不攪乱畑地土壌を用いた土壌中の陽イオン交換実験

広城 吉成*・横山 拓史*・神野 健二**
和田 信一郎***・市川 勉****・佐藤 貞夫*****

A Study on Cation Exchange Reaction in Undisturbed Soil Columns of Farm Land

Yoshinari HIROSHIRO*, Takushi YOKOYAMA*
Kenji JINNO**, Shin-Ichiro WADA***
Tsutomu ICHIKAWA**** and Sadao SATOH*****

Abstract

In order to model the transport of fertilizer components from soil surface to groundwater in farm land, a preliminary experiment, in which a KCl solution was infiltrated through undisturbed soil columns, was carried out and cation exchange capacity (CEC) and selectivity coefficients ($K_{Ca/M}$, $M:Na^+$, K^+ , Mg^{2+}) were determined.

The soil columns consisted of two kinds of soils: a top layer of soil containing organic material and a lower layer of decomposed granite soils. The CEC values of the two soil layers were 5.20 and 3.7 meq/100g of dry soil, respectively. In the columns, the exchange reaction of Ca^{2+} with K^+ was dominant. The $K_{Ca/K}$ was approximated as a function of the adsorbed potassium molar fraction, whereas the $K_{Ca/Mg}$ was constant at about 1.2.

Key Words: Undisturbed Soil Column, Cation Exchange Capacity, Selectivity Coefficient.

1. はじめに

近年、農耕地に施肥される肥料によりその地域の地下水水質が影響を受けることが指摘されており、

最適施肥量の見積りや肥料物質の土壌中における輸送メカニズムを明らかにすることが不可欠になっている。

農耕地に施肥される肥料の主要構成成分は窒素、

*九州大学 教養部 College of General Education, Kyushu University

**九州大学 工学部 Faculty of Engineering, Kyushu University

***九州大学 農学部 Faculty of Agriculture, Kyushu University

****九州東海大学 工学部 Faculty of Engineering, Kyushu Tokai University

*****長崎県庁 Nagasaki Prefectural Government

リン酸、カリウムなどであり、これら各成分が水の浸透に伴って土壤表面から地下に移動する過程はそれぞれ異なる。畑地に施肥される窒素の形態は主にアンモニア態窒素、硝酸態窒素であるが、アンモニア態窒素はそのほとんどが硝化されて硝酸態窒素に変わり土壤にほとんど吸着されことなく移動する。一方、リン酸は土壤に強く保持されるため¹⁾地下水水質に大きな影響を及ぼさないが、カリウムのような陽イオンは以前から土壤に吸着していたナトリウム、カルシウム、マグネシウムなどと陽イオン交換反応を起こし、相互に影響を及ぼし合いながら地下に移動していく。

従来、単一の化学種で吸着等の化学反応が無視できる場合には土壤に応じた適切な分散係数を用いて移流分散方程式を解くことで十分な成果が得られている²⁾が、近年問題となっている農薬、肥料あるいは有機塩素系化合物等の汚染物質は、土壤や地下水における種々の鉱物質や腐植物質あるいは微生物により多様な化学・生物的作用を受け^{3)、4)}、解析のモデルにも複雑な表現が必要となっている。化学的作用のうち吸着に関しては、例えば土壤の吸着サイトに吸着される化学種の濃度が土壤溶液の濃度に比例すると仮定し解析することではほぼよい結果が得られているが⁵⁾、カリウムなどのような陽イオン交換を伴う物質が土壤に負荷された場合には、他の陽イオンとの間の化学反応を考慮した地下水での物質輸送モデルの開発が必要となる。

さて、不飽和浸透流と多成分化学反応過程とを考慮した水理化学的物質輸送解析⁶⁾を行うためにはモデルを検証する基礎的データが必要となるが、現在のところ多くは2成分間のみのイオン交換モデルでしかも選択係数についてはそれを一定値として与え解析している場合が多く、本報のような多成分のイオン交換を対象にし、かつ深さに応じた選択係数を用いて解析している例は見当たらない。従って本報では上記解析を行うための基礎実験としてカリウムが畑地に施肥された場合に起こる陽イオン交換反応による陽イオンの挙動を把握し、固相と液相間の化学的作用を論ずる際に不可欠となる陽イオン交換容量や選択係数を評価するために、実際の畑地から土壤を不攪乱状態で採取し室内カラム実験を行い、モデル化の際に必要な輸送のメカニズムについて考察した。

