

# 根釧地方の火山性土における塩化物イオンの拡散に及ぼす 吸着と体積含水率の影響

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
巻/号	671
掲載ページ	p. 7-16
発行年月	1996年2月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター  
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council  
Secretariat



# 根釧地方の火山性土における塩化物イオンの 拡散に及ぼす吸着と体積含水率の影響<sup>\*1</sup>

三枝俊哉<sup>\*2</sup>・加藤英孝<sup>\*3</sup>・天野洋司<sup>\*4</sup>

キーワード 塩化物イオン, 拡散係数, 黒ボク土, 陰イオン吸着, インピーダンスファクタ

## 1. 緒言

根釧地方において農耕地の主体を占める火山灰土壌は、北海道の農牧地土壌分類第2次案<sup>1)</sup>によって、未熟火山性土、黒色火山性土、厚層黒色火山性土に概ね区分される。未熟火山性土は厚層黒色火山性土よりも腐植含量が少なく粒径が粗い<sup>2)</sup>。また、当地方の主要作物である牧草の生産性は未熟火山性土の方が厚層黒色火山性土よりも低い傾向を示す<sup>3)</sup>。黒色火山性土は理化学性と牧草の生産性のいずれの面においても両者の中間的性質を有する<sup>2,3)</sup>。これまで、3種の火山性土における牧草生産力の違いは主として土壌化学性の面から検討され、各火山性土に対応したカリウムやリンの土壌診断基準値の設定がなされてきた<sup>4,5)</sup>。この中で、土壌中の有効態リン含量が同程度であっても、火山性土の種類によって牧草のリン吸収量が異なる可能性が示唆され、土壌から根へのリンの移動速度を評価する必要性が指摘されている<sup>5)</sup>。

土壌から作物根への養分移動の形態としては拡散やマスフローなどがあげられる<sup>6,7)</sup>。これらのうち、土壌溶液中の濃度が高く、作物による吸収量の少ないカルシウムやマグネシウムではマスフローによる供給が、また、土壌溶液中の濃度がきわめて低いリンや作物による吸収量の多いカリウムでは拡散が重要とされている<sup>7)</sup>。

土壌中における溶質の拡散移動は体積含水率や吸着の影響を受けることが知られている<sup>8)</sup>。従来、土壌中の養分の拡散に及ぼす土壌物理性や体積含水率の影響評価には、塩化物イオン (Cl<sup>-</sup>) が吸着の影響を受けないものとして用いられる場合が多かった<sup>9)</sup>。しかし、前述の3

種の火山性土では保水性が異なる<sup>2)</sup>だけでなく、陰イオン吸着特性にも違いが認められる<sup>9)</sup>。したがって、拡散による養分供給能を比較するためには、保水性や陰イオン吸着特性の違いが土壌中における Cl<sup>-</sup> などの陰イオンの拡散に及ぼす影響を把握することが必要である。ここにとりあげた火山性土のように、変異荷電を持つ土壌による陰イオン吸着量は、一般に溶液濃度と非線形の関係にあることが知られている<sup>10)</sup>。このような場合には、後述するように、土壌中の陰イオン拡散係数は溶液濃度に依存することが予想される。逆に、このことを利用すれば、濃度の異なる溶液を用いた拡散実験から、吸着の影響を確認することが可能と考えられる。そこで、本試験では各火山性土における拡散による養分供給能を比較することを目的として、体積含水率および溶液濃度の異なる条件で Cl<sup>-</sup> の拡散実験を行った。

## 2. 試験方法

### 1) 供試材料および実験方法

#### (1) 供試土壌

供試した土壌は北海道川上郡標茶町虹別の未熟火山性土 (表層多腐植質黒ボク土<sup>11)</sup>, Thaptic Udivitrand<sup>12,13)</sup>), 野付郡別海町上春別の黒色火山性土 (厚層腐植質黒ボク土<sup>11)</sup>, Acrudoxic Vitric Melanudand<sup>12,13)</sup>) および標津郡標津町川北の厚層黒色火山性土 (厚層多腐植質黒ボク土<sup>11)</sup>, Pachic Melanudand<sup>12,13)</sup>) から採取した草地の作土である。他に対照として鳥取県の砂丘未熟土も用いた。風乾細土を充填した土壌と不攪乱土壌では後述の液相中の拡散に関わるインピーダンスファクタと体積含水率の関係に大きな差異のないことが知られている<sup>8,14)</sup>。そこで、拡散係数および土壌の吸着特性の評価には 2 mm の篩を通した風乾細土を、また、水分保持特性の評価には 100 cm<sup>3</sup> 容採取円筒に採取した不攪乱土壌を供試した。供試土壌の主要な理化学性を第1表に示した。

#### (2) 塩化物イオンの拡散実験

土壌中の拡散係数に及ぼす体積含水率と吸着の影響を把握するため、体積含水率と添加塩溶液濃度を第2表の

\*1 本報告の一部は1992年日本土壌肥料学会新潟大会で報告した。

\*2 北海道立根釧農業試験場 (086-11 北海道標津郡中標津町桜ヶ丘1-1)

\*3 農林水産省農業環境技術研究所 (305 つくば市観音台3-1-1)

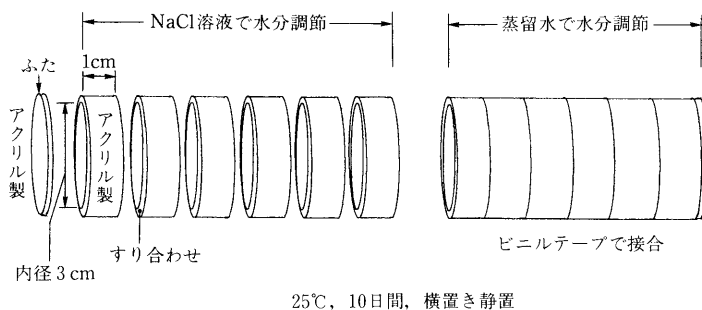
\*4 同上 (現在、国際協力事業団つくば国際研修センター) 1995年2月8日受付・受理

日本土壌肥料学雑誌 第67巻 第1号 p.7~16 (1996)

第 1 表 供試土壌の理化学性

土壌区分	採取地点	pH	かさ密度* (H <sub>2</sub> O)	粘土** kg kg <sup>-1</sup>	全炭素 —g kg <sup>-1</sup>	全窒素 —g kg <sup>-1</sup>	交換性陽イオン			吸着態陰イオン			
							Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
							cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup>						
未熟火山性土	川上郡標茶町	5.2	1.14	0.053	12	1.3	3.7	0.21	0.07	0.12	0.49	0.17	0.40
黒色火山性土	野付郡別海町	5.5	0.89	0.104	60	4.4	10.8	0.50	0.10	0.12	0.91	0.22	0.27
厚層黒色火山性土	標津郡標津町	5.0	0.70	0.148	77	5.4	6.8	0.34	0.15	0.28	1.92	0.31	0.26
砂丘未熟土	島取県	6.2	1.54	0.021	tr	0.1	2.1	0.52	0.12	0.06	0.06	n. d.	0.09

\* カラム充填時 (風乾細土密充填), \*\* 国際法 (<0.002 mm), \*\*\* 0.01 M NaOH 溶液 (1:100) 抽出.



