約2.5%, ドツプイゴラでは2.31~3.56%の遊離酸化鉄が存在する。又コラ層上の火山灰土壌ではコラ層のそれよりも多く、下の土壌ではコラ層よりも多い場合と少ない場合とあり判然とした傾向が認められない。ヒゴラでは全鉄の約21~29%が、又ドツプイゴラでは約25~33%が遊離鉄である。故にヒゴラでは鉄の約70~80%が分解され難い形態にあると推察される。

2) 色素率の測定

関氏⁽⁵⁾⁽⁶⁾は土壤膠質中メチレン青の如き塩基性色素を吸収するのは膠質珪酸、腐植酸の如き陰性膠質で、酸性フクシンの如き酸性色素を吸収するのは膠質水酸化鉄、膠質水酸化礬土の如き陽性膠質であるとし、吸収された色素の重量比 F.S/M.B を以て火山灰土壌の礬土質判断の一指針とした。筆者等もこの方法をコラ層に適用して遊離コロドの荷電の正負を推察せんとした。

Table 3. The absorption ratio of Pigments.

| Soil No. | Absorpted F.S mg per 1 g | Absorpted M.B mg per 1 g | Ratio F.S/M.B |
|----------|--------------------------|--------------------------|---------------|
| 6 | 13.1 | 44.2 | 0.29 |
| 8upper | 4.3 | 12.4 | 0.35 |
| 8under | 1.7 | 4.9 | 0.35 |
| 7 | 20.1 | 50.1 | 0.40 |
| 26 | 13.1 | 31.6 | 0.41 |
| 27 | 3.9 | 8.5 | 0.46 |
| 28 | 1.5 | 2.9 | 0.52 |
| 29 | 19.1 | 50.2 | 0.38 |
| 30 | 7.2 | 22.9 | 0.31 |
| 31 | 5.4 | 4.4 | 1.23 |
| 32 | 2.4 | 2.2 | 1.09 |
| 33 | 18.8 | 62.2 | 0.30 |
| 34 | 23.9 | 72.9 | 0.33 |
| 35 | 6.8 | 15.3 | 0.44 |
| 36 | 12.2 | 29.9 | 0.41 |

風乾細土 1g を三角フラスコに秤取し、これにメチレン青液 (水 100 cc 中にメチレン青 50 mg 溶解す) 又は酸性フクシン液 (水 100 cc に酸性フクシン 25 mg 溶解す) 100 cc を加え密栓して時々振盪し乍ら室温にて48時間放置する。この上澄液を採り適当に稀釈して比色定量して土壤に吸収された色素量を算出する。

その結果は第3表に示した。本表によればヒゴラ、ドツプイゴラは何れも色素率が約0.4以上でコラ層の上下にある火山灰土壌よりも高い値である。しかし両色素の吸収絶対量は極めて小さく色素を吸収する膠質物が甚だ少いことを示すものである。なお最近鴨下氏⁽⁷⁾のは pH の相違によつて色素の吸収がいちじるしく変化することを認め pH=6 附近では酸性フクシンは殆

んど吸収されず、メチレン青は充分吸収されることを明らかにしている。従つて pH 6~6.5 附近の値をとるコラ層に於て上記の結果から膠質水酸化鉄、同礬土が少いと結論づけることは出来ない。

3) 遊離礬土定量法に関する一検討

Pfeffer & Utescher 氏⁽³⁾は遊離礬土定量法に関して抽出剤、溶解方法、加熱時間等について詳しく検討しているが、筆者等もコラ層における遊離礬土の存在を確かめる為に次の如き実験を行い検討を加えた。

数個の 300 cc ビーカーに風乾細土 2 g を入れ、これに 100 cc の 5% 苛性加里、又は 10% 炭酸曹達を加え次の如く加熱方法、加熱時間を異にする処理を行い、溶出される珪酸及び礬土を定量した。

Table 4. Effects of heat source, heat time and extracting reagents on the amount of Silica and Alumina.

