

地域資源による酸度矯正技術開発

－ 県産石灰岩の酸度矯正資材としての評価－

中村英二郎、赤嶺公一、宮城雄二、花城可英
宮丸直子*1、大城浩照*2

珊瑚礁が発達した亜熱帯島嶼地域である本県は、他県とは違った種々の特性を有した石灰岩を産出する。これらを酸性土壌農地の酸度矯正資材として利用する場合、それぞれの石灰岩特性に影響を受ける可能性がある。県内各離島において産出されている石灰岩および生産が行われている石灰岩砕石を採取し、鉱物組成、化学組成、真比重、粒度分布、酸に対する中和速度の測定を行い、酸度矯正資材としての可能性について検討した。その結果、県内で算出する石灰岩は概ね不純物も少なく資材としての利用には問題ないとする。また、石灰岩の粒度と溶解の相関において、粒子直径1mmにおいて即効領域と緩効領域に区分をするのが妥当であると判断される。

1 緒言

沖縄県内には沖縄本島北部赤土（国頭マージ）を代表とする酸性土壌が各離島に分布している¹⁾。本県農業の主たる作物であるサトウキビは土壌 pH(H₂O)6.5-7.0 程度を好み、これより酸性では収穫が落ちる。そこで、県内および県外で生産されている炭カル資材を使用して酸性土壌の矯正が行われている。炭カル資材は 20kg 袋詰め流通しており、大規模に酸度矯正する場合にはコスト的に負担が大きく、また、粒子が微細なことから即効性はあるが効果が持続しないという問題点がある。

そこで、各離島においても豊富に賦存している石灰岩を利用することで、安価に酸度矯正することを目指し、石灰岩の諸特性の測定を行った。本県の石灰岩は、主に沖縄本島本部半島に賦存する古生代石灰岩（通称：ねずみ石灰岩）と、多くの島に賦存する第四紀更新世に堆積した琉球石灰岩（通称：コーラル）に大別することができる。また、琉球石灰岩はすべての地域において均一ではなく、栗石と呼ばれるおこし状のものから、再結晶が進んだトラバーチンと呼ばれる石材に適した緻密なものまで多様なものが存在する²⁾。また、これら以外にも特殊な成因（隆起環礁）の大東石灰岩が賦存する³⁾。

これら石灰岩を酸度矯正資材として利用するための基礎性状（鉱物組成、化学組成、真比重、粒度分布、酸に対する中和速度等）を測定し、資材としての良否を評価した。

2 実験方法

2-1 石灰岩の試料採取

試料である石灰岩の採取は、酸性土壌が分布しサトウ

キビを多く栽培している地域、離島で行った。

石灰岩は、砕石業者により粉砕され市販されている石灰岩を採取し、砕石業者が存在しない離島（小浜島、西表島）においては石灰岩の露頭をハンマーで破碎して試料とした。種類の異なる石灰岩砕石の生産を行っている場合には、それぞれの石灰岩の採取を行った。

2-2 石灰岩基礎性状

1) 鉱物組成

試料は振動ミルを用いて微粉砕を行った後、測定に供した。鉱物組成は、島津製作所 X 線回折装置 XD-D1 を用いて粉末法で測定を行った。測定条件は、Cu 管球、30kV、20mA、スキャン速度は 2° /min、2θ が 5~70° で連続測定を行った。

2) 化学組成

化学組成は、振動ミルで粉砕した試料をルーズパウダー法専用容器に詰め、エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（SPECTRO xepos）を用いて、FP 法による半定量分析で測定した。測定成分は主要な 5 成分（CaCO₃、MgCO₃、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃）とした。この化学組成の値を使用して次式により、アルカリ分(%)の算出を行った。

$$\left[\begin{array}{l} \text{アルカリ分(%)} = (\text{CaCO}_3(\%)) \times 56.077 / 100.08 \\ + (\text{MgCO}_3(\%)) \times 40.304 / 84.314 \times 1.3914 \end{array} \right]$$

また、化学組成中の MgCO₃ がすべて dolomite 化していると仮定して、dolomite の割合(%)を算出した。

*1 現 沖縄県農業研究センター宮古島支場、*2 財団法人沖縄県環境科学センター

3) 真比重

振動ミルで粉碎した試料を 105℃で十分に乾燥し、測定に供した。50ml の比重瓶に試料を入れ、イオン交換水に浸し、真空ポンプで 30 分脱気した後、瓶をイオン交換水で満たして重量を測定し、真比重を求めた。

4) 粒度分布

試料採取した石灰岩砕石を 4 分法と 2 分器を用いて縮分し、ロータップ振動ふるい装置を用いてふるい分けを行った。使用したふるいの目開きは、「JIS Z 8801-1 試験用ふるい」⁴⁾に主寸法として規定されている目開きを中心に、一部補助寸法を使用した。使用した目開き寸法は、19, 16, 11.2, 8, 5.6, 4.0, 2.8, 2.0, 1.0, 0.5, 0.25, 0.105 mm である。

粒度分布の結果より、土木建築分野で骨材の大きさや粒度分布の概要を示す手法の一つである粗粒率を求めた。粗粒率は、80, 40, 20, 10, 5, 2.5, 1.2, 0.6, 0.3, 0.15mm の呼び寸法の網ふるいを用いて、各ふるいを通らない全部の試料の百分率の和を 100 で除した値である。粗粒率で使用するふるいと実際に測定を行ったふるいは目開きが異なるので、目開きの換算を行い粗粒率を求めた。