第 1 図 塩化物イオンの拡散実験における実験操作の概要

ように設定した。第 1 図には実験操作の概要を示した。各土壌の風乾細土に既知の濃度の塩化ナトリウム (NaCl) 溶液 (0.01 M, 0.025 M または 0.1 M) を加えて体積含水率を第 2 表のように調節し、よく混合した後、第 1 表のかさ密度になるように内径 3.0 cm, 長さ 6.0 cm の解体可能なアクリル製カラムに充填した。次に、体積含水率が同じ値になるように蒸留水で水分調節した土壌を同様のカラムに充填し、両者を連結した後、10 日間 25°C で横置きに静置した。静置後、各カラムを 1 cm ごとの層に解体し、土壌中の Cl<sup>-</sup> 含量を測定した。塩化物イオンの定量に際しては、液相中の Cl<sup>-</sup> だけでなく、固相に吸着された Cl<sup>-</sup> も含めて評価するために、添加 Cl<sup>-</sup> のほぼ 100% が抽出されるように、風乾土 1 g に対し添加 Cl<sup>-</sup> 量に応じて水 50 mL または 200 mL を加えて抽出後、チオン酸水銀法<sup>15)</sup> で比色定量した。求めた乾土当たりの Cl<sup>-</sup> 含量を、かさ密度の値を用いて単位体積当たりの含量に換算した。こうして得られた土壌中の Cl<sup>-</sup> 含量の分布から後述の (9) 式によって土壌中の拡散係数 (拡散が液相中だけでなく土壌全体を通じて生じたと見なして求めた拡散係数)  $D$  を計算した。

### (3) イオン吸着特性および水分保持特性

供試土壌の吸着特性を知るために、原田<sup>16)</sup> が改良した WADA and OKAMURA の方法<sup>17)</sup> により陽イオン交換容量 (CEC) および陰イオン交換容量 (AEC) を測定

した。測定は土壌の主要な交換性陽イオンがカルシウムイオンであることを考慮して、0.004~0.1 M 塩化カルシウム (CaCl<sub>2</sub>) 溶液を用い、平衡 pH 4.0~6.5 の範囲で行った。また、水分保持特性の指標として、砂柱法および遠心法<sup>18)</sup> により、不攪乱土壌について水分保持曲線を作成した。

## 2) 理論および計算方法

### (1) 土壌中における溶質の拡散

土壌中における溶質の拡散は、一般に溶液中を通じた拡散と吸着態溶質の表面拡散によって生じ、次式で表される<sup>6)</sup>：

$$F = -D_i \theta f_i dC_i/dx + F_E \quad (1)$$

ここで、 $F$  は土壌中における拡散による溶質の流束密度 (単位時間に単位断面の土壌を横切って拡散する溶質量) ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ )、 $D_i$  は自由溶液中における溶質の分子拡散係数 ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )、 $\theta$  は土壌の体積含水率 ( $\text{m}^3 \text{m}^{-3}$ )、 $f_i$  は液相の屈曲度に依存するインピーダンスファクタ、 $C_i$  は液相中の溶質濃度 ( $\text{mol m}^{-3}$ )、 $x$  は距離 (m) である。また、 $F_E$  は表面拡散の流束密度 ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) を表す。なお、本試験条件では Na<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> が同じ方向に拡散する codiffusion が生じる<sup>19)</sup> ので、 $D_i$  には後述する自由溶液中における NaCl の拡散係数<sup>20)</sup> を用いた。

一方、土壌中の拡散が単位体積土壌当たりの溶質量

第2表 拡散実験条件の概要

土壌区分	採取地点	実験のねらい*	体積含水率** m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	添加 NaCl 溶液濃度 M
未熟火山性土	川上郡標茶町	1, 3	0.19	0.10
			0.31	0.10
			0.43	0.10
		2, 3	0.30	0.010
			0.30	0.025
			0.30	0.10
			0.48	0.010
			0.49	0.025
			0.49	0.10
黒色火山性土	野付郡別海町	1, 3	0.24	0.10
			0.38	0.10
			0.51	0.10
		2, 3	0.31	0.010
			0.31	0.025
			0.31	0.10
			0.51	0.010
			0.51	0.025
			0.50	0.10
厚層黒色火山性土	標津郡標津町	1, 3	0.27	0.10
			0.42	0.10
			0.58	0.10
		2, 3	0.31	0.010
			0.31	0.025
			0.31	0.10
			0.50	0.010
			0.50	0.025
			0.50	0.10
砂丘未熟土	鳥取県	1, 3	0.05	0.10
			0.11	0.10
			0.19	0.10

\* 1.体積含水率の影響評価,2.初期含量の影響評価,3.インピーダンスファクタ算出.

\*\* カラム解体時における測定値.

$C$  (mol m<sup>-3</sup>) の勾配に比例すると考え、FICK の第1法則を適用すると、(1)式は次のように書くこともできる<sup>6)</sup>：

$$F = -DdC/dx \quad (2)$$

ここで、 $D$  は土壌中の溶質の拡散係数 (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>) である。

(1)および(2)式の比較から、

$$D = D_i \theta f_i dC_i / dC + D_E \quad (3)$$

ここで、 $D_E$  は固相表面における溶質の拡散を表す項である。 $D_E$  が無視できる場合には(3)式は以下のように表

せる<sup>6)</sup>：

$$D = D_i \theta f_i dC_i / dC \quad (4)$$

(2) 拡散過程における溶質の含量分布

拡散過程における土壌中の溶質含量の経時変化は、(2)式と溶質に関する質量保存則から、

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 \quad (5)$$

で表現される (FICK の第2法則)<sup>21)</sup>。ここで、 $t$  は時間 (s) である。

本試験のように長さ  $L$  (m)、土壌中の初期溶質含量が  $0 \leq x < L/2$  で  $C_0$  (mol m<sup>-3</sup>)、 $L/2 < x \leq L$  で  $C_n$  (mol m<sup>-3</sup>) のカラム内で溶質の拡散が生じる時、任意の時間  $t$  におけるカラム内の土壌中における溶質含量の分布は(5)式を次の初期条件および境界条件で解くことによって得られる：

$$\begin{aligned} C &= C_0, & 0 \leq x < L/2, & t = 0 \\ C &= C_n, & L/2 < x \leq L, & t = 0 \\ \partial C / \partial x &= 0, & x = 0, & t > 0 \\ \partial C / \partial x &= 0, & x = L, & t > 0 \end{aligned} \quad (6)$$

