

イ草染土に関する研究

(第3報) 染土の化学的性質, とくに明石染土の組成特徴について

米田茂男・河内知道

Studies of Sendos of Mat Rushes.

III. On the Chemical Properties of Sendos, with Special Reference to the Characteristic Composition of Akashi Sendos.

Shigeo YONEDA and Tomomichi KōCHI

The sendos having been put to practical use in Okayama, Hiroshima and Fukuoka may be divided by their colors into two groups, the greyish and brownish ones. Akashi and Awaji sendos belong to the former and Hiroshima, Kyūshū and most of Okayama sendos to the latter. The chemical composition of sendo samples, with special reference to its effects on physical behavior of sendo in mud water and on color of dried rush were studied by the authors. The results obtained are to be summarized as follows:

1) The sendos in water suspension showed reactions within the range pH 5.2 to 9.3. Hiroshima sendos are weak acid, while the others are neutral or slightly alkaline. In most of sendos, the content of soluble salts is very low, while a considerable amount of salts, mostly of calcium sulfate, is contained in Kyū-Akashi sendo.

2) The content of humus and Fe^{++} in the greyish group is comparatively high, while that in the brownish group is low. The content of HCL-soluble Fe_2O_3 in the brownish group increases in the following order: coarse sendo < clayey sendo < Kyūshū sendo, and that in the greyish group is nearly the same as Kyūshū sendo. In the greyish group, the amount of MgO is larger than CaO , while the former is less than the latter in the brownish group.

3) It is found that the base exchange capacity of sendo is closely related to the content of clay, namely, that of clayey sendos are higher than that of coarse sendos.

In general, the content of exchangeable cation decreases according to the following order excepting a few samples: $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$.

4) A fairly large amount of oxidizable sulfur is found in Kyū-Akashi sendo and the pH value of soil become extremely acid after oxidation with H_2O_2 , while the content of oxidizable sulfur in Shin-Akashi sendo is much less than in the former. On the contrary, oxidizable sulfur is not found at all in the brownish group.

5) It has been experienced that readiness of changing color is a single, serious drawback of Kyū-Akashi sendo. It is shown that the discoloration is due mainly to the oxidation of Fe^{++} , especially of iron sulfide in Kyū-Akashi sendo.

It is concluded that sufficient drying of sendo is an effective measure for preserving the characteristic bluish grey color of Kyū-Akashi sendo, and it is necessary to keep the original color.

緒

言

の表面を包被する点にあるとの見地に基き、代表的染土の物理的性質とその特徴を明らかにした。その結果染土の分散性、膨潤性及び水中崩壊性に著しい相違のあることを認めたが、かかる物理性の相違は土壤の反応、水溶性塩類の量と質、置換性塩基の形態等によって左右されることから、本研究においてはまず染土の物理性と関連を有する若干の化学的性質を分析、究明した。

次に染土の色調はイ草の色調それ自体を直接に左右する因子であり、ひいては製品の品質、等級を左右するところから、染土の色調とその変化を化学的に究明した。しかして色調とその変化の見地からすると明石染土はその他の染土に比べて特異の性格と行動を示し、かつ明石染土は岡山県においては最も重要な地位を占めているので、その組成特徴を解明せんと試みた。

I 実験材料及び実験方法

1 実験材料

実験材料としては前報⁵⁾の物理的性質の研究に供試したと同一の、岡山、広島及び福岡の3県下で使用されている代表的染土を用いた。すなわち兵庫県明石市に産出する明石染土、淡路島の各所で産出する淡路染土、広島県の東南部に産出する広島染土、福岡及び佐賀の両県下に産出する九州染土、岡山県西部の山麓から産出する岡山染土を本実験に供試した。これら各染土の産地、地質及び風乾土と土壤懸濁液の色調は前報⁵⁾の第1表に示すとおりである。

2 土壌分析法

pH: 風乾土の水懸濁液 (1:2.5) についてガラス電極法で測定した。

水溶性塩類: 風乾土の水浸出液 (1:5) について全固形物量、CaO 及び SO_3 を定量した。

熱塩酸分析: 常法により試料を塩酸 (1:1) にて煮沸処理し、熱塩酸不溶物及び熱塩酸可溶の Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、CaO、MgO を定量した。

腐植: TURIN の酸化滴定法によって定量した。

Fe^{+2} : 風乾土 2.5 g を 100 ml 共栓罎にとり、0.2% AlCl_3 50 ml を加えて1時間浸漬し、1夜放置せる後遠心分離してえた液の一定量を用いて、 α - α' dipyridyl による発色法にて定量した。

塩基置換容量及び置換性塩基: 置換容量は SCHOLLENBERGER 法により、又置換性塩基は置換容量を測定した際の濾液につき Ca と Mg はキレート滴定法により、又 Na と K は炎光分光分析法によってそれぞれ定量した。

酸化性イオウ: 筆者等の提案する H_2O_2 処理法⁴⁾ によって pH、滴定酸度、活性及び易酸化性イオウを定量した。すなわち試料 2 g に 30% H_2O_2 10 ml を加えて加熱処理し、然る後土壤の反応を測定した。又 H_2O_2 処理後の土壤浸出液を用いてフェノールフタレインを指示薬として中和に要する 1/10 N NaOH 溶液の滴定数を求め、土壤 100 g 当りの中和滴定数を以て滴定酸度とした。次に本滴定酸度に当量の H_2SO_4 の量を 100 g 当りの S mg 数で示した値を以て活性酸化性 S の量とした。別に H_2O_2 処理前後の試料について水溶性 SO_3 の差を求め、これを土壤 100 g 当りの S mg で示した値を以て易酸化性 S の量とした。