2-3 石灰岩溶解試験

1) カラムを用いた溶解試験

各離島より採取した石灰岩の溶解試験を図 1 に示す装置を組み測定を行った。実験条件は表 1 のとおりである。

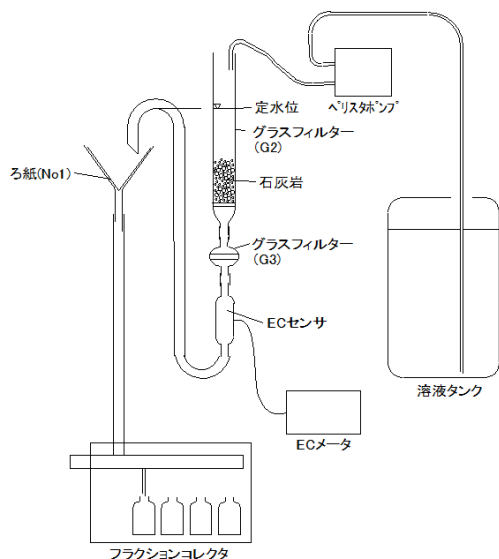


図 1 カラムを用いた溶解試験装置

表 1 カラムを用いた溶解試験条件

溶解液	1 × 10 ⁻⁴ mol/L HNO ₃ 溶液
ポンプ流速	4.0 mL/min
温度	23°C(空調設定)
測定試料	各石灰岩 1g
溶解時間	72時間

測定項目は、カラムの下流に設置したフローセンサーにより電気伝導度をモニターし、フラクションコレクタにより分取された溶液の pH、電気伝導度、カルシウムイオン濃度(以下: Ca²⁺)、マグネシウムイオン濃度(以下: Mg²⁺)の測定を行った。

2) バッチ式繰り返し溶解試験

粗石灰岩の溶解特性を求めめるため、振とう及び液入れ替えのバッチ式促進試験を行った。方法は、2L ポリ瓶に試料石灰岩(南大東島新大東石灰岩)1g と 1 × 10⁻⁴mol/L の硝酸溶液 1L を入れ、蓋をして産業廃棄物溶解用振とう機を用いて振とうした。30 分ごとに装置を止め、pH、EC の測定を行い、最終的に 2 時間まで測定した。その後、溶液は一部 Ca²⁺濃度、Mg²⁺濃度測定用溶液として分取し、残りは目開き 0.3mm のメッシュを用いて石灰岩が流れ出ないように注意をして排出した。次に、この容器に 2 回目の 1 × 10⁻⁴mol/L の硝酸溶液 1L を注ぎ入れ、1 回目と同様の振とう測定を繰り返した。同様の処理を 5 回繰り返した後、試料を乾燥し重量測定を行った。

3 実験結果及び考察

3-1 採取試料

沖縄本島北部、沖縄本島中南部、北大東島、南大東島、久米島、宮古島、石垣島、小浜島、西表島、与那国島で石灰岩採取を行った。

県内より産出する石灰岩は、古生代石灰岩(ねずみ石灰岩)、琉球石灰岩(コーラル)、大東石灰岩(新、古)に大別ができる。古生代石灰岩は、沖縄本島北部、石垣島で採掘されている。再結晶化が進み硬質であるため、土木建築資材として大量に生産されている。琉球石灰岩は、ほぼすべての県内離島に賦存しているが、設備の関係から採掘、粉碎されているのは比較的規模の大きな離島(久米島、宮古島、石垣島、与那国島)であった。南北大東島はそれぞれに新、古大東石灰岩を粉碎可能な企業が立地する。

3-2 県内に産出する石灰岩の基礎特性

県内各地に産出する石灰岩の基礎性状(鉱物組成、化学組成、アルカリ分、dolomite の割合、真比重)を表 2 に示す。

鉱物組成は、沖縄本島北部、南大東島新大東石灰岩、宮古島琉球石灰岩、与那国島琉球石灰岩は calcite のみが確認された。これに対し、沖縄本島中南部、久米島、石垣島、小浜島、西表島の琉球石灰岩は、calcite が主成分であるが不純物である quartz が認められた。また、北大

表2 県内に産出する石灰岩基礎特性

地域 (島)	石灰岩種類	試料名	鉱物組成	化学組成(%)					アルカリ 分(%)	dolomite の割合(%)	真比重
				CaCO ₃	MgCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
沖縄本島北部	古生代石灰岩	FM3.0	calcite	97.9	0.7	0.22	0.08	0.03	55.3	1	2.63
沖縄本島中南部	琉球石灰岩	40mm以下	calcite,quartz	87.9	1.0	6.69	2.19	0.67	49.9	2	2.63
南大東島	新大東石灰岩	8mm以下	calcite	97.5	1.0	0.21	0.08	0.05	55.8	2	2.61
久米島	琉球石灰岩	石粉	calcite,quartz	91.3	0.7	3.54	2.11	0.80	51.6	2	2.62
宮古島	琉球石灰岩	7mm以下	calcite	97.0	0.6	0.69	0.35	0.15	54.7	1	2.66
石垣島	古生代石灰岩	3mm以下	calcite,quartz	70.6	1.6	22.0	2.69	0.92	40.6	3	2.66
	琉球石灰岩	10mm以下	calcite,quartz	95.2	0.7	1.96	0.57	0.24	53.8	2	2.62
小浜島	琉球石灰岩	(原石)	calcite,quartz	96.7	0.8	0.84	0.26	0.12	54.7	2	2.61
西表島	琉球石灰岩	(原石)	calcite,quartz	92.2	1.1	3.89	0.89	0.47	52.4	2	2.64
与那国島	琉球石灰岩	2.8mm以下	calcite	97.5	0.9	0.23	0.07	0.04	55.2	2	2.65
石灰岩(カルサイト質)平均値				94.8	0.8				53.7	2	2.63
北大東島	古大東石灰岩	2.5mm以下	dolomite,calcite	64.0	33.7	0.43	0.27	0.07	58.2	74	2.72
	新大東石灰岩	(原石)	dolomite,calcite	59.5	38.7	0.43	0.20	0.06	58.8	84	2.66
南大東島	古大東石灰岩	2.5mm以下	dolomite,calcite	60.9	37.3	0.20	0.10	0.04	58.9	82	2.61
石灰岩(ドロマイト質)平均値				61.5	36.6				58.6	80	2.66