一般には  $D$  は  $C$  の大きさに依存するため、(5)式の解を得るには数値解法が用いられる。しかし、もし、着目するカラム内での溶質含量の変化範囲に対して、 $D$  が一定値をとると近似できる場合には、カラム内の距離  $x$ 、時間  $t$  における土壌中の溶質含量  $C$  の分布は近似的に

$$\frac{C - C_n}{C_0 - C_n} = \frac{1}{2} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi}{2} \exp\left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{L^2}\right) \cos \frac{n\pi x}{L} \quad (7)$$

によって表される<sup>21)</sup>。

(3) 土壌中の拡散係数  $D$  の計算

土壌中における溶質の含量分布が(7)式によって表される時、 $t=0$  から  $t=t$  までの時間に、 $0 \leq x < L/2$  の部分から  $x=L/2$  の面を横切って  $L/2 < x \leq L/2$  へと拡散する単位断面積当たりの溶質量  $M$  (mol m<sup>-2</sup>) は、土壌中の拡散係数  $D$  との間に次の関係がある<sup>21)</sup>：

$$\begin{aligned} \frac{M}{M_\infty} &= \frac{\int_0^{L/2} (C_0 - C) dx}{\int_0^{L/2} \left\{ C_0 - \frac{(C_0 - C_n)}{2} \right\} dx} \\ &= 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left\{-\frac{D(2m+1)^2\pi^2 t}{L^2}\right\} \end{aligned} \quad (8)$$

ここで、 $M_\infty$  は  $t \rightarrow \infty$  までに  $x=L/2$  の面を横切って拡散する単位断面積当たりの溶質量 (mol m<sup>-2</sup>) である。

KEMPER<sup>19)</sup> によれば、 $M/M_\infty < 0.6$  すなわち拡散過程の初期では(8)式はより単純な次式により近似される：

$$\frac{M}{M_{\infty}} = \frac{4}{\pi} \sqrt{\frac{Dt}{L^2}} \quad (9)$$

したがって、実験的に求めた  $M/M_{\infty}$  の値および  $t$ ,  $L$  の値から(9)式を用いて土壤中の拡散係数  $D$  を求めることができる。さらに、(9)式により求めた  $D$  を(7)式に代入することにより、任意の距離  $x$  と時間  $t$  におけるカラム内の土壤中の溶質含量の分布を計算できる。なお、こうして求めた  $D$  の値は、土壤中の溶質含量  $C$  によらず一定であるとの近似の上に得られたものである。しかし、後述のように、厳密には  $D$  は  $C$  に依存するため、同一の土壤水分条件に対しても、得られる  $D$  の値は拡散実験での  $C$  の変化範囲に応じて異なることが期待される。以下における  $D$  の土壤中の溶質含量に対する依存性の議論は、このように、ある決められた溶質含量の変化範囲を有するカラム内で一定値をとると近似して求めた  $D$  に関するものである。

(4) 土壤中の塩化物イオンの拡散係数に対する吸着の影響

溶質の拡散に対する吸着の影響は(4)式に表される  $dC_i/dC$  の項によって評価できる。ここで、 $C$  は単位体積当たりの土壤中の液相中に存在する溶質量と固相による吸着量との和に等しいので、

$$C = \theta C_i + \rho S \quad (10)$$

ただし、 $\rho$  は土壌のかさ密度 ( $\text{kg m}^{-3}$ )、 $S$  は土壤による溶質の吸着量 ( $\text{mol kg}^{-1}$ ) である。(10)式より、

$$dC/dC_i = \theta + \rho dS/dC_i \quad (11)$$

これを(4)式に代入すれば、

$$D = D_{fi}/\{1 + (\rho/\theta)dS/dC_i\} \quad (12)$$

が得られる。なお、吸着のない場合は  $S=0$  であるので、

$$D = D_{fi} \quad (13)$$

となる<sup>6)</sup>。

一般に、土壤による吸着量  $S$  は溶液中の溶質濃度  $C_i$  とともに非線形に変化するので、 $dS/dC_i$  もまた、 $C_i$  の値とともに変化する。ここで、もし、カラム内で観察される溶液濃度の変化範囲  $C_{i,n} \leq C_i \leq C_{i,0}$  については、

$$dS/dC_i \approx \Delta S/\Delta C_i = (S_0 - S_n)/(C_{i,0} - C_{i,n}) \quad (14)$$

と近似できるとすると、

$$D = D_{fi}/\{1 + (\rho/\theta)(S_0 - S_n)/(C_{i,0} - C_{i,n})\} \quad (15)$$

ここで、 $S_0$  および  $S_n$  は初期状態 ( $t=0$ ) の  $0 \leq x < L/2$  および  $L/2 < x \leq L/2$  における  $S$  の値であり、 $C_{i,0}$ ,  $C_{i,n}$  は同様に初期状態における  $C_i$  の値である。土壤による溶質の吸着が非線形であっても(15)式を用いれば、 $D$  に対する吸着の影響を近似的に評価することができる。

いま、本試験における  $\text{Cl}^-$  の吸着量は与えられた溶液濃度と pH における陰イオン交換容量  $S_{AEC}$  ( $\text{mole kg}^{-1}$ )

に等しかったと見なすと

$$S = S_{AEC} \quad (16)$$

$S_{AEC}$  は  $C_i$  に関して非線形な次の経験式で表されることが知られている<sup>10)</sup>。

$$\log S_{AEC} = a\text{pH} + b \log C_i + c \quad (17)$$

ただし、 $a$ ,  $b$  および  $c$  は経験的な定数である。

ここで、溶質濃度の変化が生じた時の pH の変化が十分に小さかったと仮定すると、

$$\frac{S_0 - S_n}{C_{i,0} - C_{i,n}} = 10^{a\text{pH} + c} \left\{ \frac{(C_{i,0})^b - (C_{i,n})^b}{C_{i,0} - C_{i,n}} \right\} \quad (18)$$

これを(15)式に代入すると、

$$D = D_{fi}/\{1 + 10^{a\text{pH} + c}(\rho/\theta)\{(C_{i,0})^b - (C_{i,n})^b\}/(C_{i,0} - C_{i,n})\} \quad (19)$$

土壤による陰イオン吸着では通常  $a < 0$ ,  $b < 1$  である<sup>10)</sup> のので、(19)式から、土壤溶液の pH が低いほど、また、溶液濃度が低いほど拡散に対する吸着の影響が大きいことが予想される。

