

内灘砂丘地構成砂土成分の分析

笠島 忠, 小藤 秀久, 木村 久吉

Analytical study on the marine sedimentary sand of UCHINADA

By Tadashi Kasashima, Hidehisa Kofuji, Hisakichi Kimura

内灘砂丘地は略々東経 136°37', 北緯 36°38' に位し, 日本海と河北潟に挟まれた東北より南西に延びる幅 500~2000m, 長さ約 12.5km に達する広漠たる砂丘地である。その成因, 砂丘の性状等に関しては若干の研究がある¹⁾。石川県河北郡土性図(大正14年)によれば概ね砂土よりなる海成沖積層をなすものと認められている。構成砂層は古期砂丘が稍々固結して所謂 Hard-pan をなす部分が所々地表に露出し外は概ね類似組成の砂層を以て構成されているものと認められている。

明治年代よりクロマツ, ネムノキ栽植による緑化が行われていたが満足な結果を得ず, 後にハリエンジュの移植により大いに進められた由である。従つてこれら木本群落より陸側は次第に開墾され畑地となつている。海岸汀線と該木本群落の間は依然として起伏なす広汎な砂丘をなし, かなり典型的な海岸性植物群落の構成が見られるが, 植相は貧弱で, 砂丘の移動も殊に冬期, 北西の季節風のためかなり著しく, 時に無毛の地帯も少なくない。著者等は数年来, 該砂丘地の活用を薬用資源による緑化と, 砂鉄金属の活用に志し, あわせて黒野教授の「砂丘における薬用植物栽培試験研究」に協力すべく, その砂土分析を精密に行つた。この目的のため, 分析には専ら炭酸アルカリ熔融法を採用した。ここに Table I に示す値を得ることが出来た。その結果, 内灘砂丘地の構成砂土は, 肥料の三要素の含有に乏しく, 殊に磷酸は極めて含量の小さいことが認められ, 砂丘における天然植

物群落の貧しい植相もこれが大に因するであろうと考えられた。又内灘砂丘を構成する砂土は硅酸含量約70%に達するを以て明らかに酸性土壌と決定されるが, それにも拘わらず, チタンの含量は含有全重金属の約8%に達し塩基性砂土に含まれる含量10%に稍々近いことを認めた。

Table I

Combined water	1.118%
Humus	0.774%
Inorganic carbon	0.453%
general N	0.379%
SiO ₂ soluble in HCl	6.427%
SiO ₂ not soluble in HCl	70.612%
Fe ₂ O ₃	8.790%
TiO ₂	1.304%
Mn ₂ O ₄	0.359%
P ₂ O ₅	0.515%
Al ₂ O ₃	4.098%
CaO	2.356%
SrO	1.978%
MgO	0.004%
Na ₂ O	0.797%
K ₂ O	0.510%
SO ₄	0.015%
BaO	0.004%
ZrO ₂	0.007%
V	less than 0.001%
Cr	less than 0.001%
Mn	none
rare metals	none
pH : 6.85	
percent of the components, soluted in hot HCl 9.043%	

1) 斎藤外二 : 河北潟沿岸地方における海岸砂丘の形質とその成因に関する一考察。(自然と社会 Vol.2) 1949

川田三郎 : 日本における埋積砂丘。(資源科学研究所彙報 Vol. 10) 1946

本研究にあたり、貴重な文献や器具器械の貸与及び助言を賜った金沢大学理学部樫本竹治講師、粕野義夫助教授、森仙治氏、同じく工学部広谷政人講師、金沢女子短期大学斎藤外二教授、御知識及び研究上の便宜

を惜しまれなかつた金沢大学薬学部平本実教授、黒野吾市教授、水野義久教授、金原三郎講師に厚く感謝の意を表する次第である。

実験の部

試料の調製： 海岸汀線より約700mの地点において Hard-pan をなさざる箇所を数カ所にあつて地下 50, 100, 150cm の深さにて約 5kg ずつ採取し、混合、風乾し、メノウの乳針にて径 0.01mm 以下に粉碎し、常法に従い試料を作成す。