表3 石灰岩砕石粒度特性値

地域 (島)	石灰岩種類	試料名	1.0mm	11.2mm	通過質量 50%径 (mm)	粗粒率	備考
			通過質量 百分率(%)	通過質量 百分率(%)			
北大東島	古大東石灰岩	5mm以下	31.5	100	1.88	3.66	○
北大東島		2.5~5mm	29.0	100	1.99	3.71	
北大東島	古大東石灰岩	2.5mm以下	61.7	100	0.74	2.59	
北大東島	古大東石灰岩	路盤材	17.0	86.4	6.60	—	
南大東島	新大東石灰岩	8mm以下	32.5	100	2.36	3.86	○
南大東島	古大東石灰岩	5.5mm以下	29.8	—	1.90	—	
南大東島	古大東石灰岩	炭カル大東1号	58.5	100	0.78	2.59	
南大東島	新大東石灰岩	5.5mm以下	34.4	100	1.72	3.53	
南大東島	古大東石灰岩	7号砕石	1.5	100	4.99	5.49	
沖縄本島北部	古生代石灰岩	FM3.0	45.0	100	1.14	3.08	
沖縄本島北部	古生代石灰岩	5mm以下	31.2	100	1.96	3.60	○
沖縄本島北部	古生代石灰岩	洗鉢沈殿土	99.5	100	—	0.50	
沖縄本島中南部	琉球石灰岩	40mm以下	6.2	8.2	28.0	—	
沖縄本島中南部	琉球石灰岩	10mm以下	32.8	99.9	1.73	3.88	
久米島	琉球石灰岩	石粉	32.0	98.7	1.62	3.64	
久米島	琉球石灰岩	40mm以下	25.6	78.9	2.71	—	
宮古島	琉球石灰岩	石粉	26.0	100	2.30	3.97	○
宮古島	琉球石灰岩	7mm以下	48.4	99.8	1.08	3.19	
宮古島	琉球石灰岩	40mm以下	28.0	78.6	2.97	—	
石垣島	琉球石灰岩	10mm以下	31.9	100	1.88	3.82	○
石垣島		4mm以下、水洗	53.6	100	0.92	3.00	
石垣島	古生代石灰岩	FM2.8	61.9	99.3	0.80	2.69	
石垣島	琉球石灰岩	石粉	99.3	100	0.25	1.27	
石垣島	古生代石灰岩	3mm以下	59.0	100	0.80	2.69	
石垣島	古生代石灰岩	2.5~5.5mm、水洗	4.1	100	3.43	4.86	
石垣島	古生代石灰岩	石粉	97.9	100	—	0.36	
石垣島	琉球石灰岩	13mm以下	17.2	99.9	3.68	4.63	
与那国島	琉球石灰岩	2.8mm以下	57.0	100	0.86	2.59	
全県	古生代石灰岩	JA炭カル	100	100	—	0.33	
全県		JAつくみ炭酸苦土石灰	100	100	0.22	1.15	

※ 備考の○印は適当な粒度分布を有する資材

東島の新、古大東石灰岩が、南大東島の古大東石灰岩に、dolomite と calcite が認められた。これら石灰岩は、マグネシウムを豊富に含む県内では珍しい石灰質ドロマイトである。

化学組成は、カルサイト質石灰岩平均（ドロマイトを除く）は CaCO_3 94.8%、 MgCO_3 0.8%であり、石灰質ドロマイトは CaCO_3 61.5%、 MgCO_3 36.6%であった。

アルカリ分は、石垣島古生代石灰岩が 40.6 と小さな値を示した。これは、石灰岩に quartz が混入していることにより生じている現象である。石灰岩採取地付近には quartz を大量に含む地質は存在しないので、島内で産出する花崗岩が砕石場に持ち込まれている可能性がある。

アルカリ分の計算では、Ca より Mg のほうがアルカリ分として大きく作用する。従って、石灰岩より石灰質ドロマイトの方が高い値を示した。

真比重は、calcite より dolomite のほうが大きい。鉱物組成により、真比重の値が変化すると考えたが、石灰岩は水に溶けるため誤差が生じたことでばらついたと考える。Mg の含有量が増えると真比重が大きくなるような結果とはならなかった。

3-3 石灰岩砕石の粒度分布

酸度矯正資材として利用する場合、効果の持続性には粒度分布が重要と考え、各離島において生産されている石灰岩砕石について、粒度分布の測定を行った。表3に酸性土壌が存在し、砕石工場が立地している離島について、酸度矯正資材として利用可能な砕石の粒度に関する特性値を示す。

一般的な粒度は、通過質量50%径と粗粒率で判断し、これらの数値が大きな砕石は粗い傾向がある。粗粒率が一番小さな試料は、JA炭カルであり0.33、一番大きな試料は南大東島7号砕石であり5.49であった。

図2に現在、酸度矯正資材として沖縄県内で入手できる炭カルおよび炭酸苦土石灰の粒度分布を示す。市販の炭カルは県内において生産されており、JAにより20kg袋詰めで販売されている。図2に示すように、0.5mm通過質量百分率が100%であり、非常に微細な粒子であるといえる。これに対し、つくみ炭酸苦土石灰や炭カル大東1号は若干粗い部分も含まれている。酸度矯正資材として市販の石灰肥料は、1.7mm目開きふるいを全通するため、このような微細な資材となる。炭カルは酸度矯正資材として即効性を有していると考えられるが、粗粒分が少なく持久力は少ない資材である可能性がある。

