

緒 言

人類にとって欠くべからざる条件となる食糧の生産はあらゆる文明の基礎でもあった。特に古代における文明の発達、食糧の余剰生産があつてはじめて可能になった。古代時代における食糧の余剰生産は土壌の生産力によって大きく制約されてきた。それゆゑ、古代文明の発祥地はインダス川、チグリス川、ユーフラテス川、ナイル川、それに黄河などの流域の肥沃な土壌と水利に恵まれたところに集中して存在したことはすでに明らかである。^{3,35,101)}

しかしながら、人口の増加と文明の発達に伴うより多くの食糧生産の必要から、我々人類は沖積地帯のような限られた肥沃な一部の土地ばかりでなく、生産力の一段と低い土壌地帯でも農業生産の活動を行わなければならなくなってきた。

特に狭い国土と高い人口集密度を持つ我国においては、米以外の食糧自給度が低く、良質な農産物生産の可能な土地を少しでも多く確保することは国家的見地からも重要なことである。

農作物の生産力の低い土壌の多くは作物に必要な養分や水の欠乏地帯であったり、その反対にある特殊な成分や水の過剰地帯であったりする場合が多い。場合によっては、この双方を兼ね備えている土壌すら存在する。

農学の発達、とりわけ土壌肥料学の分野における多くの研究は、今までこのような生産力の低い土壌をより高い生産力の土壌に変えたり、あるいは良質な生産物をあげるために貢献し、また多くの業績を残してきた。

この研究でとりあげた蛇紋岩質土壌も農作物の低生産地として古くから知られていた一土壌タイプである。すなわち、この土壌の多くはpHが高く、作物にとって有効で重要なリン酸やカリウムなどに乏しく、かつ高マグネシウム土壌であることがGORDONら(1926)²⁴⁾によって指摘されてきた。

蛇紋岩質土壌の不毛の原因についてはその後各

国で多くの研究がなされ、VLAMIS(1948)⁹⁸⁾はその主因をカルシウム欠乏であるとし、またWALKER(1948)⁹⁹⁾はトマトの実験から、それはモリブデン欠乏であることを示した。

さらに、HUNTERとVERGNANO(1952)³²⁾は蛇紋岩質土壌の植物に発生するクロロシスやネクロシス等の生理障害はニッケルによるもので、カルシウムの施用効果は土壌pHの上昇による可溶性ニッケルの減少によるものであることを炭酸カルシウムと硫酸カルシウムの利用から明らかにした。また、VERGNANOとHUNTER(1952)⁹⁷⁾は、ニッケルとコバルトによるクロロシスとネクロシスの発生する障害は鉄欠乏によることを砂耕実験で示し、ニッケルとコバルトで発生するこれらの徴候は類似していることを明らかにした。

近年における蛇紋岩質土壌にみられる生理障害、または生育障害の主因はこの土壌に多く含有される重金属、特にニッケルとクロムによる^{19,84)}との報告が多い。

北海道においても、南端の日高地方から北端の宗谷地方近くに至る山脈の西側に沿って蛇紋岩帯が散在しており、これらに由来する土壌には特有の作物生育障害を観察することができる。また、これら障害に関する増田ら(1961~1963)^{49,50,51)}の報告によると、これらの土壌は全ニッケルおよび可溶性ニッケルとも高く、えん麦の生育障害はニッケルの含有率との関連が高い。クロムについては、全クロムは高いが、可溶性クロムはきわめて低く、障害の要因にはなりえず、また高マグネシウムに原因するところの低Ca/Mg比と障害の関連も低いとされている。

以上のように、蛇紋岩質土壌における植物の生理障害の主因はニッケルを中心とした重金属による過剰障害にほぼしぼられてきているが、この問題は近年環境汚染として社会的関心をひくようになったカドミウムを中心とする農用地における重金属問題と根本的に異なる背景から研究が開始さ

れている。すなわち、後者は人間の経済活動の結果引き起こされた問題で、特に人の健康への悪影響が明らかにされてから⁴⁵⁾、とりわけ我国においてはその対策のための研究が急激に進められてきたのに対し^{2,29,34,40,65,66)}、蛇紋岩質土壤における重金属の研究は農業的見地、もしくは植物生理学的見地から進められてきている^{15,16,17,18,20,53,57-61,73,76)}。

このように、カドミウム、銅またはヒ素などの過剰問題は鉱山事業などのこの方面の経済活動の中止、もしくは原因発生源の遮断などによる人的行為によってその分散や発生を防止できるのに対し、蛇紋岩質土壤は自然現象によって発生するだけに、その母岩の存在する地帯では今後とも永続的な問題として残るであろう。

本研究の目的は蛇紋岩質土壤における農作物の生理・生育障害の原因と、その発生機構について、土壤と植物体双方の化学的特性から明らかにするとともに、その農業的対策を土地改良と農作物の選択によって行うための基礎資料を得ることにある。

謝 辞：本研究は北海道大学農学部名誉教授石塚喜明博士によって端緒が与えられ、元北海道立農業試験場化学部土壤改良課第三係長増田敏春氏によって研究が開始されたものであり、その後の研究を筆者が引継いだものである。したがって本研究を遂行するにあたっては、石塚喜明博士と増田敏春氏によるご指導とご支援によるところがきわめて大であり、ここに深甚の謝意を表する。

本論文の発表に当り、東京大学農学部教授熊沢喜久雄博士、同助教授茅野充男博士ならびに北海道立中央農業試験場環境保全部長奥村純一博士には、終始有益なご指導とご鞭撻をいただき、かつ詳細に本文の校閲の労をとられた。また東京大学

農学部教授高井康雄博士、同教授戸田昭三博士、同助教授和田秀徳博士にはとりまとめるに際して有益なご助言をいただいた。

本研究の実施に当り、北海道大学農学部教授田中明博士、北海道立十勝農業試験場長中山利彦博士、北海道立上川農業試験場森哲郎場長、北海道立根釧農業試験場松代平治場長、ならびに北海道立中央農業試験場後藤計二化学部長にはご激励とご指導を賜り、また研究上の便宜を計っていただいた。さらに北海道立上川農業試験場専門技術員小林荘司氏、北海道立中央農業試験場化学部平井義孝科長には、調査ならびに試験について絶大なご指導とご援助をいただいた。北海道農務部主任専門技術員藤村利夫氏ならびに現地試験を実施した幌加内地区農業改良普及所の職員各位には終始ご援助をいただいた。北海道立中央農業試験場木村清氏（現上川農業試験場）には、鉱物の分別についてご教示をいただいた。北海道立中央農業試験場兼田裕光氏、鎌田賢一氏、土岐和夫氏、目黒孝司氏には、実験上のご協力をいただいた。

なお、農業に従事していた筆者に対し、勉学の機会を与えられ、研究に従事する動機づけをして下さった酪農学園大学高杉成道名誉教授、ならびに元酪農学園大学学長樋浦誠博士には変らぬ叱声とご教示をいただいた。

元鳥取大学農学部教授藤堂誠博士、ならびに前農林省農業技術研究所長江川友治博士には研究者としての手解きを、また、千葉大学理学部教授大八木義彦博士には分析化学ならびに一般化学についてのご指導をいただいた。その他、諸先輩、同輩諸氏には独学時代から現在に至るまで、直接あるいは間接的にご助言とご激励をいただいた。

以上の諸氏に心から感謝の意を表する次第である。

第 I 章 ニッケルおよびその他の元素の分析法

第 1 節 分析法の変遷

本研究は長期間（1963～1978）にわたって行われたため、その間に実験法の主要手段である分析法において多くの技術革新がおこった。特に WALSH(1955)¹⁰⁰⁾によって開発された原子吸光度法は 1966 年頃⁴²⁾から一般の実験室でも実用に供されるようになり、アルカリ土類金属や重金属の分析に威力を発揮し、その後の公害防止研究の有力な手段になったことは多くの人の知るところである。

原子吸光度法以前のこれらの分析定量は吸光度法⁸²⁾またはキレート滴定法⁹⁹⁾が主流であって、実験能率および精度とも両者間にはかなりの差異がある。

本研究のうち、第 II 章にしるした実験の約 3 分の 1 は 1966 年以前の吸光度法とキレート滴定法によるもので、残りの 3 分の 2 は 1966 年以降に主として原子吸光度法によって分析したものである。また第 III 章に記した実験の約 3 分の 2 は 1966 年以前の吸光度法とキレート滴定法によったものである。

第 2 節 土壌および植物中成分の定量のための前処理

1 植物体

乾燥し粉碎した試料 5 g を 300 ml 容量のビーカーに秤りとり、濃硝酸 10 ml を加えて 1 夜放置後、これに濃硫酸 5 ml を加え、ホットプレート上で硝酸：過塩素酸混液（1：1）を数 ml ずつ無色になるまで適量添加し、有機物を完全に分解する。分解後硫酸白煙が生じるまで加熱を続けたのち、水 20～30 ml を加えて希釈してからろ過する。ろ液ならびに洗液を合せて正確に 100 ml として分析に供した。

なお、1966 年以降は試料約 1～10 g を 300～500 ml 容量のトールビーカーに秤りとり、これに過塩素酸約 10 ml と試料 1 g につき約 15 ml の硝

酸を加えてホットプレート上で加熱分解し、最後は 2～5 ml の過塩素酸を残す程度に加熱し、放冷後水を少々加えてからろ過し、ろ液ならびに洗液を合せて正確に 100 ml としてから適宜希釈して分析に供した。

2 土壌の全分析

風乾土壌または粉碎した岩石や分別した鉱物は炭酸ナトリウムによるアルカリ熔融法⁷⁷⁾でケイ酸を分離後分析に供した。なお、一般の土壌の場合は 900～950℃ の加熱で 15 分から 30 分で熔融は完了する⁶⁸⁾が、蛇紋岩および蛇紋岩質土壌は塩酸溶解後に黒色の微粉末が残り、このままではクロムの値を著しく低くする。そこでこれらの熔融は黒色の微粉末が消失するまで約 1 時間から 5 時間程度かけて行った。

3 置換性ニッケル(Ex. Ni)

1 N 酢酸アンモニウム可溶ニッケルを置換性ニッケルとした^{19,97)}。本実験での置換性ニッケルの抽出には SCHOLLENBERGER 法は用いず、風乾土 5 g を 100 ml 容量の三角フラスコに秤りとり、これに pH 7.0 に調整した 1 N 酢酸アンモニウム 50 ml を加え、時々振とうしながら 24 時間放置後 No. 5B または No. 6 のろ紙でろ過し、ろ液を分析に供した。

4 他の可溶性成分抽出法

酢酸可溶(2.5%溶液)、0.1 N 塩酸可溶および水可溶はすべて土壌：溶液比を 1：10 とし、1 時間振とう後ろ過しろ液を分析に供した。

5 実験試薬および水

分析値に関与するところに用いた試薬はすべて特級とした。水は蒸留水をイオン交換樹脂に通じてから用いた。

第3節 ニッケル、鉄、銅、マンガン、コバルト、リン酸、モリブデン、アルカリ土類金属およびアルカリ金属の定性定量法

1 吸光光度法

1) ニッケル：植物体中ニッケルはSANDELLら(1939)⁸¹⁾によるニッケル—ジメチルグリオキシム抽出分離法を用いた。また銅濃度の低い植物体および土壤中ニッケル濃度は水野ら(1967)⁵⁶⁾によるジメチルグリオキシムによって直接発色させる方法を用いた。

2) 鉄：1, 10-phenanthroline法⁸²⁾を用いて定量した。

3) 銅：土壌および植物体中の銅の定量は一般にCHENGら(1953)⁸⁾による銅—ジエチルジチオカルバミン酸錯体を四塩化炭素またはクロロホルムで抽出し、吸光光度法によって定量されている。しかしながら、これにはつぎの欠点が認められる。四塩化炭素またはクロロホルムでは抽出操作を反復する必要がある⁹⁾。土壌や植物などの試料に応用した場合に抽出液中に溶けこんでいた水が分離してきて曇ることがある。カルシウムとリン酸が多量に存在する場合は溶液に濁りを与え、銅の定量値を低くしがちである⁸²⁾。そこで、この改良法はイソプロピルエーテルを抽出溶媒に使用することで解決された⁶²⁾ので、本実験にはこの方法を用いた。

4) マンガン：過ヨウ素酸カリウム法⁴⁶⁾によった。

5) コバルト：ニトロソR塩法⁴⁶⁾によって定量した。

6) リン酸：モリブデン酸ブルー法で定量した。

7) モリブデン：チオシアン酸アンモニウム法⁷⁷⁾によって定量した。

2 キレート滴定法

カルシウムおよびマグネシウムはキレート滴定法で定量した⁹⁶⁾。

3 炎光光度法

カリウムおよびナトリウムは炎光光度法によって定量した。分析には日立製205型を用いた。

4 原子吸光光度法

1) 装置：日立製207型および208型を用いた。

カルシウムの定量には亜酸化窒素—アセチレン炎を用い、その他の重金属およびマグネシウムには空気—アセチレン炎を用いた。

2) 共存成分の影響：原子吸光分析において短波長領域での塩の共存は吸光をして見かけ上の値を高くすることが知られている⁷⁵⁾。そこでこれらの影響を知るため、各種の塩の0%から10%までの溶液に各種の重金属を加えて標準液を作り、0%に対する各種の塩の影響を検討した。

結果を第1表に示した。各元素の原子吸光光度に与える各種塩の影響は塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウムが大きく、特にこれらはニッケルと鉄の吸光度に大きく影響することが明らかになった。塩化マグネシウムは他の塩化物より影響が小さく、硫酸アンモニウムはこれよりもさらに影響のないことが明らかになった。

そこでこの実験で問題となる塩は全分析に使用する炭酸ナトリウムである。これは熔融後最終的に塩化ナトリウムになるので、この影響がほとんど無視できる0.5%以下になるように希釈してから分析に供した。また目的の元素の濃度が低く、希釈できない試料についてはジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム(DDTC)とメチルイソブチルケトン(MIBK)による有機溶媒抽出^{75,91)}を行い、有機相のMIBKを留去し、DDTC塩を硝酸—過塩素酸で分解後水溶液にしてから原子吸光分析を行った。

なお、MIBKによる溶媒抽出の際、MIBKの水相への溶解度を下げるため、硫酸アンモニウムの添加を行った⁸³⁾。

5 エレクトロンマイクロプローブX線アナライザー(EMX)による分析⁹⁾

1) 装置：Shimadzu—ARL Electron Microprobe X-Ray Analyzer EMX—2型(島津製)を用いた^{83,86,90)}。

2) 分析条件：EMXの条件は加速電圧20kV、試料電流(アルミナ上で)0.03 μ A、分光結晶LiFとADP、検出器KrとAr、X線径約1.6 μ (定性分析)と約150 μ (半定量分析)、時定数1秒とした。

3) 試料調製：植物体はシリカゲル使用のデシ

第1表 原子吸光光度への各種塩の影響

(%)

| 塩の添加量(%) | 元 素 波長 Å 感 度 | Zn | Cd | Ni | Fe | Mn | Cu |
|---|--------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------|
| | | 2138 1 ppm = 100 | 2288 1 ppm = 100 | 2320 1 ppm = 100 | 2483 10 ppm = 100 | 2795 1 ppm = 100 | 3247 1 ppm = 100 |
| NaCl | 0.5 | 2 | 1 | 2 | 2 | 0 | 1 |
| | 1 | 4 | 2 | 5 | 4 | 0 | 2 |
| | 5 | 10 | 14 | 16 | 90 | 7 | 10 |
| | 10 | 16 | 28 | 100 | 182 | 17 | 19 |
| KCl | 0.5 | 2 | 2 | 4 | 4 | 1 | 1 |
| | 1 | 4 | 3 | 9 | 6 | 2 | 2 |
| | 5 | 15 | 8 | 32 | 120 | 13 | 10 |
| | 10 | 22 | 16 | 60 | 290 | 28 | 19 |
| CaCl ₂ ・2H ₂ O | 0.5 | 4 | 3 | 7 | 12 | 3 | 2 |
| | 1 | 6 | 6 | 15 | 28 | 5 | 4 |
| | 5 | 17 | 20 | 54 | 100 | 18 | 11 |
| | 10 | 25 | 38 | 97 | 180 | 32 | 16 |
| MgCl ₂ ・6H ₂ O | 0.5 | 2 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| | 1 | 5 | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 |
| | 5 | 18 | 4 | 9 | 15 | 9 | 3 |
| | 10 | 38 | 7 | 17 | 30 | 17 | 5 |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0.5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 5 | 6 | 6 | 13 | 12 | 2 | 1 |
| | 10 | 9* | 9 | 22 | 20 | 3 | 3 |