### 3. 結 果

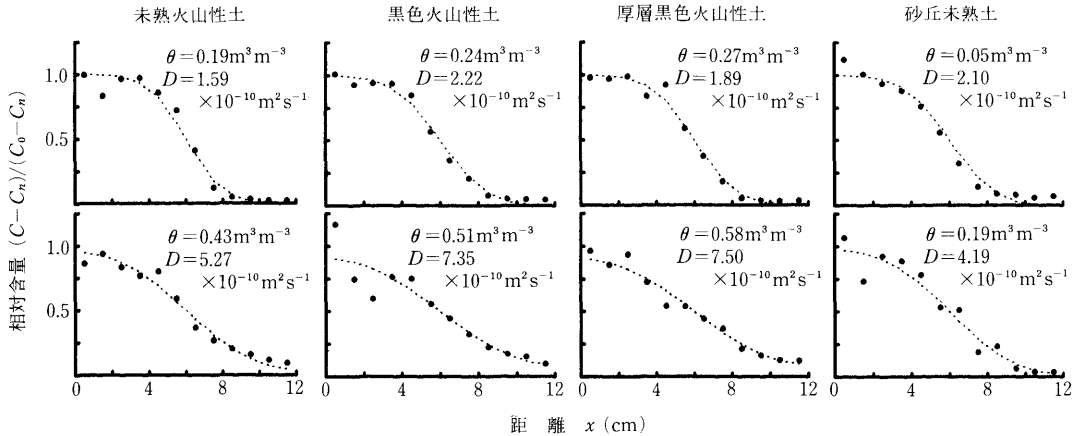
#### 1) 拡散モデルの適合性

カラム解体後における土壤からの  $\text{Cl}^-$  の回収率は、 $\text{Cl}^-$  添加量の少なかった一部を除いて 80~120% の範囲にあり、概ね良好と判断された。回収率の変動は水分調整時における塩溶液添加量の誤差に起因すると思われた。(9)式による土壤中の拡散係数  $D$  の計算と(7)式によるカラム内含量分布の計算では、添加された  $\text{Cl}^-$  のすべてが回収されることを前提としている。そこで、土壤中の  $\text{Cl}^-$  の初期含量  $C_0$  の値は、カラムからの  $\text{Cl}^-$  の回収量から逆算して求めた。また、 $C_n$  は塩溶液添加前の土壤から水抽出によって測定した土壤中の  $\text{Cl}^-$  含量 ( $C_n \equiv 0$ ) とした。

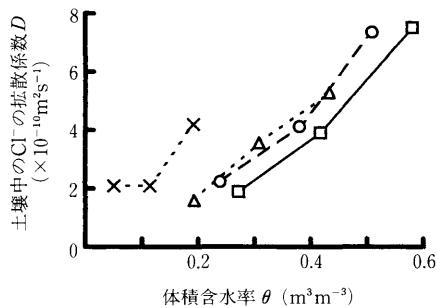
こうしてカラムごとに求めた  $C_0$  の値とカラム解体後の土壤中の  $\text{Cl}^-$  含量  $C$  の分布から、(7), (9)式によってカラム内の  $\text{Cl}^-$  含量分布を計算した。カラム内の各位置における  $\text{Cl}^-$  含量の計算値 ( $x$ ) と実測値 ( $y$ ) はほぼ等しく、 $y = 0.990x + 0.101$  ( $r = 0.99^{**}$ ,  $n = 360$ ) の関係が得られた。すなわち、カラムごとに  $D$  を一定と仮定した計算によって得られた  $\text{Cl}^-$  含量分布は、実測値をよく再現した。第 2 図には各火山性土におけるカラム解体時の  $\text{Cl}^-$  含量の計算値と実測値の例を示した。

#### 2) 体積含水率 $\theta$ と土壤中の初期 $\text{Cl}^-$ 含量 $C_0$ が拡散係数 $D$ に及ぼす影響

第 3 図には 0.1 M NaCl 溶液添加条件における体積含水率  $\theta$  と土壤中の  $\text{Cl}^-$  の拡散係数  $D$  の関係を示した。



第2図 カラム内のCl<sup>-</sup>含量分布の例 ( $t=8.64 \times 10^5$ s, 添加したNaCl溶液の濃度は0.10 M)  
●: 実測側, ...: (7)式による計算値.



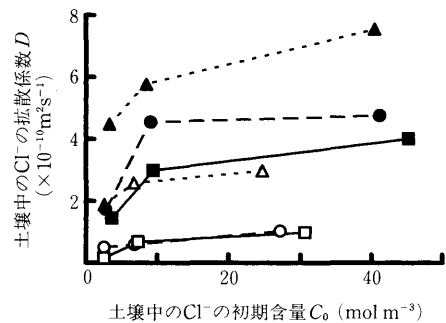
第3図 土壌中のCl<sup>-</sup>の拡散係数に及ぼす体積含水率の影響  
△, 未熟火山性土; ○, 黒色火山性土; □, 厚層黒色火山性土; ×, 砂丘未熟土.  
 $t=8.64 \times 10^5$ s, 添加したNaCl溶液の濃度は0.10 M.

いずれの土壌でも  $D$  の値は  $1 \times 10^{-10} \sim 8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  の範囲にあり,  $\theta$  の増加に伴って増大した. また,  $\theta$  の値が同じであれば,  $D$  は粒径の粗い砂丘未熟土や未熟火山性土でより大きな値を示した.

第4図にはカラム内の高含量側における土壌中のCl<sup>-</sup>の初期含量  $C_0$  と  $D$  の関係を示した. いずれの体積含水率においても,  $D$  の値は  $C_0$  の増加に伴って増大し,  $C_0$  の値が  $10 \text{ mol m}^{-3}$  以上の領域では頭打ちとなる傾向が認められた. これにより,  $D$  の値が厳密には土壌中のCl<sup>-</sup>含量に依存することが実験的に確かめられた.

