

東北海道に分布する火山灰土壌の微量元素

三木 直倫・近堂 祐弘・田村 昇市

(帯広畜産大学環境土壌学研究室)

1975年3月31日受理

Trace Elements in Volcanic Ash Soils distributed in Eastern Hokkaido

Naomichi MIKI*, Yūkō KONDŌ* and Shōichi TAMURA*

I 緒 論

北海道における農牧適地の総面積は、約330万haと概算されており、このうちの50%に相当する約165万haは火山灰土壌地域となっている¹⁾。

火山灰土壌の生成・分類、鉍物組成、化学性および物理性については、従来から多くの研究が進められ、最近ではとくに粘土鉍物組成、腐植組成についても詳細な報告が提出されている。しかしながら、現在までのところ火山灰土壌の微量元素に関する情報はきわめて少ない。

一方、わが国の微量元素に関する研究は、植物栄養学的立場からが主であり、土壌中の微量元素に関しては、欧米諸国の研究の発展に比べ、かなり立ち遅れていると思われる。とくに、土壌生成論的立場からの研究および微量元素の土壌中での挙動に関する研究は少ない。

一般に、無機質土壌の微量元素および植物に必須でない微量元素の含量は、土壌母材の鉍物化学的性質と密接な関連があるといわれている^{2,3)}。また、微量元素の土壌中における存在形態は、おおよそ次のように考えられている。(1) 一次鉍物および粘土鉍物の構成成分または副成分としての微量元素 (2) 遊離酸化物中の微量元素 (3) Fe_2O_3 、 Al_2O_3 および Mn_2O_3 などの酸化物と共沈、あるいはこれら酸化物に吸着された微量元素 (4) 置換性イオンとしての微量元素 (5) 有機物と複合体を形成した微量元素 (6) ある種の陽イオンまたは陰イオンと微量元素の難溶性塩類の形成、などがあげられる。しかしながら、微量元素の存在形態は、母材の風化期間、生物-気候条件などの土壌生成作用によって、必ずしも一定した存在形態を示すものではないと考える。また、各微量元素は、当然その化学的性質によって存在形態が種々異なるものと予測される。

これらの問題に関連した最近の研究をみると、GRIMME^{4,5)} は、レス性灰褐色ポドゾル様

* *Laboratory of Environmental Soil Science, Obihiro University of Agriculture and Veterinary Medicine, Inada, Obihiro, Hokkaido, Japan.*

土壌の Cu 分画法および各形態 Cu の層位別分布を検討し、土壌中の大部分の Cu が腐植および遊離 Fe_2O_3 中に含まれることを明らかにした。また、OERTEL⁶⁾ は、オーストラリアの各種土壌について、TILLER⁷⁾ は粗粒玄武岩に由来する土壌について、それぞれ母材と土壌中の微量元素含量との関係について検討している。

わが国の火山灰土壌の風化、土壌化に伴う微量元素の存在形態およびその挙動について、MASUI *et al.*⁸⁾ は各地域の火山灰土壌の層位別、粒径別、鉱物粒子別の全 Cu, Zn と全 Fe 含量との高い相関を認め、母材中の Cu, Zn の風化および土壌化作用に伴う挙動について論じた。一方、風化生成物中の微量元素の存在形態と挙動について、陽ら⁹⁾ は粘土部分の Cu, Zn をキレート態、遊離酸化物、非晶質および結晶質部分に分画し、Cu は風化生成物中のどの部分にも安定に存在するが、Zn は結晶質部分に安定的に存在することを推定した。

また、渡辺ら¹⁰⁾ は、土壌粘土について脱鉄処理により溶出する Zn が、全 Zn 含量に対し 37~54% であること、および Cu, Zn, Ni とともに粘土中に濃集していることを明らかにした。

山本ら¹¹⁾ は、SEGALEN の示差分別溶解法を採用し、結晶質、非晶質部分の Zn を測定し、粘土鉱物の種類によって Zn 含量は異なり、非晶質物にとり粘土で溶出 Zn 量が高いことを示した。

しかし、堆積年代の異なる累積火山灰土断面での腐植、非晶質部分、遊離 Fe_2O_3 部分での微量元素の分布、存在形態および火山灰土壌の土壌化期間と微量元素量との関係については、ほとんど追究されていない。また、存在形態を異にする微量元素と、植物に対する可給度との関係については、植物栄養学的に重要な研究課題と考える。

この報文では、まず東北海道の十勝、根釧地域と南北海道の渡島地域に分布する火山灰土壌を対象とし、土壌間および地域間の微量元素全含量、可溶性含量の差異について検討した。さらに、各地域の噴出源を異にする火山灰層の微量元素全含量の分布状態について明らかにした。