2. 不攪乱畑地土壤採取地域の概要

2.1 土地利用状況

不攪乱畑地土壤を採取した地域を図-1に示す。記号Fは土壤採取地点、記号Wはこの地域に点在する井戸を示す。この地域は4月から9月にかけては水田、10月から3月までは水田の裏作としての畑に変わる。畑では主にキャベツなどが栽培されている。また、ビニールハウスでは一年を通してほうれん草などの野菜が栽培されている。なお、この地域における地下水中の硝酸態窒素や溶存酸素などの季節的変動については文献7)を参考にされたい。

2.2 地下水流向および地質⁷⁾

この地域で推定される地下水流向は図-1に示すように概ねW1からW6の方向に流れているものと推測される。また今回採取した不攪乱土壤の地質状況は地表面から20cm程度までが畑地土壤であり、20cmから1m前後までがマサ土となっている。

3. 不攪乱畑地土壤の採取について

本報では現実にかかる水の浸透過程、イオン交換をよりよく反映させるために不攪乱土壤を用いたカラム実験を行った。以下にその採取作業手順を述べる。

図-1に示したF地点はビニールハウスに挟まれた畑地で、畑地の一部を深さ1m、一辺50cm程度の矩形土柱塊になるように掘り、予め準備しておいた塩化ビニール製の円筒(長さ5cm毎に切断し、それらをビニールテープでつなぎ長さ60cmにしたもので、内径は75mm)に挿入できるように丁寧に削り取り、土柱上部から徐々に差し込んだ。次に土壤からの水分蒸発を防ぐため、円筒上部から溶かしたパラフィンを流し込み、パラフィンが固化した時点で円筒底部の土壤を金属ヘラで切り取りビニール袋に入れて密封した。この方法で長さ60cmのカラム5本を採取した。なお、表-1には目視観察の結果から、カラム内の土壤は上層部の畑地土壤(Top Soil)と下部のマサ土(Decomposed Granite Soils)の2種類であるとし、それらの土の土質特性を示している。また、採取した土壤の不飽和特性についてはVan Genuchtenが提案した式⁸⁾を用いて不飽和特性値を決定した。表-2にその結果を示している。

図-1 土壌採取地点付近の平面図

Fig-1 Location of soil sampling site

表-1 土の土質特性値

Table-1 Soil properties

Index	Top Soil	Lower Soil (Decomposed Granite Soils)
permeability (cm/s)	1.59×10^{-3}	1.55×10^{-3}
liquid limit (%)	47.9	43.1
plastic limit (%)	35.2	34.9
density (g/cm ³)	2.690	2.758
water content (%)	33.7	43.2
porosity (%)	53.1	58.8

表-2 不飽和特性値

Table-2 Unsaturated soil properties

$\theta = \theta_r + (\theta_s - \theta_r) / \{1 + (\alpha h)^n\}^m$
$kr(h) = [1 - (\alpha h)^{n-1} \{1 + (\alpha h)^n\}^m] / \{1 + (\alpha h)^n\}^{m+1}$
$C_w(h) = \{\alpha \cdot m \cdot n (\theta_s - \theta_r) \cdot (\alpha h)^{m+1} / \{1 + (\alpha h)^n\}^{m+1}\}$
θ : 体積含水率、 h : 圧力水頭、 θ_r : 残留含水率、 θ_s : 飽和含水率、 kr : 相対透水係数、 C_w : 比水分容量、 α, m, n : 定数
$\alpha = 0.023 \text{ (cm}^{-1}\text{)}, m = 0.457, n = 1.841, \theta_r = 3.3\%, \theta_s = 48.5\%$