ケーターで20日以上乾燥し、これに導電性をあたえるために真空蒸着装置に入れ、おおよそ2×10⁻⁴mm Hgの真空中で数百オングストローム(Å)の厚さにカーボンをコーティングした。またこの処理後、試料と試料ホルダーの導電性を良く

するためにアクアダググを両者の一部に塗付した。

注：本研究に供した土壤は灰色低地土と褐色低地土は沖積土として、また洪積世堆積の土壤は洪積土として示した。

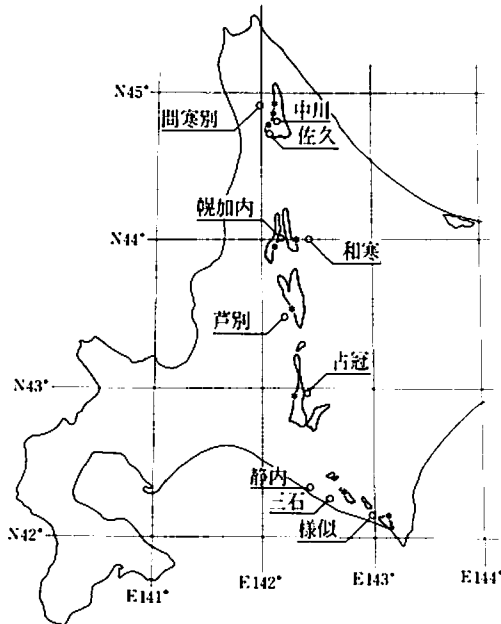
第II章 蛇紋岩質土壤の化学的特性

第1節 北海道における蛇紋岩と蛇紋岩質土壤の地理的および化学的特性

北海道における蛇紋岩の存在地帯は第1図に示したとおり、ほぼ北緯42度から45度の南北に、また東西では東経142度から143度内にある。これはちょうど襟裳岬の近くから稚内の近くに至る

北海道のほぼ中心地帯を細長く南北に分布している。

このように中心地帯を細長く、南北の領域にわたって存在しながら、蛇紋岩質土壤における農作物の生育障害はほとんど北海道の中央から北部にかけてのみ観察され、南部では平取町と三石町の



第1図 北海道の蛇紋岩分布図と試料採取地点*

一部でわずかに観察された以外ほとんど認められなかった。

また同じ道北でも西側と東側では差異があり、障害の強く発生するのは西側に多い。このような地理的な差異については農用地ばかりでなく、温泉水の化学成分にも現われている。すなわち、道内各地の温泉水化学成分の分析を行った西村⁷⁴⁾はニッケルの検出された温泉として超塩基性岩帯の周辺、および那須火山帯と大雪山系の温泉を挙げ、千島火山帯の東部北海道の温泉では1泉も検出されないと報告している。

そこで北海道内の蛇紋岩質土地帯において、岩石および土壤中の化学成分が地理的にどのような関係にあるかを知るため、調査と実験を行った。

1 実験法

現地踏査により採取してきた蛇紋岩質土壤は風

乾砕土後分析に供した。置換性ニッケルは吸光度法、置換性カルシウムとマグネシウムはEDTAによるキレート滴定法でそれぞれ定量した。蛇紋岩の採取地点は第1図に示した。これらの岩石は粉碎後アルカリ熔融し、それぞれの化学成分は原子吸光度法によって定量した。

2 実験結果

1) 土壤pH, 置換性マグネシウム, カルシウム濃度の地域性: 蛇紋岩質土壤は高マグネシウム岩石に由来することから、高pH, 高マグネシウム, 低Ca/Mg比であることで知られている^{24,50,98)}。そこで蛇紋岩質土壤のpHと置換性マグネシウム, カルシウム濃度が地域的にどのような分布状態を示すか検討した。調査対象地域, 試抗地点および面積は第2表のとおりである。なおこの調査後、北部地域に属する中川町, 中部では和寒町, 中富良野町, 富良野市, 南部の三石町などに置換性ニッケルが高く、農作物に生育障害の発生している地区の存在することが明らかになったが、詳細な実態調査を実施していないので、これらの地区は省略した。

第3表から明らかかなように、北部で最も高い頻度を示すのはpH6~7の範囲であって、中には7.5以上の土壤も存在した。これに対して、幌加内付近の中部地域はpH5~6.5の中に大部分がおさまり、pH7.0以上の土壤は存在しなかった。南部地域の土壤も北部ほど高くはなく、pH5.5~6.0の間に集中する傾向を示した。

つぎに第4表には置換性のマグネシウム, カルシウムとその比であるCa/Mg比の状態を示した。置換性マグネシウムは、北部の場合大部分が6me/100g以上であって、中には22me/100g以上の土壤も存在した。これに対して、中部の土壤は6me/100g以下であり、1.0me/100g以下の土壤が45%にも達し、北部の土壤と対照的な結果となった。南部の土壤は0.5me/100g以下から10me/100gまで広い濃度範囲を示した。北部と南部の置換性カルシウムは3me/100gから14me/100gの範囲

第3表 蛇紋岩質土壤(表上) pHの地域別頻度分布

| 地 域 | pH (H ₂ O) | | | | | | | 計 | |
|-----|-----------------------|------|------|------|------|------|----------|---|----|
| | 4.0~ | 4.5~ | 5.0~ | 5.5~ | 6.0~ | 6.5~ | 7.0~ 7.5 | | |
| 北 部 | | 2 | 2 | 4 | 10 | 7 | 1 | 1 | 27 |
| 中 部 | 1 | 2 | 14 | 11 | 10 | 4 | | | 42 |
| 南 部 | | 4 | 6 | 15 | 9 | 2 | 1 | | 37 |

にほとんどがおさまるのに対し、中部は0.5 me/100 gから22 me/100 gまでの広い濃度範囲に分散することが明らかになった。

Ca/Mg比は北部の場合50%が0.5以下に、90%が2以下に入るのに対し、中・南部は0.5から14にわたる広い範囲に分散していた。

以上のように、同じ蛇紋岩質土壤であっても、pHや置換性マグネシウム、カルシウムなどの化学的特性は地域によってかなり異なった傾向を示すことが明らかになった。

2) 置換性ニッケル濃度と緯度、経度との関係：調査して得られた結果に基づき、置換性ニッケル濃度と緯度、および経度の関係を第2図に示した。えん麦やキャベツ、小豆、アルファルファなどのニッケル過剰症は置換性ニッケルが5 ppm以上あたりから発現する⁵⁷⁾が、土壤中の置換性ニッケルが5 ppm以上になる地帯はほとんどが中部以北である。現地調査の結果でも、中部以南では農作物

第2表 障害発生地区および面積⁵⁷⁾

| 地域 | 調査市町村 | 試験点数 | 障害発生 | | 調査対象土壌 |
|----------|-------|-----------|------------|---------------------------|---------------------|
| | | | 主な地区 | 面積 | |
| 北海道 北 | 幌延町 | 27 | 間寒別 | 1,000 ^{ha} | 泥炭土 洪積土 沖積土 |
| 北海道 中 | 深川市 | 9 | 多度志 | 230 | 沖積土 |
| | 富良野市 | 3 | 御料地 | 250 | 扇状堆土 |
| | 旭川市 | 5 | 豊里 | 100 | " |
| | | | 西丘 | | |
| 幌加内町 | 25 | 全域 | 800 | 洪積土 沖積土 扇状堆土 泥炭土 | |
| 北海道 南 | 穂別町 | 6 | 二段内 | 150 | 沖積土 |
| | 日高町 | 6 | 三岩 | 30 | 沖積土 扇状堆土 火山性土 |
| | | | 富岡 | | |
| | 平取町 | 9 | 岩知志 | 80 | 洪積土 沖積土 火山性土 |
| | | | 仁世宇 | | |
| | 占冠村 | 9 | トマム ニニウ | 10 | 沖積土 扇状堆土 |
| | 三石町 | 4 | - | - | 洪積土 沖積土 |
| 静内町 | 4 | 豊畑 有勢内 | 30 | 沖積土 扇状堆土 | |
| 様似町 | 5 | 田代 | 20 | " | |
| 計 | | 112 | | 2,700 | |

第4表 蛇紋岩質土壤(表土)の置換性Mg,Ca含量とCa/Mg比の地域別頻度

| 区分 | 地域 | ~ | 0.5~ | 1.0~ | 2.0~ | 3.0~ | 4.0~ | 6.0~ | 8.0~ | 10.0~ | 14.0~ | 18.0~ | 22~ |
|-----------------|----|----|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-----|
| Mg (me/100g) | 北部 | | | 1 | 2 | | 2 | 5 | 2 | 3 | 6 | 5 | 1 |
| | 中部 | 5 | 14 | 5 | 3 | 3 | 8 | 1 | 1 | | | | |
| | 南部 | 1 | 2 | 7 | 5 | 6 | 5 | 4 | 4 | 3 | | | |
| Ca (me/100g) | 北部 | | | | | 4 | 9 | 5 | 4 | 4 | 1 | | |
| | 中部 | | 3 | 9 | 3 | 4 | 5 | 6 | 3 | 5 | 1 | 2 | 1 |
| | 南部 | | | | | 1 | 8 | 10 | 7 | 6 | 3 | 1 | 1 |
| Ca/Mg (me比) | 北部 | 13 | 7 | 5 | | 2 | | | | | | | |
| | 中部 | 4 | 6 | 8 | 6 | 5 | 5 | 2 | 2 | 3 | 3 | | 1 |
| | 南部 | | 6 | 10 | 8 | 2 | 6 | 2 | 1 | 2 | | | |

第5表 Ni, Crの全含量, 可溶性成分とシルト, 粘土鉱物の関係

| 土 壤* | 全含量(ppm) | | 0.1N HCl可溶(ppm) | | 置換性(ppm) | | シルト (%) | 粘 土 (%) | 粘土 / シルト |
|-------|----------|-------|-----------------|-----|----------|----|---------|---------|----------|
| | Ni | Cr | Ni | Cr | Ni | Cr | | | |
| 1 母 岩 | 2,200 | 400 | 5 | 0.0 | 2 | 0 | | | |
| 2 残 積 | 750 | 1,800 | 52 | 0.8 | 7 | 0 | 56.1 | 24.0 | 0.43 |
| 3 沖 積 | 500 | 1,250 | 13 | 2.8 | 1 | 0 | 48.7 | 31.6 | 0.65 |
| 4 " | 675 | 875 | 165 | 0.5 | 30 | 0 | 46.4 | 40.7 | 0.88 |
| 5 洪 積 | 1,100 | 3,620 | 268 | 0.3 | 45 | 0 | 34.2 | 38.0 | 1.11 |

* 幌加内地区=第3図

離, または残積土, 洪積土, 沖積土によって可溶性ニッケルがどのように異なってくるか検討し, 結果を第5表に示した。これからも明らかなように, 残積土の置換性ニッケル濃度はきわめて低く, 沖積土と洪積土で高い結果が得られた。また同じ沖積土であっても, 母岩のすぐ近くの土壌であるNo.3は全ニッケル濃度が高いにもかかわらず, 置換性ニッケルは溶出してこないことがわかった。

さらに置換性ニッケルの濃度をシルトと粘土のように土壌の鉱物と比較してみると, 高濃度の土壌は粘土/シルト比, つまりシルトに対する粘土割合の高い土壌であることが見い出される。一方, 置換性ニッケル/全ニッケル比はNo.2=0.9%, No.3=0.2%, No.4=4.4%, No.5=4.1%となり, 全ニッケルに対する置換性ニッケルの高い土壌は粘土含量の高い土壌と一致することが明らかになってきた。

全ニッケルに対して置換性ニッケル濃度の最も高かったNo.4の土壌は母岩から約3kmほどはなれたところであって, この実験に供した土壌の中では最も遠くまで水によって運ばれた土壌であり, また粘土含量の最も高い土壌でもある。置換性ニッケルの最も高かったNo.5の土壌は母岩からあまり遠くない距離にはあるが, 古い世代に運積されたもので, それだけ風化が進んだ土壌であると考えてよい。

このように, 置換性ニッケルの高い土壌は単に全ニッケルが高いだけでなく, 風化作用が進行し, かつ粘土含量が高い必要がある。その点, 残積土は風化されるかたわらから粘土画分が流出しているため, すなわち置換性ニッケルの高い微小粒子

画分から流出するため, 沖積土や洪積土とは異なった様相を示すようになっていていると考えられる。

第2節 蛇紋岩質土壌の鉱物別化学成分

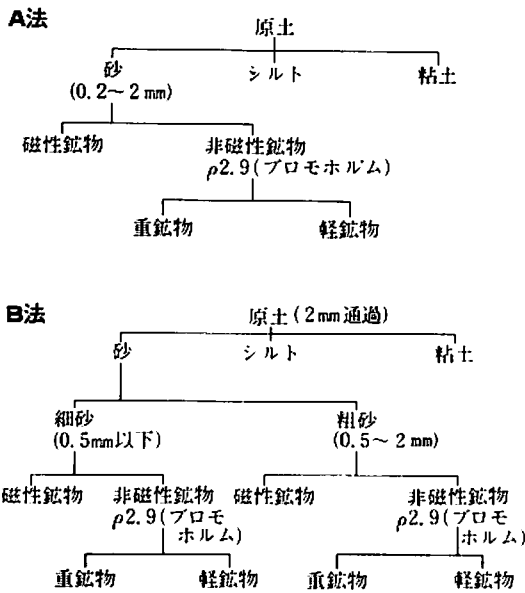
蛇紋岩質土壌は他の一般的な土壌に比べてその重金属含量に著しい特徴を持っている。すなわち, ニッケル, クロムおよびコバルトの含量が著しく高いばかりでなく, マグネシウムの含量もきわだつて高いため, カルシウム:マグネシウム比が普通の土壌とまったく異なる。

蛇紋岩質土壌における作物の生育障害の主要因と考えられていたニッケル, クロム^{32,84)}のうち, クロムは全含量においてニッケルと同じか, それ以上であるにもかかわらず, 可溶性濃度は著しく低いため, 作物に直接影響するとは考えられないと報告されている⁵¹⁾。

また第1節でも明らかにしたとおり, 北海道における蛇紋岩地帯は南北にわたって分布するにもかかわらず, 置換性ニッケル濃度は北部で高く, 南部で低い傾向を示すが, この原因は母岩や蛇紋岩の風化鉱物の性質の違いによるものかどうか明らかにされていない。そのため, この節では蛇紋岩の産出場所によってその化学成分にどのような相異があるか, また主要な重金属やマグネシウムなどが蛇紋岩質土壌のどの鉱物中に存在するかを検討した。

1 材料および方法

材料: 実験に供した蛇紋岩およびその残積土は第1図に示した場所から採取した。岩石は粉碎後32メッシュの篩を通して用いた。



第4図 蛇紋岩質土壌の鉱物別分別法

土壌の分別法：土壌はそれぞれ篩と水洗いによって砂、シルトおよび粘土の部分に分離し、さらに砂は磁石によって磁性鉱物と非磁性鉱物に分けたのち、非磁性鉱物はプロモホルム（比重2.9）によって重鉱物と軽鉱物に分離してそれぞれ分析に供した。この鉱物分別法は第4図に示した。

定量法：原子吸光光度法によった。

EMX 分析用試料調整：EMX による分析のため、さきにも述べた土壌の分別法により分離した細砂から、光学顕微鏡の下でそれぞれの鉱物の微小体を取り出し、スライドグラスに固定してから所定の前処理を行った。

2 実験結果

1) アルカリ熔融の処理時間：一般の土壌のアルカリ熔融⁶⁸⁾、または本実験においても軽鉱物、シルト、粘土などは900~950°Cで約15分から30分の熔融時間で完了したが、重鉱物