| Soil No. | Heat source | Heat time | Extracting reagent | Solved | | | Excess Al ₂ O ₃ (%) | Total Al ₂ O ₃ (%) | Excess Total Al ₂ O ₃ x100 |
|----------|-------------|-----------|-------------------------------------|----------------------|------------------------------------|--|---|--|--|
| | | | | SiO ₂ (%) | Al ₂ O ₃ (%) | SiO ₂ mole Al ₂ O ₃ molar ratio | | | |
| 6 | water bath | 30minutes | 5%KOH | 3.86 | 7.58 | 0.86 | 4.31 | 14.43 | 29.8 |
| 8upper | " | " | " | 2.49 | 8.01 | 0.53 | 5.90 | 26.92 | 36.5 |
| 8under | " | " | " | 2.22 | 5.38 | 0.69 | 3.52 | 21.30 | 20.1 |
| 7 | " | " | " | 3.28 | 6.85 | 0.81 | 4.07 | 9.78 | 41.6 |
| 6 | " | 60minutes | " | 4.22 | 7.24 | 0.99 | 3.65 | 14.43 | 25.3 |
| 8upper | " | " | " | 3.18 | 8.33 | 0.65 | 5.63 | 26.92 | 34.8 |
| 8under | " | " | " | 2.89 | 5.64 | 0.87 | 3.19 | 21.30 | 18.2 |
| 7 | " | " | " | 3.82 | 7.14 | 0.91 | 3.89 | 9.78 | 39.8 |
| 6 | gas burner | 5minutes | " | 5.26 | 9.25 | 0.97 | 4.79 | 14.43 | 33.2 |
| 8upper | " | " | " | 4.69 | 9.45 | 0.90 | 5.47 | 26.92 | 33.8 |
| 8under | " | " | " | 3.88 | 6.24 | 1.06 | 2.95 | 21.30 | 16.8 |
| 7 | " | " | " | 4.77 | 7.94 | 1.02 | 3.89 | 9.72 | 39.8 |
| 6 | water bath | 30minutes | 10% Na ₂ CO ₃ | 0.23 | 5.00 | 0.08 | 4.80 | 14.43 | 33.3 |
| 8upper | " | " | " | 0.25 | 2.51 | 0.17 | 2.31 | 26.92 | 14.3 |
| 8under | " | " | " | 0.29 | 1.71 | 0.29 | 1.47 | 21.30 | 8.4 |
| 7 | " | " | " | 0.19 | 4.00 | 0.08 | 3.84 | 9.72 | 39.3 |
| 6 | " | 60minutes | " | 0.36 | 5.89 | 0.10 | 5.58 | 14.43 | 38.7 |
| 8upper | " | " | " | 0.36 | 5.46 | 0.18 | 3.15 | 26.92 | 19.5 |
| 8under | " | " | " | 0.28 | 2.28 | 0.21 | 2.04 | 21.30 | 11.6 |
| 7 | " | " | " | 0.31 | 4.01 | 0.21 | 4.45 | 9.78 | 45.5 |
| 6 | gas burner | 5minutes | " | 0.36 | 6.08 | 0.10 | 5.77 | 14.43 | 39.9 |
| 8upper | " | " | " | 0.31 | 3.46 | 0.15 | 3.20 | 26.92 | 19.8 |
| 8under | " | " | " | 0.41 | 2.44 | 0.29 | 2.09 | 21.30 | 11.9 |
| 7 | " | " | " | 0.41 | 4.92 | 0.14 | 4.58 | 9.78 | 46.8 |

- (イ) 激しく沸騰している湯煎上にて加熱し一定温度（約 80°C）となつてから 30 分間加熱する。
- (ロ) (イ)と同様に操作し、一定温度となつてから 1 時間加熱する。
- (ハ) アスベスト付金網上にて直火で加熱し煮沸し始めてから（約 100°C）正確に 5 分間加熱する。

加熱終了後直ちに過濾し、鉄の反応の無くなるまで熱水にて洗滌し、濾液について珪酸、礬土の定量を行つた。

その結果は第 4 表に示した。本表によれば 5% 苛性加里法、10% 炭酸曹達法の何れの場合でも 30 分間湯煎上で加熱、1 時間湯煎上で加熱、5 分間直火で加熱の順で溶出される珪酸、礬土の量は大きくなる。5% 苛性加里法により溶出される珪酸量は湯煎上 30 分間、60 分間、直火 5 分間の順で大きくなり、礬土量は湯煎上処理より直火処理の方が大きくなるが、湯煎上 30 分間、60 分間の処理の間には大した差違が認められない。又 10% 炭酸曹達法により溶出される礬土量は大体に於て湯煎上 30 分間、60 分間、直火 5 分間の順で大きくなるが、珪酸量については直火が湯煎上より僅かながら大きくなるが、湯煎上 30 分間、60 分間の時間差違による溶出量の変化については不明である。しかして抽出温度、抽出時間が同一なる場合 10% 炭酸曹達抽出液中の珪酸量は 5% 苛性加里抽出液中の珪酸量の約 1/17~1/8 であり、礬土量は火山灰土壤に於て約 1/2~2/3 で、コラ層に於ても約 1/3~2/5 となり、コラ層及びその上下の火山灰土壤の四者ともに所謂過剰礬土が存在し、ヒゴラの過剰礬土量及び過剰礬土対全礬土の比は常に最小である。