4. 室内カラム実験の概略

4.1 実験装置および実験方法

実験装置の概略を図-2に示す。実験の際にはカラムの上部2セグメント(10cm)と底部1セグメント(5cm)を切り離し、カラム全長を45cm(9セグメント)とした。次にカラム上面から純水を約41ml/hの流量で滴下させ、カラム底部からの流出流量が一定になるまで続け、これが定常状態になった後、KCl溶液(KCl-K濃度で約9000mg/l)を同じ流量で5本のカラムに対してそれぞれ3、5、8、15、26時間継続して滴下させた。各滴下時間が経過した後、即座にカラム9セグメントを分割解体し、ポリエチレン製の袋にそのセグメント内の土壌の大部分を採取したあと、その袋の中の土壌を攪乱させ化学分析に使用した。また、残りの土壌を用いて解体後の含水比を測定した。その結果を表-3に示す。

次に、各カラム各セグメントの解体時における目視観察による土壌の種類について、カラム1では上部3セグメント(15cm)までがマサ土に比べ黒色の畑地上層土壌が卓越した状態であり、以下、カラム2では2セグメント(10cm)、カラム3では3セグメント(15cm)、カラム4では2セグメント(10cm)までがマサ土に比べて黒色の畑地上層土壌が卓越した状態であった。またカラム5では全セグメントともマサ土主体の土壌であった。

4.2 分析方法

ポリエチレン製の袋に採取した各セグメントの攪乱した土壌の一部を用いて遠心分離により土壌間隙水を抽出し、原子吸光法(使用機器:Nippon Jarrell-Ash AA-8500)により土壌間隙水中の陽イオン(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})濃度を測定した。また、塩化物イ

図-2 実験装置の概略図

Fig-2 Experimental column equipment

オンはイオンクロマトグラフィー(使用機器:DION EX-QIC)で測定した。次に遠心分離後の土壌を用いて、振とう浸出法⁹⁾により土壌の交換性陽イオン含量を測定し、この方法で得られた交換性陽イオンの合計量を陽イオン交換容量(CEC)とした。

表-3 分割解体後の土壌含水比(%)

Table-3 Water content of each soil segment at end of experiments

segment No. \ column No.	Column-1	Column-2	Column-3	Column-4	Column-5
1	40.6	49.2	39.2	41.9	47.6
2	47.6	52.4	50.0	48.3	44.2
3	52.8	46.1	49.6	47.4	41.8
4	52.3	45.0	48.6	46.3	41.1
5	52.5	44.2	47.3	42.3	40.9
6	52.5	45.2	48.6	40.3	39.7
7	42.8	45.6	45.5	39.6	38.9
8	42.5	44.4	43.6	39.8	39.0
9	42.5	43.3	42.2	40.0	39.3

(セグメント番号の1はカラム上面である)

(Segment No.1 indicates the top segment of the column.)

5. 結果と考察

5.1 塩化物イオン濃度の分布

KCl 溶液をそれぞれのカラムで3時間(column-1)、5 時間(column-2)、8 時間(column-3)、15 時間(column-4)、26時間(column-5)継続して滴下させたときの各カラム液相中の塩化物イオンの濃度分布を図-3に示す。この図から KCl 溶液滴下時間が長く

なるにつれて、カラム底部に向かって塩化物イオンが浸透している様子が判る。この塩化物イオンの浸透状況から、今回用いたどのカラムも大きな孔隙などはなかったと考えられる。

5.2 陽イオン濃度の分布

各滴下時間に対する陽イオンの濃度分布を図-4～図-8に示す。これらによると K^+ の移動は塩化物イ

図-3 塩化物イオン濃度分布

Fig-3 Cl^- profile

図-4 陽イオン濃度分布 (column-1)

Fig-4 Cation profile (column-1)

図-5 陽イオン濃度分布 (column-2)

Fig-5 Cation profile (column-2)

オンのそれに比べて遅れが生じていることが読み取れる。このことは、 K^+ が陽イオン交換反応によって固相に保持されたために起こったもので、はじめに固相に保持されていた Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は高濃度の K^+ 負荷により陽イオン交換し、液相中に放出されたものと考えられる。また、KCl溶液滴下時間

が長くなるにつれて、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} のピークがカラム底部へ移動しているが、いずれの継続時間の場合も Na^+ の顕著なピークが認められないことから、今回採取した土壌には交換性 Na^+ があまり含まれていなかったと考えられる。

図-6 陽イオン濃度分布 (column-3)

Fig-6 Cation profile (column-3)

図-7 陽イオン濃度分布 (column-4)