水分の定量： 試料 2.2994g を 110° にて 15 分間加熱し、その減量 0.0257g を水分とす。

C の定量： 試料 3.0995g をとり、農学会腐蝕定量装置により炭素量 140mg を得。該炭素量に係数 1.724 を乗じて腐蝕量 24.1mg を認知す。

全 N の定量： 試料 12.4453g を濃 H_2SO_4 にて分解、水にて希釈し 500cc (検液) とす。この検液より 20cc を分取、第 VI 改正日本薬局法セミマイクロケルダール法により定量し、N を 1.8864g と認む。

Si, Fe, Ti, Mn, Al, P, Ca, Sr, Mg の定量： 容量約 50cc の白金製ルツボに試料 0.5290g 及び約 2.5g の Na_2CO_3 を入れ充分混和、徐々にバーナーにて加熱、約 20 分後、900°C に約 80 分間灼熱、放冷、(冷後検体に緑色を認め Mn の存在を推定) この融成物を水に溶解し、(溶液に黄色を認め Cr 及び V の存在を推定) 後、3% HCl に溶解、蒸発皿に入れ水浴上にて数回蒸発乾固。約 5cc 濃 HCl に浸し水を加えて約 100cc とし濾別、5% HCl にて洗滌 (沈澱 I, 濾液 I) 沈澱 I を 1000°C に約 200 分灼熱、HCl 不溶性の SiO_2 0.3735g を得。

濾液 I は 10% NH_4OH を加え沈澱を生ぜしめ濾別 (沈澱 II, 濾液 II)。沈澱 II を約 5g の $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ と熔融、融成物は冷後 10% H_2SO_4 に溶解、濾別 (沈澱 III, 濾液 III)。沈澱 III は灼熱秤量し HCl 可溶の SiO_2 0.0342g を得。

濾液 III を 250cc とし検液とす。検液 100cc を分取し約 0.5g の酒石酸を加え NH_3 アルカリ性、再び 50% H_2SO_4 酸性とし H_2S を通じて Fe を還元、 NH_3 アルカリ性において H_2S を通じ FeS を完全に沈澱せしむ。濾別 (沈澱 IV, 濾液 IV)。沈澱 IV を濃 H_2SO_4 と濃 HNO_3 で加熱、有機物分解後 NH_4Cl と NH_4OH で Fe

の水酸化物を沈澱せしめ灼熱、 Fe_2O_3 として 18.6mg を得。

濾液 IV を H_2SO_4 酸性にて煮沸後砂皿上において、Kjeldahl フラスコ中で加熱しつつ濃 HNO_3 5cc を滴下し有機物分解。冷後水にて希釈、冷却しつつ過剰の NH_4OH を以てアルカリ性としこれを更に CH_3COOH 酸性とし数分煮沸。冷後濾別、沈澱は HNO_3 と CH_3COOH を含む水にて洗滌。灼熱、 TiO_2 として 2.8mg を得。

検液より 100cc を分取、HCl 酸性とし、溶液が赤褐色を呈するまで 28% NH_4OH を加え、 Na_2CO_3 飽和溶液を少量の沈澱が生ずるまで滴下。この沈澱を稀 HCl にて中和し溶解。液は煮沸、熱水で希釈。なお煮沸しつつ CH_3COONa 約 2g を加えて濾別、沈澱は 1% 熱 CH_3COONa 溶液で洗滌 (洗澱 a, 濾液 a)。沈澱 a を HCl に溶解、 NH_4OH と NH_4Cl にて再沈澱せしめ、濾別 (濾液 b)。濾液 a と b を夫々 NH_3 アルカリ性とし蒸発、HCl にて溶解、水にて希釈濾別、濾液を NH_3 強アルカリ性として H_2S を 10 分間通じ、更に NH_4OH を加えて 24 時間放置、濾別、沈澱は $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ を含む 2% NH_4Cl 溶液にて洗滌。後 H_2S 飽和せる稀 HCl に溶解し濾別。溶液を蒸発乾固、少量の Na_2CO_3 溶液を加え、蒸発。2% HCl に溶解、 Na_2CO_3 を加えて濾取、水にて洗滌、灼熱、 Mn_3O_4 0.8mg を得。検液 50cc を分取し蒸発乾固、濃 HNO_3 を加え乾固。稀 HNO_3 で溶解し、濾液に 34% NH_4NO_3 溶液約 20cc と 22% HNO_3 約 10cc を加えて約 50°C に加温。更に約 50°C に加温せる 3% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液約 15cc を滴下、約 12 時間放置後、3% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液にて洗滌。洗澱を 10% NH_4OH 約 10cc に溶解。再び 34% NH_4NO_3 溶液 15cc 水 30cc 及び 3% $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 溶液 1cc を加え、約 60°C に加温、振盪しつつ熱 22% HNO_3 約 20cc を滴下、濾別、洗澱を 3% NH_4OH に溶解。濾液に Phenol phthalein を指示薬として稀 HCl を滴下、石橋法マグネシア混液*を加え、更に濃 NH_4OH 60cc を加え放置。濾別