土壌化に伴う微量元素の存在形態ならびにその挙動については、供試土壌の H_2O_2 -TAMM 試薬-Mg 還元 の逐次処理によって、有機物複合体、非晶質部分および一部粘土を含む遊離 Fe_2O_3 部分に分画し、それぞれ溶出する微量元素を測定した。そして、この測定結果に基づき土壌断面内での微量元素の分布を、とくに火山灰の堆積年代との関連において検討した。また、各処理段階で溶出する遊離 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 およびアロフエン様粘土量と、微量元素含量との関係から、土壌化の進行に伴う微量元素の挙動について把握しようと試みた。

II 供試土壌の断面形態

1. 供試土壌

供試土壌は下記の 3 地域 12 地点から採取された。なお、十勝地域については、田村ら¹²⁾

のカテナ分類にしたがい、乾性亜型と湿性亜型の2亜型の土壌を採取した。

(1) 十勝地域

(乾性亜型)	(湿性亜型)
河西郡芽室町坂上	帯広市基松
帯広市稲田町	河西郡芽室町報国
河西郡芽室町北伏古	

(2) 根釧地域

川上郡標茶町萩野
標津郡中標津町養老牛, 計根別, 上春別

(3) 渡島地域

山越郡八雲町春日 (1), (2)
茅部郡森町

以上の12断面67試料のほか、対照土壌として、札幌市手稲町の安山岩に由来する褐色森林土の5試料を供試した。

12断面を構成する火山灰の降下年代は、北海道火山灰命名委員会¹³⁾によると次のとおりである。

(1) 十勝地域

To - b ₂	200 y. B.P.
Ta - b	1,667 y. A.D.
To - c ₁	2,020 ± 90 y. B.P. (GaK-1973)*
To - c ₂	3,240 ± 110 y. B.P. (GaK-2537)*
Ta - dII	8,940 ± 160 y. B.P. (GaK-2208)*
En - a	13,100 ± 1,200 y. B.P. (GaK-3261)*

(2) 根釧地域

Me - a	200 y. B.P.
Km - 2a	500 y. B.P.
Km - 4a	500 y. B.P.
Km - d	1,150 y. B.P.
Km - e	
Km - 1f	1,850 ± 90 y. B.P. (GaK-3331)*
Ma - f ₁	6,460 ± 130 y. B.P. (GaK-247)*