Fig-7 Cation profile (column-4)

5.3 液相中における陰・陽イオンの当量濃度

各カラム各セグメントの液相中における陰イオンと陽イオン濃度の当量関係を図-9に示す。ここでは塩化物イオン以外の陰イオンの濃度は極端に低かったため、陰イオンは塩化物イオンのみであるとした。図中の○は塩化物イオン濃度、▲は塩化物イオン濃

度から陽イオン(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})の合計濃度を差し引いてプロットしたものであり、また横軸の1～9までの数字はカラムセグメント番号を表している。この図から概ね陰イオンと陽イオン間の当量は等しいと判断できる。なお、当量のずれが大きい箇所も若干見られるが、高濃度の塩化物イオン、カ

図-8 陽イオン濃度分布 (column-5)

Fig-8 Cation profile (column-5)

(横軸の数字(1~9)はカラムセグメント番号)

図-9 液相中における陰・陽イオンの当量濃度

Fig-9 Balance of anion and cation concentrations in pore water
(The abscissa (1~9) indicates column-segment number.)

リウムイオンなどは希釈倍率を大きくして測定する必要があり、分析測定に起因する誤差によるものと考えられる。

5.4 陽イオン交換容量

土壌の CEC は単位重量の土壌による 1 M、pH 7 の酢酸アンモニウム溶液からのアンモニウム吸着量

として操作的に定義されている¹⁰⁾。しかし本報では pH を調節していない KCl を浸透させたこと、この土壌中には Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 以外の陽イオンは実質的には含まれていないことを考慮し、これら 4 種の陽イオンの吸着量の合計をもって土壌の CEC とした。

図-10～図-14は、KCl 溶液滴下時間ごとのカラ

図-10 固相中の陽イオン濃度分布 (column-1)

Fig-10 Profile of the adsorbed cations on the soil (column-1)

図-11 固相中の陽イオン濃度分布 (column-2)

Fig-11 Profile of the adsorbed cations on the soil (column-2)

図-12 固相中の陽イオン濃度分布 (column-3)

Fig-12 Profile of the adsorbed cations on the soil (column-3)

図-13 固相中の陽イオン濃度分布 (column-4)

Fig-13 Profile of the adsorbed cations on the soil (column-4)

ムセグメント内における固相中陽イオン濃度の分布を示している。これらの図より KC1 溶液滴下時間が長くなるにつれて、当初固相に最も多く吸着されていた Ca^{2+} が K^{+} に置き換わっており、この系で生じている反応は主としてイオン交換によるものであるといえる。

また、図-15は各カラムの深さ方向における陽イオン交換容量(以下、CEC)の分布を示しているが、この図から実験に用いた畑地土壌の CEC は、深さ約 20cm までは 5~20 (meq/100g) であり、20cm 以深では 3~7 (meq/100g) の値を示した。深さ約 20cm までの CEC は 20cm 以深の CEC より値が大きく、ば

図-14 固相中の陽イオン濃度分布 (column-5)

Fig-14 Profile of the adsorbed cations on the soil (column-5)

図-15 深さ方向における CEC 分布

Fig-15 CEC profile

らつきの幅も大きい。土壌の主なイオン交換・吸着体は粘土鉱物と腐植であり¹⁾今回実験に用いた畑地土壌の表層部は黒色を呈していたことから、カラム深さ約20cmまでの部分の腐植含量が高かったことによると考えられる。

5.5 選択係数^{6), 11)}

固相と液相間の陽イオン交換反応は、例えば K^+ 濃度が液相中で増加した場合に、以前から吸着していた Ca^{2+} が固相から離脱して K^+ とイオン交換する。この反応は固相を Γ とすると次式で表される。