II 染土の化学的性質

供試染土の反応、水溶性塩類、腐植、鉄、アルミナ、石灰、苦土及び熱塩酸不溶物の分析成績を示せば第1表及び第2表のとおりである。

1 反応及び水溶性塩類

染土の反応及び水溶性塩類の量と組成は染土の分散性を左右する1因子と考えられる。

第1表 染土の化学的組成

No.	試料名	産出地	pH (H ₂ O)	水溶性 塩類 %	腐植 %	Fe ⁺² mg/100g	熱不 塩溶物 %	熱可 塩溶鉄 %
1	新明石 A	明石市聖天山	7.50	0.056	0.370	13.3	77.54	5.09
2	" B	"	6.85	0.190	0.408	12.0	78.48	4.95
3	" C	"	7.83	0.135	0.316	17.2	81.97	3.56
4	旧明石 A	明石市大蔵谷	6.62	0.335	1.173	52.6	75.86	5.54
5	" B	"	6.83	0.560	1.298	61.8	—	—
6	" C	"	6.50	0.330	1.178	39.4	—	—
7	" D	"	7.29	0.170	1.188	57.4	74.77	6.07
8	" E	"	7.71	0.098	1.524	161.5	77.15	5.58
9	淡路 A	洲本市池の内	7.10	0.044	0.480	6.7	87.65	1.52
10	" B	三原郡三原町	7.14	0.044	0.430	27.6	—	—
11	" C	" 南淡町	7.10	0.018	0.601	15.8	78.75	6.48
12	" D	" "	7.17	0.024	0.391	18.0	82.65	5.59
13	" E	" 西淡町	7.03	0.058	0.584	17.0	77.68	6.55
14	" F	" "	7.10	0.032	0.582	10.7	81.93	5.25
15	" G	津名郡五色町	6.98	0.106	0.567	13.9	78.51	6.54
16	広島 A	松永市本郷町	5.55	0.020	0.102	0.4	92.67	1.22
17	" B	" 神村町	5.30	0.015	0.109	0.3	96.21	0.12
18	" C	沼隈郡沼隈町	5.20	0.061	0.370	0.8	87.68	2.35
19	" D	尾道市梶山田	5.93	0.040	0.113	Tr	94.37	0.45
20	九州 A	鳥栖市姫方鉾山	6.07	0.100	0.319	0	48.52	5.91
21	" B	浮羽郡姫治鉾山	5.70	0.040	0.249	0	43.22	6.45
22	" C	八女市吉田鉾山	6.52	0.082	0.231	0	48.35	6.22
23	" D	" 岡山鉾山	5.85	0.078	0.172	0	48.55	5.72
24	岡山 A	勝田郡勝央町	9.30	0.074	0.616	10.4	77.43	6.10
25	" B	井原市木之子	6.16	0.027	0.189	Tr	94.99	0.37
26	" C	" 県主	8.55	0.100	0.243	Tr	77.70	3.21
27	" D	笠岡市大井	7.30	0.040	0.178	Tr	79.96	3.03
28	" E	井原市稲倉	6.98	0.043	0.134	Tr	77.34	3.82
29	" F	笠岡市大井	7.30	0.100	0.318	Tr	—	—
32	旧明石 H*1	明石市大蔵谷	6.36	0.040	—	0	73.98	6.66
33	" I*2	"	6.26	0.530	—	7.8	73.89	6.62

*1 赤色層 *2 灰緑層

(1) 反応

供試染土の pH 値を比較するに明石染土、淡路染土及び岡山染土の大部分は中性ないし微アルカリ性を呈したが広島染土は何れも pH 6 以下の酸性反応を示し、又九州染土の pH 値は 5.7～6.5 の範囲にあって両群の中間値を示した。

(2) 水溶性塩類

供試染土の水溶性塩類の含量を比較するに、明石染土を除く他の染土はすべてが 0.11 % 以下の値を示し、分散度に影響する程の含塩量を示す試料は存在しなかった。

新明石染土の含塩量は 0.056～0.190 % の範囲を示し、凝固性の B 試料の含塩量は 0.190 % と

第2表 染土の水溶性成分及び熱塩酸可溶成分

No.	試料名	水溶性成分 %			熱塩酸可溶成分 %			
		全固形物	CaO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
1	新明石 A	0.056	0.006	0.015	5.09	7.56	0.64	1.06
2	" B	0.190	0.019	0.072	—	—	—	—
3	" C	0.135	0.014	0.015	3.56	5.65	0.71	0.85
4	旧明石 A	0.335	0.047	0.161	5.54	6.36	1.06	1.48
8	" E	0.098	0.007	0.014	5.58	6.07	1.08	1.57
14	淡路 F	0.032	—	—	5.25	15.35	2.88	4.97
19	広島 D	0.040	0.004	0.001	0.45	3.55	0.39	0.08
21	九州 B	0.040	—	—	6.45	30.49	0.67	0.49
26	岡山 C	0.100	0.011	0.004	3.21	13.44	1.99	0.62

やや高い値を示した。これに対して凝固性の強い市販の旧明石染土の含塩量は 0.330 ~ 0.560 % とかなり高い値を示し、かつ構成塩類は第2表より明らかなごとく硫酸カルシウムを主体とすることを知った。然るに新鮮土を速かに、かつ十分に日乾調製した標準試料 D 及び E の含塩量は 0.170 % 以下で新明石染土のそれと大差なく、土壌懸濁液も新明石染土と同様に強分散性を示した。