図3に各離島で酸度矯正資材として可能性のある石灰岩砕石の粒度分布を示す。適切な粒度分布とは、即効性の微粉試料と緩効性の粗粒試料が適度に配合されている

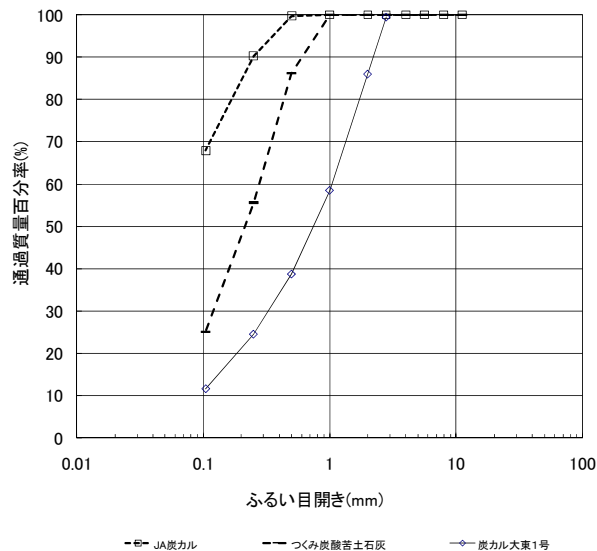


図2 市販炭カル資材粒度分布

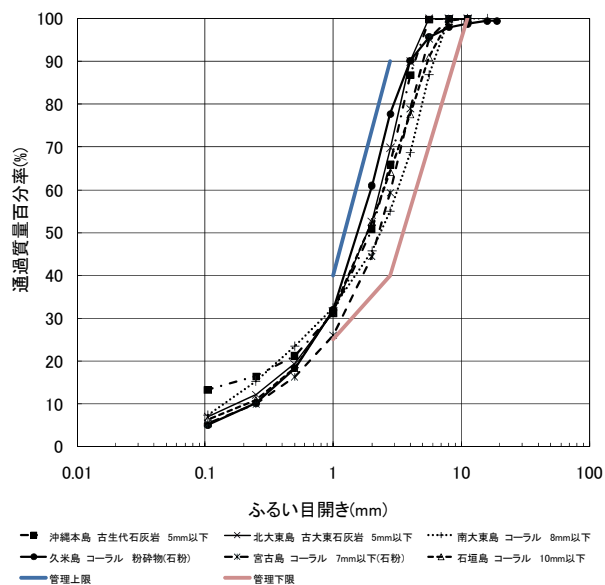


図3 各離島の酸度矯正資材として適切な砕石粒度分布

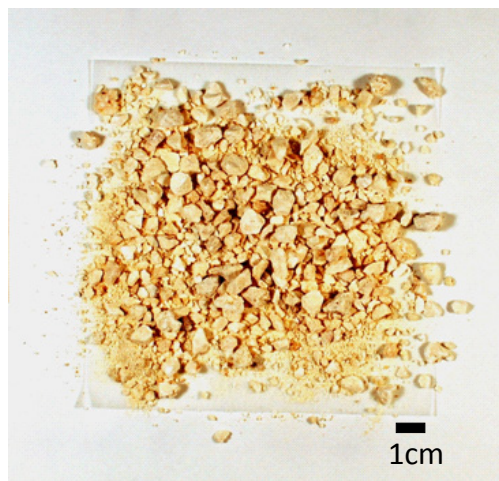


図4 適切な粒度分布資材外観
(南大東コーラル 8mm 以下)

ものとする。また、炭カル資材のように微細に粉砕するには専用装置が必要であるためコスト高になり、価格面からも既存の砕石製造プラントで対応できる粒度分布が好ましいと考える。

3-4 カラムを用いた石灰岩溶解実験での資材評価

これまで沖縄県内に賦存する石灰岩の種類や粒度分布の違いにより溶解速度がどの程度異なっているのか知見がない。農業用の炭カルは粒子が非常に細かいため酸性土壌の中和が即効性である半面、持続性は明らかでない。そこで、室内実験によりそれぞれの石灰岩の溶解速度を測定することにより、酸度矯正資材としての基礎特性評価を行った。

まず、南大東コーラル（南大東島新大東石灰岩）および南大東ドロマイト（南大東島古大東石灰岩、石灰質ドロマイト）について異なる粒度で、カラムを用いた溶解挙動の測定を行った。

図5に南大東コーラル 4.0-5.6mm の溶出挙動を示す。溶解液を流した直後は pH7 近くになり中和が進むが、溶液を流すに従って pH は低下し 700min からは、ほぼ一定の値となった。Ca²⁺、Mg²⁺も pH と同様な挙動を示した。これは、粗い粒子の周りに細かな石灰岩粒子が存在し、これが初期に溶解して一時的に中和が起こることに起因すると考える。

図6の南大東コーラル 0.105-0.25mm では、溶解溶液を流した後しばらくして pH が上昇して約 pH7 で一定値を示した。南大東コーラル 4.0-5.6mm より高い pH の値で安定したことから、粒の大きさで中和能力が異なり、微細であるほど能力が高いと考える。

図7に南大東ドロマイト 0.105~0.25mm の溶解実験の結果を示す。同様の粒度の南大東コーラルと比較をして、pH、Ca²⁺共に小さく、その半面 Mg²⁺大きく溶けだす結果となった。pH の中和能は南大東コーラルより小さいことから、南大東ドロマイトは南大東コーラルよりも溶解しにくい特徴があると考えられる。

表4に、南大東島コーラル、南大東ドロマイトのカラム試験の 2000~4000min (33.3-66.7hour) 間の EC、pH、Ca²⁺、Mg²⁺の平均値を示す。

EC は中間の粒度で極小を示し、粗と細で大きくなる傾向を示した。pH に関しては、粒子が小さくなるに従い平均値が高くなる傾向を示した。同様に、Ca²⁺についても粒子が小さくなるに従い、高くなる傾向を示した。Mg²⁺はコーラルとドロマイトで明確に異なり、コーラルではほとんど 0 であるのに対し、ドロマイトでは粒子が小さくなるにつれ溶けだす傾向がみられた。同じ粒度のコーラルとドロマイトの比較では、pH の値は粗粒と中