### 3) 土壌による吸着が拡散係数 $D$ に及ぼす影響

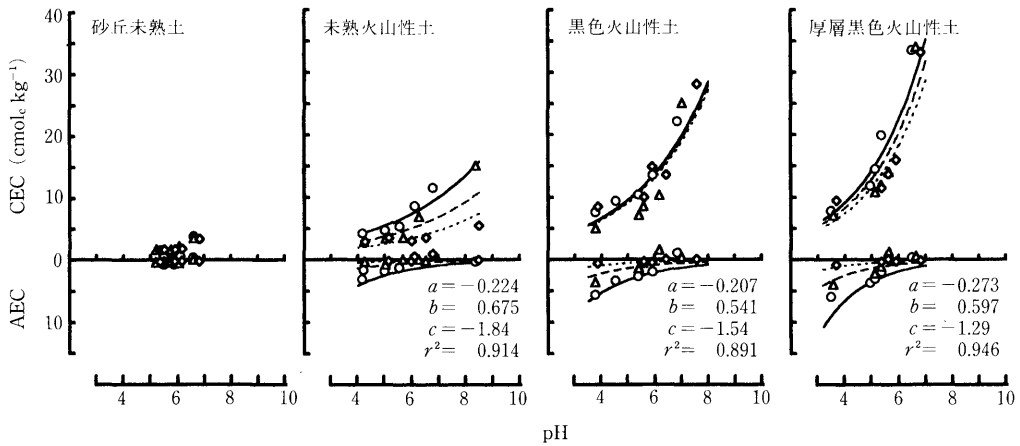
第5図に WADA and OKAMURA<sup>17)</sup> の方法に準じてCaCl<sub>2</sub> 溶液を用いて測定した供試土壌のCECおよびAECを示した. 両者の値は厚層黒色火山性土で最も大きく, 黒色火山性土がこれに次ぎ, 未熟火山性土では小さく, 砂丘未熟土の陰イオン吸着はほとんど認められな



第4図 土壌中のCl<sup>-</sup>の拡散係数に及ぼす初期Cl<sup>-</sup>含量  $C_0$  (カラム内高濃度側) の影響

△, 未熟火山性土 ( $\theta=0.30$ ); ○, 黒色火山性土 ( $\theta=0.31$ ); □, 厚層黒色火山性土 ( $\theta=0.31$ ); ▲, 未熟火山性土 ( $\theta=0.48 \sim 0.49$ ); ●, 黒色火山性土 ( $\theta=0.50 \sim 0.51$ ); ■, 厚層黒色火山性土 ( $\theta=0.50$ ).  
 $t=8.64 \times 10^5$ s, 添加したNaCl溶液の濃度は0.010, 0.025 および0.10 M.

かった. AECの値はいずれの火山性土でも, pH 5.5~6.5 の範囲で  $0.1 \sim 2.5 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  と小さいものであった. WADA and OKAMURAの方法<sup>17)</sup> に準じ, (17)式を用いて  $\log AEC$  を目的変数, pH および  $\log C_i$  ( $C_i$  は平衡溶液濃度) を独立変数とする重回帰分析を行った. 図中にはAECの値を  $\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$ ,  $C_i$  の単位を  $\text{mol m}^{-3}$  とした時に得られる係数  $a$ ,  $b$  および  $c$  の値を示した. 前述のように,  $D$  の値は厳密には土壌中のCl<sup>-</sup>含量に依存する. すなわち, (12)式中の  $dS/dC_i$  の値は厳密には  $C_i$  に依存する. 一方, カラム内のCl<sup>-</sup>含量分布は, カラムごとに  $D$  を一定と仮定する(7)式によって良好に再現できた. このことは, カラム内における  $C_i$  の



第5図 供試土壤のCECおよびAEC

0.004 M (◇), 0.02 M (△), 0.1 M (○) CaCl<sub>2</sub> 溶液を用いて WADA and OKAMURA<sup>17)</sup> の方法により測定。

図中の数字は AEC の単位を mol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, 平衡溶液濃度  $C_i$  の単位を mol m<sup>-3</sup> とした場合の重回帰式  $\log(AEC) = apH + b \log(C_i) + c$  の係数および寄与率。

含量変化の範囲が与えられれば, その範囲内で  $dS/dC_i$  を一定として近似できることを示している。そこで, ここでは  $dS/dC_i$  を  $C_i$  の濃度変化の範囲ごとに, すなわちカラムごとに(14)式で近似し, (15), (19)式から  $D$  に及ぼす吸着の影響を検討した。

第3表には体積含水率  $\theta$ , pH および土壤中の Cl<sup>-</sup> の初期含量  $C_0$  が(5)式中の吸着の影響を表す項  $1 / \{1 + (\rho/\theta)(S_0 - S_n) / (C_{i,0} - C_{i,n})\}$  の値に及ぼす影響を示した。pH の設定条件は北海道の草地土壤における土壤診断基準値<sup>22)</sup> に, また,  $\theta$  および  $C_0$  のそれは本試験条件に基づいた。表中の  $C_i$  の値は設定した  $C_0$ ,  $\theta$ ,  $\rho$  の値から(10)および(17)式によって求めた。吸着の影響を表す項の値は, 砂丘未熟土のように AEC が無視できる大きさである場合には1となる。これに対し, 火山性土ではこの項の値は0.23~0.71であった。これは, 上記の条件では土壤中の Cl<sup>-</sup> の拡散係数の大きさが, 吸着のない場合の23~71%に減少することを示している。吸着の影響を表す項は  $\theta$ , pH および  $C_0$  の値が大きいかほど大きな値を示した。すなわち,  $C_0$  の増加によって液相中濃度が増加すると AEC の値は大きくなるものの, AEC の値の増加率は液相中初期濃度のそれに比べて小さいために, 拡散に対する吸着の影響はむしろ小さくなると計算された。これは第4図に示した実験結果に一致している。なお, 注目すべきことは, AEC の値は厚層黒色火山性土の方が未熟火山性土よりも大きいにも関わらず, 両火山性土における吸着の影響を表す項の値には大きな差が認められなかったことである。これは, 両火山性土

の AEC の違いがかさ密度  $\rho$  の違いに相殺されたためと考えられる。

#### 4) 供試土壤のインピーダンスファクタ $f_i$

拡散カラム実験から得られた  $D$  の値, 自由溶液中における NaCl の拡散係数および3) で得られた吸着の影響を表す項の値を(15)式に代入し, インピーダンスファクタ  $f_i$  を求め, 第6図に示した。自由溶液中における NaCl の拡散係数は溶液濃度に依存する<sup>20)</sup> が, ここでは添加溶液濃度の範囲を考慮して, 溶液濃度 0.01 M の時の値である  $1.55 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  を使用した。得られた  $f_i$  の値は0.1~0.8の範囲に分布し,  $\theta$  の増加に伴って増大した。また,  $\theta$  の値が同じ場合には, 粒径の粗い土壤で大きい傾向を示し, 非吸着性イオンについて得られた既往の報告<sup>6)</sup> とよく対応した。未熟火山性土, 黒色火山性土および厚層黒色火山性土の  $\theta$  と  $f_i$  との関係はそれぞれ近似的に,