(3) 渡島地域

Ko - d ₂	1,640 y. A.D.
---------------------	---------------

* 学習院大学理学部 ¹⁴C年代測定番号

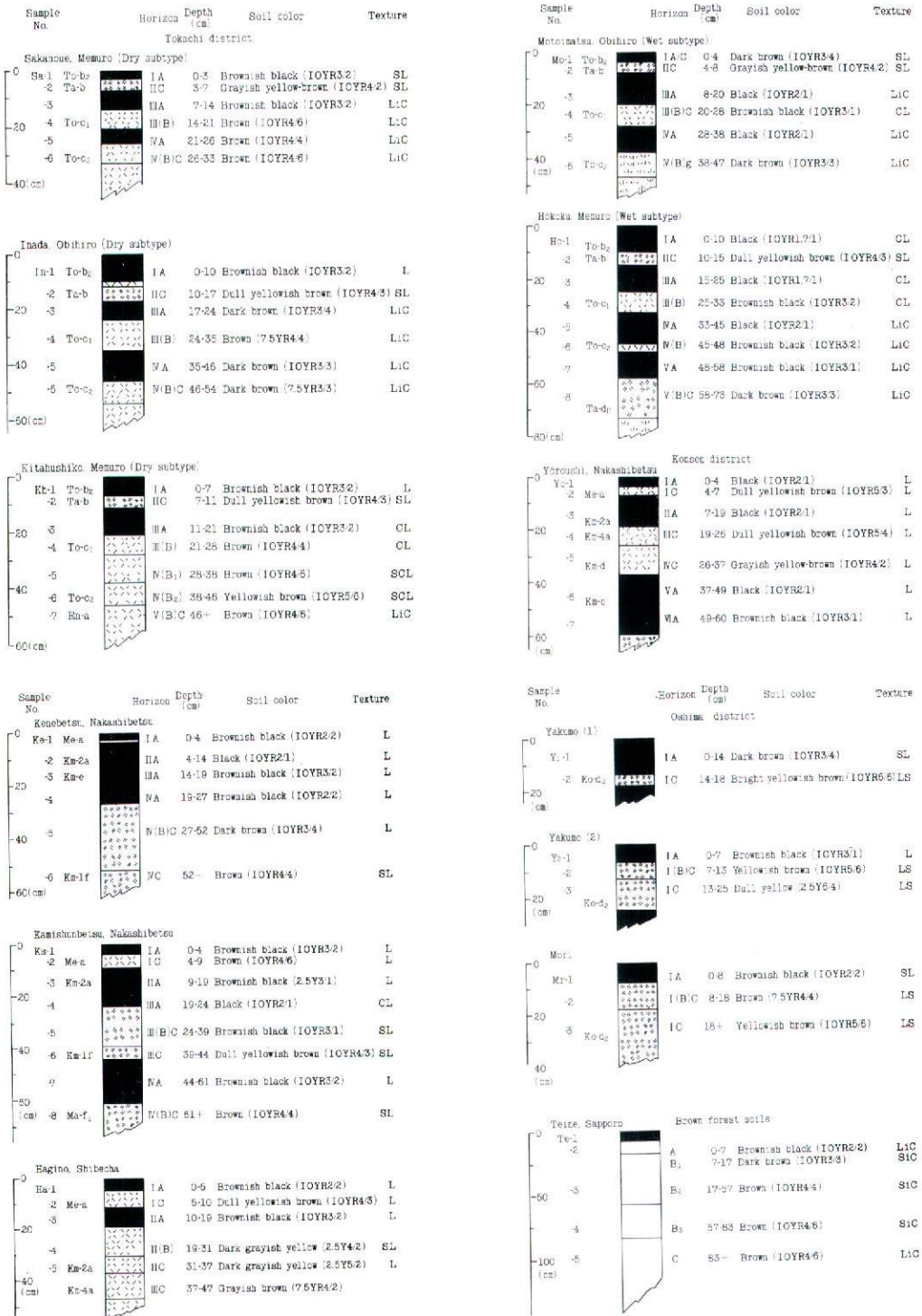


Fig. 1. Description of soils

2. 土壌断面

供試土壌の断面記載および構成火山灰土を示すと Fig. 1 (1, 2, 3, 4) のとおりである。

III 実験方法

1. 一般理化学的性質

供試土壌は実験室内で風乾、2 mm の篩を通過した風乾細土を実験に供試した。粒度組成は、HCl または NaOH を分散剤としてピペット法で測定した。pH はガラス電極法、全炭素は硫酸稀釈熱法、C. E. C. は青峰・原田法、置換性塩基は A. O. A. C. 法により測定した。

2. 微量元素の全含量および可溶性含量

全 Mn, Zn, Cu, Co は炭酸ナトリウム溶融法により、全 Mo は過塩素酸分解法により供試液を作成した。全 Cu および Co は、供試液の一定量を取り、ジチゾン-四塩化炭素抽出^{14,15)}を行い、アルカリ金属を除いた四塩化炭素相を過塩素酸分解、分解残渣を 0.1 N HCl で溶解後定量した。この操作手順は Fig. 2 に示したとおりである。

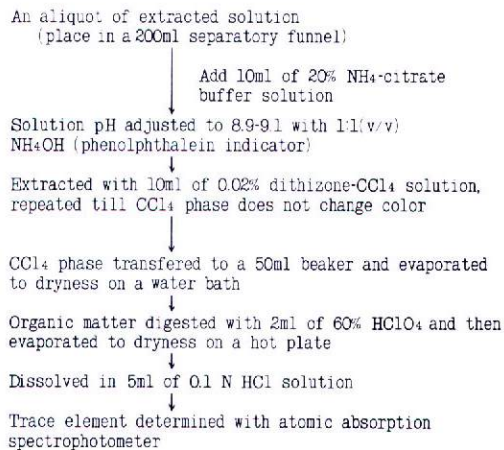


Fig. 2. Procedure of concentration and removal of alkaline metal from extracted solution

可溶性微量元素の分析は次の方法によった。

Mn: 易還元性 Mn¹⁵⁾ (0.2% Hydroquinone 含有の 1N 酢酸アンモニウム液), 置換性

Mn (1N 酢酸アンモニウム液, pH 7.0), 0.1 N HCl 可溶性 Mn¹⁴⁾

Zn: 0.1 N HCl 可溶性 Zn¹⁴⁾, 置換性 Zn (1N 酢酸アンモニウム液, pH 7.0)

Cu, Co: 0.1 N HCl 可溶性 Cu, Co¹⁴⁾

Mo: TAMM 試薬 (砒酸・砒酸アンモニウム, pH 3.3) 可溶性 Mo¹⁵⁾

定量方法は次の方法によった。

Mn: 過沃素酸カリウム法, 原子吸光光度法

Zn, Cu, Co: 原子吸光光度法

Mo: チオシアン酸アンモニウムによる溶媒抽出法¹⁵⁾

3. 微量元素の逐次処理方法

土壌化に伴う微量元素の存在状態および挙動を検討する目的で、Fig. 3 に示す逐次処理を試みた。この処理のうち、 H_2O_2 処理では有機物と複合体を形成している微量元素を当然含むが、腐植分解の際に生成される蓚酸によって溶出される微量元素も含まれるであろう。 H_2O_2 処理について服部ら¹⁶⁾は、脱鉄処理 (MEHRA-JACKSON 法) を行っているが、脱鉄処理で使用されるヒドロサルファイトナトリウム ($Na_2S_2O_4$) は、微量元素と硫化物を生成する危険性がある。それゆえ、本実験では非晶質物の除去を Tamm 試薬により行った。この処理では、