や磁性鉱物の一部においては黒色の微粉状の鉱物がなかなか熔融せず、中には完了まで5~6時間を必要とするものもあった。これらの黒色の鉱物は王水、フッ酸などによっても分解せず、これらを残渣に残した場合と完全に熔融した場合とではクロムの濃度に著しい差が生じるので、この実験では黒色の鉱物が完全に消失するまで熔融してから分析に供した。

2) 蛇紋岩の主な化学成分：第2図にも示したように、置換性ニッケル濃度は北海道の場合地域によって差があったことから、母岩の化学成分に地域的な差があるかどうかを検討するため、分析結果を第6表に示した。これからニッケルの濃度ではいずれも0.2%前後であって、変異係数も21%ときわめて振幅が小さく、また地域的な差異を見い出すことはできなかった。この蛇紋岩のニッケル濃度は北海道農耕地沖積土の平均値⁶⁹⁾である43 ppmの約50倍となり、クラーク数の21倍となることが明らかになった。

クロムの濃度は平均値でニッケルの約2分の1程度であったが、これは試料によって0.04%から0.30%と濃度の振幅が大きく、ニッケルの場合と対照的であった。しかし、濃度そのものはいずれ

第6表 各地の蛇紋岩の化学成分

| 場 所 | 全 含 量 (%) | | | | | |
|----------|-----------|------|------|------|------|------|
| | Ni | Cr | Fe | Mn | Mg | |
| 幌延(間寒別) | 0.24 | 0.14 | 6.4 | 0.06 | 21.5 | |
| 中川 | A | 0.11 | 0.04 | 4.0 | 0.09 | 29.7 |
| | B | 0.21 | 0.05 | 4.5 | 0.10 | 25.0 |
| 佐久 | 0.24 | 0.30 | 6.4 | 0.10 | 24.1 | |
| 幌加内 | 0.22 | 0.04 | 3.9 | 0.07 | 18.2 | |
| 和寒 | 0.16 | 0.13 | 4.8 | 0.08 | 19.6 | |
| 芦別 | 0.23 | 0.11 | 6.6 | 0.05 | 18.3 | |
| 占冠 | 0.22 | 0.12 | 5.3 | 0.08 | 20.7 | |
| 静内 | 0.29 | 0.20 | 6.6 | 0.08 | 26.3 | |
| 三石 | 0.20 | 0.09 | 5.2 | 0.07 | 24.4 | |
| 様似 | A | 0.22 | 0.12 | 4.5 | 0.08 | 26.5 |
| | B | 0.20 | 0.15 | 6.5 | 0.10 | 23.5 |
| X | 0.21 | 0.12 | 5.4 | 0.08 | 23.2 | |
| C.V. (%) | 21.0 | 58.9 | 19.7 | 20.0 | 15.4 | |

も高く、この平均値である0.12%はクラーク数の6倍にも達した。

鉄およびマンガンの平均値はそれぞれ5.4%と0.08%であって、標準偏差も小さく、変異係数は20%程度であることがわかった。これらの濃度は北海道農用地土壌の平均値やクラーク数に比較して、鉄はやや高めであるが、マンガンの方はやや低い値となる。しかしこの二元素の濃度は蛇紋岩と他の土壌を識別できるような顕著な値ではなかった。

マグネシウムの濃度は岩石の産地による振幅が最も小さく、変異係数で15%であるが、濃度そのものはきわめて高く、平均値で23%にも達した。この値は一般農耕地の平均値に比較して約20倍、クラーク数の12倍にもなる値であった。

以上の結果、蛇紋岩のニッケル、クロムおよびマグネシウム濃度はすでに指摘されているごとく、他の土壌に比較して極端に高濃度であることが明らかになったが、これらの化学成分においてはいずれも地域的に規則的傾向を見出すことができなかった。

3) 鉱物別化学成分の濃度：主な残積土5点を選び出し、鉱物別に分別して分析した結果を第7表に示した。鉱物別ではニッケルは重鉱物中で低く、他の鉱物ではほぼ等しい水準になる傾向を示した。重鉱物と磁性鉱物を除いて比較すると、ただ1例を除き、ニッケル濃度の順位は：軽鉱物<シルト<粘土の順位に高くなる傾向を示した。

クロムの鉱物別濃度は重鉱物中で極端に高く、ついで重鉱物が混入していると思われる磁性鉱物で高い傾向を示した。軽鉱物、シルト、粘土中のクロムは重鉱物中のクロム濃度に比較するときわめて低く、50分の1から500分の1の濃度にしかならなかった。このようにニッケルの場合にみられる広く多くの鉱物種にゆきわたって存在するのは異なって、クロムはごくわずかな鉱物種の中にきわめて高濃度に偏在していることが明らかになってきた。重鉱物、磁性鉱物中のクロム濃度と比較するときわめて低い濃度であるが、軽鉱物、シルト、粘土中のクロム濃度はほとんどが等しかった。

鉄は磁性鉱物と重鉱物でほぼ同じ水準の濃度を示し、これらは軽鉱物などの2倍から3倍の濃度となった。マンガンはこれほど明瞭な関係を認められなかった。しかし軽鉱物、シルト、粘土中では両者に共通した傾向が認められる。すなわち、ニッケルの場合と同じく、1例を除きマンガン濃度の順位は：軽鉱物<シルト<粘土の順に濃度が高くなる傾向を示す。この順位はより風化されたものほど鉄とマンガンの濃度が高くなっていることを示している。このような傾向はコバルトにも認められる。以上のような軽鉱物、シルト、粘土間での濃度差が生じる元素の順位は $Ni < Fe < Co < Mn$ となることがわかった。この3種類の鉱物間でなぜこのような差が生じるのか明らかでないが、軽鉱物がシルト化または粘土化する前にすでに鉱物からの溶脱が始まるために、鉄、コバルトまたはマンガンなどは再び元の鉱物にもどることはなく、表面積が大きく、粒子の細かい粘土やシルトに吸着されるためではないかと考えられる。

鉄、マンガン、コバルトおよびニッケルのような鉱物分布傾向は銅や亜鉛には見当たらない。この両重金属ともクロムほどではないが重鉱物中の濃度が高く、特に亜鉛は顕著であった。

マグネシウムは各鉱物間の濃度差が最も小さく、全体の変異係数が29%程度であった。

以上の結果を整理すると、重鉱物、磁性鉱物で高濃度のもの；Cr、Fe、重鉱物でのみ高濃度のもの；Zn、Cu、粘土中濃度ののみ高いもの；Co、鉱物間差の小さいもの；Mg、Ni という結果になろう。

4) 各化学成分の鉱物別配分割合：すでに鉱物別の各金属濃度を明らかにしてきたが、1鉱物中の濃度がいくら高くても鉱物種そのものが微量な場合は土壌全体としてはほとんど無視できる程度の場合もありうることで、鉱物種の重量割合と各成分の濃度から各試料別に鉱物別の配分割合を求めて第8表に示した。

これから明らかなことはニッケル、コバルト、マグネシウムはその全含量の70%から99%が軽鉱物、シルトおよび粘土の3鉱物中に存在しているのに対し、クロムは9%から多くても50%程度しかこれらの鉱物に存在せず、クロムの大部分は

ニッケル、コバルト、マグネシウムなどとは対照的に重鉍物と磁性鉍物中に集中して偏在している。蛇紋岩質土壌に占める磁性鉍物や重鉍物の割合は土壌によってまちまちであるが、多い場合でも両者を合せて30%未満である。

和寒の土壌の例では両鉍物を合せても2%程度

ときわめてわずかでありながら、全クロムの80%がこの両鉍物中に集中し、またその中でもわずか0.5%しか存在しない重鉍物中に全クロムの55%までが集中して存在するのがあることがわかった。

このように蛇紋岩に多いとされているニッケ

第7表 主な蛇紋岩質残積土の鉍物別成分含量

| 試料地点 | 鉍物種別 | 鉍物別重量比 (%) | 濃 度 (%) | | | | | 濃 度 (ppm) | | |
|------|------|------------|-----------|-------|------|------|------|-----------|-----|-------|
| | | | Ni | Cr | Fe | Mn | Mg | Co | Cu | Zn |
| 中川 | 磁性鉍物 | 9.3 | 0.33 | 1.27 | 13.3 | 0.07 | 21.0 | 83 | 21 | 15 |
| | 重鉍物 | 0.0 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 軽鉍物 | 81.5 | 0.23 | 0.04 | 3.0 | 0.05 | 24.0 | 51 | 14 | 84 |
| | シルト | 5.1 | 0.28 | 0.04 | 3.7 | 0.10 | 23.2 | 124 | 47 | 69 |
| | 粘土 | 4.1 | 0.34 | 0.04 | 4.3 | 0.15 | 22.5 | 197 | 80 | 53 |
| | 原土 | 100 | 0.25 | 0.15 | 4.0 | 0.05 | 23.6 | 64 | 19 | 75 |
| 佐久 | 磁性鉍物 | 20.8 | 0.28 | 0.77 | 10.7 | 0.14 | 9.2 | 26 | 22 | 18 |
| | 重鉍物 | 0.2 | 0.10 | 2.90 | 13.8 | 0.07 | 18.5 | 23 | 130 | 287 |
| | 軽鉍物 | 52.0 | 0.28 | 0.02 | 3.4 | 0.05 | 20.5 | 63 | 23 | 64 |
| | シルト | 18.5 | 0.31 | 0.02 | 4.2 | 0.13 | 20.0 | 100 | 28 | 54 |
| | 粘土 | 8.5 | 0.34 | 0.02 | 4.9 | 0.20 | 19.5 | 138 | 34 | 45 |
| | 原土 | 100 | 0.29 | 0.18 | 5.2 | 0.09 | 18.0 | 68 | 25 | 51 |
| 和寒 | 磁性鉍物 | 1.6 | 0.25 | 3.85 | 10.3 | 0.22 | 14.9 | 222 | 40 | 264 |
| | 重鉍物 | 0.5 | 0.14 | 27.75 | 11.0 | 0.39 | 8.6 | 321 | 79 | 1,052 |
| | 軽鉍物 | 65.7 | 0.28 | 0.06 | 4.8 | 0.05 | 21.5 | 63 | 13 | 46 |
| | シルト | 16.3 | 0.29 | 0.05 | 6.9 | 0.10 | 18.1 | 119 | 14 | 56 |
| | 粘土 | 15.9 | 0.30 | 0.04 | 9.0 | 0.15 | 14.7 | 175 | 15 | 66 |
| | 原土 | 100 | 0.28 | 0.25 | 5.9 | 0.08 | 19.6 | 94 | 15 | 60 |
| 芦別 | 磁性鉍物 | 9.1 | 0.22 | 0.67 | 18.2 | 0.18 | 16.0 | 18 | 29 | 69 |
| | 重鉍物 | 0.5 | 0.07 | 5.12 | 17.6 | 0.64 | 11.2 | 0 | 128 | 800 |
| | 軽鉍物 | 33.9 | 0.14 | 0.11 | 5.7 | 0.19 | 15.5 | 89 | 15 | 63 |
| | シルト | 32.8 | 0.13 | 0.09 | 4.9 | 0.12 | 10.7 | 64 | 21 | 73 |
| | 粘土 | 23.7 | 0.11 | 0.07 | 4.0 | 0.05 | 5.8 | 39 | 26 | 83 |
| | 原土 | 100 | 0.14 | 0.17 | 6.2 | 0.13 | 11.8 | 62 | 21 | 75 |
| 静内 | 磁性鉍物 | 26.4 | 0.29 | 0.60 | 12.5 | 0.09 | 18.5 | 45 | 24 | 38 |
| | 重鉍物 | 0.1 | 0.22 | 5.97 | 9.4 | 0.16 | 13.5 | 79 | 299 | 1,219 |
| | 軽鉍物 | 58.5 | 0.29 | 0.08 | 4.6 | 0.07 | 21.5 | 69 | 19 | 75 |
| | シルト | 7.7 | 0.33 | 0.08 | 5.0 | 0.23 | 20.3 | 141 | 20 | 69 |
| | 粘土 | 7.3 | 0.37 | 0.08 | 5.3 | 0.39 | 19.0 | 213 | 21 | 64 |
| | 原土 | 100 | 0.30 | 0.22 | 6.2 | 0.11 | 20.5 | 79 | 21 | 75 |

第8表 各金属元素の鉱物別配分割合(%)

| 場所 | 鉱物 | Ni | Co | Cr | Fe | Mn | Mg |
|----|------|------|------|------|------|------|------|
| 中川 | 磁性鉱物 | 12.6 | 12.1 | 76.1 | 30.6 | 11.9 | 8.3 |
| | 重鉱物 | — | — | — | — | — | — |
| | 軽鉱物 | 76.0 | 65.3 | 21.3 | 60.5 | 69.5 | 82.8 |
| | シルト | 5.7 | 9.9 | 1.3 | 4.7 | 8.5 | 5.0 |
| | 粘土 | 5.7 | 12.7 | 1.3 | 4.3 | 10.1 | 3.9 |
| 佐久 | 磁性鉱物 | 20.0 | 7.9 | 87.9 | 42.7 | 30.2 | 10.6 |
| | 重鉱物 | 0 | 0 | 3.3 | 0.5 | 0 | 0.2 |
| | 軽鉱物 | 50.3 | 48.0 | 5.5 | 33.9 | 27.1 | 59.3 |
| | シルト | 19.7 | 27.0 | 2.2 | 14.9 | 25.0 | 20.6 |
| | 粘土 | 10.0 | 17.1 | 1.1 | 8.0 | 17.7 | 9.2 |
| 和寒 | 磁性鉱物 | 1.4 | 3.8 | 24.4 | 2.8 | 4.5 | 1.2 |
| | 重鉱物 | 0.4 | 1.7 | 54.7 | 0.9 | 2.5 | 0.2 |
| | 軽鉱物 | 64.8 | 44.1 | 15.4 | 53.2 | 41.9 | 71.7 |
| | シルト | 16.5 | 20.7 | 3.1 | 19.0 | 20.7 | 15.0 |
| | 粘土 | 16.9 | 29.7 | 2.4 | 24.1 | 30.4 | 11.9 |
| 芦別 | 磁性鉱物 | 14.7 | 2.6 | 35.7 | 26.6 | 12.1 | 12.5 |
| | 重鉱物 | 0 | 0 | 15.2 | 1.4 | 2.5 | 0.5 |
| | 軽鉱物 | 34.6 | 48.6 | 21.6 | 31.0 | 47.6 | 45.1 |
| | シルト | 31.6 | 33.8 | 17.5 | 25.8 | 29.1 | 30.1 |
| | 粘土 | 19.1 | 14.9 | 9.9 | 15.2 | 8.8 | 11.8 |
| 静内 | 磁性鉱物 | 27.7 | 15.1 | 70.9 | 48.7 | 21.4 | 23.9 |
| | 重鉱物 | 0 | 0.1 | 2.7 | 0.1 | 0.2 | 0.1 |
| | 軽鉱物 | 55.4 | 51.3 | 21.0 | 39.7 | 36.9 | 61.6 |
| | シルト | 8.1 | 13.8 | 2.7 | 5.7 | 15.9 | 7.6 |
| | 粘土 | 8.8 | 19.7 | 2.7 | 5.7 | 25.6 | 6.8 |

第9表 蛇紋岩質洪積土の粒径別鉱物別重金属含量(%)

| 重金属 | 原土 | 粘土 | 細砂 | | | 粗砂 | | |
|------------|------|------|----------|-------|------|----------|-------|------|
| | | | 磁性 鉱物 | 非磁性鉱物 | | 磁性 鉱物 | 非磁性鉱物 | |
| | | | | 重鉱物 | 軽鉱物 | | 重鉱物 | 軽鉱物 |
| Ni | 0.26 | 0.25 | 0.14 | 0.08 | 0.17 | 0.10 | 0.08 | 0.20 |
| Cr | 0.52 | 0.03 | 5.23 | 8.21 | 0.22 | 0.77 | 2.14 | 0.07 |
| Mn | 0.11 | 0.05 | 0.40 | 0.27 | 0.05 | 0.27 | 0.29 | 0.04 |
| Fe | 7.1 | 7.5 | 36.7 | 13.7 | 4.8 | 17.6 | 12.3 | 4.6 |
| 鉱物 重量比% | 100 | 33.7 | 0.20 | 1.28 | 11.3 | 0.60 | 0.17 | 6.72 |