この交換平衡に対する選択係数は次式で表される：

$$K_{Ca/K} = \frac{X_{Ca} [K^+]^2}{X_K^2 [Ca^{2+}]} \quad (2)$$

同様に Na^+ と Ca^{2+} , Mg^{2+} と Ca^{2+} に対して

$$K_{Ca/Na} = \frac{X_{Ca} [Na^+]^2}{X_{Na}^2 [Ca^{2+}]} \quad (3)$$

$$K_{Ca/Mg} = \frac{X_{Ca} [Mg^{2+}]}{X_{Mg} [Ca^{2+}]} \quad (4)$$

のように表わすことができる。ここに、 $K_{Ca/K}$, $K_{Ca/Na}$, $K_{Ca/Mg}$ は K^+ , Na^+ , Mg^{2+} を基準にした Ca^{2+} の選択係数であり、次に X_{Na} , X_K , X_{Mg} , X_{Ca} は固相における交換性陽イオンのモル分率である。 $[\]$ は次式に示すようにそれぞれの化学成分の溶液中の濃度に対する活動度で、濃度と活動度係数の積で与えられる。すなわち、イオン強度を I として：

$$I = (1/2) \sum_i C_i z_i^2 \quad (5)$$

(i に関する総和は陽・陰イオンの全てが対象) を算定し、次いで Davies の式¹²⁾に基づく次式：

$$\log_{10} G_i = -0.5115 z_i^2 (\sqrt{I}/(1 + \sqrt{I}) - 0.3I) \quad (6)$$

により活動度係数 G_i の算定を行う。例えば K^+ の活動度は $[K^+] = G_K \cdot (K^+)$ となる。ここで、 (K^+) は K^+ の測定濃度 (mol/l)、即ち全 K^+ 濃度であり、 z_i は i イオンの電荷である。いま、対象としている各カラム各段の土壌の CEC を一定とし、交換可能な陽イオンの総和が CEC に等しいとすると、次式が成り立つ。

$$X_{Na} + X_K + X_{Mg} + X_{Ca} = 1 \quad (7)$$

選択係数は固相と液相間における陽イオンの分配の予測を行う上で重要なパラメータで、実用的には固相表面に陽イオンどうしがどのように選択的に保持されるかを示す数値である。以下に選択係数の算

定手順を示す。

各カラム各セグメントにおける液相での Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 濃度と陰イオン濃度を式 (5) に代入しイオン強度 I を求め、式 (6) から活動度係数 G_i を算定する。この G_i と各陽イオン濃度との積をとると活動度が計算される。次に、カラム各セグメントの土壌による各陽イオンの吸着量 (同じくモル単位) で除すことにより土壌に吸着した陽イオンのモル分率を求める。以上のようにして得られた値をそれぞれ式 (2), (3), (4) に代入し選択係数を算定する。

なお、今回の実験における選択係数は静的状態で測定されるバッチ試験の選択係数とは異なり動的状態で測定された選択係数であるため、本報で得られた選択係数は実動選択係数と呼ぶべき性格のものであることを断っておく。

5.6 実験結果

各陽イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) を基準にした Ca^{2+} の選択係数とそれぞれのモル分率との関係を図-16、図-17、図-18に示す。なお、図中の記号○や●に付した数字はカラムセグメント番号である。●は表層部、○は下層部 (マサ土) の土壌に対する選択係数である。なお、図-16～18でカラム 1 におけるそれぞれの選択係数については、液相中での陽イオン濃度が極端に低かったため記載を省略した。

図-16の $K_{Ca/Na}$ と Na^+ のモル分率との関係では、この実験で用いた土壌の Na^+ 含量は低かったので、KCl 滴下時間に関わりなくどのカラムのどの位置においても吸着 Na^+ のモル分率は 0.08 を越えることはなかった。 $K_{Ca/Na}$ は 0.007～0.4 の範囲に分布し Na^+ 吸着量との間に相関はなく、また腐植に富む層位とマサ土の部分の間の差もみられなかった。 $K_{Ca/Na}$ の値にこのような大きなばらつきがあるのは、一つには濃度、吸着量の測定値の相対誤差が大きかったことによるほか、選択係数の値が Na^+ 吸着量のみでなくその他の陽イオンの吸着量に複雑に依存していることによる可能性もある。しかしいずれにせよ、 Na^+ の存在量が低いためにこの種の土壌における陽イオンの移動をモデル化するにあたっては Na^+ を無視することも可能である。

図-17に $K_{Ca/K}$ と K^+ のモル分率との関係を示す。ここで同じモル分率で比較すると、腐植に富む層位の $K_{Ca/K}$ 値の方が明らかに大きい傾向がある。これ