2 腐植及び鉄

従来染土として優秀なものは有機物や鉄分の少ない、白色又は帯青白色の微細な粘土であるといわれていることから明かなように、染土中の有機物と鉄の含量はイ草の色調に影響し、ひいては製品の品質を左右する因子として、とくに重要視されてきた。池田²⁾も土壌コロイド中の鉄と有機物は土壌の着色材料であることからイ草の乾燥後にこれらの酸化によって茎に着色を与えること、とくに鉄は酸化され易いから茎の色調に対する影響力の大きい点を指摘している。よって筆者等は供試染土中の腐植と熱塩酸可溶 Fe₂O₃ 及び Fe⁺² の含量の比較を行った。

(1) 腐植

供試染土の腐植含量を比較するに、旧明石染土は 1.173 ~ 1.524 % の範囲を示し、他の染土に比べて腐植含量はやや多い傾向を示した。新明石染土と淡路染土の腐植含量は 0.316 ~ 0.601 % の範囲を示し、前群に比べるとかなり低い値を示した。次に広島染土、九州染土及び岡山染土の腐植含量をみるに、灰色系染土に属する岡山 A 試料が 0.616 % とやや高い値を示す以外はすべて 0.102 ~ 0.370 % の範囲を示し、本群の腐植含量が最も低い値を示すことを知った。要するに灰色系染土の腐植含量は白色ないし淡褐色染土に比べて明らかに多く、かつ前群中でも旧明石染土の腐植含量がやや多いことが判った。

(2) Fe₂O₃ 及び Fe⁺²

供試染土の Fe₂O₃ 含量を比較するに、試料間でかなりの相違がみられた。すなわち粗粒質の広島染土と木之子染土の Fe₂O₃ は、何れも 2.5 % 以下で他の染土に比べてとくに低い値を示した。重粘質の岡山染土の Fe₂O₃ は 3 ~ 4 % で、前群に比べるとやや高い値を示した。又明石染土、淡路染土、九州染土及び岡山 A 試料の Fe₂O₃ はその大部分が 5 ~ 6 % の範囲を示し、本群試料が最も高い値を示すことを知った。

青峰¹⁾ は明石染土と九州染土の易溶性鉄を dithionate-citrate 法で定量し、褐色系染土はかなり多量の易溶性鉄を含むが灰色系染土の含量はこれに比べて少ないと報じている。しかして筆者等の定量した熱塩酸可溶 Fe₂O₃ の含量に関する限りは、必ずしもかゝる傾向は認められな

った。

池田²⁾は広島染土と明石染土の Fe^{+2} と Fe^{+3} を定量した結果、広島染土の Fe^{+2} は $0.090 \sim 1.062 \text{ g}/100 \text{ g}$ 、 Fe^{+3} は $0.708 \sim 6.730 \text{ g}/100 \text{ g}$ を示すに対して明石染土の Fe^{+2} は $4.370 \sim 5.494 \text{ g}/100 \text{ g}$ 、 Fe^{+3} は $0.259 \sim 0.743 \text{ g}/100 \text{ g}$ で、従って広島染土では Fe^{+3} が多いのに対して明石染土では Fe^{+2} が多く、明石染土の平均値については $\text{Fe}^{+2} : \text{Fe}^{+3} = 90 : 10$ の比率を示すと報じている。しかしイ草の乾燥後における鉄の酸化による着色という点からすると、試料中の Fe^{+2} の含量はとくに重要な意義を持つものと考え。よって各染土につき 0.2% AlCl_3 に溶出する Fe^{+2} を定量して比較検討した結果、旧明石染土の Fe^{+2} は $39.4 \sim 161.5 \text{ mg}/100 \text{ g}$ の範囲を示し、他の染土に比べて著しく高い値を示すことを知った。これに対して新明石染土、淡路染土及び灰色系染土に属する岡山 A 試料の Fe^{+2} は $6.7 \sim 27.6 \text{ mg}/100 \text{ g}$ の範囲にあって、旧明石染土に比べると明らかに少ないが、広島染土、九州染土及び岡山染土が $0 \sim 0.8 \text{ mg}/100 \text{ g}$ と Fe^{+2} を殆んど欠く試料が大部分を占めているのに比べるとやや多い傾向を示した。

要するに Fe^{+2} 含量は前記腐植含量と全く同様の傾向を示し、褐色系染土の Fe^{+2} はごく微量にすぎないのに対して灰色系染土はかなりの量の Fe^{+2} を含み、なかんずく旧明石染土の含量が明らかに多い傾向を示した。

3 熱塩酸不溶物及び可溶成分

(1) 熱塩酸不溶物

供試染土の熱塩酸不溶物の含量を比較するに、粗粒質の広島染土と木之子染土においては 88% 以上の高い値を示した。明石染土、淡路染土及び岡山染土は $74 \sim 88\%$ の範囲を示し、その大部分が 80% 内外の値を示した。これに対して九州染土の熱塩酸不溶物は約 50% で、その他の試料に比べて著しく低い値を示した。かく九州染土の熱塩酸可溶物がとくに多い理由は、本染土が火山噴出物に由来する堆積粘土であるがためと考えられる。

(2) 熱塩酸可溶成分

供試染土の熱塩酸可溶成分を比較するに、試料間で、又成分によってかなりの相違がみられた。すなわち Al_2O_3 は九州染土が 30% 以上の高い値を示すに対し、広島染土は 3.55% と最低値を示し、その他の染土の Al_2O_3 は両染土の中間値を示した。従って Al_2O_3 の含量と熱塩酸不溶物の含量は全く相反する傾向を示したが、 Fe_2O_3 含量については前記のごとく広島染土はとくに低い値を示したが、九州染土が他の染土に比べてとくに高い値を示す傾向は認められなかった。