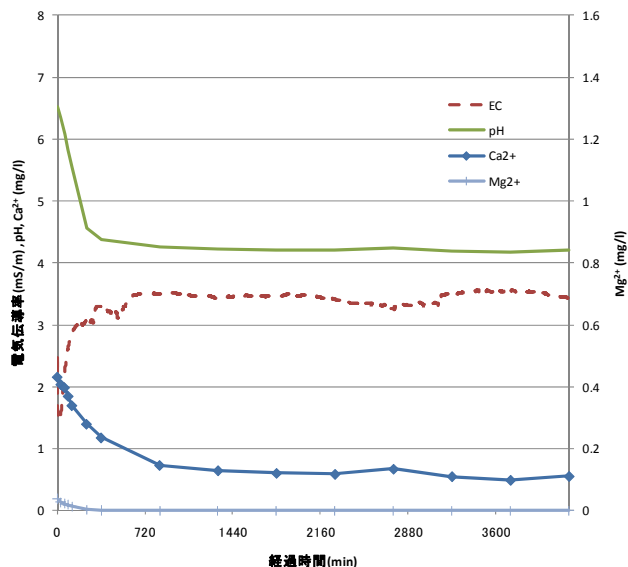


図5 カラム溶解結果（南大東コーラル 4.0~5.6mm）

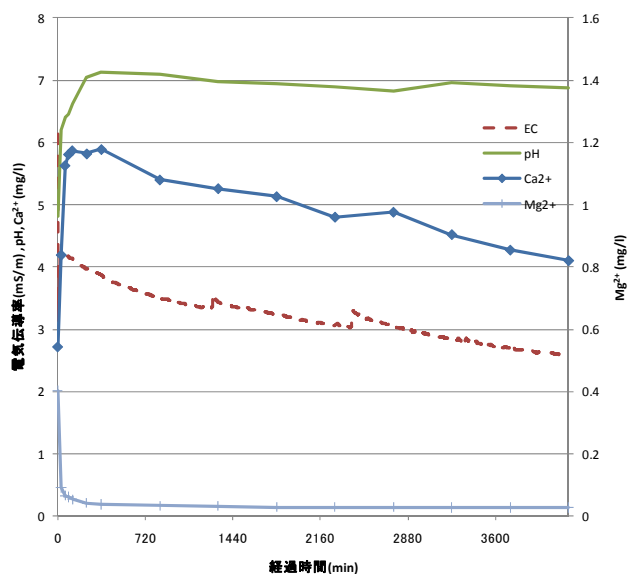


図6 カラム溶解結果（南大東コーラル 0.105~0.25mm）

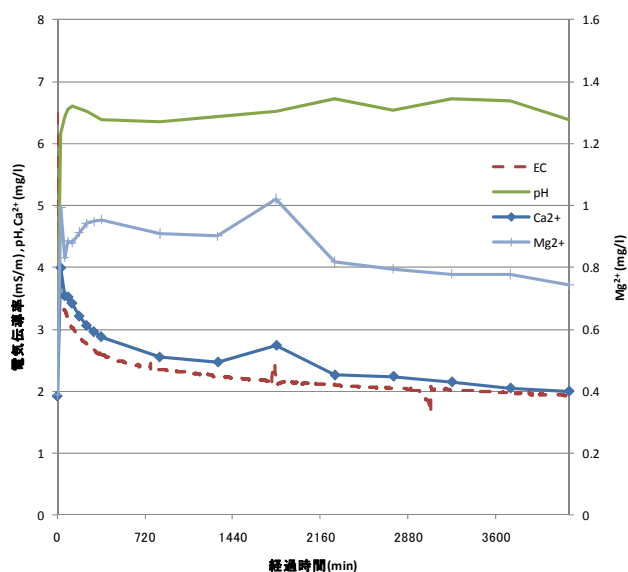


図7 カラム溶解結果（南大東ドロマイト 0.105~0.25mm）

表4 カラム試験溶解液安定後の平均値 (2000-4000min 平均)

石灰岩種類	粒度 (mm)	EC mS/m	pH	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L
	4.0 - 5.6	3.44	4.21	0.58	0.00
南大東島	2.8 - 4.0	3.33	4.35	1.21	0.00
新大東石灰岩(コーラル)	2.0 - 2.8	2.99	4.47	1.45	0.01
(calcite)	1.0 - 2.0	1.70	5.50	2.27	0.01
	0.5 - 1.0	1.88	6.42	2.98	0.01
	0.105 - 0.25	2.93	6.90	4.62	0.03
南大東島	4.0 - 5.6	3.72	4.21	0.27	0.10
古大東石灰岩(ドロマイト)	0.5 - 1.0	1.55	6.37	1.57	0.55
(dolomite)	0.105 - 0.25	2.04	6.67	2.18	0.79

表5 南大東島コーラルと南大東ドロマイトの粒度による溶解率

石灰岩種類	粒度 (mm)	CaCO ₃ (a) (mg)	MgCO ₃ (b) (mg)	石灰岩 (a)+(b) (mg)	石灰岩 溶解率 (%)
	4.0 - 5.6	24.3	0.00	24.3	2.4
南大東島	2.8 - 4.0	50.7	0.09	50.7	5.1
新大東石灰岩(コーラル)	2.0 - 2.8	60.8	0.41	61.2	6.1
(calcite)	1.0 - 2.0	95.1	0.44	95.6	9.6
	0.5 - 1.0	125	0.54	125	12.5
	0.105 - 0.25	194	1.66	195	19.5
南大東島	4.0 - 5.6	11.2	5.93	17.1	1.7
古大東石灰岩(ドロマイト)	0.5 - 1.0	66.0	32.3	98.3	9.8
(dolomite)	0.105 - 0.25	91.2	46.2	137	13.7

表6 石灰岩の違いによる中粒(0.5-1.0mm)カラム溶解試験結果 (2000-4000min 平均)

採取場所	石灰岩種類	EC mS/m	pH	Ca ²⁺ mg/L	Mg ²⁺ mg/L	溶解率 (%)
沖縄本島	古生代石灰岩(本部)	2.09	6.40	3.38	0.01	14.2
沖縄本島	琉球石灰岩(読谷コーラル)	1.96	6.42	3.11	0.01	13.1
北大東島	古大東石灰岩(ドロマイト)	1.48	6.77	1.40	0.42	8.3
南大東島	新大東石灰岩(コーラル)	1.88	6.42	2.98	0.01	12.5
南大東島	古大東石灰岩(ドロマイト)	1.55	6.37	1.57	0.55	9.8
久米島	琉球石灰岩(コーラル)	2.81	6.62	4.55	0.01	19.1
宮古島	琉球石灰岩(コーラル)	2.09	6.63	3.09	0.01	13.0
石垣島	琉球石灰岩(コーラル)	1.97	6.46	2.98	0.02	12.6
与那国島	琉球石灰岩(コーラル)	1.84	6.09	2.67	0.02	11.3