図-16 $K_{Ca/Na}$ と X_{Na} の関係

Fig-16 The relationship between selectivity coefficient ($K_{Ca/Na}$) and molar fraction(X_{Na})

図-17 $K_{Ca/K}$ と X_K の関係

Fig-17 The relationship between selectivity coefficient ($K_{Ca/K}$) and molar fraction(X_K)

は Ca^{2+} に対する選択性がより高いことを意味するが、この傾向は一般に土壌有機物の Ca^{2+} に対する選択性が高いことから説明できる¹³⁾。マサ土を主体とする部分では、 K^+ のモル分率が0～0.5の範囲

では $K_{Ca/K}$ は比較的一定で0.001～0.01の範囲にあり、それ以上で急に増加した。 $K_{Ca/K}$ が K^+ 吸着量の変化に伴って大きく変化することは多くの土壌や粘土鉱物について報告されており¹⁴⁾、これらの多

い、不飽和浸透流と多成分化学反応過程とを考慮した水理化学的物質輸送解析を行う予定である。また、本実験で得た選択係数とバッチ試験によるそれとの違いなどについても今後検討する必要がある。

謝 辞

本報をまとめるにあたり、カラム実験用の畑地土壌を提供して下さいた樋口重人様には多大な労力と協力を、また福岡大学の山崎惟義教授には実験に関する有益なアドバイスをいただいた。なお、本研究の一部は(財)河川環境管理財団「地下水水質の循環システムが表流水水質に及ぼす影響評価」(研究代表者神野健二)の補助のもとに行われた。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) 日本土壤肥科学会編：土壌の吸着現象－基礎と応用－、博有社、1991。
- 2) 榎井和朗、細川土佐男、神野健二、伊藤敏朗：海岸帯水層における鉛直濃度分布に基づく横方向分散定数の推定方法、土木学会論文集、411号/II-12、pp.45-53、1989。
- 3) 藤縄克之：汚染される地下水、共立出版、1990。
- 4) 神野健二：地下水汚染の解析とモニタリングの方法、水工学シリーズ90-A-6、pp.A-6-1-A-6-25、1990。
- 5) Lai, S. and Jurinak, J. J.: Cation Adsorption in One-Dimensional Flow through Soils, Water Resources Research, Vol. 8, No. 1, pp. 237-259, 1972。
- 6) 神野健二：水理化学的物質輸送解析、応用地質33巻3号、pp.35-45、1992。
- 7) 広城吉成、横山拓史、神野健二、和田信一郎、糸井龍一、山崎惟義、市川勉、細川土佐男：農耕地における地下水水質の変動特性-特に陰イオン濃度の変動について-、水工学論文集第36巻、pp.403-408、1992。
- 8) Van Genuchten: A closed-form Equation for Predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils, Soil Science Society, 44, pp. 893-895, 1980。
- 9) 村本穰司、後藤逸男、蛭木翠：振とう浸出法による土壌の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析、日本土壤肥科学雑誌第36巻、第2号、pp.210-215、1992。
- 10) A. L. Page, R. H. Miller, D. R. Keeney: METHODS OF SOIL ANALYSIS Part 2 -Chemical and Microbiological Properties, Second Edition, J. D. RHOADES: Cation Exchange Capacity, Soil Science Society of America, Inc., pp. 149-151, 1982。
- 11) 榎井和朗、矢野友久、神野健二、横山拓史、糸井龍一、広城吉成：多成分化学反応を考慮した地下水中の物質輸送モデル、水工学論文集第35巻、pp.641-646、1991。
- 12) Sposito, G.: The future of an illusion, Ion activity in soil solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., Vol.48, pp. 521-536, 1984。
- 13) Poonia, S. R. and Niederbudde, E. A.: Exchange equilibria of potassium in soils, V. Effect of natural organic matter on K-Ca exchange, Geoderma, Vol. 47, pp. 233-242, 1990。
- 14) Bruggenwert, M. G. M. and Kamphorst, A.: Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, In Soil Chemistry B. Physico - Chemical Models, Ed. G. H. Bolt, Elsevier, Amsterdam, pp. 141-203, 1979。
- 15) Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M. (岩田進午、他訳)：土壌の化学、学会出版センター、1980。

(受付：1993年6月18日、受理：1994年1月7日)