次に CaO と MgO の含量を比較するに、淡路染土が最高値を、又広島染土が最低値を示し、その他の染土はその中間値を示した。かつ明石染土と淡路染土においては CaO に比べて MgO の含量が明らかに高い値を示すに対して、その他の染土においては CaO が MgO に比べてやや高い値を示し、灰色系染土と褐色系染土の間に明らかな相違を生じた。

池田²⁾は広島染土の化学的組成を比較検討し、淡色土に比べて濃色土の水分、灼熱損失量、腐植、全窒素、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MnO の含量は多いが CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 SO_3 、 K_2O 、 Na_2O についてはかかる傾向の認められないこと、又明石染土は広島染土に比べて全窒素、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO は多く、 Na_2O 、 K_2O も僅かながら多いと報じている。

4 塩基置換容量及び置換性塩基

代表的染土試料の塩基置換容量と置換性塩基の組成を示せば第3表のとおりである。

(1) 塩基置換容量

置換容量の定量値は試料間で大差を生じたが、その大小順序はほぼ粘土含量のそれと同じ傾向を示した。すなわち重粘質の岡山染土 C が $32.70 \text{ me}/100 \text{ g}$ と最高値を、又粘土含量が 10% 内

第3表 塩基置換容量及び置換性塩基

No.	試料名	塩基置換容量 me/100g	置換性塩基* me/100g					塩基飽和度 %	Ca+Mg Na+K
			Ca	Mg	Na	K	sum		
1	新明石 A	18.10	5.97	7.09	0.64	0.25	13.95	77.1	14.7
3	〃 C	12.58	5.74	5.20	0.56	0.29	11.79	93.7	12.9
8	旧明石 E	22.05	8.96	5.67	0.66	0.77	16.06	72.8	10.2
14	淡路 F	6.34	3.07	2.18	0.29	0.17	5.71	90.1	11.4
15	〃 G	8.47	5.46	3.34	1.04	0.21	10.05	100.0	7.0
16	広島 A	3.63	1.34	1.27	0.28	0.11	3.00	82.6	6.7
19	〃 D	6.46	2.73	0.55	0.85	0.09	4.22	65.3	3.5
20	九州 A	15.00	2.81	3.11	1.48	2.03	9.43	62.9	1.7
21	〃 B	15.03	4.55	0.98	0.62	0.39	6.54	43.5	5.5
25	岡山 B	4.08	2.01	0.55	0.36	0.10	3.02	74.0	5.6
26	〃 C	32.70	25.86	4.40	1.36	0.44	32.06	98.0	16.8

* N-酢酸アンモニウム可溶性のカルシウム及びマグネシウム塩を含む

外を示す淡路染土、広島染土及び木之子染土が 3.63～8.47 me/100g とかなり低い値を示し、その他の染土は両群の中間値を示した。かつ新明石染土と九州染土に比べて粘土含量のやや多い旧明石染土の置換容量は両染土に比べてやや高い値を示した。

池田²⁾ は広島染土の置換容量は 7.46～21.61 me/100g、明石染土は 13.30～18.00 me/100g の範囲を示すと報じ、又青峰¹⁾ は九州染土の置換容量は 15.0～16.6 me/100g、明石染土は 11.5～18.9 me/100g の範囲を示すと報じている。これらの成績からすると同一産地の染土においても試料によって置換容量にはかなりの開きのあることが判った。

(2) 置換性塩基

各染土の置換性塩基の形態を比較するに、九州A試料と2、3の例外を除くと大部分の試料においてCaイオンが最も多く、Mgイオンがこれに次ぎ、ついでNaイオン、Kイオンの順に減少した。かつCa+Mg/Na+K比率から明らかなように、これら試料においてはアルカリ土金属イオンの含有率はアルカリ金属イオンの含有率に比べて遙かに高い値を示した。ただし九州A試料のみは他の染土と異なり、CaイオンよりMgイオンが、又NaイオンよりKイオンの含有率が高く、かつCa+Mg/Na+K比率も1.7ととくに低い値を示し、アルカリ金属イオンの飽和度が高いことを示した。青峰¹⁾ は九州染土と明石染土の置換性塩基の組成特徴として褐色系染土のアルカリ金属イオンの含量がかなり高いのに対して灰色系染土のアルカリ金属イオンの含量の低い点を指摘している。

Ⅲ 明石染土の組成特徴

各種染土の物理的及び化学的性質に関する以上の実験の結果明石染土、とくに市販の旧明石染土はその他の染土に比べて、その組成と行動においてかなり異なった特性を有することが判った。すなわち旧明石染土はシルトと粘土の含量が80%以上に達する細微土であるに拘らず、土塊は水中で特異な葉片状に速に崩壊すること、懸濁液は強度の凝固性を示し、分散率も低い値を示すが水中崩壊度はかなり高い値を示すこと、硫酸カルシウムを主体とする水溶性塩類、腐植及びFe²⁺がその他の染土に比べて明らかに多いこと等を知った。かつ明石染土は淡路染土と共に灰色系統の色調を呈するのに対して、その他の染土の殆んど大部分は褐色系統の色調を示すこ

と、かつ両染土の塩酸可溶 MgO は CaO に比べて高い値を示すが、その他の染土はこれと反対の傾向を示すことを知った。

青峰¹⁾は福岡、佐賀及び兵庫の3県より産出する染土は粘土鉱物学的に2群に分けられること、すなわち淡褐色ないし白色系染土は加水ハロイサイトーハロイサイトより成るが灰色系染土はクロライトーイライトーバーミキユライトより成ること、かつ前群は高分散性で易溶性鉄の含量は多く、微酸性反応を呈するに対して後群は低分散性で易溶性鉄は少なく、反応は微アルカリ性ないし中性であると報じている。