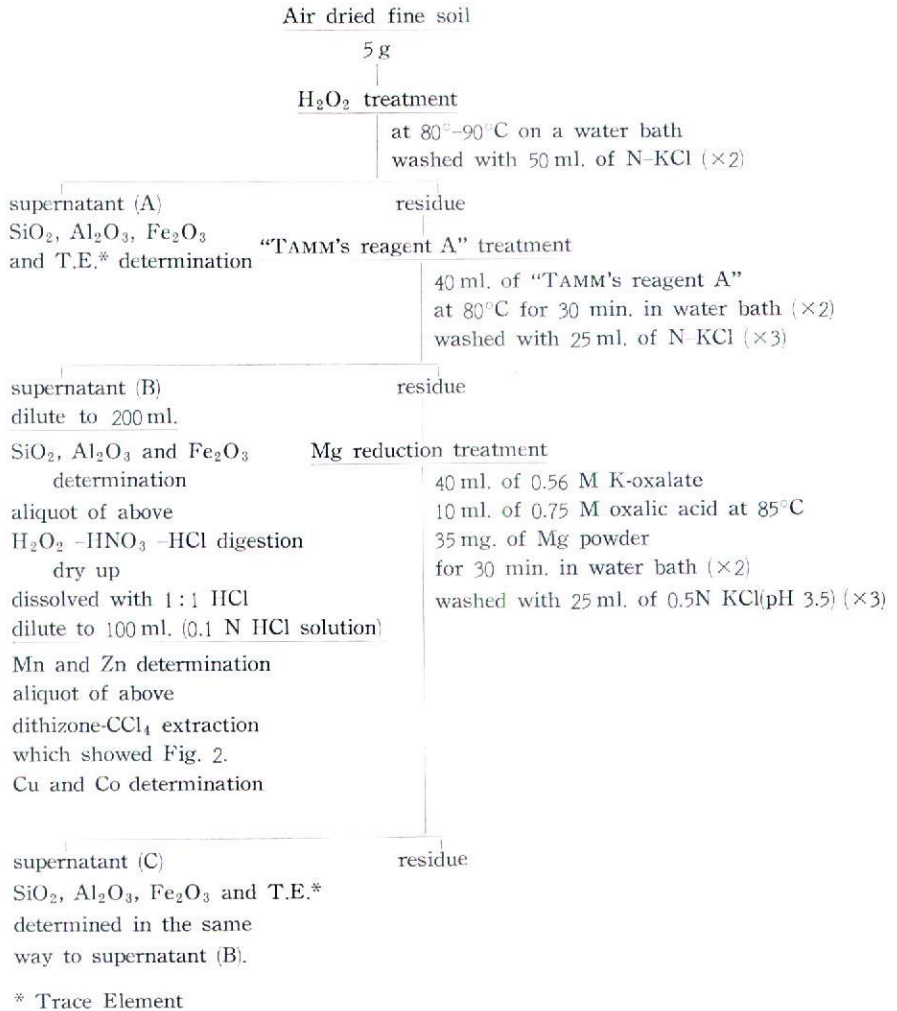


Fig. 3. Scheme for successive treatment for quantitative determinations of trace elements in volcanic ash soils.

非晶質物の大部分 (主にアロフエン, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲル) と, 一部の遊離 Fe_2O_3 に含まれる微量要素が溶出するであろう。次に, TAMM 試薬処理で溶出されない遊離 Fe_2O_3 を完全に除去するために, 川口・松尾¹⁷⁾による Mg 還元処理を行った。川口・松尾法ではマグネシウムリボン 200 mg を使用するが, 実験の都合上, マグネシウム粉末 70 mg を使用し, 処理時間を 30 分*とした。

この処理では, 遊離 Fe_2O_3 中の微量要素と, 処理により破壊される一部の粘土鉱物中の微量要素をも含むであろう。なお, 溶出した微量要素は, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3\text{-HCl}$ 分解後, Cu, Co は Fig. 2 に示した操作を行い, また, Mn, Zn は直接, 上記方法により定量した。逐次処理で溶出する $\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ は PRUDEN & KING¹⁸⁾ の比色法により, Fe_2O_3 はジピリジル比色法¹⁹⁾により定量した。

IV 実験結果

1. 一般理化学的性質

供試土壌の一般理化学的性質を Table 1 に示した。なお, 酸性褐色森林土の一般理化学的性質は本橋¹⁹⁾によるものである。

Table 1. General properties of soil samples.