粒においては似たような値を示したが、細粒については0.2程度コーラルのほうが高い値となった。

表5に南大東コーラルとドロマイトの溶解率を求めるため、2000~4000分間のCa²⁺、Mg²⁺濃度の平均値と溶解液量から溶解したCaCO₃、MgCO₃を計算して求めた。更にこれらの炭酸塩(CaCO₃、MgCO₃)を合計して実験で溶解した石灰岩量とし、初期の試料重量との割合から石灰岩溶解率(%)として算出した。

その結果、カラム試験での溶解率は、南大東ドロマイトが南大東コーラルの70-80%程度の値を示し、溶けにくい物質であると考えられる。dolomiteのほうがcalciteよりも酸に対する溶解度が小さいという文献⁵⁾があり、これを裏付けるデータであると考えられる。

南大東ドロマイトは、南大東コーラルと比較をして溶けにくく酸度矯正能力は若干劣るが、持続力と効能(Mgを供給する)の面で優れた酸度矯正資材であると考えられる。県内では、南北大東島、沖縄本島知花(現在は

採取されていない)、渡名喜島等限られた地域にのみドロマイトは賦存しているため、これらの地域以外安価に入手することは困難であると考えられる。

表6に石灰岩種類の違いによる中粒(0.5-1.0mm)カラム溶解試験結果を示す。沖縄本島の本部半島に算出する古生代石灰岩(ねずみ石灰岩)と南大東島新大東石灰岩は、共にcalciteを主成分とする石灰岩であり、化学組成は類似している。溶解液のpHは近い値を示し同様な中和効果が期待できる。溶解率は沖縄本島古生代石灰岩で14.2%、南大東島新大東石灰岩で12.5%と1.7%の違いが測定された。実験による誤差が含まれているが、鉱物組成、化学成分が類似した石灰岩であっても粒子形態の違いにより若干の差が生じると考える。しかしながら、この差により中和pHを大きく変えるものではないので、農業用の酸度矯正資材としての使用では大きな問題にはならないと考える。

3-5 バッチ式繰り返し溶解試験での資材評価

図8, 図9に粒度毎の経過時間による溶解液のpH変化を示す。図8は1回目、図9は繰り返し5回目の結果である。1回目の特徴は、最初の30分で急激にpHが上昇することであり、これは、粗粒子の表面に存在するふるいで除去できない微細な粒子が溶けることによる作用であると考えられる。5回目になると微細な粒子は溶解しているため、30分でのpHの急激な上昇は観察されなくなった。従って、図9に示すpH変化が、各粒度におけるpHの反応速度であると考えられる。反応は粒子径の小さいものが早く、大きくなるにつれ順序良く遅くなるのが観察された。

図10, 図11に溶解回数によるpH変化を示す。約3回目から挙動はほとんど変化がないので、表面の微細な

粒子は3回で溶解しているものとする。

図12にバッチ溶解試験を行った際の粒度別の溶解率を示す。推定溶解量は、溶解液中のCa²⁺濃度から算出した石灰岩の溶解量である。また、実験減少量は実際に5回の繰り返し操作後に残っている試料重量から求めた値である。推定溶解量と実験減少量を比較すると、実験操作による微細粒子の流出があるので、ほとんどの粒度において、実験減少量のほうが大きな値を示した。粒度は、小さくなるほど溶解率が大きくなり、大きくなれば溶解率が小さくなる傾向を示した。

粒子がある程度大きくなると反応速度はほとんど変わらなくなり、緩効領域になるということが、過去の実験から推定された。今回のカラム溶解試験とバッチ溶解試験により、緩効領域に入れば同じような溶解速度になる

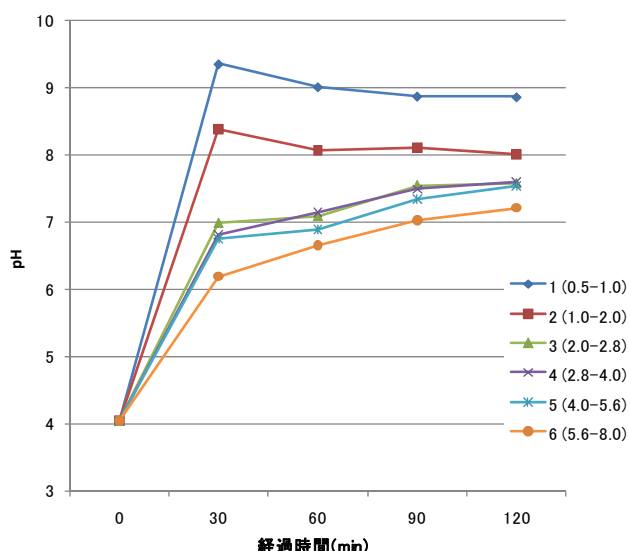


図8 粒度の違いによるpHの違い (1回目)

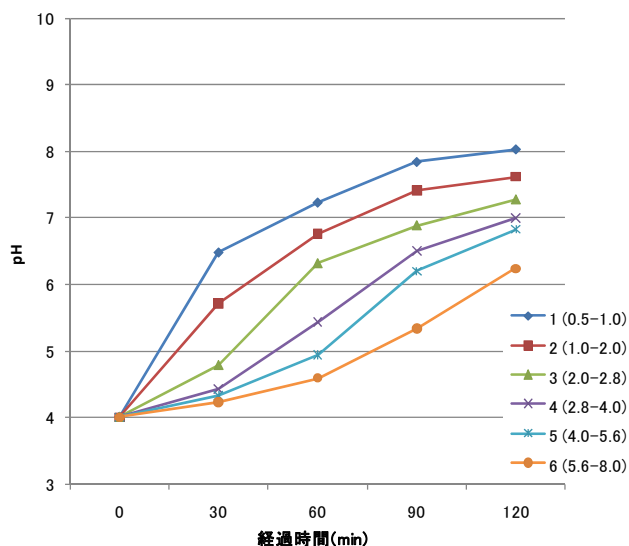


図9 粒度の違いによるpHの違い (5回目)