上記のごとく明石染土はその他の染土とはかなり異った性格を有するので、その成因を考察する一方、組成特徴を明らかにするため若干の実験を行った。

1 旧明石染土と新明石染土の比較

(1) 一般組成について

同じく明石染土であっても旧明石染土と新明石染土はその性状に若干の相違が認められた。すなわち懸濁液の色調を比較するに前者は淡一黄緑色（灰茶3）を呈するに対して、後者は淡灰緑（明るい緑味灰1）で、後者の方がやや鮮明な色調を呈し、染上りのイ草の色調にも明らかにその差が識別される。次に土塊の水中崩壊状態も著しく趣を異にし、旧明石染土は上記のごとく小葉片状に崩壊するのにに対して新明石染土の土塊は水中での崩壊性が著しく悪く、崩壊物も固結性の安定な単粒塊となって径 0.2 mm 以下の微粒には容易に分散しない欠点を持っている。その一方旧明石染土の懸濁液は凝固性が強く、泥染中にもたえず攪拌操作を必要とするのに対して新明石染土は十分に乾燥して予め粉碎しておくとかかなり安定な懸濁液を生じる。かつ新明石染土の含塩量及び腐植、 Fe^{+2} 含量は旧明石染土に比べるとかなり少ない傾向が認められた。

(2) 成因及び産出状態

現地調査の結果、旧明石染土と新明石染土の自然の堆積状態には明らかな相違の存在することを知った。既報⁵⁾のごとく両染土とも丘陵地形においての堆積層であるが、その堆積状態をみるに、旧明石染土の場合は地表数メートルの土砂の層の下部に約20メートル又はそれ以上の厚い粘土層として堆積し、しかも土砂層に続く1メートル内外の層位は鉄錆色の黄赤褐色の粘土層を形成し、本層位に続いて明瞭な層界を劃して緑味灰の、湿潤なグライ層類似のやや粗しょうな粘土層として存在した。自然堆積粘土の含水量は約50%を示し、かつ粘土層の中に貝殻が所々に混在していた。又採掘した粘土を乾燥すると薄板状に削離することが観察され、これを水中に投じると葉片状に崩壊した。

森田、千谷⁹⁾はかつて大阪市の築港附近の土質の研究において、地表近くの乾燥試片を水中に入れると水平の方向にきわめて薄い板状に劈開することを認め、その原因は粘土中の分子配列の方向性に何らかの関係があるのか、若しくはこれらの土層が土壌の沈降によって生成した際の外界の条件等の影響によるものと推定している。筆者等も干陸直後の海面干拓地の重粘質土塊を乾燥して水中に投じると葉片状に劈開することをしばしば経験した。

以上の堆積状態と堆積粘土の行動から、旧明石染土は古く海底に沈積した近海堆積物、とくに青土又は緑土と呼ばれる海底堆積粘土が洪積紀に隆起して生成したものと推定される。

これに対して新明石染土は丘陵間の幅の広い谷間に面した斜面の下層から産出し、かつその堆積層は礫、砂、粘土等の多くの異なった層理の互層からなること、かつ各段地の粘土の性状に著しい相違の認められること等から本堆積物は汎濫原又は河成段階粘土の特徴を具備することを知った。従って新明石染土は海底堆積粘土が水流の作用によって汎濫原に再堆積して生成したものと推定され、堆積状態も旧明石染土に比べるとはるかに緻密で、かつ薄板状に削離する性質を失

っていることを認めた。

2 化学的性質、とくに酸化性イオウ

明石染土の特徴の一つは、グライ層類似の緑味灰の色調を呈する点にある。青峰は明石染土の粘土鉱物としてクロライトが粘土部分の約半分を占めることから、明石染土の色調はこれに由来すると推定している。しかし池田²⁾及び筆者等の分析によると、明石染土は他の染土に比べて Fe^{+2} が多いことからして明石染土の色調に対しては Fe^{+2} が主要な役割を演ずると考えられる。かつ明石染土の母材は青土又は緑土と呼ばれる近海堆積物に由来する部分が多いと推定されるが、青土の色調は硫化鉄に起因するといわれ、又緑土は海緑石の微粒を含む泥土であって、海緑石化作用には硫化鉄の生成を伴うことが報告されている。従って明石染土中にも硫化鉄の存在が予測され、かつその緑味灰の色調の原因の一つが硫化鉄に起因することも推定される。これを裏づける事実として、前記のとおり市販の旧明石染土中には水溶性硫酸塩のかなりを含むが、これは硫化鉄を含めての酸化性イオウの酸化生成物に由来するものと考えられる。よって筆者等はこれら酸化性イオウの含量を H_2O_2 処理法によって定量した。その結果は第4表に示すとおりである。

第4表 明石染土の反応、水溶性塩類及び酸化性イオウ

No.	試料名	pH		水溶性塩類 %			滴定酸度 N/10 NaOH ml/100g	活性 酸化性 Smg/ 100g	易酸化性 Smg/ 100g	懸濁液の色調
		原土	H_2O_2 処理土	全 固形物	SO_3	CaO				
1	新明石 A	7.50	7.32	0.056	0.015	0.006	0	0	28	帯黄一濁黄緑
3	" C	7.83	7.38	0.135	0.015	0.014	0	0	32	淡灰緑
4	旧明石 A	6.62	5.74	0.335	0.161	0.047	9.6	15	128	帯緑一黄灰褐
7	" D	7.29	5.68	0.170	0.067	0.017	13.5	22	116	淡一黄緑灰
8	" E	7.71	4.85	0.098	0.014	0.007	30.8	49	311	"
8*	" E	5.05	4.62	0.840	0.438	0.128	33.7	54	130	帯緑一黄灰褐、黄褐 味を増す。
30	" F	5.60	6.73	0.050	0.019	0.005	4.8	8	33	暗黄橙
31	" G	4.68	5.24	0.102	0.046	0.012	16.4	26	69	帯黄一灰黄褐、No. 33より褐味は勝る。
32	" H	6.36	7.46	0.040	0.011	0.002	0	0	65	暗 橙
33	" I	6.26	7.01	0.530	0.276	0.063	0	0	80	褐 灰