Sample No.	pH		Clay	Total Carbon	C.E.C.	Ca	Exchangeable bases			Base saturation	
	H ₂ O	KCl					Mg	K	Na		Total
				%			me/100 g			%	
Tokachi district											
Sakanoue soil (Dry subtype)											
Sa-1	5.4	4.3	6.7	4.69	23.0	1.4	0.9	0.1	0.1	2.5	10.9
-2	5.9	4.7	7.7	2.07	14.0	0.9	0.7	0.1	0.1	1.8	12.9
-3	5.8	4.9	26.5	7.78	36.9	1.4	0.5	0.1	0.1	2.7	5.7
-4	5.9	5.2	33.2	4.38	37.7	0.6	0.7	0.1	0.1	1.5	4.0
-5	6.2	5.3	33.2	3.63	39.1	0.7	0.6	0.1	0.1	1.5	3.8
-6	6.5	5.5	43.5	2.47	38.4	0.9	0.6	0.1	0.1	1.7	4.4
Inada soil (Dry subtype)											
In 1	5.2	4.1	13.1	7.42	35.4	2.4	0.8	0.3	0.2	3.7	10.5
-2	5.7	4.5	11.6	2.98	16.6	1.2	0.4	0.2	0.1	1.9	11.4
-3	5.6	4.5	33.6	5.57	35.3	3.3	0.4	0.2	0.2	4.1	11.6
-4	5.7	4.6	31.6	3.52	28.6	1.7	0.5	0.1	0.2	2.5	8.7
-5	5.8	4.6	42.9	5.18	37.4	2.4	0.8	0.1	0.2	3.5	9.4
-6	5.9	4.7	35.7	3.86	30.3	2.1	0.6	0.1	0.2	3.0	9.9
Kitahushiko soil (Dry subtype)											
Kh 1	5.7	4.5	11.2	5.96	28.1	3.3	0.8	0.2	0.2	4.5	16.0
2	6.1	5.0	8.1	2.10	15.1	2.3	1.1	0.1	0.2	3.7	24.5
-3	6.4	5.2	16.4	2.61	23.0	3.0	0.7	0.1	0.2	4.0	17.4
-4	6.4	5.5	19.9	2.51	26.4	2.8	0.6	0.1	0.2	3.7	14.0
-5	6.5	5.6	23.8	1.18	26.0	3.0	0.8	0.2	0.1	4.1	15.8
-6	6.6	5.5	24.8	0.84	27.4	2.2	1.2	0.2	0.2	3.8	13.8
-7	6.7	5.0	31.2	0.52	20.7	2.2	1.6	0.3	0.2	4.3	20.8

