

## File No. 09

## 加里の鉍物資源

加里（カリウム、K）は作物の生育に必要な三大必須元素の一つである。加里は窒素やりん酸と異なって、植物の体組織を構成する成分ではなく、イオン形態として植物体内の浸透圧の調整等を通して、デンプン、タンパク質の生成、移動、蓄積に役立つ。また、光合成に於ける光りん酸化反応において ATP の合成・転流にも欠かせないイオンである。

加里の主な働きは、

イ、水分の蒸散作用を調節する。

ロ、根の発育を早める。

ハ、植物組織を強固にして、寒さ・暑さに対する耐性や病虫害に対する抵抗性を高める。

ニ、開花、結実を促進する。

ホ、日照の不足による成長速度の低下を抑える。

などである。

カリウム (K) は地殻に於ける存在量が非常に多く、その重量比が酸素 (O)、けい素 (Si)、アルミニウム (Al)、鉄 (Fe)、カルシウム (Ca)、ナトリウム (Na) に次ぐ 7 番目、地殻の約 2.6% を占める。砂壤土と熱帯赤色土壌を除き、通常の土壌中に加里 (K<sub>2</sub>O) は 1~2.5% を有するが、ほとんどが長石、雲母、粘土鉍物に存在する不溶性のアルミノケイ酸塩鉍物である。作物が吸収利用できる水溶性加里とイオン交換態加里は少ないため、外部から加里肥料を施用する必要な訳である。

また、海水には濃度 0.046% の加里が含まれ、その量 (K<sub>2</sub>O として計算) が 720 万億トンに達する。しかし、濃度が低すぎて、採算に合う有効な濃縮抽出技術がなく、資源としてカウントできない。現在、加里資源として、固体の可溶性カリウム塩類鉍物と液体の塩湖鹹水 (かんすい)、一部不溶性カリウム鉍物しかない。

## 一、可溶性カリウム塩類鉍物

自然界にはカリウムを含む鉍物が数え切れないほどあるが、加里肥料の原料に適する可溶性鉍物は下記 3 種類に限られる。主な可溶性カリウム鉍物は表 1 に示す。

### 1. カリウムの塩化物

古代の浅い海が乾涸して、海水に含まれるカリウムが析出して形成した塩化カリウムの鉍物である。典型的な鉍物はシルビン (sylvine、加里岩塩) (図 1) とカーナリット (carnallite、光鹵石) (図 2) である。なお、シルビンの中に塩化カリウム含有量が非常に高く、ほぼ純粋な塩化カリウム岩塩はシルバイト (sylvite) と呼ばれる。純粋のシルビンとカーナリットは無色透明であるが、含まれている微量の金属により、赤色や黄色を呈することが多い。よく見かける赤色のシルビンとカーナリットは酸化鉄を含んでいるためである。

これらの塩化カリウム鉍物はカナダサスカチュワン州、ロシアとベラルーシ、ドイツに大きな加里鉍脈を形成し、世界加里生産量の 80% 以上が可溶性塩化カリウム鉍物を原料と

して生産されている。



図 1. シルビン (カナダサスカчевン州)

図 2. カーナリット(アメリカニューメキシコ州)

## 2. カリウムの硫酸塩

古塩湖が乾涸して、カリウムが硫酸塩と塩化物になって一緒に析出した鉱物である。主な鉱物はカイナイト (kainite)、ラングバイナイト (langbeinite)、ポリハライト (polyhalite) である。これらの鉱物がポーランドやイタリアに小さな鉱脈として発見された。

## 3. カリウムの硝酸塩と塩化物、硫酸塩の混合物

チリ硝石 (niter)、ハンバーストナイト (humberstonite) などである。これらの鉱物の産出量が少ない。

表 1. 主な可溶性カリウム鉱物

| 名 前                 | 化学構造式  | 密 度            | 硬 度 | K <sub>2</sub> O 理 論<br>含有量(%) |
|---------------------|--|----------------|-----|--------------------------------|
| 加里岩塩<br>sylvine     | KCl + NaCl   |                |     | KCl の含有<br>率による                |
| 純加里岩塩<br>sylvite    | KCl  | 1.987          | 2.2 | 63.2                           |
| カーナイト<br>carnallite | KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O           | 1.64           | 2.5 | 16.95                          |
| アルカナイト<br>arcanite  | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                     | 2.07 ~<br>2.59 | 2~3 | 54.0                           |
| カイナイト<br>kainite    | KCl·MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O           | 2.08 ~<br>2.14 | 3   | 19.3                           |
| ラングバイナイト            | K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2MgSO <sub>4</sub> | 2.86           | 4.2 | 22.7                           |