(1) 市販染土

(3) 採取直後日乾調製した試料

(4) 市販染土

(7) 4ヵ月間密封保存後、日乾調製した試料

(8) 採取直後日乾調製した試料、新鮮土の pH 値は8.42、水分は48.1%

(8*) 新鮮土を30°Cで3ヵ月間 incubation した試料

(30) 赤色層の試料、1年間保存

(31) 赤色層直下の灰緑層の試料、1年間保存

(32) 赤色層の試料、1年間保存

(33) 赤色層の下部の灰緑層の試料、1年間保存

まず新明石染土の分析値をみるに、 H_2O_2 処理土の反応はほぼ中性を示して反応の変化はごく僅少に止まり、従って滴定酸度及び活性酸化性 S は 0 を示し、かつ易酸化性 S も約 30 mg/100g にすぎず、従って新明石染土の硫化物含量はきわめて少量なることを知った。これに対して旧明石染土の H_2O_2 処理土の反応は原土に比べて明らかに酸性に傾き、滴定酸度及び活性酸化性 S の値も新明石染土に比べるとかなり高く、易酸化性 S は 116 ~ 311 mg/100g とその数倍に達した。とくに新鮮土を迅速かつ十分に乾燥、調製した標準試料 No. 8 の H_2O_2 処理による酸性化の強度は他の試料に比べてとくに大で、かつ酸化性 S の含量も市販品の 2 ~ 3 倍の値を示した。その

一方原土の水溶性硫酸塩の含量は市販品に比べてかなり低い値を示した。かかる事實は、旧明石染土の自然堆積物中にはかなりの硫化鉄が含まれていること、かつこれを速かに乾燥すると硫化鉄の酸化は進まず製品中に残存すること、その一方乾燥が十分でないと貯蔵中に硫化鉄は酸化されて製品中の水溶性硫酸塩が増加する反面、硫化鉄含量は減少することを物語っている。

この点を更に確認するため新鮮土を畑水分状態で 30°C の定温器中で3カ月間 incubation して調製した No. 8* 試料の分析値をみるに、PH 価は 5.05 に低下する一方、全固形物量及び水溶性 SO_3 は No. 8 試料に比べて顕著に増加し、かつ易酸化性 S は明らかに減少することを知った。これに伴って土壌の色調も黄褐色を増すことが判った。かつ何れの場合にも硫化鉄の酸化によって生成した硫酸が土壌中の易溶性のカルシウム塩と反応して硫酸カルシウムを生ずることを知った。

3 明石染土の色調とその変化

明石染土の品質と関連して実際的にとくに問題となるのはその色調の点である。染土の乾燥及び輸送、貯蔵の方法を誤ると次第に黄褐色を増し、かかる染土を使用して泥染したイ草は良質染土で泥染したイ草に比べて染めあがり是一段と劣り、イ草の商品価値を低下するがために栽培農家にとっては重要問題である。

しかして前記のとおり明石染土には Fe^{+2} がかなり存在し、かつ量的には差はあるが、硫化鉄も存在することは採掘後の処理、とくに乾燥方法や貯蔵方法の条件によっては Fe^{+2} が Fe^{+3} に酸化され、とくに硫化鉄が容易に酸化することが、変色の最大の原因と考えられる。原則的には迅速かつ十分に乾燥すれば、変色が抑制できる反面、水分を含んだ生乾きの状態で酸化作用が行われると Fe^{+2} 、とくに硫化鉄の酸化は速かに進行し、変色も強度に進むと考えられる。前報³⁾の第1表に示すごとく、市販の新明石染土 A、B 両試料の懸濁液が帯黄一濁黄緑色を呈するに對して、速かに乾燥、調製した標準試料 C は淡灰緑色を呈し、市販染土に比べて色調は明るく、かつ鮮明である。又市販の旧明石染土 A～C の3試料の懸濁液が帯緑一黄灰褐色を呈するのに對して標準試料 D、E は淡一黄緑灰色を呈し、前者は後者に比べて黄褐色が勝ることは、速かに乾燥すれば酸化変色が抑制されることを実証している。

これに加えて第1表に示すごとく、新旧両染土ともに市販染土に比べて標準染土の PH 価の高いことは迅速なる乾燥は酸化性 S の酸化を抑制すること、従って水溶性塩類の含量も僅少に止まり、懸濁液の分散性も向上することを意味し、明石染土に関する限りは、その品質向上の点から迅速かつ十分なる乾燥が第1条件であることが判る。

前記のごとく旧明石染土の自然堆積物は上部の黄赤褐層と、それに続く灰緑層の色調を異にした層位に割然と分れているが、この両層は成因を異にした堆積物であるか否かを明らかにするため、それぞれ2カ所より試料を採取して組成の比較分析を行った。その結果は第1表及び第4表に示すとおりである。

まず熱塩酸不溶物と熱塩酸可溶 Fe_2O_3 の量を比較するに、色調は全く異なるに拘らずきわめて近似した値を示し、両試料はもともと同一母材からなること、従って上部の黄赤褐層は下部の灰緑層の酸化生成物であることが判った。次に反応を比較するに採取直後の新鮮土では赤色層は pH 6.4、又灰緑層は pH 7.2 を示したが、第4表に示すごとく1年間保存中に pH 価は大なり小なり低下した。かつ赤色層の水溶性塩類の含量は灰緑層に比べて少なく自然状態において既に酸化生成物は溶脱されているのに対して、深層より採取した No. 33 試料は赤色層直下より採取した No. 31 試料に比べて、貯蔵中においての水溶性塩類の生成量が明らかに多いことを知った。 H_2O_2 処理土の pH 価は何れも原土に比べて高い値を示したが、これは既報⁴⁾のごとく煮