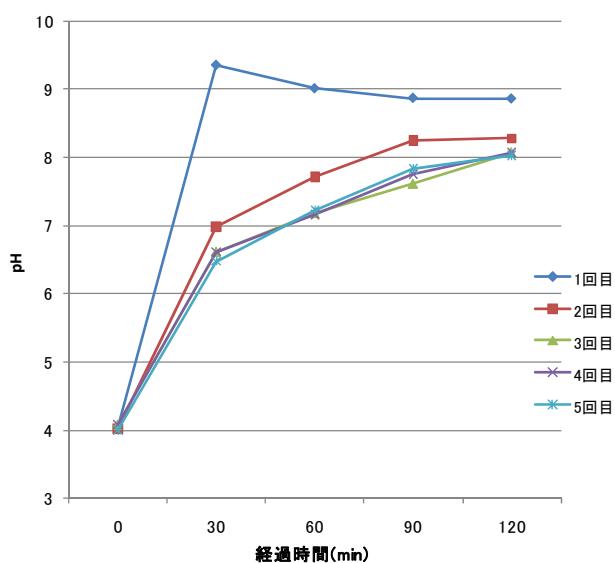


図10 溶解回数によるpHの違い (0.5-1mm)

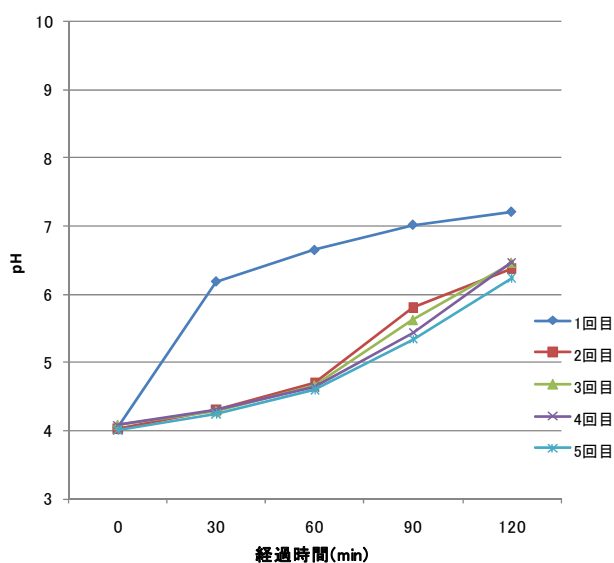


図11 溶解回数によるpHの違い (5.6-8mm)

ことを考察した。

図13にカラム溶解試験、バッチ溶解試験における粒子直径と石灰岩溶解率の関係を示す。カラム溶解試験とバッチ溶解試験とで実験手法が異なるため結果は同一にならないが、粒子直径が小さくなれば溶解率が大きくなる似た傾向を示した。特に直径1mm近辺よりグラフが急激に立ち上がっており、1mm以下の粒子は良く溶解する結果となった。

石灰岩が溶解液に溶ける反応は表面で起こっており、表面が溶かされながら粒子が小さくなっている。そこで、表面積と粒子直径がどのような関係になるのか計算で求めた。図14に粒子直径と計算上求めた初期表面積の関係を示す。計算上、粒子は球体であり、細孔を有しないと仮定して求めた。この計算結果より、粒子が細かいほど初期表面積が大きくなるのが分かる。直径と比表面積は反比例の関係にあるため、直径1mmを下まわるあたりより急激に比表面積は大きくなる。従って、1mm以下は溶解率が大きくなるのが予測できる。

図13と図14を比較すると、石灰岩の粒子直径に対して比表面積と石灰岩溶解率は、似たような特徴を示している。

従って、1mmより粒子直径が小さければ、溶けやすいため即効性のある酸土矯正資材であり、1mmより大きければ緩効性のある資材であるといえる。今回測定をした結果、直径1mmが即効領域と緩効領域の区分であると考えられる。ただし、今回の結果は、室内実験にて取得したものであり、実際のは場で使用する場合の溶解については継続してデータを取得する必要がある。

図15に比表面積と石灰岩溶解率の関係を示す。比表面積が小さな領域では比較的直線の関係があるが、比表面積が大きくなるにつれ溶解率は増加鈍化の傾向があっ

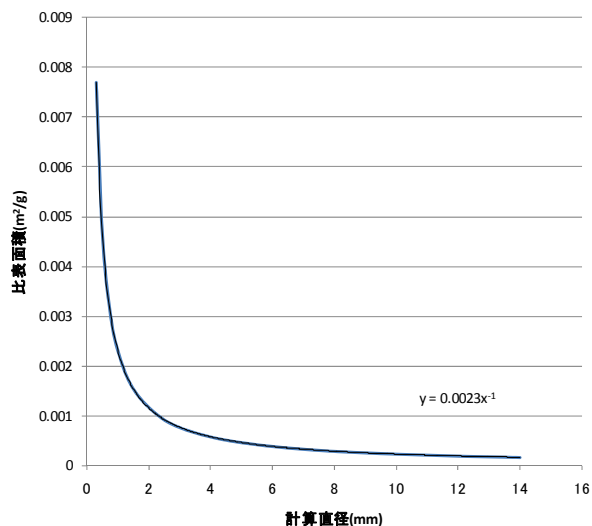


図14 粒子直径と比表面積の関係（粒子を球体と仮定）

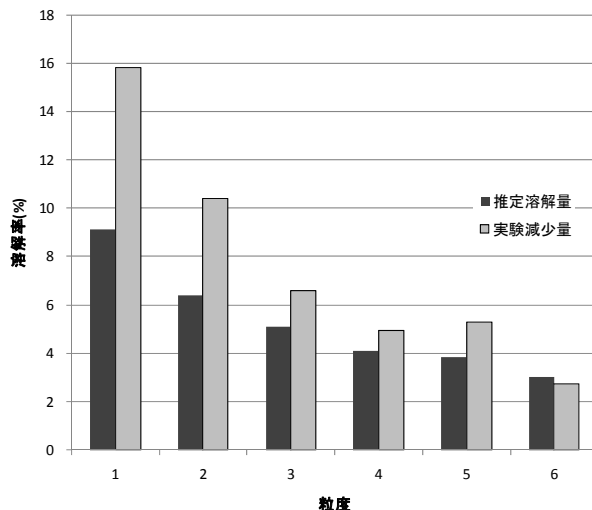


図12 粒度の違いと溶解率の関係（粒度 1:0.5-1.0, 2:1.0-2.0, 3:2.0-2.8, 4:2.8-4.0, 5:4.0-5.6, 6:5.6-8.0mm）