* マグネシウム粉末の溶解時間が 20~30 分なので, 処理時間を 30 分とした。

Sample No.	pH		Clay	Total Carbon	C.E.C.	Exchangeable bases					Base saturation
	H ₂ O	KCl				Ca	Mg	K	Na	Total	
				%	me/100 g					%	
Tokachi district											
Motoimatsu soil (Wet subtype)											
Mo-1	5.9	5.0	6.7	4.57	25.2	9.6	1.0	0.1	0.2	10.9	43.3
-2	5.9	4.7	6.8	2.76	16.4	3.0	0.5	0.1	0.1	3.7	22.7
-3	5.5	4.4	30.7	11.59	61.6	4.1	0.8	0.1	0.2	5.2	8.4
-4	5.7	4.6	17.1	5.58	40.0	2.0	0.7	0.1	0.1	2.9	7.3
-5	5.7	4.4	44.6	10.12	67.8	4.5	0.9	0.1	0.2	5.7	8.4
-6	5.6	4.6	40.6	8.02	65.2	3.3	0.4	0.1	0.2	4.0	6.1
Hokoku soil (Wet subtype)											
Ho-1	5.6	4.5	17.7	17.64	74.5	20.9	4.0	0.6	0.4	25.9	34.8
-2	5.8	4.6	6.6	4.34	16.2	4.9	0.9	0.1	0.2	6.1	37.7
-3	5.5	4.3	17.9	17.48	77.4	16.7	2.1	0.6	0.4	19.8	25.6
-4	5.8	4.6	16.9	8.31	49.2	8.6	1.3	0.4	0.2	10.5	21.3
-5	5.7	4.5	32.8	15.68	78.8	19.9	2.6	0.6	0.5	23.6	29.9
-6	5.7	4.6	32.3	13.69	78.9	16.3	2.9	0.6	0.5	20.2	25.6
-7	5.8	4.6	40.0	9.11	77.4	15.7	2.2	0.6	0.6	19.1	24.7
-8	6.0	4.8	33.3	6.07	61.0	9.7	1.2	0.3	0.5	11.7	19.2
Konsen district											
Yoroushi soil											
Yo-1	5.2	4.1	9.5	11.16	38.1	4.8	1.4	0.4	0.2	6.8	17.8
-2	6.0	4.6	7.5	4.06	15.9	1.8	0.4	0.1	0.1	2.4	15.1
-3	5.9	4.6	10.8	7.84	30.1	4.0	0.6	0.1	0.2	4.9	16.3
-4	6.1	4.8	7.4	2.25	13.2	0.9	0.2	0.0	0.1	1.2	9.1
-5	6.2	5.3	6.6	0.67	4.3	0.3	0.1	0.0	0.0	0.4	9.3
-6	6.1	4.8	12.9	7.87	28.8	2.6	0.5	0.1	0.1	3.3	11.5
-7	6.1	5.1	12.1	4.59	20.2	1.2	0.3	0.1	0.1	1.7	8.4
Kenebetsu soil											
Ke-1	6.7	5.7	10.3	11.87	39.6	18.6	1.6	0.5	0.4	21.4	53.4
-2	6.3	4.9	10.1	5.33	24.9	3.7	0.3	0.1	0.2	4.3	17.3
-3	6.2	5.0	9.1	3.61	16.5	1.9	0.2	0.1	0.1	2.3	13.9
-4	6.1	4.9	13.3	5.76	25.8	1.8	0.3	0.1	0.1	2.3	8.9
-5	6.3	5.3	14.4	4.08	21.5	1.9	0.4	0.1	0.2	2.6	12.1
-6	6.1	5.4	9.1	1.70	14.4	0.5	0.1	0.1	0.3	1.0	6.9
Kamishunbetsu soil											
Ks-1	5.9	4.6	12.4	9.50	32.2	4.2	1.1	0.4	0.2	5.9	18.3
-2	5.9	4.6	10.5	4.61	16.2	0.6	0.2	0.2	0.1	1.1	6.8
-3	5.7	4.5	13.5	6.48	27.6	0.7	0.2	0.1	0.1	1.1	3.9
-4	5.8	4.7	15.7	5.64	31.4	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	3.2
-5	6.1	5.2	11.7	3.62	20.4	0.7	0.3	0.1	0.1	1.2	5.9
-6	6.2	5.6	8.3	1.63	11.3	0.6	0.2	0.1	0.1	1.0	8.8
-7	6.4	5.5	13.3	3.97	26.6	1.5	0.3	0.0	0.2	2.0	7.5
-8	6.5	5.7	7.3	1.02	16.5	1.2	0.3	0.1	0.3	1.9	11.5
Hagino soil											
Ha-1	5.6	4.7	9.7	10.27	33.2	9.8	1.6	0.6	0.3	12.3	37.0
-2	6.0	4.7	6.9	2.88	12.6	1.4	0.3	0.2	0.1	2.0	15.9
-3	6.0	4.7	10.1	4.23	22.1	2.6	0.4	0.2	0.1	3.3	14.9
-4	6.2	5.0	7.3	1.35	4.3	0.9	0.2	0.1	0.1	1.3	30.2
-5	6.2	5.1	8.5	0.92	5.6	0.5	0.1	0.1	0.1	0.8	14.3
Oshima district											
Yakumo soil (1)											
Y ₁ -1	5.8	4.6	4.5	2.68	8.7	0.6	0.2	0.2	0.1	1.2	13.8
-2	5.9	4.8	3.1	0.70	2.7	0.2	0.1	0.1	0.0	0.4	14.8
Yakumo soil (2)											
Y ₂ -1	5.2	4.1	7.1	8.11	31.5	1.4	0.8	0.4	0.3	2.9	9.2
-2	5.9	4.7	3.0	0.83	4.2	0.2	0.1	0.1	0.0	0.4	9.5
-3	6.2	4.9	1.6	0.28	1.1	0.1	0.1	0.1	0.0	0.3	27.3

Sample No.	pH		Clay	Total Carbon	C.E.C.	Exchangeable bases					Base saturation
	H ₂ O	KCl				Ca	Mg	K	Na	Total	
	me/100 g					%					
Oshima district											
Mori soil											
Mr-1	6.2	4.6	4.8	5.37	18.2	4.1	1.0	0.3	0.2	5.6	30.8
-2	6.0	4.6	2.3	1.17	5.3	0.8	0.2	0.1	0.1	1.2	22.6
-3	6.4	5.1	0.6	0.08	0.6	0.3	0.0	0.0	0.0	0.3	50.0
Brown forest soils*											
Teine soil											
Te-1	4.2	3.7	29.8	12.53	42.7	5.2	3.1	1.5	0.5	10.3	24.2
-2	4.8	4.0	35.0	5.44	30.8	1.1	1.1	0.6	0.3	3.1	10.0
-3	5.2	4.3	35.2	2.47	32.4	1.2	0.3	0.3	0.4	2.2	6.8
-4	5.5	4.4	36.3	1.81	32.7	1.3	0.3	0.3	0.5	2.4	7.3
-5	5.6	4.6	41.9	1.52	31.6	1.5	0.2	0.4	0.6	2.7	8.5

* after MOTOHASHI (1971)

十勝地域の土壌亜型間の化学性の差異についてみると、湿性亜型の全炭素含量は乾性亜型のそれに比較して明らかに高く、これが C.E.C. に反映し、湿性亜型の埋没 A 層では C.E.C. が 78.9 me に達するものも認められる。また、乾性亜型の pH (H₂O) は、表層から下層の埋没火山灰土壌に向かって高くなる傾向を示すが、湿性亜型のそれでは、このような傾向は認められない。