沸処理中に易溶性塩基が溶解したことに基くと考える。易酸化性Sは何れも80 mg/100 g以下で既に貯蔵中に酸化されたため硫化鉄として残存している量は僅少にすぎないこと、かつ赤色層の硫化鉄含量は灰緑層に比べて更に少ないことを知った。

要するに赤色層が灰緑層の自然の酸化によって生成したものであるという事実は、旧明石染土の色調とその変化と関連して採掘後の処理方法とくに注意する必要があることを警告している。

明石染土の変色防止の対策と関連して、染土の乾燥及び貯蔵の条件として次の諸点を指摘することができる。

1) 染土の水分含量と貯蔵中の湿度の影響

染土の含水量が多いほど酸化変色は速にかつ強度に進行するから、採掘後はできるだけ速かに、かつ十分に乾燥することが第1条件である。かつ湿潤な場所に永く貯蔵すると変化が進むから貯蔵場所の湿度に注意する必要がある。

2) 粉砕度と変色との関係

粉砕染土は粗土塊に比べて粒子と大気との接触面が大であるから、染土の含水量が多い場合及び湿度が高い場合は酸化による変色が更に強度に進行すると考えられる。粘土塊の場合は土塊表面のみ褐色味を増すに対して粉砕染土の場合は、染土全体が褐色味を増している例が少なくない。従って粉砕染土の場合はとくに十分なる乾燥と貯蔵中の湿度に注意を要する。

3) 包装の影響

乾燥した場所においてはバラ積み染土は次第に乾燥が進むが、乾燥不十分な粉砕染土を袋づめにすると、貯蔵中に、とくに温度が高いと袋内部は蒸れて、変色が強度に進む例も従来経験された。従って袋づめにする場合はとくに乾燥に注意が大切である。

4) 硫化鉄の影響

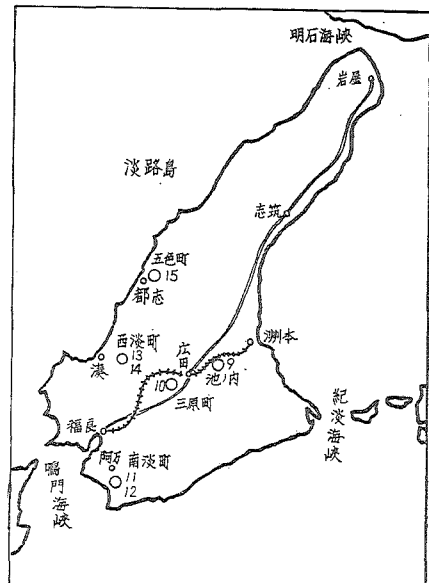
硫化鉄含量が多い染土ほど、酸化変色が強度に進むから、染土の硫化鉄の含量にも注意するのが安全である。

4 淡路染土について

既報⁵⁾のとおり、淡路島の各所において明石染土に類似した微粒質の堆積物が広く分布しており、筆者が調査した代表地点を示せば第1図のとおりである。

これらの堆積物は、現在は主として建材用、煉瓦用に採掘されており、染土としてはごく一部が使用されているにすぎないが、明石染土の埋蔵量の将来性からみて、これに代わる給源の一つとして注目されているので、組成特徴について若干の考察を試みる。

まず埋蔵量についてみるに、阿万地区、湊地区及び都志地区の堆積物はかなりの埋蔵量を示し、今後の開発が進めば更に増加する可能性を認めた。かつ選別に注意すれば染土として適したものも期待できることを知った。ただし何れの地区においても可なり性質を異にした混層よりなることから、採掘管理には十分に注意する必要がある。かつ搬出輸送も大規模に行えばそれ程困難ではないと考える。これに対して洲本市池の内地区及び三原町八木地区については、現在試掘程度



第1図 淡路染土採取地点図

であるのでその埋蔵量も明らかでなく、かつ位置的にみて輸送、搬出の面でかなり困難のあるように見受けた。

物理的性質は前報⁵⁾に示すとおりで、粘土含量は10%内外で新明石染土の約半分を示した。分散率は新明石染土と大同小異で、微粒子の分散性はかなり高く、又水中崩壊性をみると産地によって区々で、粉状あるいは葉片状に全く崩壊するもの、数個に分裂するにすぎないもの等がみられた。崩壊度は都志染土のごとく98%と高率を示す試料もみられたが、その他はほぼ新明石染土と大同小異で、概して低い値を示した。

次に、化学的性質をみるに、反応はほぼ中性に近く、含塩量も約0.1%以下で、腐植、 Fe^{+2} 、 Fe_2O_3 、熱塩酸不溶物も大部分の試料は新明石染土に近似した値を示した。

以上の結果から淡路染土の大部分は、色調、物理的及び化学的性質の特徴からみて新明石染土に近い性質の染土と判定される。従って泥染に当っては、これを単用するよりも旧明石染土と混用するのが合理的と考えられる。かつその割合として、淡路染土30%と、旧明石染土70%の割合が好適すると考えられる。