ル、コバルト、クロムおよびマグネシウムは同一鉱物中に均一に同じように存在するのではなく、かなり不均一に、しかも金属によってそれぞれ異なった分布状態を示すことが明らかになってきた。

なお、鉄はクロムとニッケルの中間的な分布状態を示した。

5) 土壌の微細部分における重金属分布：3) および4)の実験から、クロムは重鉱物と磁性鉱物に存在することを明らかにした。そこでさらに

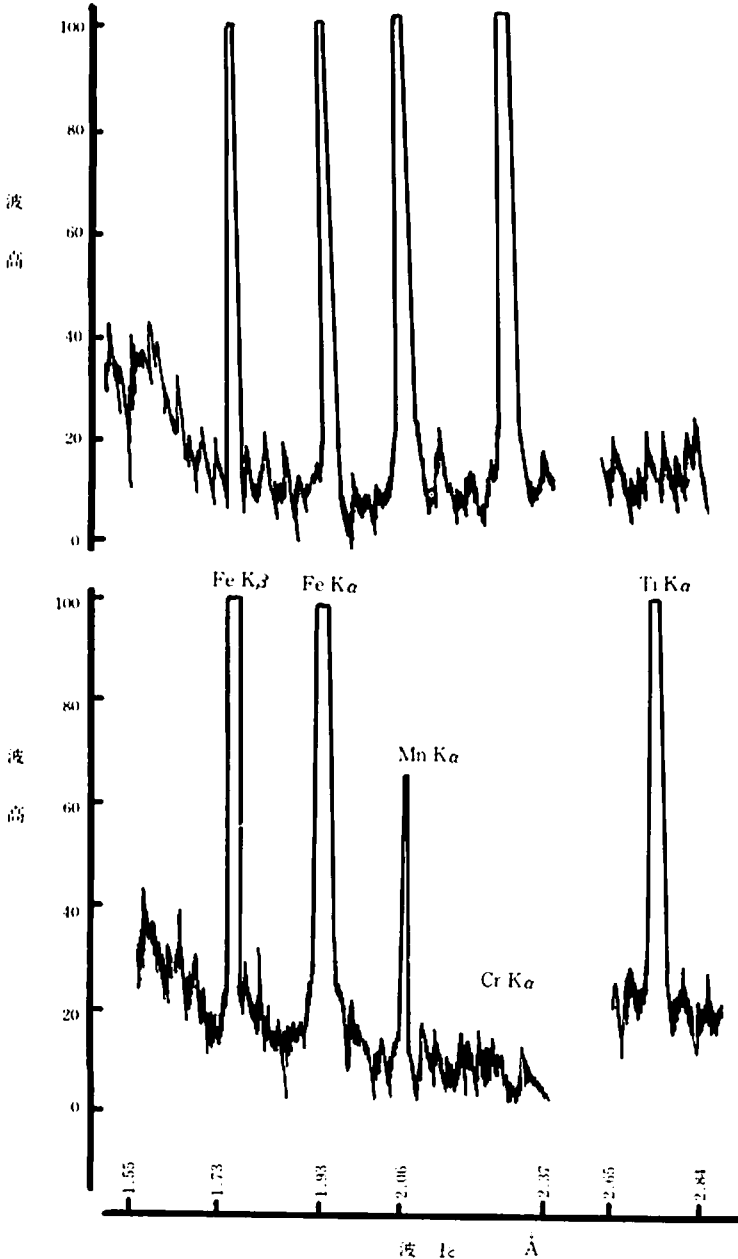
細分化された部分、特に単一鉱物ではどのような状態で重金属が存在するか検討した。供試土壌は幌加内町の蛇紋岩質洪積土を用い、土壌の分別法は第4図のB法を用いた。なお、この実験ではシルトの分析を省略した。

黒色堅鉱物

磁鉄鉱

各鉱物別のアルカリ熔融による分析結果を第9表に示す。第9表から明らかなように、各重金属の鉱物別濃度は第7表に示した結果と類似した傾向を示したが、重鉱物と磁性鉱物中のクロムは粗砂よりも細砂の方が4倍から7倍の濃度になった。このような傾向は磁性鉱物の鉄にも現われ、細砂中の鉄は粗砂の約2倍にもなることが明らかになった。このような鉄の高濃度のものは第7表の実験では認められなかったことであるが、これは砂の粒子が細くなるほど付着物としての鉱物が減少し、鉱物的に単一化してくるためであろうと考えられる。

つぎに細砂の部分の磁性鉱物中から、磁鉄鉱の単一鉱物と思われる粒子と、重鉱物中に多いクロマイトと思われる黒色の堅い鉱物(黒色堅鉱物)を顕微鏡下で取り出し、EMXによる分析を行った。結果を第5図に示す。この第5図から磁鉄鉱中にはチタン、マンガンそれに多量の鉄の存在が明らかになった。



第5図 磁鉄鉱と黒色堅鉱物のEMXによる重金属の検出

しかしクロムとニッケルは検出されなかった。これに対して、黒色堅鉱物はチタンが検出されず、そのかわり多量のクロムが検出され、その他マンガと鉄が高濃度に検出された。

なお、この黒色堅鉱物のクロム、マンガおよび鉄のおおよその含量比をみるためEMXの感度を下げて分析した。1.5Åから2.5Å付近の波長に属する元素はいずれも同程度の検出感度であるから、このピークプロファイルの高さはそのままこの元素の含量として比較することができる。第6図にはその分析の結果を示した。これから、この黒色堅鉱物はクロム：9、マンガ：1、鉄：2の含量比であることが明らかになった。

EMXによる分析は以上の鉱物のほか非磁性軽鉱物、無色透明鉱物それに粘土をそれぞれ試みたが、この1.5Åから3.0Å付近での重金属は検出されなかった。この波長領域の中には当然ニッケ

ルも含まれているが、EMXに検出されるほど高濃度に集積されている部分は見い出せなかった。

第3節 蛇紋岩質土壌中重金属の可溶性成分

前節で蛇紋岩およびこの風化によって生成した土壌中には一般の土壌の5倍から20倍にも達するような高濃度のニッケル、コバルト、クロムおよびマグネシウムの存在することを明らかにしてきた。この中でニッケル、コバルトおよびマグネシウムは比較的風化のされやすいと考えられる軽鉱物とか、風化産物であるシルトや粘土中に大部分が存在しているのに対し、クロムはきわめて微量にしか存在しない重鉱物中の堅い鉱物中に集中して存在していることを明らかにした。このように鉱物によって重金属ごとの存在分布が異なることは、これらの可溶性成分にも差異があることを示唆しているものと考えられる。

一方、蛇紋岩質土壌における植物の生理障害の原因としてニッケル、コバルト、クロムが早くから挙げられてきたが、これらが多量に土壌中存在し、また有害な物質であるとしても、可溶性成分として存在しなければ植物にとって有害性物質とはなり得ないであろう。

以上の理由から、この節では蛇紋岩質土壌中の重金属の有害性の可能性をこれらの可溶性成分の存在量から判断するため、土壌中におけるニッケル、コバルト、クロムの可溶性成分がどの程度であるか、またこれらの重金属間で溶解性にどのような差異があるかを検討した。

1 材料および方法

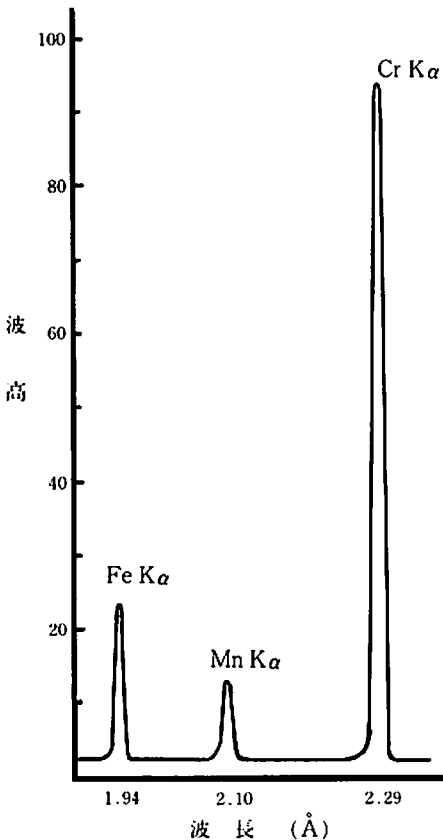
材料：第2節に用いた試料を用いた。

抽出法：抽出用溶媒は水、1N酢酸アンモニウムおよび0.1N塩酸を用いた。土壌に対する溶媒量は1：10とした。

分析定量：原子吸光度法による。

2 実験結果

1) 溶媒による可溶性ニッケル、クロム抽出の差異：土壌から可溶性成分を抽出する場合に、溶媒によってどの程度の差異があるのか、またニッケルとクロムでどのような違いがあるかを知るため、水、1N酢酸アンモニウムおよび0.1N塩酸



第6図 EMXの低感度検出による黒色堅鉱物中Cr, MnおよびFe

第10表 蛇紋岩質土壌からの可溶性成分の抽出 (ppm)

| 成分 | 全含量 | 抽出溶媒 | | |
|----|-------|------------------|--------------|-----------|
| | | H ₂ O | 1 N 酢酸アンモニウム | 0.1 N HCl |
| Ni | 2,600 | 38 | 100 | 400 |
| Cr | 5,200 | 0 | 0.2 | 4.3 |

第11表 原土の可溶性重金属と粘土中全含量の関係 (ppm)

| 場所 | 粘土中全含量 | | | 原土の0.1N HCl 可溶 | | |
|----|--------|-----|-----|----------------|------|------|
| | Ni | Co | Cr | Ni | Co | Cr |
| 中川 | 3,371 | 197 | 375 | 465 | 13.2 | 1.8 |
| 佐久 | 3,400 | 138 | 200 | 202 | 15.7 | 1.0 |
| 和寒 | 3,000 | 175 | 350 | 145 | 20.0 | 0.8 |
| 芦別 | 1,100 | 39 | 700 | 135 | 5.0 | 4.0 |
| 静内 | 3,700 | 213 | 900 | 167 | 6.3 | 11.0 |

を溶媒に用いて比較検討した。土壌は幌加内町の洪積土を用いた。結果を第10表に示す。

この表から、全クロム濃度は全ニッケルのほぼ2倍の濃度であるが、この土壌のクロムは水抽出でまったく検出されず、1 N 酢酸アンモニウム、0.1 N 塩酸抽出でやっと検出される程度であった。これに対し、ニッケルはいずれも相当量が抽出された。すなわち、ニッケルは水抽出では全含量の1.5%、1 N 酢酸アンモニウム抽出では約4%、0.1 N 塩酸では15%の抽出率となった。これをニッケル：クロムの比でみると、1 N 酢酸アンモニウム抽出では500：1、0.1 N 塩酸抽出では100：1となる。全含量はクロムの方が約2倍となるので、全含量当りの比は1 N 酢酸アンモニウム抽出では1,000：1、0.1 N 塩酸抽出では200：1と、ニッケルとクロムでは抽出率に大きな差異のあることが明らかになった。

2) 粘土中全含量と抽出率の関係：第2節ではクロムは重鉍物と磁性鉍物中に多いことを示したが、このことが抽出率を下げている一原因とも考えられることから、粘土中全含量の濃度のみで比較するとどのようになるか検討し、第11表に示した。この結果、ニッケルやコバルトの0.1 N 塩酸抽出率は粘土中全含量の5%から15%の範囲に入るのに対し、クロムの場合ほとんどが粘土中

全含量の1%以下であった。特に重鉍物への集中度の特異的に高かった和寒残積土ではわずかに0.2%の抽出率であった。このことから、クロムの抽出率の低い原因は重鉍物や磁性鉍物中に存在しているばかりでなく、粘土中に存在していてもニッケルやコバルトの約10分の1程度にすぎないことが明らかになった。

しかしながら、土壌中のクロムはこのように低い抽出率であるが、その中でもクロムの抽出率の高い土壌は粘土中クロム濃度が高かった。すなわち、粘土中クロム濃度が400 ppm 以下

の土壌ではこれに対する0.1 N 塩酸可溶の抽出率がいずれも0.5%以下であるのに対し、粘土中濃度が700 ppm の芦別土壌では0.6%、900 ppm の静内土壌では1.2%と、粘土中濃度が高まるほど抽出率の上る傾向を示した。

3) 可溶性クロム濃度の母岩と土壌の関係：本来重鉍物や磁性鉍物にあまり存在しないニッケルやコバルトと異なり、クロムの場合、粘土中に多いか少ないかという問題は母岩中においてその中の重鉍物などに集中して存在するか、それとも風化しやすい鉍物種に分散して存在するかにかかわる問題である。

そこでクロムの溶解度の性質はすでに母岩のうちから持ち合せているものと考えられるので、母岩の粉末とその風化土壌の可溶性クロムの濃度を比較し、第12表に示した。この結果、可溶性クロム濃度の高い土壌はいずれも母岩の可溶性クロム濃度も高く、母岩の可溶性クロム濃度の低い土壌では土壌中クロムの全含量が高くても可溶性クロムは低い濃度であった。また、母岩中の可溶性クロム濃度がいくら高くても、全含量の低い土壌では可溶性クロム濃度は低く、このことは2)の結果を裏付けるものとなった。

4) 全ニッケルに対するニッケルの可溶率：土壌中の可溶性クロムは母岩の可溶性クロムと粘土

中クロム濃度の高低に関係があることを示した。ニッケルはクロムと異なり、その存在の大半は粘土や軽鉱物、シルトに存在するので、土壌中の全含量がこれらの濃度としてとりあつかってもほぼ間違いではなかろう。そこでニッケルの場合、母岩と土壌における可溶性濃度の関係を第13表に示した。

母岩の全ニッケル濃度はいずれもあまり大きな差はないが、置換性ニッケルおよび0.1 N塩酸可溶ニッケルなどの可溶性ニッケル濃度は試料によって大きな差のあることが明らかになった。土壌の可溶性ニッケル濃度は母岩の高いところではおおむね高濃度になる傾向を示したが、一部の土壌については全ニッケルの濃度そのものが低く、直接比較することは困難であったので、第14表には全ニッケルに対するそれぞれの可溶率で示した。この第14表から、土壌中の置換性ニッケル濃度および0.1 N塩酸可溶ニッケル濃度の全ニッケルに対する可溶率は芦別から以北の試料でいずれも母岩より高い値を示したのに対し、占冠より以南の土壌では母岩より低い値となった。これは全ニッケルの高い静内の土壌でも同じような傾向を示すことから、クロムのような全ニッケル濃度の高低の差によるものではないように思われる。このことは北部の高可溶率の土壌と対照的である。

第12表 母岩と土壌のクロム濃度 (ppm)

| 場 所 | 全含量 Cr | | 0.1 N HCl 可溶 Cr | |
|-----|--------|-------|-----------------|------|
| | 母岩 | 土壌 | 母岩 | 土壌 |
| 間寒別 | 1,375 | 1,650 | 8.5 | 6.5* |
| 中 川 | 500 | 530 | 0.0 | 1.8 |
| 佐 久 | 3,000 | 1,150 | 3.5 | 1.0 |
| 幌加内 | 400 | 3,620 | 0.0 | 0.8 |
| 和 寒 | 1,275 | 1,800 | 0.0 | 0.8 |
| 芦 別 | 1,100 | 1,450 | 14.8 | 4.0 |
| 占 冠 | 1,200 | 300 | 42.5 | 1.3 |
| 静 内 | 2,000 | 1,650 | 29.0 | 11.0 |
| 三 石 | 875 | 400 | 70.0 | 1.2 |

