

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 八尾泰子

論文の第1章では研究の背景、目的、戦略が述べられている。溶成ケイ酸カリ肥料が、製鉄工程で大量に発生する鉄鋼スラグとカリウム原料を反応させる製造法で作られ、そのカリウム(K)成分が土壤中で徐々に放出され、肥料効果が長期間持続することが圃場実験から推定されている。しかしながら、溶成ケイ酸カリ肥料に含まれるKの溶出機構は明らかではない。この溶成ケイ酸カリ肥料を構成する主要K化合物を同定し、その溶解機構を解明した。また、溶成ケイ酸カリ肥料のKが、Kを多く含んでいる土壤中植物によりどのように吸収されているかをルビジウム(Rb)をKのトレーサーとして追跡し検証した。

第2章では、溶成ケイ酸カリ肥料に含まれる主要鉱物の構造決定をおこなった。溶成ケイ酸カリ肥料のX線回折ピークから同定プログラムを用いて検索した結果、当初既報のケイ酸カルシウムカリウム(K_2CaSiO_4)と推定した。しかしながら、X線回折ピークには K_2CaSiO_4 以外のピークが多く存在し、これらの未同定のピークは如何なる化合物の回折ピークとも一致しなかった。化合物の組成を明らかにするために、K-Ca-Si系化合物を合成した。K:Ca:Siモル比が1:1:1の化合物 $K_2Ca_2Si_2O_7$ は、 $2\theta = 31.6^\circ$ に最強X線回折ピークを持ち、無定形の化合物と考えられるハローやバックグラウンドが小さかった。走査型電子顕微鏡(SEM)観察では、粒子表面が平滑で均一な結晶相と考えられる反射電子像が得られた。これらからK:Ca:Siモル比が1:1:1の化合物 $K_2Ca_2Si_2O_7$ は単一の結晶化合物であることを示しており、これまでに報告のない新規な化合物であった。

一方、既報のK:Ca:Siモル比が2:1:1の化合物 K_2CaSiO_4 も解析した。X線回折ピークは K_2CO_3 と $K_2Ca_2Si_2O_7$ のピークに一致した。また、SEM観察では、 K_2CaSiO_4 の表面に微細な凹凸が観察され、均一な結晶相とは考えられなかった。これらの結果から K_2CaSiO_4 は単一の結晶化合物でなく、 $K_2Ca_2Si_2O_7$ と K_2CO_3 の混合物であると推定できた。よって、溶成ケイ酸カリ肥料の主要鉱物は、既報の K_2CaSiO_4 ではなく、新規化合物 $K_2Ca_2Si_2O_7$ と同定した。

第3章では、溶成ケイ酸カリ肥料の溶解特性を解析した。新しく溶成ケイ酸カリ肥料の主要鉱物と同定した $K_2Ca_2Si_2O_7$ は、全Kに対する 0.2 g L^{-1} クエン酸可溶性K(60分溶出)の割合は98.6%、水溶性K(30分溶出)の割合は10.1%であった。これから、 $K_2Ca_2Si_2O_7$ の水中での溶出は、初期の速い溶出とそれに続く緩やかな溶出(クエン酸ではじめて溶出)に分けられた。粒子表層のKは水中の水素イオンと直ちに交換され溶出する。粒子表層のKが溶出した後にSi-O-Si網目構造の崩壊が起こり、Siが溶出する。溶出したSiが水素イオンと結合した H_4SiO_4 や $H_6Si_2O_7$ は脱水されてポリケイ酸になる。このため、粒子内部のKの溶出速度は遅くなり、このKが緩効性を示すと考えられた。

第4章では、Kの一部をRbで代替して溶成ケイ酸カリ肥料の主要鉱物 $K_2Ca_2Si_2O_7$ を合

成して、Rbトレーサー法により植物による吸収を追跡した。白菜を黒ボク土(Kを含む)で栽培した実験において、Rbトレーサー法で求めた合成溶成ケイ酸カリ肥料由来のKの白菜による吸収量は、肥料が含有する水溶性K量を超えており、白菜が溶成ケイ酸カリ肥料に含まれる水に溶けにくいKをも利用していることを示していた。この肥料由来のKの利用率は、合成溶成ケイ酸カリ肥料を施用した区の方が水溶性K塩を施用した区より高かった。この結果は、肥料中のKの一部は土壌のKと交換されずに直接植物によって吸収されている可能性を示した。

第5章では、本研究で発見された新規化合物 $K_2Ca_2Si_2O_7$ を含む溶性ケイ酸カリ肥料の溶解性の制御を中心に総合考察をおこない、肥料開発の展望が述べられている。

以上、本論文は、溶成ケイ酸カリ肥料に含まれる主要鉱物が新規の化合物 $K_2Ca_2Si_2O_7$ であることを発見し、この化合物の性質から、2段階溶解の機構を推定、さらにRbトレーサー法によって土壌から本肥料由来のKの植物による吸収を明らかにしたもので、学術上、応用上寄与するところが少なくない。よって、審査委員一同は本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。