|                            |  |      |            |       |
|----------------------------|--|------|------------|-------|
| langbeinite                |  |      |            |       |
| レオナイト<br>leonite           | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$               | 2.20 | 2.7        | 25.7  |
| 硫酸苦土カリ石<br>picromerite     | $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$               | 2.03 | 2.5<br>~3  | 23.4  |
| アフィタライト<br>aphitalite      | $3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$                        | 2.69 | 2.7        | 42.5  |
| ポリハライト<br>polyhalite       | $3K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot H_2O$ | 2.72 | 3 ~<br>3.6 | 15.6  |
| チリ硝石<br>niter              | $KNO_3$  | 2.11 | 2          | 46.59 |
| ハンバーストナイト<br>humberstonite | $Na_7K_3Mg_2(SO_4)_6(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$        | 2.25 | 3~4        | 12.45 |

## 二、カリウム塩湖鹹水（かんすい）

塩湖は地殻変動により海洋と隔離された海水または内陸湖が長期間の自然蒸発を経て濃縮された塩分の高い湖である。塩湖の鹹水には塩化カリウム含有量が1%を超える場合はカリウム塩湖鹹水として、加里資源として開発利用できる。

通常、塩湖の蒸発濃縮により、まず塩化ナトリウムが先に飽和に達し、析出して沈積する。残りの鹹水は塩化カリウムと塩化マグネシウムの濃度が高い。また、鹹水も表層鹹水と析出した塩類結晶の隙間に存在する結晶隙間鹹水に分けられる。概して、結晶隙間鹹水はカリウム、マグネシウム、ホウ素、ヨウ素等の含有量が高く、利用価値が高い。

世界に有名なカリウム塩湖は中東の死海（Dead sea）、アメリカのグレートソルト湖（Great salt lake）、南米ポリビアのウユニ塩湖（Salar De Uyuni）、中国のチャルカン塩湖（Qarhan salt lake、中国名察尔漢塩湖）とロブノール（Lop Nor、中国名羅布泊）である。これらの鹹水の化学組成は表2に示す。

表2. 塩湖鹹水の化学組成（g/l）

| 元素               | 死海   | グレートソルト湖 | ウユニ塩湖 | チャルカン塩湖 | ロブノール | 普通海水（対照） |
|------------------|------|----------|-------|---------|-------|----------|
| Na+              | 40.1 | 85.60    | 66.0  | 20.96   | 76.39 | 10.556   |
| K+               | 7.65 | 7.74     | 23.0  | 18.47   | 8.23  | 0.38     |
| Mg <sup>2+</sup> | 44   | 13.50    | 26.0  | 68.34   | 16.48 | 1.272    |
| Ca <sup>2+</sup> | 17.2 | 0.312    | 0.23  | 4.18    |       | 0.4      |
| Li               |      | 0.066    | 1.7   |         |       |          |
| B                | 5.3  | 0.052    | 1.01  |         |       | 0.026    |

|                               |     |       |       |       |        |       |
|-------------------------------|-----|-------|-------|-------|--------|-------|
| Cl <sup>-</sup>               | 224 | 155   | 190.0 | 241.5 | 48.95  | 18.98 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |     | 27.0  | 23.0  | 6.23  | 33.047 | 2.65  |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> |     | 0.523 |       | 1.17  |        | 0.14  |

註：死海、グレートソルト湖は表層鹹水、その他は結晶間鹹水。

塩湖鹹水は重要な加里資源である。イスラエルとヨルダンが死海から年間 4 百万トン弱の塩化加里を生産し、中国もチャルカン塩湖から年間約 300 万トンの塩化加里、ロブノーラから年間 120 万トンの硫酸加里を生産している。

### 三、不溶性カリウム鉱物

不溶性カリウム鉱物はカリウムが他の元素（主にアルミニウム、けい素等）と緻密な結晶体を構成するため、水に溶けない。主な鉱物は明ばん石（alinite、 $K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ ）、霞石（nepheline、 $(Na,K)AlSi_3O_8$ ）、カリ長石（potash feldspar、 $KO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ ）である。これらの鉱物はカリウム（ $K_2O$ ）含有量が 8～24%であるが、カリウムを結晶体から解放し、植物が利用できる形態にするには、高熱又は強酸、強アルカリで処理し、結晶体を破壊するしかない。

現在、これらの不溶性カリウム鉱物はごく一部のカリ長石をけい酸加里肥料の原料として使用する程度である。一方、セメント生産に使う原料にはカリウムを含む鉱物が多く、高温焙焼により鉱物の結晶構造が破壊され、カリウムが揮発して、排気ガス中の亜硫酸ガスや二酸化炭素と結合して硫酸カリウムと炭酸カリウムとなり飛灰として排出する。従って、セメントキルン飛灰には高濃度の硫酸カリウムと炭酸カリウムを含んで、回収して肥料として使うことができる。