* 沖積土、他は残積土

第13表 母岩と可溶性 Ni の関係 (ppm)

| 場 所 | 全含量 Ni | | Ex. Ni | | 0.1N HCl Ni | |
|-----|--------|-------|--------|------|-------------|-----|
| | 母岩 | 土壌 | 母岩 | 土壌 | 母岩 | 土壌* |
| 間寒別 | 2,400 | 2,000 | 12.8 | 14.5 | 160 | 330 |
| 中 川 | 2,050 | 2,600 | 70.0 | 32.0 | 337 | 465 |
| 佐 久 | 2,370 | 3,000 | 6.1 | 18.0 | 122 | 202 |
| 幌加内 | 2,200 | 1,100 | 1.7 | 6.6 | 5 | 52 |
| 和 寒 | 1,600 | 2,800 | 1.3 | 10.6 | 15 | 145 |
| 芦 別 | 2,250 | 1,400 | 5.3 | 10.0 | 84 | 135 |
| 占 冠 | 2,150 | 300 | 30.0 | 0.4 | 405 | 10 |
| 静 内 | 2,900 | 2,900 | 17.0 | 10.6 | 445 | 167 |
| 三 石 | 2,000 | 250 | 3.2 | 0.9 | 97 | 13 |

* 間寒別のみ沖積土で、他は残積土

第14表 全含量に対する可溶率 (%)

| 場 所 | 母 岩 | | 土 壌 | |
|-----|--------|-------------|--------|-------------|
| | Ex. Ni | 0.1N HCl Ni | Ex. Ni | 0.1N HCl Ni |
| 間寒別 | 0.5 | 6.7 | 0.7 | 16.5 |
| 中 川 | 3.4 | 16.4 | 1.2 | 17.9 |
| 佐 久 | 0.3 | 5.1 | 0.6 | 6.7 |
| 幌加内 | 0.1 | 0.2 | 0.6 | 4.7 |
| 和 寒 | 0.1 | 0.9 | 0.4 | 5.2 |
| 芦 別 | 0.2 | 3.7 | 0.7 | 9.6 |
| 占 冠 | 1.4 | 18.8 | 0.1 | 3.3 |
| 静 内 | 0.6 | 15.3 | 0.4 | 5.8 |
| 三 石 | 0.2 | 4.9 | 0.4 | 5.2 |

第4節 pHおよびマグネシウム濃度の地域差異

すでに第1節でも示したように、同じような蛇紋岩から生成した土壤でありながら、地域によって土壤pHやマグネシウム濃度に大きな差異がある。すなわち、中部の低pH、低マグネシウムに対し、北部では高pH、高マグネシウム土壤が多く存在する。このような地域差がどのような原因によって生じたかを明らかにするため、以下の調査とその検討を行った。

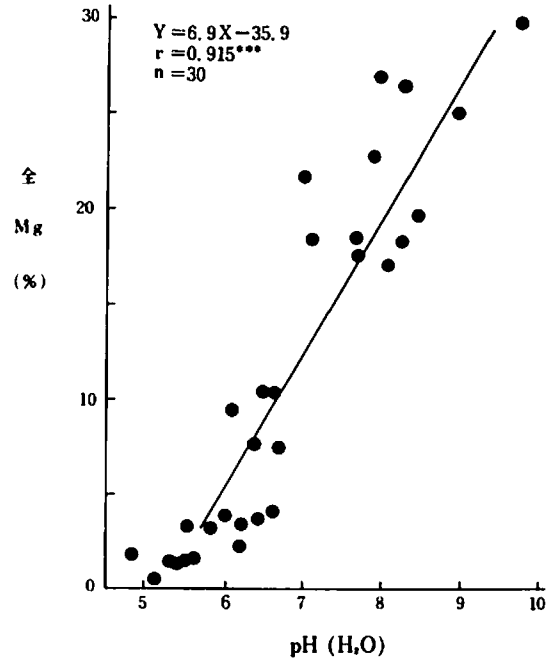
1 材料および方法

沖積土および洪積土は母岩からほぼ4~5km以内でほぼ等間隔に採取した。また蛇紋岩は粉砕後土壤と同様に実験に供した。

ニッケルおよびマグネシウムは分解後原子吸光度法で定量した。

2 実験結果および考察

1) 土壤pHとマグネシウム濃度の関係：所定の方法で測定した岩石および土壤のpHと全マグネシウム濃度の関係を第7図に示した。これから明らかなように、土壤pHと全マグネシウム濃



第7図 全Mg濃度と土壤および岩石のpHとの関係

第15表 蛇紋岩および土壤のpH, 全Ni, 全MgおよびMg/Ni比

| 場所 | pH | Ni % | Mg % | Mg/Ni | 備考* | 場所 | pH | Ni % | Mg % | Mg/Ni | 備考* |
|-----|-----|------|------|-------|-----|----|-----|------|------|-------|-----|
| 間寒別 | 7.0 | 0.24 | 21.5 | 90 | 岩 | 和寒 | 8.5 | 0.16 | 19.6 | 123 | 岩 |
| " | 6.1 | 0.09 | 9.4 | 104 | 沖 | " | 8.1 | 0.28 | 16.9 | 60 | 残 |
| " | 5.5 | 0.02 | 1.4 | 70 | " | " | 5.8 | 0.04 | 3.1 | 78 | 沖 |
| " | 7.1 | 0.20 | 18.3 | 92 | " | " | 5.5 | 0.04 | 3.3 | 83 | " |
| 中川 | 9.8 | 0.11 | 29.7 | 270 | 岩 | " | 5.3 | 0.05 | 1.3 | 26 | " |
| " | 9.0 | 0.21 | 25.0 | 119 | " | 産別 | 7.7 | 0.23 | 18.3 | 80 | 岩 |
| " | 8.0 | 0.26 | 26.9 | 103 | 残 | " | 6.5 | 0.14 | 10.3 | 74 | 残 |
| " | 7.7 | 0.19 | 17.5 | 92 | 沖 | " | 6.6 | 0.09 | 7.6 | 84 | 沖 |
| " | 6.7 | 0.07 | 7.3 | 104 | " | " | 6.4 | 0.02 | 2.0 | 100 | " |
| 幌加内 | 8.3 | 0.22 | 18.2 | 83 | 岩 | " | 6.2 | 0.04 | 1.6 | 40 | " |
| " | 6.6 | 0.08 | 4.0 | 50 | 残 | " | 5.6 | 0.05 | 3.8 | 76 | " |
| " | 6.4 | 0.05 | 3.6 | 72 | 沖 | 静内 | 8.3 | 0.29 | 26.3 | 91 | 岩 |
| " | 5.1 | 0.02 | 0.4 | 20 | " | " | 7.9 | 0.29 | 22.5 | 78 | 残 |
| " | 4.8 | 0.08 | 1.9 | 24 | " | " | 6.0 | 0.03 | 3.7 | 123 | 沖 |
| " | 5.4 | 0.11 | 1.2 | 11 | 洪 | " | 6.2 | 0.02 | 3.3 | 165 | " |

* 岩=岩石, 残=残積土, 沖=沖積土, 洪=洪積土

度の間にはきわめて高い正の相関関係 ($n=30$, $r=0.915^{***}$)がある。また、第15表には各試料ごとのpH、全ニッケル、全マグネシウムおよびMg/Ni比を求めて示した。

各地から採取してきた蛇紋岩の粉末はpH7から9の範囲に入り、いずれも高pHを示した。このように蛇紋岩の粉末が高pHになることは、蛇紋岩質土壌で低pH地帯である幌加内、和寒地方の岩石も同様であって、低pHの原因は母岩の質の差によるのではないことを示した。

第7図からも明らかなように、土壌のpHは全マグネシウム濃度に支配されていると考えられるが、低pHの地域の土壌は蛇紋岩以外の低マグネシウムの母岩がより多く混入したことによるのではないと考えられる。それはこのような地域の土壌のMg/Ni比がきわめて低く、ニッケルの濃度が必ずしも低くないことによる(第15表)。

土壌中の全マグネシウムと全ニッケル比を比較すると、問寒別、中川の北部地方、および南部地方に属する静内の岩石と土壌のMg/Ni比はほぼ100前後であるが、幌加内、和寒地方のものは、母岩ではそれほど低くないにもかかわらず、土壌中Mg/Ni比はきわめて低い。

特に置換性ニッケルの高かった幌加内の洪積土は母岩の1/10近いMg/Ni比であった。このことは母岩のマグネシウムやニッケル組成が地方によってあまり異なることから、この低Mg/Ni比の土壌地帯ではイオン化傾向の大きいマグネシウムがニッケルよりも先に流出したためと思われる。またこれは風化土壌の堆積年代の古さとも密接な関係があろう。

幌加内および和寒地方の高置換性ニッケル土壌は洪積土もしくは沖積土でもかなり堆積年代が古く、洪積土と明瞭な識別ができないような土壌が多い。これに対し、北部の地帯では比較的新しい年代の沖積土が多く、洪水にでもなれば今でも新しい蛇紋岩風化物が運積される地帯が多い。このように堆積年代の古い方が低pH、高置換性ニッケルに結びつくことは、残積土よりもある程度の距離を水で運ばれた方が置換性ニッケルの溶出を高めることと相通じるものがあると思われる。

第5節 マグネシウム、カルシウムおよびニッケルの溶脱と形態

前節では、土壌pHはマグネシウムによって支配されており、マグネシウムとニッケルでは前者の方が先に溶脱がocこり、その後ニッケルの溶出が盛んになる可能性を予測した。そこで本節では土壌からのマグネシウムとニッケルの溶脱についてどのような差異が生ずるかを検討した。またカルシウムの動きについてもマグネシウムとの関連で検討し、これらの形態についても若干の検討を行った。

本実験にはまだ土壌化していない蛇紋岩の風化物を用い、炭酸水による風化の模擬的実験を試みた。

1 実験材料および方法

材料：すでにこれまでたびたび用いてきた中川町の蛇紋岩質残積土の下層から採取した蛇紋岩風化物を用いた。

装置：東洋科学KK製のSF-160 K型フレーションコレクターを用いた。

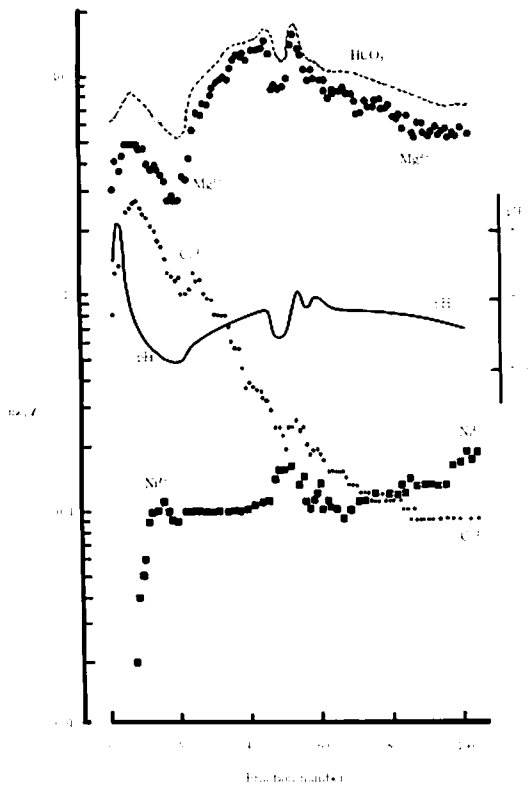
抽出液：マグネシウム、カルシウムおよびニッケルの溶脱の検討にはpH4.3の二酸化炭素飽和水(溶液中にビニールホースでたえずCO₂を供給した)を用いた。置換性マグネシウムとカルシウムの形態の検討には1/100 Nと1 Nの塩化カリウムを用いた。

分析法：原子吸光光度法を用いた。

2 実験結果および考察

1) マグネシウム、カルシウムおよびニッケル溶脱の差異：岩石の風化は重炭酸イオンと密接な関係にあり^{43,44)}、また飽和炭酸水での土壌養分の抽出は水可溶成分と置換性成分の中間的な抽出量となることが明らかにされている⁷⁰⁾。しかしながら、カラムにつめた土壌から連続的に新しい溶液で抽出する場合は徐々により強固な形態の化合物も溶出し、岩石からの溶脱過程の状態をある程度示すものと考えられる。そこでこの実験では、内径19 mm、長さ300 mmのクロマト管に試料20 gを高さ8 cmにつめ、上から飽和炭酸水を流し、これを分析し第8図に示す。

第8図からも明らかなように、マグネシウムは



第8図 CO₂飽和水による分別抽出による溶出成分の変化 (1点20ml)

最初から溶出を示すが、ニッケルは初期に採取される溶液にはほとんど溶出せず、マグネシウムやカルシウムの流出に伴って徐々にニッケルの溶出量が増大してくる。そして特にマグネシウムの溶出が減少を示すときニッケルの溶出量はピークに達する。

フラクション No. 15, 50 および後期 (No. 100 付近) においてはマグネシウムの溶出は低下を示すが、ニッケルの溶出は逆に増大している。

土壌化のしていない蛇紋岩風化物の可溶性カルシウムは予想以上に多く、溶出のピークはマグネシウムよりやや遅れて出現する。フラクション

No. 8 以後はマグネシウムやニッケルと異なり、急激に濃度低下を示し、再び溶出濃度は上昇しなかった。No. 70 以後のカルシウムはニッケルより低濃度 (me/l) となった。

マグネシウム、カルシウムおよびニッケルの置換性含量は第 16 表のとおりであるが、この抽出法ではフラクション No. 14, 15 付近でいずれも置換性の部分が抽出されてしまう計算になる。したがって、マグネシウムは No. 20 付近から再び溶出濃度の増大を示すが、これらは置換性のものより強固な形態のマグネシウム溶出によるものと考えられる。ニッケルについてもマグネシウムと同じことがいえる。

なお、ナトリウムとカリウムは最初 0.07 me/l 程度の溶出を示したが、フラクション No. 3, 4 より以後は検出されなかった。また、抽出溶液中の重碳酸イオン (HCO₃⁻) はニッケル、カルシウムおよびマグネシウムの合計値とほぼ同じか、これよりやや多い値となった。

以上の結果に基づき、蛇紋岩質土壌の各成分の溶脱について考察するとつぎのようになる。すなわち、マグネシウムとニッケルの溶出においていくつかのピークを示すのは異なる鉱物に由来することを暗示しているものであろう。これにくらべて可溶性カルシウムのピークは一つしかなく、おそらく一種類の鉱物からくるものであることを示しているものと思われる。

抽出初期の段階におけるマグネシウム、カルシウムおよびニッケル溶出のピークのずれは各元素の結合力の差異の現われであろう。このような溶出のずれはマグネシウムとニッケルでみると、フラクション No. 15, 50 および 100 付近に認められる。この位置はいずれもマグネシウム溶出の低下を示しているところである。すなわち、マグネシウムの溶出がある程度進行しないとニッケルの溶

第16表 供試土壌の理化学性

| 土 性 | pH (H ₂ O) | Ex.Ni (ppm) | CEC (me/100g) | 置換性塩基(me/100g) ^a | | | 飽和度 (%) |
|-----|-----------------------|-------------|---------------|-----------------------------|-----|-----|---------|
| | | | | K | Mg | Ca | |
| S | 8.0 | 16 | 2.3 | 0.1 | 5.8 | 3.0 | 387 |

・：セミマイクロSCHOLLENBERGER法による。

出もおこらないことをこの実験は示していると考えられる。

そして溶脱が進むほどMg/Ni比は小さくなり、このことは堆積年代の古い土壌ほどMg/Ni比が小さくなることと一致する。

以上のように元素によって溶出の差が生ずる原因についてはすでに明らかにされているように^{67, 69)}、陽イオン交換体である土壌からのイオンの溶出は土壌に加えらるる溶液中の水素イオン濃度、または陽イオンに対応する陰イオンの量などに制限されるから、これらの濃度の低い条件での陽イオンの溶出は土壌と結合力の弱いイオンから始まり、順次結合力の強いイオンの溶出に移行していくためと考えられる。

この実験結果は第4節に示したように、低pHで置換性ニッケルの高い土壌は洪水などで水の洗浄を受けながら運ばれた土壌であり、また堆積年代が古く、マグネシウムの溶脱がニッケルより進んだ土壌であることを裏づけるものとなろう。