堆積年代を異にする火山灰土壌の粘土含量は、著しい相異を示している。すなわち、十勝地域の最上層の To-b₂ 火山灰土*、および第 2 層の Ta-b の粘土含量は 10% 前後で低いが、埋没火山灰土壌である To-c₁, c₂, Ta-dII, En-a の粘土含量は、ほとんどが 30% 以上であった。これに対して、根釧、渡島地域の火山灰土壌の粘土含量は、最高でそれぞれ 15.7%, 7.1% ときわめて低い含量を示した。

一方、置換性 Ca, Mg および置換性塩基総量は、いずれも表層の A 層位で最高値を示した。また、塩基飽和度は表層で 10~50% と高いが、下層の埋没火山灰土壌で 3~30% と一般に低下する傾向にあった。

2. 微量元素全含量および可溶性含量

供試土壌の微量元素の全含量、可溶性含量を測定し、主要な微量元素の可溶性含量について、それらの全含量に対する可溶化率をもとめ Table 2 に示した。

i) 微量元素全含量の断面分布

十勝地域の火山灰土壌について、各微量元素の断面内変化をみると、全 Mn, Co は、下層の埋没火山灰土壌に向かって増加している。

この傾向は、とくに湿性亜型の 2 断面で顕著であった。一方、全 Zn, Cu は、一般に A 層および埋没 A 層で高含量を示す。全 Zn は A 層で高含量を示す一方、下層の粘土含量の高

* 以下、火山灰土名を単に To-b₂ と記号で省略することとする。

Table 2. Total and soluble contents of trace elements in volcanic ash soils

Sample No.	Horizon	Mn (ppm) Sol.			Zn (ppm) Sol.			Cu (ppm) Sol.			Co (ppm) Sol.			Mo (ppm) Sol.			Fe (%) T
		T	a	b c	T	c	b	T	c	T	c	T	c	T	d		
Tokachi district																	
Sakanoue soil (Dry subtype)																	
Sa-1	IA	1217	21(1.7)	4.2	28	89	1.3(1.5)	0.6	31	1.20(3.9)	12.4	0.23(1.9)	0.69	0.10(14.5)	5.27		
-2	IIC	1293	22(1.7)	2.6	22	79	0.5(0.6)	0.3	33	3.03(9.2)	16.2	0.21(1.3)	0.39	0.12(30.8)	6.34		
-3	IIIA	1193	72(6.0)	3.3	31	98	0.5(0.5)	0.2	92	0.80(0.9)	14.4	0.22(1.5)	1.05	0.26(24.8)	5.77		
-4	III(B)	1302	78(6.0)	2.3	19	64	0.5(0.8)	0.2	46	0.91(2.0)	16.2	0.20(1.2)	1.02	0.23(22.6)	6.25		
-5	IVA	1496	150(10.0)	2.8	21	111	0.3(0.3)	0.1	37	1.08(2.9)	18.1	0.20(1.1)	0.92	0.27(29.4)	7.36		
-6	IV(B)C	1632	103(6.3)	1.7	20	156	0.3(0.2)	0.0	28	0.57(2.0)	19.8	0.17(0.9)	0.99	0.21(21.2)	8.39		
Inada soil (Dry subtype)																	
In-1	IA	1010	35(3.4)	8.0	32	81	4.3(5.4)	0.5	32	1.04(3.3)	17.0	0.27(1.6)	1.66	0.12(7.2)	4.22		
-2	IIC	1087	1(0.1)	0.8	7	70	1.3(11.9)	0.1	24	2.65(11.0)	15.1	0.10(0.7)	0.95	0.11(11.6)	5.26		
-3	IIIA	788	3(0.4)	0.8	10	94	1.8(1.9)	0.3	49	1.16(2.4)	15.9	0.28(1.8)	1.85	0.16(8.7)	5.61		
-4	III(B)	841	3(0.4)	0.7	6	85	1.3(1.5)	0.1	47	0.83(1.8)	15.9	0.11(0.7)	1.64	0.07(4.3)	5.64		
-5	IVA	695	4(0.5)	0.7	7	131	1.1(0.9)	0.1	76	0.67(0.9)	12.2	0.11(0.9)	1.94	0.05(2.6)	5.38		
-6	IV(B)C	749	1(0.2)	0.4	5	107	1.1(1.0)	0.0	45	0.77(1.7)	13.9	0.11(0.8)	1.64	0.05(3.1)	5.53		
Kitahushiko soil (Dry subtype)																	
Kh-1	IA	1194	84(7.1)	6.8	52	89	4.4(5.0)	0.6	43	0.79(1.8)	13.2	0.37(2.8)	0.68	0.14(20.6)	n.d.		
-2	IIC	1241	61(5.0)	1.5	42	88	1.5(1.7)	0.2	48	1.57(3.3)	14.3	0.74(5.2)	0.58	0.09(15.5)	n.d.		
-3	IIIA	1227	98(8.0)	2.6	35	101	1.4(1.4)	0.3	40	1.16(2.9)	13.7	0.63(4.6)	1.03	0.16(15.5)	n.d.		
-4	III(B)	1185	83(7.0)	2.5	23	109	1.7(1.6)	0.1	60	1.27(2.1)	17.8	0.32(1.8)	0.81	0.19(23.5)	n.d.		
-5	IV(B)	1289	99(7.7)	2.1	14	104	0.4(0.4)	0.0	27	0.97(3.6)	20.1	0.50(2.5)	0.83	0.15(18.1)	n.d.		
-6	IV(B)	1332	120(9.0)	2.1	10	115	0.4(0.3)	0.0	40	0.43(1.1)	21.9	0.42(1.9)	0.63	0.09(14.3)	n.d.		
-7	V(B)C	1202	135(11.2)	1.3	8	131	0.5(0.4)	0.0	56	0.77(1.4)	18.0	0.38(2.1)	0.50	0.05(10.0)	n.d.		
Motoimatsu soil (Wet subtype)																	
Mo-1	IA	1437	82(5.7)	10.2	83	137	7.4(5.4)	1.0	46	1.04(2.3)	8.2	0.23(2.9)	0.98	0.17(17.4)	5.83		
-2	IIC	1458	77(5.3)	6.2	65	97	2.8(2.9)	0.6	34	1.49(4.4)	16.4	0.15(0.9)	0.93	0.22(23.7)	6.23		
-3	IIIA	1817	211(11.6)	6.3	27	224	7.4(3.3)	0.6	82	0.32(0.4)	12.3	0.14(1.1)	1.84	0.09(4.9)	4.48		
-4	III(B)C	1052	52(5.0)	3.9	15	64	2.2(3.4)	0.1	74	0.44(0.6)	9.9	0.14(1.4)	1.23	0.15(12.2)	3.67		
-5	IVA	2003	183(9.1)	5.9	21	91	2.1(2.3)	0.3	93	0.34(0.4)	15.6	0.18(1.2)	1.75	0.22(12.6)	6.27		
-6	IV(B)g	1929	229(11.9)	4.6	23	98	1.7(1.7)	0.2	46	0.31(0.7)	21.0	0.18(0.9)	1.94	0.10(5.2)	7.85		
Hokoku soil (Wet subtype)																	
Ho-1	IA	1040	123(11.8)	7.9	31	74	3.6(4.9)	0.5	72	0.26(0.4)	8.5	0.29(3.4)	1.76	0.21(11.7)	2.47		
-2	IIC	974	9(0.9)	0.8	7	58	1.7(2.9)	0.1	26	1.09(4.2)	13.1	0.16(1.2)	1.19	0.10(8.4)	4.33		
-3	IIIA	1194	111(9.3)	4.9	47	82	8.0(9.8)	0.4	50	0.29(0.6)	10.8	0.32(3.0)	1.36	0.30(22.1)	3.21		
-4	III(B)	1305	216(16.6)	6.2	31	74	2.7(3.7)	0.2	48	0.28(0.6)	16.5	0.23(1.4)	1.63	0.13(8.0)	4.99		