* 石橋雅義；京理紀，A12 (c929)，23

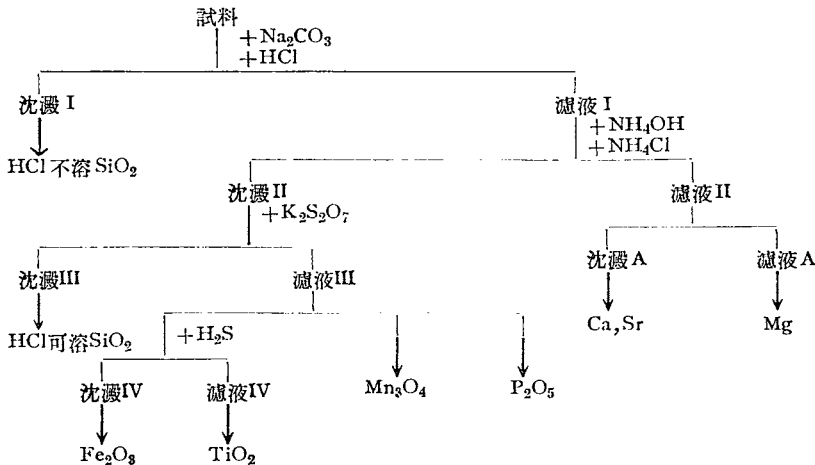
2% NH_4OH にて洗滌, 沈澱を灼熱, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0.8mg を得, P_2O_5 0.6mg を認知す。

沈澱II 0.1149g より HCl 可溶性 SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , P_2O_5 , Mn_3O_4 を除いて Al_2O_3 とする。濾液II を NH_3 アルカリ性にて Br 40cc NH_4Cl 3g を加え加熱しつつ磷酸アンモン飽和溶液 5g を滴下数分煮沸, 24時間放置。Ca-Oxarat 及び Sr-Oxarat が析出。結晶を 5% HCl , 磷酸アンモン, 10% NH_4OH により 3回再結晶, 濾別, (沈澱A, 濾液A) 沈澱A を 180分灼熱, CaO+SrO として 0.0228g を得。これを水 50cc によりコルベンに移し濃 HNO_3 30cc を加え, 蒸発乾固。150°C に120分加熱, 冷後無水アルコール 10cc, 120分後無水エーテル 10cc を加え24時間放置。

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ が析出。CaO として 0.0124g を得。故に SrO は 0.0104g と認む。濾液A を稀 HCl 酸性約 60°C に加温, 約 5% の 8-Oxychinolin を含む 2N- CH_3COOH を稍々過剰に加え, 攪拌しつつ稀 NH_4OH を徐々に滴下アルカリ性とし, Glass-filter にて濾取。熱塩酸に溶解, 1~2g の $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ を加え, 60~70°C に加温, 更に 5% 8-Oxychinolin の 2N- CH_3COOH を加え, 稀 NH_4OH アルカリ性として再沈澱せしめ, Glass-filter にて濾取。100~100°C にて乾燥, $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の 2.1mg を得。MgO 0.2mg を認む。