$$\text{未熟火山性土} \quad f_i = 1.72\theta - 0.0301 \quad (r = 0.965) \quad (20a)$$

$$\text{黒色火山性土} \quad f_i = 1.98\theta - 0.326 \quad (r = 0.864) \quad (20b)$$

$$\text{厚層黒色火山性土} \quad f_i = 1.71\theta - 0.327 \quad (r = 0.816) \quad (20c)$$

によって表された。

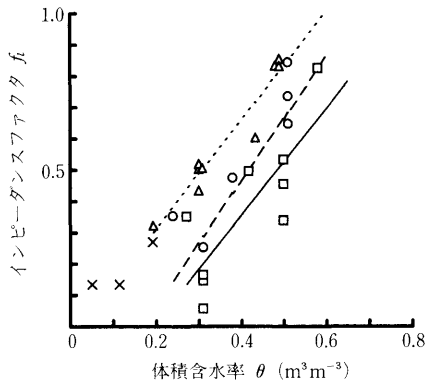
#### 5) 各火山性土の土壤水ポテンシャルと拡散係数 $D$ の関係

インピーダンスファクタ  $f_i$  を  $\theta$  の関係として表す上述の (20a)~(20c) 式を(15)式または(19)式に代入すれ

第3表 拡散におよぼす吸着の影響

設定条件			土壌区分	かさ密度 $\rho$ Mg m <sup>-3</sup>	液中中 初期濃度 $C_{i,0}$ ** mol m <sup>-3</sup>	AEC cmolc kg <sup>-1</sup>	吸着の影響を示す項	
体積含水率 $\theta$ m <sup>3</sup> m <sup>-3</sup>	pH	初期含量 $C_0$ * mol m <sup>-3</sup>					1 1 + ( $\rho/\theta$ ) (S <sub>0</sub> -S <sub>n</sub> )/(C <sub>i,0</sub> -C <sub>i,n</sub> )	
0.30	5.5	5	未熟火山性土	1.14	5.9	0.28	0.36	
			黒色火山性土	0.89	3.8	0.43	0.23	
			厚層黒色火山性土	0.70	5.9	0.46	0.35	
	6.5	5	未熟火山性土	1.14	8.5	0.22	0.51	
			黒色火山性土	0.89	6.2	0.35	0.37	
			厚層黒色火山性土	0.70	9.2	0.32	0.55	
	5.5	50	未熟火山性土	1.14	96.2	1.86	0.58	
			黒色火山性土	0.89	93.7	2.46	0.56	
			厚層黒色火山性土	0.70	106	2.60	0.64	
0.50	5.5	5	未熟火山性土	1.14	4.6	0.24	0.46	
			黒色火山性土	0.89	3.1	0.39	0.31	
			厚層黒色火山性土	0.70	4.5	0.39	0.45	
	6.5	5	未熟火山性土	1.14	6.1	0.17	0.61	
			黒色火山性土	0.89	4.7	0.30	0.47	
			厚層黒色火山性土	0.70	6.4	0.26	0.64	
	5.5	50	未熟火山性土	1.14	66.9	1.45	0.67	
			黒色火山性土	0.89	64.3	2.01	0.64	
			厚層黒色火山性土	0.70	71.3	2.05	0.71	

\* 単位体積土壌中の Cl<sup>-</sup> 含量, \*\* 設定条件 C<sub>0</sub> の値から(10)式と第5図の重回帰式で得られた AEC を用いて求めた液中中の濃度。



第6図 体積含水率  $\theta$  とインピーダンスファクタ  $f_i$  との関係  
 $\Delta$ , 未熟火山性土;  $\circ$ , 黒色火山性土;  $\square$ , 厚層黒色火山性土;  $\times$ , 砂丘未熟土。  
 $t=8.64 \times 10^3$ s, 添加した NaCl 溶液の濃度は 0.001, 0.025 および 0.1 M。  
 図中の直線は(20 a)~(20 c)式による重回帰線。

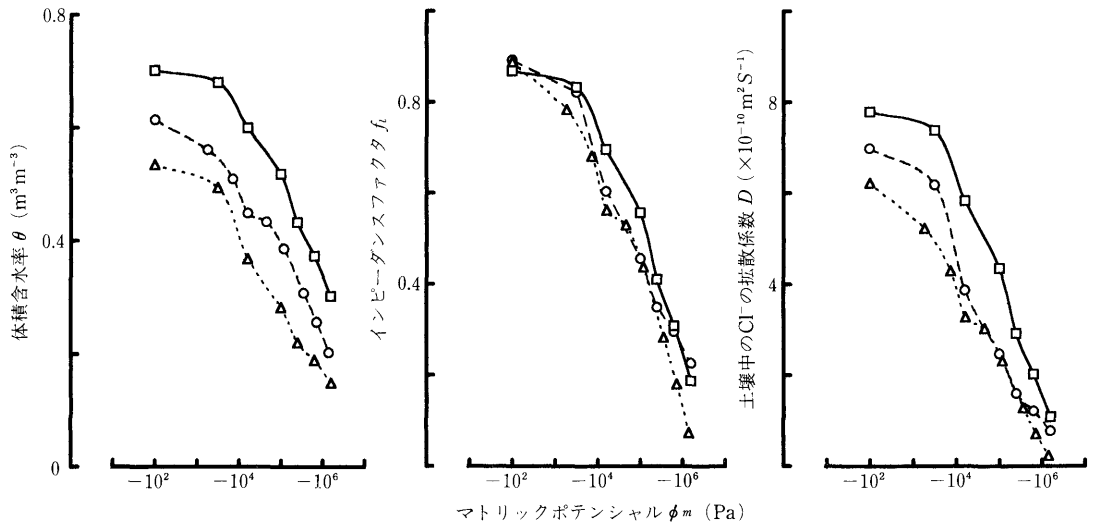
ば、根釧地方の各火山性土について  $D$  を  $\theta$ ,  $C_{i,n}$  および  $C_{i,0}$  の関数として求めることができる。ここで、 $\theta$  と  $f_i$  との関係は、充填土壌と不攪乱土壌との間に大きな違いのない<sup>8,14)</sup> ものと仮定し、火山性土の水分保持曲線から土壌水ポテンシャル (マトリックスポテンシ

ル)  $\phi_m$  と  $f_i$  および  $D$  の関係を推定して第7図に示した。ただし、推定に当たっては吸着の影響の大きく現れる条件を考慮し、pH 5.5,  $C_{i,n}=2 \text{ mol m}^{-3}$ ,  $C_{i,0}=0 \text{ mol m}^{-3}$  とした。pH 5.5 は前述の土壌診断基準値<sup>22)</sup> の下限値であり、 $C_{i,n}=2 \text{ mol m}^{-3}$  は本試験条件の最低値に近い。 $\phi_m$  が同じ場合、厚層黒色火山性土の  $\theta$  は黒色火山性土や未熟火山性土よりも大きく、これに対応して  $f_i$  の推定値も大きかった。黒色火山性土は両者の中間的な値を示した。これに第3表で検討された吸着の影響がさらに乗ぜられた結果、 $\phi_m$  が同じ場合には  $D$  の値は厚層黒色火山性土 > 黒色火山性土  $\geq$  未熟火山性土の順になるものと推定された。また、その差は多水分条件におけるほど大きくなるものと思われた。

#### 4. 考 察

アルミニウム・腐植複合体を主要なイオン交換体とするような、腐植含量の高い火山性土の AEC はほとんど認められないことが知られている<sup>10)</sup>。本試験で供試した火山性土も主要なイオン交換体はアルミニウム・腐植複合体とされており<sup>23)</sup>、粒径も比較的粗粒であったが、CaCl<sub>2</sub> 溶液を用いた測定によれば AEC は第4図のように小さいながらも認められた。さらに第3表から、土壌





第7図 各火山性土の土壤水ポテンシャルと体積含水率、インピーダンスファクタおよび土壤中の $\text{Cl}^-$ 拡散係数の関係

△, 未熟火山性土; ○, 黒色火山性土; □, 厚層黒色火山性土.