IV 要 結

イ草染土は色調に基いて灰色系染土と褐色系染土の2群に分類できる。前者に属するものとしては明石染土、淡路染土及び岡山染土の中の植月染土があり、又後者に属するものとしては広島染土、九州染土及び岡山県の西部山麓から産出する染土がある。次に母材及び産出状態からみると、灰色系染土はかつての海底堆積粘土が洪積紀に隆起して丘陵状を呈する地形において産出し、又褐色系染土は火成岩あるいは水成岩の残積土に由来する粗粒質の広島染土や木之子染土、粘土堆積物に由来する重粘質の岡山染土及び火山噴出物の海底堆積物に由来すると推定される九州染土に分類できる。

筆者等は本研究においてこれら各種の染土の一般化学的組成の特徴を究明し、とくに染土の造膜性に直接関係する物理的性質を左右する若干の化学的性質について検討を行った。次に染土の色調を支配する因子としての腐植と鉄の含量及びその形態を明らかにする一方、変色の機作を究明した。その結果を要約すると次のとおりである。

1) 染土の反応と含塩量は土壤懸濁液の分散性の良否を左右する1因子と考えられる。まず反応をみるに、広島染土は酸性を、九州染土はほぼ中性に近い値を、その他の染土は中性ないし微アルカリ性を呈することを知った。次に含塩量についてみるに、明石染土以外の染土の含塩量はきわめて僅少であるのに対して市販の旧明石染土は硫酸カルシウムを主体とする水溶性塩類をかなり多量に含有すること、新明石染土は両群の中間値を示すことを知った。

2) 染土の腐植及び Fe^{+2} 含量をみるに、褐色系染土の両成分の含量はきわめて僅少なに対して灰色系染土はこれに比べて明らかに高い値を示し、なかなずく旧明石染土の両成分の含量は明らかに多いことを知った。

これに対して熱塩酸可溶 Fe_2O_3 の含量はやや趣を異にし、褐色系染土では粗粒質染土<重粘質染土<九州染土の順に増加し、かつ灰色系染土は九州染土と近似した含量を示した。

3) 熱塩酸不溶物は粗粒質染土が概して高い値を示す一方、九州染土は約50%と著しく低い値を示し、その他の染土は両群の中間値を示した。これに対して熱塩酸可溶 Al_2O_3 は全く正反対の傾向を示し、九州染土は30%以上の高い値を示した。

熱塩酸可溶 CaO と MgO の含量を比較するに灰色系染土では $\text{MgO} > \text{CaO}$ の関係が、又褐色系染土ではこれと反対の $\text{CaO} > \text{MgO}$ の関係の存在することを知った。

4) 塩基置換容量の大小順序は、ほぼ粘土含量のそれと同じ傾向を示し、重粘質染土が最高値を、又粗粒質染土が最低値を示した。

置換性塩基の形態をみるに、小数の例外を除くと $\text{Ca} > \text{Mg} > \text{Na} > \text{K}$ の順序を示したが、九州A試料のみはやや趣を異にし、 $\text{Ca} + \text{Mg} / \text{Na} + \text{K}$ 比率も 1.7 と例外的に低い値を示した。

各地の代表的染土を供試しての物理的及び化学的性質に関する実験の結果、明石染土を主体とする灰色系染土と褐色系染土の間には既述のとおり、かなりの組成の相違の存在することを知った。かつ同じく灰色系染土の中でも旧明石染土は新明石染土及び淡路染土と性質及び行動においてかなりの差を示すことを認めた。しかして旧明石染土の組成特徴として次の諸点を指摘することができる。

5) 旧明石染土は近海堆積物、とくに青土又は緑土と呼ばれる一次堆積粘土を母材とすると堆定されるのに対して、新明石染土は海底堆積粘土が水流的作用によって汎濫原に再堆積して生成したものと推定され、前者が疎しようかつ薄板状に削離する性質を有するのに対して後者は緻密で削離性を失っている。

6) H_2O_2 処理法によって酸化性Sを定量した結果、旧明石染土の H_2O_2 処理土は強酸性反応を示し、易酸化性Sも $116 \sim 311 \text{ mg}/100 \text{ g}$ とかなりの量を示すに対して、新明石染土の H_2O_2 処理土はほぼ中性を示し、易酸化性Sも約 $30 \text{ mg}/100 \text{ g}$ と低い値を示し、両染土間の硫化鉄含量に明らかな差を生じた。

7) 旧明石染土の自然堆積物は上部の黄赤褐色層とそれに続く灰緑層に割然と分れているが、前者は後者の自然の酸化によって生成したもので、同一母材より成ることを知った。

8) 明石染土の最大の欠点は色調が不安定かつ変色し易いことで、乾燥及び貯蔵の方法を誤ると変色して黄褐味を増すことが経験されている。しかして明石染土には Fe^{+2} がかなり存在すること、かつ量的には差はあるが硫化鉄も存在することは採掘後の処理を誤ると Fe^{+2} が Fe^{+3} に酸化することを意味し、このことが変色の主原因であることが判った。

従って染土の変色防止の点からすると、採掘後速にかつ十分に乾燥することが第1条件で、又染土の貯蔵は能う限り乾燥した場所で行うことも必要条件の一つである。

9) 淡路染土の大部分は色調、物理的及び化学的性質の特徴からみて新明石染土に近似した組成の染土であることを知った。

引用文献

- 1) AOMINE, S. and SHIGA, Y. (1960): Soil and Plant Food, 6: 19-24.
- 2) IKEDA, M. and MATSUI, E. (1958): J. Faculty of Fisheries and Animal Husbandry, Hiroshima Univ. 2, No. 1: 93-116.
- 3) 森田徳義, 千谷利三 (1939): 日本化学会誌, 60: 31-34.
- 4) 米田茂男 (1961): 岡大農学術報告, 17: 39-46.
- 5) 米田茂男, 河内知道 (1962): 岡大農学術報告, 20: 75-88.