以上は系統表として Fig 1 に示す。

Fig 1



アルカリ金属の定量：白金ルツボの最下層に約2gの CaCO_3 を敷き試料 0.5095g, NH_4Cl 約 5.5g, CaCO_3 約 2g とを混合, ルツボの下部 $\frac{1}{3}$ を 150分灼熱, 粉碎, 熱水 250cc にて洗滌, 溶液を NH_3 アルカリ性とし煮沸, 8% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 25cc を加えアルカリ土類を CO_3 塩として沈澱せしむ。濾別, 濾液を水浴上にて数回蒸発乾固し濾別, 濾液を濃縮乾固灼熱し $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ として 0.0067g を得。 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ の混合物を水 5cc に溶解, 5% PtCl_6 溶液約 4cc を加え, 水浴上にて加温, $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 0.0157g を析出せしめ, K_2O として 0.0026g を認知。従つて Na_2O は 0.0041g と推定す。

全 S, Ba, Zr の定量：試料 10.0350g を採り約 50g の Na_2CO_3 と熔融, 粉碎, 水 500cc に溶解, 加温, 濾別(沈澱I, 濾液I)。濾液を 1000cc とし加温

しつつ 10% HCl にて中和, 10% BaCl_2 溶液約 20cc を滴下, 数分加温, 24時間放置。 BaSO_4 0.0059g 析出。 SO_4 0.0015g を認知。

沈澱I を水 25) : 中に入れ濃 H_2SO_4 10cc を加え 150分加温, 24時間放置, BaSO_4 析出。濾別し(濾液II) BaO として 0.0004g を認知。

濾液II に 35% H_2O_2 30cc を滴下。 10% K_3PO_4 溶液 50cc を加え 40~50°C に数時間加温, 72時間放置, 析出した沈澱を 5% NH_4NO_3 溶液にて洗滌, 0.1g の Na_2CO_3 と熔融し水 100cc にて処理, 濾別, 沈澱を 0.1g の NaHSO_4 と熔融し 9% H_2SO_4 100cc にて処理し, 10% K_3PO_4 50cc を加え ZrP_2O_7 0.0015g を沈澱せしめ ZrO_2 として 0.7mg を認知。

V, Cr の定量：試料 1.0350g を約 5g の Na_2CO_3 と熔融, 粉碎, 水 150cc に溶解, 濾別, 1% Na_2CO_3

溶液にて洗滌, 200cc とし検液とす. 検液 50cc を小分液漏斗にとり 4N- H_2SO_4 にて中和, 数回, 2.5% の 8-Oxychinolin の 2N- CH_3COOH 溶液 0.2cc 及び $CHCl_3$ 4cc を加え 1 分間激しく振盪す. クロロホルム層を集め水浴上にて蒸発乾固, Na_2CO_3 を加え直火にて 2~3 分熔融, 融成物を水 10cc に溶解し 4N- H_2SO_4 8cc, 85% Na_3PO_4 0.4cc, 10% $W(PO_4)_2$ 溶液 0.8cc を加え 25cc とす. 同様の操作をヴァナジン酸アンモ

ンの 12500 倍溶液につき行い比色 (微黄色) 定量す, 被検液は該 12500 倍溶液に比し黄色が淡い故, V は 0.001% 以下含まるものと推定.

検液 50cc より V を除き 0.25% Diphenylcarbazid のアセトン溶液 3cc 及び 6N- H_2SO_4 1cc の混合溶液を加え 100cc とす. 同様の操作を 10000 倍 K_2CrO_4 溶液につき行い比色定量す. 検液の淡橙色の標準溶液に比し薄きにより Cr 0.001% 以下含まるものと推定.

参 考 文 献

川村一水 : 農林土壌学, (1950)

東大農学部農芸化学教室 : 改訂農芸化学分析書, (1950)

岩崎岩次 : 珪酸塩の分析 (化学実験学 第 1 部

分析化学 I) 1941

大杉繁 : 土壌化学, (1952)

須藤俊男 : 鉱物化学, (1943)

Summary

We have analysed quantitatively on the chemical constitution of the sand of UCHINADA and got some results shown Table I.

As a result of this analysis, we have got some information. Due to the want of three elements of manure, especially scarcity of phosphor in the soil, vegetable colony on the sand-hills of them are very poor. We are desirable

that our works will be useful for the purpose of growing a green field with medical plants that we have been testing to plant in that place since several years ago. By the way of this analysis we have got the interesting knowledge that it has been containing passable Titan inspite of acid soil.

(received 30th June, 1954)