$f_i$  は  $\theta$  の実測値から(20 a)~(20 c)式により推定,  $D$  は pH 5.5,  $C_{i0}=2 \text{ mol m}^{-3}$ ,  $C_{in}=0 \text{ mol m}^{-3}$  の条件で(19)式により推定.

中の $\text{Cl}^-$ の拡散係数はそのAECによって吸着がない場合の20~70%程度に減少することが推定された。特にpHや土壤中の溶質含量が低く、吸着の影響の現れやすい条件では、AECの値は小さくとも、吸着の拡散に対する影響は無視できないものと思われる。ただし、土壤による吸着が拡散係数に及ぼす影響は、乾土当たりの吸着量と土壤のかさ密度との積として表されるために、今回の実験では第3表のように、AECの比較的大きな厚層黒色火山性土とAECの小さい未熟火山性土では拡散係数に対する吸着の影響の大きさがほぼ等しいという推定結果が得られた。この点については今後、吸着能のきわめて大きいリン酸イオンなどについてさらに検討が必要であろう。

これらの関係のために、本試験で得られた $\text{Cl}^-$ の拡散係数における各火山性土の大小関係には液相の屈曲度に依存するインピーダンスファクタおよび体積含水率の大小が最も影響すると考えられた。また、陰イオン吸着能を持つこれらの火山性土も体積含水率が同じ場合には、インピーダンスファクタの値は粒径の粗い土壤ほど大きいと推定され、既往の結果<sup>6)</sup>に一致した。

圃場の土壤水分条件における未熟火山性土、黒色火山性土および厚層黒色火山性土の拡散係数には、保水性の大きさが最も大きく影響すると考えられた。すなわち、第7図に示したように、同じ土壤水ポテンシャルでは厚層黒色火山性土の拡散係数が最も大きいと推測された。粒径の異なる土壤間における、保水性の差に起因する上

記のような関係は、陰イオン吸着をしない土壤に対する従来の報告<sup>6)</sup>と結果的に一致する。このため、 $\text{Cl}^-$ のように土壤による吸着量が比較的小さいイオンでは、同じ土壤水ポテンシャルで比較すると、厚層黒色火山性土における拡散移動フラックスの大きさが未熟火山性土のそれを上回ることが予想された。

## 5. 要 約

北海道根釧地方に分布する未熟火山性土、黒色火山性土および厚層黒色火山性土を供試して塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ )の拡散カラム実験を行い、土壤による吸着と体積含水率が $\text{Cl}^-$ の土壤中の拡散係数に与える影響を検討した。拡散過程における土壤中の $\text{Cl}^-$ 含量分布は、拡散係数 $D$ をカラム内では一定と仮定して求める拡散モデルによって良好に再現された。いずれの土壤でも、 $D$ の値は体積含水率の増加に伴って増大した。供試した火山性土は粗粒質または腐植質であったが、塩化カルシウム溶液による陰イオン交換容量(AEC)測定結果によれば、これらの土壤はいずれも小さいながらも陰イオン吸着能を持ち、このために、 $D$ の大きさは吸着がない場合のおよそ0.2~0.7倍になったと推定された。また、土壤溶液中の $\text{Cl}^-$ 濃度が増加すると、AECの値は大きくなるものの、土壤による吸着の影響は相対的に小さくなり、その結果 $D$ の値は増大することが認められた。供試土壤のAECの大きさは厚層黒色火山性土>黒色火山性土>未熟火山性土の順であった。しかし、この違い

はかさ密度の違いに相殺され、吸着が  $\text{Cl}^-$  の拡散係数に及ぼす影響に大きな土壤間差は認められなかった。このため、これらの火山性土における  $\text{Cl}^-$  の拡散係数の相対的な大きさには、体積含水率およびその関数であるインピーダンスファクタの与える影響が大きいと考えられた。以上により、圃場条件下での  $\text{Cl}^-$  の拡散係数は保水性の大きい厚層黒色火山性土で最も大きく、ついで黒色火山性土  $\geq$  未熟火山性土の順になると推定された。