土壤中に遊離礬土が存在するか否かを判定する方法についてはまだ議論され必ずしも意見の一致を見ていないが、Pfeffer & Utescher 氏⁽⁶⁾は塩酸可溶成分中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分子比が 3 より小で 1% 苛性曹達に溶出する珪酸と礬土の分子比が 2 より小なる場合に遊離礬土が存在するとしている。又 5% 苛性加里に可溶の珪酸及び礬土の量より $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の量を算出し、その際の過剰礬土量が多いほど遊離礬土の存在する可能性が高いことは広く認められていることである。筆者等は Stebutt 氏法による 5% 苛性加里処理法と隈氏が最良と称した 10% 炭酸曹達法を併用し、その加熱温度及び時間の変化による溶出量の差異を検討した。これによれば何れの場合でも溶出される珪酸と礬土の分子比は 2 よりかなり小さく、その最大の値は 5% 苛性加里を用い直火で 5 分間処理した場合のヒゴラ 8 下の値 1.06 で、湯煎上にて 30 分間処理の場合ではドツプイゴラは平均 0.5、ヒゴラは平均 0.6 内外で、炭酸曹達処理では更に低く 0.2~0.3 の値をとる。又原田氏⁽⁹⁾が玄武岩の風化に関して同様な実験を行つた際 10% 炭酸曹達で溶出する礬土量は 5% 苛性加里法で溶出する礬土量の 1/8~1/10 程度であるのに対して筆者等の場合では抽出温度、抽出時間に関係せずコラ層に於て約 1/2~1/3 程度の礬土が溶出されること及び第 1 報の強塩酸可溶成分の珪酸比が 8 上で 1.50、8 下で 1.86 で、Pfeffer 氏が遊離礬土存在の可能性ありと称する限界 3 に対していちじるしく小さい値である。而して Pfeffer 氏は苛性曹達による処理を行う場合加熱時間を余り長くしたり、又操作の反覆の度がすぎると遊離状態の珪酸や礬土のみならず Silicate をも分解したり更に Natrium-aluminium-silicate として再沈澱するおそれのあることを述べているが、本実験

範囲内では同一抽出剤で処理法を変化させた場合可溶成分に著しい増減は認められなかつたので、この範囲内では上記の危険を強く考慮する必要はないと考える。

これ等のことから考え本土壤の風化生産物は少くとも礫土質であることが分るが、礫土が遊離状態であるかどうかとの判定は以上の実験からだけでは出来ない。

一般に風化の進行に伴つて鉄は礫土より容易に遊離状態となる事は広く認められている。ドツプイゴラに於ては遊離鉄及び遊離鉄対全鉄量の値がヒゴラよりも常に高い値を示し、又過剰礫土についても同様であつた。これ等のことからドツプイゴラの風化はヒゴラよりも進んでいるものと推察される。

IV. 摘 要

(1) コラ層及びその上下の火山灰土壤について遊離珪酸及び礫土を Stebutt 氏法で、遊離鉄を Troug 氏法で、又色素率を関氏法で定量した結果は次の如くである。

- (a) 過剰礫土及び遊離鉄の量はヒゴラが常に最少である。
- (b) 酸性フクシン及びメチレン青の吸収量も同様である。
- (c) 遊離珪酸の存在は認められない。

(2) ドツプイゴラがヒゴラよりも風化を受けている。

(3) 遊離珪酸及び礫土の定量法を検討した結果、Stebutt 氏法をコラ層に適用することは支障がなかつた。

この研究を行うに当り終始御懇篤なる御指導と御校閲を賜つた恩師九大平井、青峯両先生に厚く御礼申上げる。

文 献

- (1) Stebutt, A. : Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenk., A, **15**, 134~167 (1930)
- (2) Drosdoff, M. & Truog, E. : J. Am. Soc. Agron., **27**, 312 (1935)
- (3) Hillebrand, W. F. & Lundell, G.E.F. : Applied inorganic analysis., (New York., John Wiley & Sons, Inc. 11th print)100.
- (4) Polynov, B.B. : The cycle of weathering., 75 (1937)
- (5) 関豊太郎 : 農. 化. 誌., **1**, 253~269 (1925)
- (6) 関豊太郎 : 日. 土. 肥., **8**, 245~256 (1934)
- (7) 鴨下 寛 : 日. 土. 肥., **20**, 71~72 (1950)
- (8) Pfeffer, P. & Utescher, K. : Z. Pflanzenernähr. Düng. u. Bodenk., A, **33** 275~298 (1934)
- (9) 原田 光 : 農. 化. 誌., **11**, 283~300 (1935)

R é s u m é**Studies on the “Kora” Horizons Distributed in the Southern
Satsuma Peninsula.****I. Contents of Free Silica, Alumina and Iron in Soils and the
Ratio of Acid Fuchsin to Methylen Blue Absorbed by Soils.**

Hichirôbê HANAI and Akio SHINAGAWA

- (1) In “Kora” horizon and their upper and under volcanic ash soils, free silica and alumina were estimated by Stebutt’s method, and free iron content was determined by Truog’s method and the absorption ratio of acid fuchsin to methylen blue by Seki’s method. The results obtained were as follows:
 - (a) The quantity of free alumina and iron in “Higora” was always the smallest in its profile.
 - (b) The absorption ratio of pigments in the “Higora” was a little larger than that of the other horizons, but its absorption quantity was the least among the profile.
 - (c) It seemed that the free silica was not contained in “Kora.”
- (2) The degree of weathering of the “Doppuigora” (k_1 -horizon) was somewhat higher than that of the “Higora” (k_2 -horizon).
- (3) It was suggested that Stebutt’s method was suitable for the estimation of the free alumina and silica in the “Kora” horizon.