2) 置換性塩基の形態：蛇紋岩質土壌には塩基過飽和、特にマグネシウムによる過飽和で高pHの土壌が多い。このような土壌で塩基がどのような形態で土壌に吸着されているか、また同一元素であっても形態の差異によって溶脱の順位にどのような影響が生ずるか検討する。

この問題は蛇紋岩質土壌ばかりでなく、一般の過飽和土壌の存在塩基の形態とも共通する興味ある課題である。また、マグネシウム濃度に比較して著しく含有率の低いカルシウムが蛇紋岩の土壌化初期の段階でマグネシウムに匹敵するほど溶出してくる現象の解明にもなるであろう。

過飽和の土壌における塩基は土壌に吸着しているほか、炭酸塩やその他の塩類の溶解が考えられる。また天然の高pHの条件ではMg²⁺にHCO₃⁻の結合した形態であるMgHCO₃⁺として

土壌に結合していることも考えられる。これはカルシウムにもあてはまり¹⁰⁴⁾、もしこのような形態でカルシウムやマグネシウムが土壌に吸着されている場合は土壌化学的にはこれらを1価として取りあつかう必要があるかもしれない。

以上のことから、蛇紋岩質土壌中で過飽和の塩基の形態を炭酸塩化合物に焦点を合せて分析によって検討した。

抽出溶液には塩化カリウム(KCl)を用いた。これは酢酸アンモニウムを用いると、緩衝力があるため、CO₃²⁻またはHCO₃⁻の定量に不都合だからである。CO₃²⁻とHCO₃⁻の定量は希塩酸滴定法²⁵⁾を用いた。

まず、土壌との結合力の弱い形態をみるため、0.01 NのKCl抽出を行い、その分析結果の各フラクション別および合計値を第17表に示した。さらに0.01 N KCl抽出後の土壌を1 N KClで抽出し、その分析の結果を第18表に示した。

第17表と第18表で得られた成分別合計値とMg²⁺とCa²⁺の合計値は第16表に示した酢酸アンモニウム溶液によるSCHOLLENBERGER法で得られた結果とほとんど一致した。また、0.01 N KCl抽出溶液中のHCO₃⁻はMg²⁺+Ca²⁺の合計値の半数よりやや多く、Mg²⁺+Ca²⁺合計値からHCO₃⁻の分を差引いた値は2.32 me/100 gとな

第17表 0.01N KClによる抽出成分

| Fraction number | 抽出溶液 pH | me/100g | | | |
|-----------------|---------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------------------------|
| | | HCO ₃ ⁻ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ +Ca ²⁺ |
| 1 | 7.6 | 0.94 | 1.32 | 0.16 | 1.48 |
| 2 | 7.5 | 0.60 | 0.43 | 0.25 | 0.68 |
| 3 | 7.3 | 0.30 | 0.38 | 0.21 | 0.59 |
| 4 | 7.0 | 0.24 | 0.35 | 0.18 | 0.53 |
| 5 | 6.9 | 0.19 | 0.30 | 0.14 | 0.44 |
| 6 | 6.8 | 0.17 | 0.26 | 0.11 | 0.37 |
| 7 | 6.7 | 0.18 | 0.27 | 0.11 | 0.38 |
| 8 | 6.7 | 0.14 | 0.20 | 0.10 | 0.30 |
| 9 | 6.7 | 0.13 | 0.21 | 0.10 | 0.31 |
| 10 | 6.7 | 0.12 | 0.16 | 0.09 | 0.25 |
| 合計 | | 3.01 | 3.88 | 1.45 | 5.33 |

第18表 1N KClによる抽出成分

| Fraction number | 抽出溶液 pH | CO ₃ ²⁻ + HCO ₃ ⁻ | me/100g | | |
|-----------------|---------|---|------------------|------------------|------------------------------------|
| | | | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ +Ca ²⁺ |
| 1 | 7.3 | 0.19 | 0.28 | 0.22 | 0.50 |
| 2 | 9.0 | 1.42 | 0.58 | 0.75 | 1.33 |
| 3 | 9.1 | 0.78 | 0.13 | 0.28 | 0.41 |
| 4 | 9.1 | 0.57 | 0.07 | 0.18 | 0.25 |
| 5 | 9.1 | 0.38 | 0.04 | 0.12 | 0.16 |
| 6 | 9.1 | 0.40 | 0.03 | 0.11 | 0.14 |
| 7 | 9.0 | 0.26 | 0.04 | 0.08 | 0.12 |
| 8 | 9.0 | 0.30 | 0.03 | 0.07 | 0.10 |
| 9 | 8.9 | 0.20 | 0.04 | 0.05 | 0.09 |
| 10 | 8.9 | 0.21 | 0.02 | 0.05 | 0.07 |
| 合計 | | 4.71 | 1.26 | 1.91 | 3.17 |

り、この値はこの土壌の CEC と一致する。

この実験結果では、0.01 N KCl 抽出の塩基は MgHCO₃⁺と CaHCO₃⁺の合計が 2.3 me/100 g と、その残りは MgCO₃と CaCO₃の一部が溶け込んできたものと考えられる。同様の方法で幌加内の洪積土（飽和度 66%）の抽出を試みたが、HCO₃⁻はまったく検出されなかった。このことから、HCO₃⁻の存在する土壌は飽和度と pH の高いことが必要であると考えられる。

一方、1 N KCl 抽出中の Mg²⁺は 0.01 N KCl の 1/2 以下であるのに対し、Ca²⁺はやや多くなる。そして最も顕著な特徴は、CO₃²⁻と HCO₃⁻の合計値（0.01 N KCl は CO₃²⁻は抽出されない）は Mg²⁺と Ca²⁺の合計値より高くなり、かつ抽出溶液中の pH の著しく高い値となることである。このことは CO₃²⁻または HCO₃⁻が Mg²⁺や Ca²⁺と当量か、それ以上に結合していることを示している。

pH が著しく高くなるのは炭酸塩化合物が解離し、溶出してきた CO₃²⁻が溶液から H⁺を取奪して HCO₃⁻に変化していくためにおこった現象であると考えられる。この実験に使用した土壌に塩酸をふりかけると発泡することからも炭酸塩化合物が存在することはほぼ間違いなからう。

そこでこの炭酸塩化合物が何んであるかを 1 N

KCl 可溶成分から考えると、[Ca²⁺]/[Mg²⁺] 比は 1.5 でややカルシウムの方が多いため Dolomite (CaMg (CO₃)₂) であるようにも考えられる。しかし 0.01 NKCl 可溶成分も、もとは同じ鉱物からできたと考えられるので、0.01 NKCl, 1 N KCl の含量でみると [Ca²⁺]/[Mg²⁺] 比は 0.65 となり、これは Huntite (CaMg₃(CO₃)₄)²³⁾ を含む Dolomite であると思われる。

つぎに置換性塩基または可溶性塩基をみるかぎり、この供試土壌はカルシウム濃度も高く、

蛇紋岩質土壌と異なる印象を受ける。そこでこの土壌の全分析をアルカリ熔融で行い、その結果を

第19表 供試土壌の全含量 (%)

| Mg | Ca | Ni |
|------|-----|-----|
| 25.0 | 0.9 | 0.2 |

第 19 表に示した。この第 19 表から明らかなように、マグネシウムとニッケルの濃度は正に蛇紋岩そのものの濃度であり、カルシウムはマグネシウムに比較して著しく低い。

したがって、この結果から予測できることは第 2 節でも示したように、マグネシウムが軽鉱物に多くても、これが均一な風化をしていくのではなく、その中でも Dolomite または Huntite のような炭酸塩鉱物などの比較的容易に風化されやすい部分から溶解していくものと思われる。

マグネシウムと異なり、比較的含有率の低いカルシウムは炭酸塩鉱物中に集中していて、この部分の溶解が容易なことから、あたかもカルシウムの多い土壌のような結果を示したものと思われる。

第 8 図の結果からみても明らかなように、おそらくさらに風化が進むと他の部分に存在するマグネシウムの溶出が進み、やがてカルシウムは無視できるほど低い値となるであろう。現実にこの上

層に存在する残積土の0.1 N塩酸可溶成分では、カルシウムはマグネシウムの30分の1程度しか溶出してこなかった。

以上の実験結果から、マグネシウムがある程度溶脱してからでないと蛇紋岩質土壌からのニッケルは溶出しにくいことが明らかになった。同じ蛇紋岩質土壌でありながら、ニッケル過剰の発生するところは残積土などではなく、水によって運積され、マグネシウムの溶脱が進み、pHの低下した

土壌であるのはこのためであろう。また過飽和の蛇紋岩風化物は $MgHCO_3^+$ と $CaHCO_3^+$ によってほぼ飽和されており、過剰分は炭酸塩の溶出によることがわかった。また土壌から最初に溶出してくるものは $MgHCO_3^+$ と $CaHCO_3^+$ であり、炭酸塩はその直後に溶出してくる。

マグネシウムとカルシウムではマグネシウムの溶出の方が早い。これは結合力の弱いものからの溶出順位となるためであろう。

第III章 蛇紋岩質土壌における農作物の生理障害

第1節 蛇紋岩質土壌に生育したえん麦のニッケル吸収と生理障害

蛇紋岩質土壌における作物の生育障害はニッケルに原因し、この土壌中の2.5%酢酸抽出ニッケルや、全ニッケルよりもpH7.0に調整した1 N酢酸アンモニウムで抽出される置換性ニッケルの方が植物体中ニッケルとの相関の高いことがほぼ明らかにされている⁴⁹⁻⁵¹⁾。またニッケルによる生育障害は鉄クロロシスの誘起を介在して起るとも想定されている^{17,18)}。

そこで現地での生育障害発生の現われ方、ニッケル吸収の様相と生育障害、土壌pHと置換性ニッケルの関係、植物体中のFe/Ni比と生育障害との関係を、現地ほ場とポット(土耕)試験によって検討した。

A 現地試験

1 実験方法

実験は北海道のやや西側の中北部に位置する幌加内町の蛇紋岩質洪積土で実施した。第20表には供試土壌の性質を示した。

供試作物のえん麦の品種は前進を用いた。

試験区：1 原土区、2 炭酸カルシウム区(緩衝曲線法でpH6.5相当量)、3 堆肥区(150kg/a)、4 炭酸カルシウム+堆肥区、5 炭酸カルシウム+堆肥+心土改良区(作土のカルシウム、堆肥量は4区と同量とし、心土のカルシウムは土壌中置換性マグネシウム含有相当量と堆肥を150 kg/a施用した)。

施肥量(kg/a)：N(硫安)0.5、 P_2O_5 (過石)0.7、 K_2O (硫加)0.3をそれぞれ施用した。

試料の調製：収穫物は充分風乾後総重を測定してから脱穀し、子実と茎葉部に分けて分析に供した。

2 実験結果

生育状況：本試験地は下層土ほど蛇紋岩の影響が強いため、ブラウイングによって作土層のうすくなったところほど生育障害が顕著になった。そのため、同一処理区においても生育に極端な差が生じ、平均的症候を把握することは困難であったので、生育収量調査と試料の採取は同一処理区内においてもその区の代表的な小面積内で行い、土壌と植物の関係を求めるようにした。この生育、収量調査の結果を第21表に示した。また、跡地土

第20表 供試土壌の性質

| 層位 | 深さ(cm) | 腐植(%) | 土性 | pH | | CEC (me/100g) | 置換性塩基(me/100g) | | | 塩基飽和度(%) | P_2O_5 吸収係数 (mg/100g) |
|----|--------|-------|-----|------------------|-----|------------------|----------------|------|------------------|----------|----------------------------|
| | | | | H ₂ O | KCl | | CaO | MgO | K ₂ O | | |
| 1 | 0-12 | 17.2 | LiC | 6.2 | 5.3 | 37.0 | 34.3 | 7.3 | 0.1 | 112.7 | 1,130 |
| 2 | 12-43 | 7.2 | HC | 5.7 | 4.3 | 22.1 | 5.2 | 12.1 | 0.1 | 78.7 | 960 |
| 3 | 43-75 | 3.8 | LiC | 5.3 | 4.0 | 19.3 | 2.0 | 15.4 | 0.1 | 90.5 | 1,050 |

第21表 現地試験の生育収量調査

| 試験区 | 成熟期(cm) | | 収 量 (kg/a) | | | | 生育障害* |
|-----|---------|-----|------------|-------|-------|---------|-------|
| | 稈 長 | 穂 長 | 総 重 | 茎 稈 重 | 子 実 重 | 子実重/茎葉重 | |
| 1 A | 103 | 27 | 61.5 | 28.5 | 28.0 | 0.98 | 十 |
| | 117 | 21 | 61.5 | 21.9 | 34.8 | 1.59 | |
| 2 A | 100 | 23 | 43.8 | 17.4 | 23.2 | 1.33 | 卍 |
| | 102 | 38 | 49.4 | 20.2 | 24.8 | 1.23 | |
| 3 A | 95 | 28 | 51.0 | 16.5 | 22.5 | 1.37 | 卍 |
| | 100 | 25 | 50.5 | 19.2 | 27.0 | 1.41 | |
| 4 A | 100 | 26 | 33.4 | 16.2 | 15.3 | 0.95 | 卍 |
| | 96 | 24 | 53.1 | 19.7 | 28.7 | 1.46 | |
| 5 A | 102 | 29 | 55.4 | 22.8 | 29.1 | 1.27 | 十 |
| | 97 | 16 | 54.8 | 18.4 | 26.1 | 1.42 | |

* 一；障害なし，十；軽度，卍；中度，卍；強度，卍；激度，卍；枯死。以下同一表示とする。

注：各区とも2反復としたが，処理区差より土壤差の方が大きかったので，平均値は求めず，そのままの測定値を示した。

第22表 茎葉部および子実部の分析結果

| 試験区 | 跡 地 土 壤 | | 茎 葉 部 | | | 子 実 部 | | |
|-----|----------|-------------|----------|----------|-------|----------|----------|-------|
| | pH (KCl) | Ex.Ni (ppm) | Ni (ppm) | Fe (ppm) | Fe/Ni | Ni (ppm) | Fe (ppm) | Fe/Ni |
| 1 A | 4.7 | 30.5 | 25.0 | 159 | 6.4 | 55.6 | 62 | 1.1 |
| | 6.2 | 6.5 | 6.6 | 182 | 27.6 | 60.0 | 344 | 5.7 |
| 2 A | 4.8 | 37.1 | 34.2 | 338 | 9.9 | 63.2 | 69 | 1.1 |
| | 4.9 | 36.0 | 34.2 | 339 | 9.9 | 56.0 | 216 | 3.9 |
| 3 A | 4.8 | 40.0 | 25.4 | 141 | 5.6 | 53.8 | 78 | 1.4 |
| | 4.9 | 37.5 | 33.4 | 251 | 7.5 | 56.6 | 245 | 4.3 |
| 4 A | 4.7 | 41.0 | 34.2 | 138 | 4.0 | 58.7 | 101 | 1.7 |
| | 5.4 | 30.8 | 32.2 | 178 | 5.5 | 68.8 | 268 | 3.9 |
| 5 A | 5.1 | 27.5 | 16.6 | 145 | 8.7 | 50.2 | 150 | 3.0 |
| | 4.9 | 35.5 | 37.8 | 228 | 6.0 | 33.4 | 432 | 12.9 |

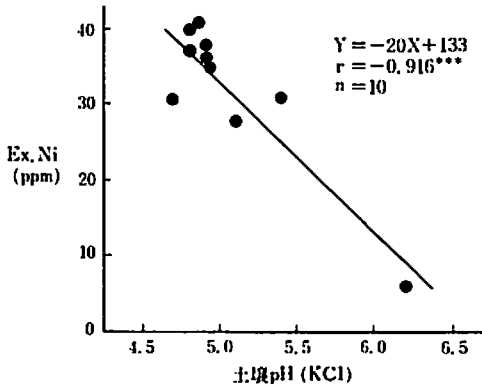
壤と収穫物の分析結果を第22表に示した。

生育障害の症状は発芽直後から発現し，初期は横縞に太い白色のクロシスが現われ，やがて縦縞に変化していった。症状の顕著なところは枯死寸前の状態になったが，出穂とともに症状はやや回復の兆候を示した。