**謝 辞** 本稿のとりまとめに当たり、関口久雄北海道立根釧農業試験場研究部長に御校閲を頂いた。記して謝意を表す。

## 文 献

- 北海道土壌分類委員会：北海道の農耕地土壌分類（第2次案），北海道立農業試験場資料，**10**，1～89（1979）
- 松中照夫・三枝俊哉・松原一實・菊地晃二：北海道根釧地方の主要火山性土の理化学的性質，北海道立農試集報，**53**，81～92（1985）
- 松中照夫・三枝俊哉：北海道根釧地方の主要火山性土の牧草生産力，同上，**54**，39～48（1986）
- 三枝俊哉・菊地晃二・近藤 照：根釧地方の火山性土における草地のカリ肥沃度に基づくカリ施肥対応，同上，**60**，99～109（1990）
- 三枝俊哉・松原一實・能代昌雄：根釧地方の火山性土における草地のリン酸肥沃度に基づくリン酸施肥対応，同上，**60**，111～124（1990）
- NYE, P. H. and TINKER, P. B. : Solute movement in the soil-root system, p. 69～91, Blackwell, Oxford(1977)
- BARBER, S. A. : Soil nutrient bioavailability-A mechanistic approach, p. 90～113, John Wiley & Sons, New York, U. S. A. (1984)
- SO, H. B. and NYE, P. H. : The effect of bulk density, water content, and soil type on the diffusion of chloride in soil. *J. Soil Sci.*, **40**, 743～749（1989）
- 松中照夫・三枝俊哉：根釧地方に分布する主要火山性土の養分保持特性，土肥要旨集，**32**，213（1986）
- 和田光史：土壤粘土によるイオンの交換・吸着反応，日本土壤肥料学会編 土壤の吸着現象—基礎と応用—，p. 5～57, 博友社，東京（1981）
- 農業技術研究所化学部土壌第3科：農耕地土壌の分類—土壌統の設定基準および土壌統一覧表（第2次案改訂版），p. 1～28（1983）
- Soil Survey Staff : Keys to soil taxonomy, 5th ed., SMSS technical monograph, No. 19, p. 139～176, Pocahontas Press, Inc., Blacksburg, Virginia（1992）
- 伊藤豊彰・庄子貞雄・三枝正彦：Andisol分類法による北海道根釧地方の火山灰土壌の分類，土肥誌，**62**，237～247（1991）
- BARRACLOUGH, P. B. and TINKER, P. B. : The determination of ionic diffusion coefficient in field soils. II. Diffusion of bromide ions in undisturbed soil cores. *J. Soil Sci.*, **33**, 13～24（1982）
- 日本分析化学会北海道支部編：水の分析第3版，p. 176～178, 化学同人社，京都（1986）
- 原田靖生：土壤の陽イオン・陰イオン交換容量—測定法とその背景—，土肥誌，**55**，273～283（1984）
- WADA, K. and OKAMURA, Y. : Measurements of exchange capacities and hydrolysis as means of characterizing cation and anion retention by soils, Proceedings of the international seminar on soil environment and fertility management in intensive agriculture, p. 811～815, Tokyo（1977）
- 土壤標準分析・測定法委員会編：土壤標準分析・測定法，p. 36～54, 博友社，東京（1986）
- KEMPER, W. D. : Solute Diffusivity ; in Methods of soil analysis, Part 1, 2nd ed., ed. A. KLUTE, p. 1007～1024, American Society of Agronomy, Inc., Madison, U. S. A.（1986）
- 日本化学会編：化学便覧基礎編II，p. 1044～1046, 丸善，東京（1966）
- CRANK, J. : The mathematics of diffusion, 2nd ed., p. 2～4, 62～64, Oxford Univ. Press, Oxford（1975）
- 北海道農業改良課編：土壤および作物栄養の診断基準，北海道農業試験会議（成績会議）資料，p. 16～17（1989）
- 早川康夫：根釧地方に分布する摩周統火山性土の腐植の特性について（第2報）腐植の塩基置換容量，北海道立農試集報，**9**，62～68（1962）

## The Effects of Adsorption and Water Content on the Diffusion of Chloride Ion in Andosols in Kosen

Toshiya SAIGUSA, Hidetaka KATOU\* and Yoji AMANO\*  
(Kosen Agric. Exp. Stn., \*Natl. Inst. Agro-Environ. Sci.)

The effects of adsorption and water content on the diffusion of chloride ion ( $\text{Cl}^-$ ) were examined in laboratory columns packed with a regosolic andosol (Thaptic Udivitrang), an ordinary andosol (Acruoxic Vitric Melanudand), and a cumulic andosol (Pachic Melanudand) in the Kosen district, Hokkaido. The diffusion coefficient of  $\text{Cl}^-$  in soil,  $D$ , was determined from the measured  $\text{Cl}^-$  content profiles, employing a diffusion model in which  $D$  was assumed to be constant in each column. The value of  $D$  thus obtained increased with the volumetric water content of the soils. Although the soils were humic or coarse-textured, they had small but definite values of the

anion exchange capacity (AEC) of 0.2-2.6 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> when measured by repeated equilibration with CaCl<sub>2</sub> solutions. The Cl<sup>-</sup> adsorption, corresponding to the AEC of this size, was estimated to decrease the values of *D* in the soils to 0.20-0.70 times those expected in the absence of adsorption. The adsorption of Cl<sup>-</sup> by the soils was found to be nonlinear. Hence, the effect of adsorption was most significant when Cl<sup>-</sup> concentration was small, and greater values of *D* were obtained in the soil columns with larger Cl<sup>-</sup> content. While AEC per unit mass of soil was in the order cumulic > ordinary > regosolic andosols, the soils with larger AEC had a smaller bulk density so that the resultant effect of adsorption on Cl<sup>-</sup> diffusion did not differ much among the soils. Consequently, the relative magnitude of *D* among these andosols was most influenced by the volumetric water content and its function, the impedance factor. Thus, from the water retention curves determined on undisturbed cores, it was suggested that the easiness of Cl<sup>-</sup> diffusion was in the order cumulic > ordinary > regosolic andosols under field conditions.

*Key words* andosol, anion adsorption, chloride ion, diffusion coefficient, impedance factor

(Jpn. J. Soil Sci. Plant Nutr., 67, 7-16, 1996)

■■■■■■ 書 評 ■■■■■■

土壤間隙の X 線立体造影法

徳永光一 著

B 5 判, 245pp., 4,500 円  
(社)畑地農業振興会, 1995 年

土壌学とりわけ土壌物理学分野には、従来ブラックボックスとして扱われていた重要問題がある。それは「土壌間隙がどのような形をなし、隣接する間隙にいかなる相互作用があるのか。流体が間隙のどこを通過して移動するのか」という問題である。それが世界に先駆けて日本国内で進められ、最近の研究の中で解明されつつある。筆者は、これまで医療分野や地図作成に使われていた X 線撮影技術と立体写真撮影技術に、さらに土壌用造影剤を用いた新技術を導入して土壌の「間隙造影法」を開発した草分けの研究者である。

本書は、この冒頭に記述されているように「土壌間隙、主として粗間隙の 3 次元形態を、X 線により投影させ、写真にする作業の手順を記した実験書」として、筆者自身の研究成果の一つとしてマニュアル化されたものである。

本書は全部で 16 章からなっている。1 章は間隙造影の概要 (意義, 概要, 論議), 2 章は試料土の不攪乱採取 (サンブラー法, 鋸法), 3 章は試料の押出し, バンドソー切出し (試料の押出し, バンドソー切出し), 4 章はトリミング, 5 章はコーティング材料の準備 (粘土ペーストの作成, 粘土板と粘土畦の作成), 6 章はコーティング (ペーストコーティング, コーティング), 7 章は真空飽和, 8 章はトッピングと造影剤湛液, 9 章は乾燥と透視 (乾燥法), 10 章は撮影と現像の準備, 11 章は X 線立体撮影, 12 章は現像と評定, 13 章は標本の解装・保存, 14 章はポジ焼と現像, 15 章は透水試験の先行実施 (透水試験用コーティング, 透水試験器へのセット, 真空飽和, 透水試験, 標本の取外しと補足コーティング), 16 章は造影した間隙の例, 末尾に間隙造影作業の流れ図, である。

1 章で、本書の意義と間隙の姿を 3 次元的にうきぼりにする意義が述べられている。しかし、読者が本書を手にしたとき、真っ先に第 16 章 (238 頁) を開けば、本書の意義が即座に理解できる。土壌の中に広がる間隙の 3 次元像が、読者の目を釘付けにすることだろう。

(東京農業大学総合研究所 成岡 市)