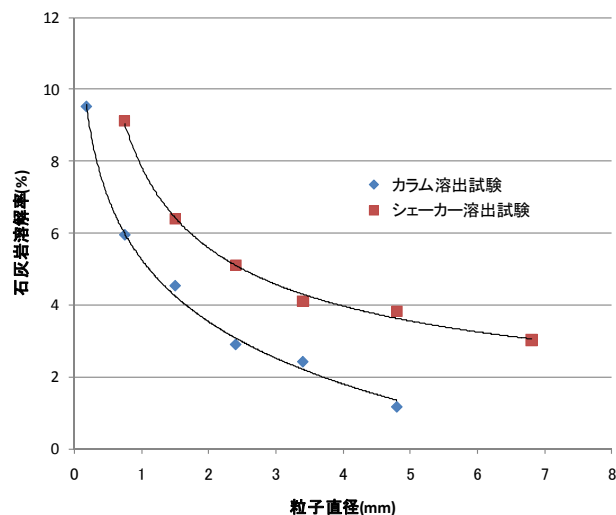


図13 粒子直径と石灰岩溶解率の関係

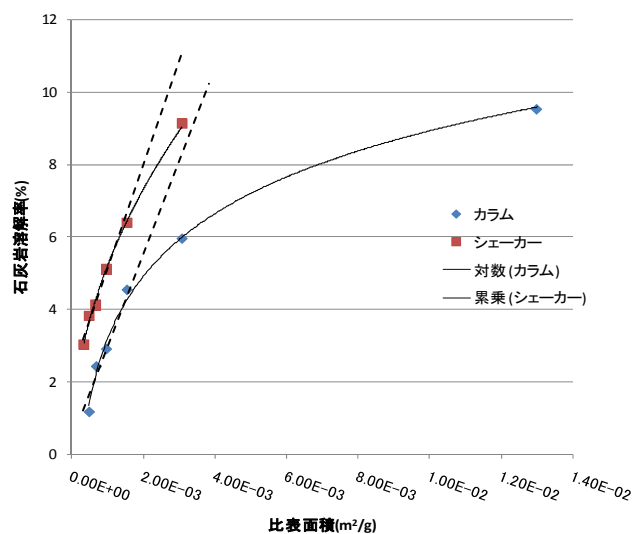


図15 比表面積と石灰岩溶解率の関係

た。これは、溶解液がすべての粒子に均等に回らないことや、溶解液が中和され溶解速度が変化するためであると考えられる。将来的に、これらの比表面積と溶解率の関係を用いれば、溶解時間を推定することが可能となると考える。

今回、コストと粒度分布のバランスのとれた資材として、石灰岩溶解実験の結果とほ場で作業する人の意見より「1mm以下の粒子が30%程度配合されており、最大粒径が10mmの資材」が適切な資材であると判断した。この粒度分布は、農業用石灰肥料専用の粉砕装置がなくても、通常の土木建築用粉砕装置で十分に対応でき、安価に生産可能である。

4 まとめ

各離島での石灰岩酸度矯正資材として、基礎特性の測定を行った。その結果、県内の大部分の石灰岩は calcite を主成分とした。南北大東島は、石灰質ドロマイトを産出し、化学成分による dolomite 割合(%)の平均値は80%であった。

石灰岩の CaCO_3 平均値は約95%である。石灰質ドロマイトは Mg CO_3 平均値36.6%である。

主要石灰岩の真比重の平均値は2.63であった。

県内で算出する石灰岩は、石垣島古生代石灰岩を除き、おおむね不純物も少ない。酸度矯正資材としての利用には問題はないと考える。

ほ場に使用する粒度分布を検討した結果、コストと粒度分布のバランスのとれた資材として、「1mm以下の粒子が30%程度配合されており、最大粒径が10mmの資材」が適当な資材であると考えられる。

石灰岩溶解実験による資材評価の結果、カラムを用いた溶解試験では、粒度が細くなるに従い、溶解率が上昇した。石灰質ドロマイトは通常の石灰岩(calcite)と比較をして70~80%の溶解率であった。calcite 石灰岩においても形態により溶解率に違いが生じるが、大きなものではなかった。また、バッチ式繰り返し溶解試験の結果、粒度と溶解率の関係は、粒度と初期表面積の関係と

類似していた。比表面積と溶解率とは相関がありそうであった。石灰岩の酸度矯正能力は、石灰岩溶解実験において1mmで即効領域と緩効領域に区分するのが妥当であるとの結果が得られており、1mm以下の粒子が即効的に酸度矯正し、1mm以上の粒子が長期間の酸度矯正能を有するものと考えられる。

5 謝 辞

今回の離島において石灰岩試料採取を行うにあたり、砕石業者の皆様は資料提供をして頂き感謝いたします。また、各市町村役場職員、農業改良普及員の方々より貴重な情報を頂きこの場を借りて御礼いたします。

6 参考文献

- 1) 沖縄県農業試験場化学部,平成11年度土壤肥料・流通加工試験研究成績等概要書(2000)
- 2) 兼島清,琉球大学文理学部紀要(理学篇)8,23-54(1965)
- 3) 木崎甲子郎編著,「琉球弧の地質誌」,沖縄タイムス(1985)
- 4) JIS Z 8801-1 試験用ふるいー第1部: 金属製網ふるい(2006)
- 5) 無機マテリアル学会編,セメント・セッコウ・石灰ハンドブック,技報堂出版(1995)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。