第21表に示したとおり，えん麦の子実重は総重のほぼ2分の1程度となるが，茎葉中ニッケル濃

度に比較して子実中ニッケル濃度は高く，茎葉中の2倍から中には10倍近い値に達するものもあった。このことから，出穂による症状の回復は茎葉中ニッケルの子実部へ移行したためではないかと推定される。

この実験では同一処理区においても障害の程度にムラがあって，そのためそれぞれの区の中で同一程度の小面積で生育調査や土壤および作物の試



第9図 土壌 pH と置換性 Ni 濃度の関係

料採取を行ったが、この分析の結果、置換性ニッケルは土壌 pH の低いところで高く（第9図）、また茎葉中ニッケル濃度は置換性ニッケル濃度と高い正の相関関係にある（第10図）。

第21表でも明らかのように、生育障害の程度は子実の収量に反映するが、この子実収量は第11図に示したとおり、茎葉中のニッケル濃度と負の関係にある。また、子実収量は茎葉中 Fe/Ni 比と正の相関関係（第12図）にあって、生育障害の強く受けたえん麦の茎葉中 Fe/Ni 比は著しく低下する傾向を示した。

蛇紋岩質土壌はマグネシウム濃度が著しく高いことから、相対的に低い濃度となるカルシウムの欠乏障害が考えられたので、第23表には茎葉部と子実部のカルシウム、マグネシウム濃度とそれぞれの Ca/Mg 比を求めて示した。これから、生育障害とカルシウム欠乏、またはマグネシウム過剰障害を示す兆候は見い出せなかった。

なお、土壌処理の効果については、炭酸カルシウム施用による pH の上昇が当初の予定ほどにならなかったことと、ほ場の不均一性のため確認することができなかった。

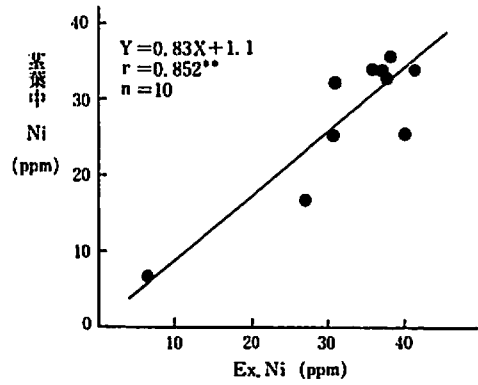
B ポット試験

1 実験方法

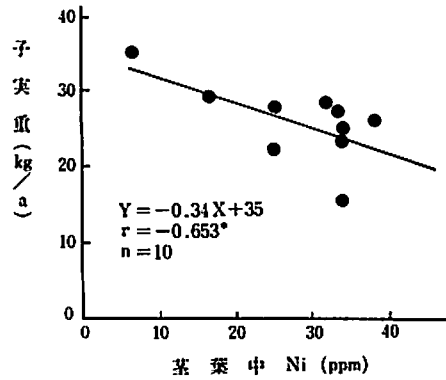
供試土壌は天塩郡幌延町間寒別の蛇紋岩質沖積土を用いた。第24表には供試土壌の性質を示した。

試験規模は 1/5000 a のポット 2 連で行った。

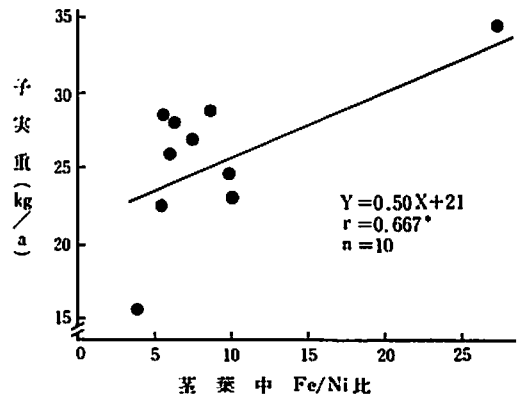
供試作物はえん麦（前進）を用い、播種後 45 日



第10図 えん麦収穫時における土壌中置換性 Ni と茎葉中 Ni 濃度の関係



第11図 茎葉中 Ni 濃度と子実収量の関係



第12図 茎葉中 Fe/Ni 比と子実収量の関係

第23表 茎葉部と子実部のCaとMg濃度

| 処理区 | 茎葉部 | | | 子実部 | | |
|-----|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
| | Ca (%) | Mg (%) | Ca/Mg | Ca (%) | Mg (%) | Ca/Mg |
| 1 A | 0.32 | 0.22 | 1.45 | 0.08 | 0.14 | 0.57 |
| | 0.36 | 0.35 | 1.02 | 0.09 | 0.16 | 0.56 |
| 2 A | 0.31 | 0.30 | 1.03 | 0.08 | 0.14 | 0.57 |
| | 0.35 | 0.35 | 1.00 | 0.08 | 0.14 | 0.57 |
| 3 A | 0.24 | 0.28 | 0.86 | 0.06 | 0.14 | 0.43 |
| | 0.32 | 0.39 | 0.82 | 0.07 | 0.16 | 0.44 |
| 4 A | 0.31 | 0.22 | 1.41 | 0.06 | 0.14 | 0.43 |
| | 0.40 | 0.35 | 1.14 | 0.04 | 0.15 | 0.27 |
| 5 A | 0.30 | 0.21 | 1.43 | 0.07 | 0.14 | 0.50 |
| | 0.33 | 0.36 | 0.92 | 0.07 | 0.16 | 0.44 |

第24表 供試土壌の性質

| pH | | 土性 | CEC (me/100g) | 置換性塩基 (me/100g) | | | 塩基飽和度 (%) | Ni (ppm) | |
|------------------|-----|----|---------------|-----------------|-----|------------------|-----------|----------|--------|
| H ₂ O | KCl | | | CaO | MgO | K ₂ O | | 酸可溶* | Ex. Ni |
| 6.8 | 6.6 | CL | 10.1 | 2.4 | 9.7 | 0.2 | 121.8 | 94.7 | 21.6 |

* 2.5% CH₃COOH (pH 2.8)

目に第1回の試料採取を行い、その時点から1ポット当り6本立てとした。

施肥量はポット当り硫安5.0g、過石2.5g、硫加2.0g、熔燐2.5gとした。

試験区：1原土区、2堆肥粉区、3堆肥粉+炭酸カルシウム区、4泥炭粉区、5泥炭粉+炭酸カルシウム区、6堆肥粉+炭酸カルシウム+FeCl₃

区、7泥炭粉+炭酸カルシウム+FeCl₃区、8炭酸カルシウム区。

なお、ポット当り添加量は炭酸カルシウム区：7.05g、堆肥および泥炭：乾燥後細粉したもの10g、FeCl₃：10gをそれぞれ加えた。

2 実験結果

生育、収穫物の調査結果を第25表に示した。

第25表 生育収穫物調査結果および障害症状の程度

| 試験区 | 45日目 | | 成熟期 | | | 収穫物 (g/pot) | | | 障害症状の程度 |
|----------------------------|--------|-------|--------|-------|--------|-------------|------|------|---------|
| | 草丈(cm) | 茎数(本) | 稈長(cm) | 穂数(本) | 穂長(cm) | 茎稈重 | 子実重 | 子実比率 | |
| 1原土区 | 69.3 | 34 | 102 | 16 | 26 | 36.0 | 21.1 | 0.79 | — |
| 2堆肥粉区 | 68.4 | 28 | 108 | 14 | 24 | 32.6 | 17.0 | 0.64 | — |
| 3堆肥粉+Ca区 | 72.4 | 26 | 104 | 10 | 28 | 31.3 | 22.2 | 0.83 | + |
| 4泥炭粉区 | 69.2 | 31 | 112 | 12 | 21 | 33.0 | 19.8 | 0.74 | — |
| 5泥炭粉+Ca区 | 73.3 | 29 | 113 | 9 | 21 | 36.6 | 21.3 | 0.80 | — |
| 6堆肥+Ca+FeCl ₃ 区 | 73.7 | 29 | 105 | 8 | 24 | 24.0 | 26.0 | 0.97 | ++ |
| 7泥炭+Ca+FeCl ₃ 区 | 70.7 | 28 | 106 | 11 | 29 | 27.0 | 25.5 | 0.96 | ++ |
| 8CaCO ₃ 区 | 70.7 | 31 | 99 | 12 | 26 | 26.5 | 26.7 | 1.00 | — |

第26表 跡地土壌と植物体の分析結果

| 試験区 | 跡地土壌 | | 45 日 目 | | | 成 熟 期 | | | | | |
|-----------------------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|-------|
| | pH (KCl) | Ex.Ni (ppm) | 茎 葉 部 | | | 茎 葉 部 | | | 子 実 部 | | |
| | | | Ni (ppm) | Fe (ppm) | Fe/Ni | Ni (ppm) | Fe (ppm) | Fe/Ni | Ni (ppm) | Fe (ppm) | Fe/Ni |
| 1 原土区 | 6.25 | 22.3 | 73.0 | 334 | 4.6 | 42.8 | 276 | 6.4 | 68.7 | 161 | 2.3 |
| 2 堆肥粉区 | 6.30 | 19.8 | 64.7 | 388 | 6.0 | 42.8 | 442 | 10.3 | 63.3 | 78 | 1.2 |
| 3 堆肥粉+Ca区 | 7.25 | 11.1 | 56.6 | 334 | 5.9 | 31.6 | 311 | 9.8 | 52.2 | 89 | 1.7 |
| 4 泥炭粉区 | 6.20 | 22.5 | 73.0 | 351 | 4.8 | 43.6 | 368 | 8.5 | 67.3 | 85 | 1.3 |
| 5 泥炭粉+Ca区 | 7.10 | 10.9 | 50.7 | 946 | 18.7 | 22.6 | 345 | 15.1 | 42.3 | 55 | 1.3 |
| 6 堆肥+Ca+FeCl ₃ 区 | 7.15 | 12.0 | 57.7 | 198 | 3.4 | 29.1 | 532 | 18.3 | 40.0 | 66 | 1.7 |
| 7 泥炭+Ca+FeCl ₃ 区 | 7.10 | 12.6 | 72.2 | 303 | 4.2 | 28.6 | 290 | 10.1 | 48.7 | 101 | 2.1 |
| 8 CaCO ₃ 区 | 7.40 | 10.9 | 53.4 | 321 | 6.0 | 19.9 | 334 | 16.8 | 41.2 | 75 | 1.8 |
| \bar{X} | | | 62.7 | 391 | 6.7 | 32.6 | 362 | 11.9 | 53.0 | 89 | 1.7 |
| σ | | | 9.3 | 229 | 4.9 | 9.4 | 86 | 4.3 | 11.9 | 32 | 0.4 |
| C. V. % | | | 14.8 | 57.6 | 73.7 | 28.9 | 23.7 | 35.8 | 22.5 | 36.4 | 23.3 |

跡地土壌と植物体の分析結果を第26表に示した。

生理障害症状：蛇紋岩質土壌に発生するクロロシス症生理障害の症状は、1、2および4区で激しく、6、7区がこれらよりやや軽微であった。3区はわずかに症状を呈したが、5区と8区はほぼ正常であった。すなわち、土壌処理からみると、堆肥粉と泥炭粉の施用は症状の軽減にほとんど効果がなく、炭酸カルシウムの施用のみ効果が認められた。塩化第二鉄の施用はむしろ障害を助長する結果となった。

分析結果：跡地土壌の分析結果では、障害症状の程度は置換性ニッケル濃度および茎葉中ニッケル濃度とほぼ対応することが明らかになった。堆肥粉と泥炭粉の施用は置換性ニッケルまたは茎葉中ニッケル濃度の減少にはほとんど効果がなく、塩化第二鉄の施用は植物の鉄吸収促進効果もなく、むしろ土壌pHを低下させる効果があるため、置換性ニッケル濃度を高める結果となった。

本実験の結果では、障害の症状は成熟期の茎葉中Fe/Ni比よりも、置換性ニッケルまたは茎葉中ニッケル濃度の方がより明瞭な関係を示した。

生育時期別の茎葉中ニッケル濃度は初期生育時期ほど高く、成熟期に比較して45日目では平均値

で約2倍の濃度であった。子実部ではその中間的な濃度となったが、子実部のニッケル濃度は茎葉中ニッケル濃度に比較して処理間の差がなく、標準偏差は小さかった。

茎葉中の鉄濃度は生育時期別にニッケルほど大きな差がなく、また子実中の鉄濃度は茎葉中鉄濃度の4分の1程度であって、ニッケルとは対照的に茎葉から子実への移行はきわめて悪いことが明らかになった。

3 考察

現地試験およびポット試験とも、土壌中置換性ニッケルの高い土壌ほど生育障害が激しく、また置換性ニッケルは土壌pHの低いほど高くなる傾向を示した。そこでこの土壌pHと置換性ニッケルの関係をみるため、さきに示した現地試験地の近くの蛇紋岩質土壌で、炭酸カルシウムを施用した区と施用しない区を設置し、作物（第3節）の栽培後の土壌をランダムに採取して分析し、土壌pHと置換性ニッケルの関係を第13図に示した。これから置換性ニッケルは土壌pHと高い負の相関関係にあることが明らかになった。

しかしながら、土壌pHによるニッケルの溶出は、ニッケルの難溶性化合物と考えられる水酸化ニッケル(Ni(OH)₂)、または炭酸ニッケル(NiCO₃)

の溶解度積から計算で求められる見かけ上の溶解度^{7,22)}に比較してきわめて低い濃度である。

すなわち、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の溶解度積 $[\text{Ni}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-18}$ 、 NiCO_3 の溶解度積 $[\text{Ni}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-6.9}$ から求められる見かけ上の溶解度は第14図のとおりである。

pH 7.3付近では両者はほぼ同等の溶解度となり、これより低いpHでは水溶液中でどちらの化合物の $[\text{Ni}^{2+}]$ も約2 ppm、pH 5で NiCO_3 の $[\text{Ni}^{2+}]$ は約60 ppmの溶解度となる。

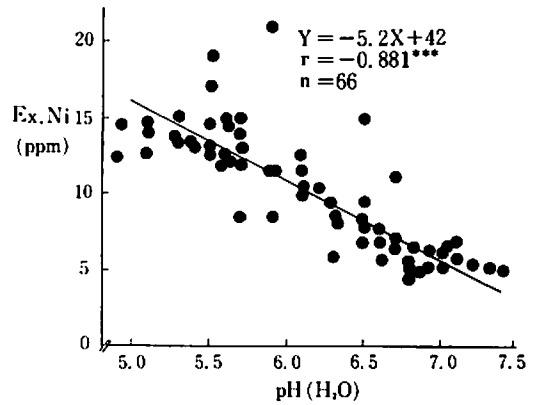
活動度⁴⁾をほぼ1とみなすと、土壌中のニッケルが $\text{Ni}(\text{OH})_2$ または NiCO_3 で存在し、これらが溶解してくるのであれば、pH 7.3前後の水溶液中で約2 ppm程度の濃度までなるはずである。

しかし蛇紋岩質土壌では、pH 7.3付近の置換性ニッケルで5 ppm程度であり、1 N 酢酸アンモニウム溶液中では0.5 ppm程度にしかならない。中には1 N 酢酸アンモニウム中で10 ppm、 H_2O 中で4 ppm程度のニッケル濃度に達する土壌も存在する⁶⁾が、予備の実験結果では多くの場合、置換性ニッケル50 ppm程度の土壌であっても、 H_2O にはほとんど溶けないか、溶けても0.2 ppm以下であった。

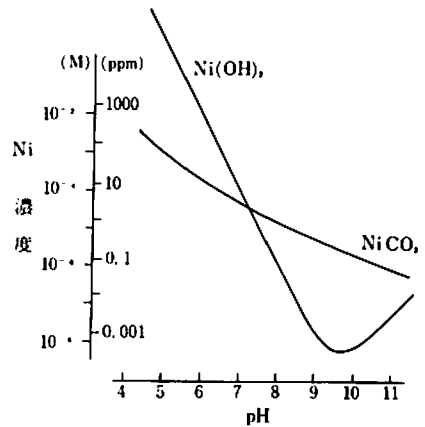
したがって、第13図に示した土壌中のニッケルの溶解度がpHの増大によって低下するのは、 OH^- の増大による $\text{Ni}(\text{OH})_2$ や、 ΣCO_2 中に占める CO_3^{2-} 形態割合の変化による¹⁰⁾ NiCO_3 などの難溶化によるのではなく、もともと土壌粒子と結合している Ni^{2+} の解離が困難になるためではないかと考えられる。

すなわち、すでに第II章第5節でも明らかにしたとおり、土壌粒子との結合力の弱いマグネシウムやカルシウムなどの塩基の多い土壌では、これらがある程度流出してしまわないとニッケルの溶出はおこらない。したがって、炭酸カルシウムの施用はこの溶出しやすい塩基を増大し、これによってニッケルの溶出を抑制するのではないかと考えられる。

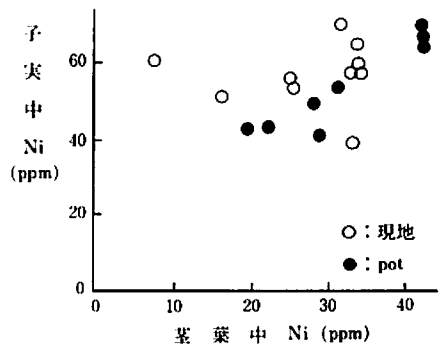
反対に塩基の少ない酸性土壌は置換侵入力⁴⁾の強い水素イオンの増大となり、相対的結合力の弱いニッケルは土壌粒子から解離しやすくなるも



第13図 土壌 pH と置換性 Ni の関係



第14図 Ni の見かけ上の溶解度



第15図 子実と茎葉中 Ni 濃度の関係

のと思われる。

置換性ニッケルと莖葉中ニッケル濃度の間にはすでに指摘されている⁵⁷⁾ごとく、正の相関関係 ($r=0.852$, $n=10$) が認められる。また、えん麦の収量は置換性ニッケルの高い土壤、もしくは莖葉中ニッケル濃度の高いほど減少が著しい。しかしながら莖葉中ニッケル濃度が同程度であるにもかかわらず、減少程度に差のあるものが見られ、このような場合は鉄濃度の高い方、もしくは Fe/Ni 比の高い方の収量が勝る傾向を示した。

蛇紋岩質土壤における生育障害は出穂後回復する徴候を示したが、これはすでに指摘したように、莖葉中ニッケルの子実への移行によるものであろう。しかも子実中のニッケル濃度は莖葉中ニッケル濃度とあまり相関がなく、ある一定濃度までニッケルを集積する傾向を示す (第 15 図)。

また、生育中期に比較して後期には総体の濃度としても低下しており、さらに子実への移行によって莖葉中のニッケル濃度が急激に低下するため、障害の回復を示したものと考えられる。

このニッケルに対し、莖葉中の鉄濃度はニッケルと対照的な動きを示す。すなわち、生育後期も中期とほとんど濃度変化がないばかりでなく、子実への移行がきわめて悪いため、莖葉中 Fe/Ni 比と子実中 Fe/Ni 比は大きな差となってくる。このような結果は現地試験、ポット試験とも同様であった。

第 2 節 ニッケルの添加と生育障害

前節で、蛇紋岩質土壤における農作物の生育障害は可溶性ニッケルに由来することを明らかにした。そこで、人為的に土壤にニッケルを添加しても同様の生育障害が発現するかどうかを検討し、併せて土壤に添加するアルカリ剤の効果についても考察を加えた。

1 実験方法

供試土壤は札幌市琴似町の発寒川沖積土 (安山岩質) を用いた。供試土壤の性質は第 27 表のとおりである。

実験には直径 23 cm、深さ 30 cm の素焼無底土管をほ場に埋設し、これに供試土壤をつめ、2 連制で行った。供試作物はえん麦 (前進) を使い、施肥量は硫安 10 g、過石 10 g、硫加 4 g とした。添加ニッケルは硫酸ニッケル ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) を使い、添加後 1 週間目の置換性ニッケル濃度がそれぞれ所定の濃度になるように加えた。

すなわち、土壤に加えられたニッケルは 1 週間後に置換性ニッケル濃度で約 2 分の 1 になるところから、処理区濃度の 2 倍量のニッケルを加えた。それぞれの処理系列について、土壤 pH が原土のままのものと、6.5 および 7.5 になるように炭酸カルシウムで pH を調整した区を設けた。

ニッケル処理区は 1 週間目の置換性ニッケル濃度で 0, 15, 30, 45 ppm としたが、pH 7.5 系列は 30, 45 ppm のみとした。なお、この試験の播種期は 5 月 14 日、収穫期は 8 月 22 日であった。

また、この実験には炭酸カルシウムの用量試験とアルカリ資材の影響試験を同一年次に追加試験として実施した。実験は直径 22 cm、高さ 18 cm の素焼の植木鉢をほ場に埋設して実施した。播種は 6 月 19 日に行ったが、生育が進んだため、収穫期はさきの試験の約 1 週間遅れの 8 月 29 日となった。

2 実験結果

1) 本試験：硫酸ニッケル添加による生育障害の発現は蛇紋岩質土壤に発生する障害症状とまったく同様の症状を呈した。すなわち、原土系列では Ex. Ni-30, Ex. Ni-45 ppm の区は発芽直後から生育障害の症状を呈した。Ex. Ni-15 ppm 区では発芽後 10 日目あたりからわずかにその様子が

第 27 表 供試土壤の性質

| pH | | 土 性 | CEC (me/100g) | 置換性塩基 (me/100g) | | | 塩基飽和度 (%) | P ₂ O ₅ 吸収係数 (mg/100g) |
|------------------|-----|-----|------------------|-----------------|-----|-----|--------------|---|
| H ₂ O | KCl | | | Ca | Mg | K | | |
| 5.9 | 4.6 | SCI | 21.9 | 15.6 | 3.3 | 0.2 | 87.2 | 1,570 |

第28表 跡地土壌の分析結果と生育・収量結果

| 系列 | Ni 添加量* (ppm) | 跡地土壌 | | | 草丈 (cm) | | | 成熟期 | | | 収量 | | | 障害 程度 |
|-----------|---------------------|------------------|------|-----------------|---------|------|-------|---------------|------------|------------|----------------|----------------|-----|----------|
| | | pH | | Ex. Ni (ppm) | 20日目 | 45日目 | 70日目 | 穂数 (本/pot) | 穂長 (cm) | 稈長 (cm) | 茎稈重 (g/pot) | 子実重 (g/pot) | 比 | |
| | | H ₂ O | KCl | | | | | | | | | | | |
| 原土 | 0 | 5.30 | 4.80 | N.D | 18.5 | 82.8 | 133.8 | 40 | 27.4 | 116.7 | 132.2 | 117.1 | 100 | — |
| | 15 | 5.20 | 4.10 | 4.2 | 17.2 | 80.3 | 131.5 | 40 | 25.8 | 115.8 | 135.6 | 80.0 | 68 | ++ |
| | 30 | 4.90 | 3.85 | 10.1 | 11.8 | 44.9 | 67.5 | 15 | 18.4 | 74.1 | 31.0 | 8.7 | 7 | +++ |
| | 45 | 4.90 | 3.85 | 13.7 | 10.3 | 30.6 | 57.8 | 13 | 15.4 | 56.7 | 9.6 | 4.2 | 4 | +++ |
| pH 6.5 | 0 | 6.55 | 5.70 | N.D | 18.9 | 83.1 | 136.6 | 38 | 27.9 | 121.4 | 158.8 | 118.2 | 101 | — |
| | 15 | 6.60 | 5.90 | 2.6 | 17.5 | 82.4 | 131.3 | 34 | 26.9 | 118.2 | 128.8 | 99.8 | 85 | — |
| | 30 | 6.50 | 5.80 | 6.8 | 18.0 | 76.5 | 130.0 | 33 | 27.0 | 114.3 | 112.0 | 101.2 | 86 | — |
| | 45 | 6.60 | 5.90 | 7.4 | 17.1 | 78.6 | 133.4 | 39 | 26.0 | 113.1 | 118.3 | 88.0 | 75 | — |
| pH 7.5 | 30 | 7.20 | 6.70 | 3.7 | 18.1 | 78.9 | 137.2 | 38 | 27.0 | 118.7 | 141.6 | 89.0 | 76 | — |
| | 45 | 7.20 | 6.80 | 4.2 | 16.5 | 78.3 | 135.3 | 38 | 26.1 | 115.5 | 139.8 | 81.9 | 70 | — |

* 1週間後の置換性ニッケル、ただし CaCO₃ 無施用のみ。

第29表 収穫物中のニッケル濃度 (Ni : ppm)

| 系列 | Ni添 加量 | 47日目 | | |
|-----------|-----------|-------|------|------|
| | | 収穫期 | | |
| | | 莖葉 | 莖葉 | 子実 |
| 原土 | 0 | — | — | — |
| | 15 | 18.4 | 10.8 | 24.2 |
| | 30 | 31.5 | 16.1 | 63.2 |
| | 45 | 103.0 | 24.2 | 90.5 |
| pH 6.5 | 0 | — | — | — |
| | 15 | 20.0 | 1.3 | 10.5 |
| | 30 | 20.0 | 2.7 | 19.0 |
| | 45 | 23.5 | 4.2 | 19.0 |
| pH 7.5 | 30 | 17.9 | 2.1 | 19.0 |
| | 45 | 13.6 | 2.5 | 14.7 |

観察でき、クロロシスは最初から縦縞であった。

pH 上昇系列においては、Ex. Ni-30, Ex. Ni-45 ppm 区とも生育期間中に確かな症状を観察することができなかった。

第28表には跡地土壌の分析結果と生育収量結果、第29表には植物体中のニッケル濃度を示した。これらの結果から、添加ニッケルの場合でも、炭酸カルシウムの添加によって置換性ニッケル濃度が低下し、ニッケルによる障害の軽減することが明らかになった。また、収穫期においては、莖葉中ニッケル濃度よりも子実中ニッケル濃度の高いことも蛇紋岩質土壌の場合と同じであった。

2) 追加試験：この実験は播種期が1ヵ月以上も遅れたため、生育が進み、収量は低い値となったが、ニッケル添加の影響は本試験の場合と同じように発現した。炭酸カルシウムの添加量はニッケル濃度を高めるほど多くする必要があった(第30表)。

炭酸カルシウムと炭酸ナトリウムの比較検討では、土壌 pH の上昇さえすれば炭酸ナトリウムでも炭酸カルシウムと同様の効果のあることがわかった。

3 考察

硫酸ニッケルの添加試験の結果、蛇紋岩質土壌地帯に発生するえん麦の生育障害と同様な症状を呈することが明らかになった。

置換性ニッケル濃度が約 10 ppm 程度から明らかな症状を呈すること、ニッケル濃度が高い場合は発芽直後に葉脈を横切るように太く明瞭な白色のクロロシスが2、3本現われ、えん麦の成長に伴って縦縞に変化していくところまで現地の症状と一致した。このことから、蛇紋岩質土壌における生育障害の主因はニッケルであることが間違いないものと考えられる。

蛇紋岩質土壌でない場合でも、これらの障害は炭酸カルシウムの添加で軽減するが、この量は置換性ニッケルが高濃度であるほど多量に入れる必要があった。炭酸カルシウム添加の効果はカルシ

第30表 追加試験の跡地土壌分析および生育収量結果

| Ni添加量* (ppm) | アルカリ剤添加 | | 7月25日 | 跡地土壌 | | 収 穫 期 | | | | | |
|---------------------------------|------------------------------|------------|-------|--------------------------|-----------------|------------|------------|-----------|-------|------|------|
| | CaCO ₃ (g/pot) | 調整** pH | 症 状 | pH (H ₂ O) | Ex. Ni (ppm) | 稈長 (cm) | 穂長 (cm) | 穂数 (本) | g/pot | | |
| | | | | | | | | | 茎葉重 | 子実重 | |
| 0 | 0 | | — | 5.2 | 0 | 78.1 | 24.2 | 18 | 32.0 | 17.2 | |
| 10 | 0 | | + | 5.5 | 2.8 | 65.0 | 24.2 | 12 | 25.2 | 6.8 | |
| | 15 | | + | 6.1 | 2.6 | 66.3 | 24.4 | 12 | 27.0 | 8.5 | |
| | 30 | | — | 6.7 | 2.1 | 67.8 | 26.9 | 14 | 31.2 | 12.0 | |
| | 45 | | — | 6.9 | 1.1 | 69.3 | 29.0 | 17 | 31.6 | 16.4 | |
| 15 | 0 | | ++ | 5.3 | 4.2 | 60.0 | 20.3 | 11 | 17.7 | 3.4 | |
| | 15 | | + | 5.7 | 3.9 | 61.2 | 22.4 | 12 | 28.0 | 7.5 | |
| | 30 | | — | 6.5 | 3.7 | 69.7 | 24.2 | 16 | 29.7 | 7.4 | |
| | 45 | | — | 6.8 | 1.1 | 77.0 | 25.8 | 23 | 34.4 | 10.5 | |
| | 60 | | — | 6.9 | 1.1 | 80.7 | 26.3 | 20 | 39.7 | 11.0 | |
| 30 | 0 | | ### | 5.3 | 17.5 | 25.7 | 9.0 | 6 | 2.0 | 0.5 | |
| | 15 | | ### | 5.8 | 13.7 | 26.8 | 10.5 | 6 | 2.8 | 0.8 | |
| | 30 | | ++ | 6.2 | 9.5 | 38.3 | 12.0 | 6 | 3.7 | 0.8 | |
| | 45 | | — | 6.9 | 2.1 | 56.7 | 20.0 | 25 | 34.2 | 9.1 | |
| | 60 | | — | 7.0 | 2.1 | 68.1 | 29.8 | 16 | 34.3 | 9.5 | |
| CaCO ₃ | Ni-0 | | 7.5 | — | 7.6 | 0 | 72.3 | 23.7 | 13 | 34.6 | 12.4 |
| | Ni-30 | | 7.5 | — | 7.8 | 1.6 | 73.1 | 23.2 | 13 | 35.7 | 12.3 |
| Na ₂ CO ₃ | Ni-0 | | 7.5 | — | 6.9 | 0 | 70.8 | 23.9 | 12 | 35.1 | 12.4 |
| | Ni-30 | | 7.5 | — | 6.8 | 3.2 | 78.7 | 23.7 | 13 | 34.6 | 12.7 |

* 1週間後の Ex. Ni, ** Na₂CO₃ は CaCO₃ に当量。

ウムそのものの効果ではなく、pH上昇によるニッケルの不活性化による効果であることが、炭酸カルシウムと炭酸ナトリウムの比較からも確認された。

第3節 ニッケル過剰障害の作物間差異とその要因

これまで蛇紋岩質土壌における作物の生育障害はニッケルによること、またこれらの生育障害は炭酸カルシウムなどの施用による土壌pHの上昇によってニッケルの活性を抑制し、ある程度まで生育障害の改善が可能であることを明らかにしてきた。

しかし、これまで実験に供してきた土壌のpHはおおむね6.0以下の酸性側に片寄った土壌での結果であったこと、蛇紋岩質土壌は本来塩基性土壌であるために、溶脱のあまり進んでいない土壌では酸性土壌は少ない。しかしながら、このよう

な中性に近い土壌でも作物によっては生育障害の発生することが報告されている。すなわち、pH5付近で置換性ニッケルが60~90ppmも存在する高ニッケル土壌でも、pH7.0では20ppm以下と急激に減少を示す²⁹⁾が、第1節、第2節でも示したように、この程度のニッケルでもえん麦に障害を発生させるのに充分である。

また中性やアルカリ側の土壌を好まない作物も存在し、輪作栽培を行う必要の多い畑作地帯ではニッケル対策のための土壌pHの上昇、または石灰の施用のできない場合もあり、そのような場合には別の方法で問題の解決を計らなくてはならない。

以上のような条件も考慮し、営農上最も経済的に、または効果的な対策方法として考えられることは経済生産の上の作物の中からニッケルに対して抵抗力の強い作物を選択して栽培することであろう。