Sample No.	Horizon	T	Mn (ppm) Sol.			Zn (ppm) Sol.			Cu (ppm) Sol.			Co (ppm) Sol.			Mo (ppm) Sol.			Fe (%) T
			a	b	c	T	c	b	T	c	T	c	T	c	T	d		
-5	IVA	2920	791(27.1)	3.1	32	100	5.7(5.7)	0.7	58	0.28(0.5)	22.9	0.31(1.4)	2.23	0.31(13.9)	5.26			
-6	IV(B)	3070	507(16.5)	1.1	17	103	6.7(6.5)	1.1	39	0.32(0.8)	34.1	0.29(0.9)	2.86	0.31(10.8)	6.91			
-7	VA	3012	459(15.3)	2.6	28	84	6.9(8.2)	1.2	60	0.32(0.5)	35.6	0.29(0.8)	2.91	0.47(16.2)	7.58			
-8	V(B) C	3549	559(15.7)	3.5	30	104	7.3(7.0)	1.7	56	0.43(0.8)	46.6	0.25(0.5)	3.38	0.15(4.4)	9.96			
Konsen district																		
Yōroushi soil																		
Yo-1	IA	764	38(5.0)	31.4	76	85	21.5(25.3)	1.7	33	0.26(0.8)	4.5	0.89(19.8)	1.29	0.14(10.9)	2.51			
-2	IC	806	25(3.1)	8.3	41	77	4.1(5.3)	0.4	26	0.36(1.4)	2.6	0.85(21.3)	0.66	0.15(22.7)	2.59			
-3	IIA	821	4(0.5)	1.7	9	23	4.6(5.8)	0.3	23	0.13(0.6)	2.9	0.52(17.9)	1.32	0.18(13.6)	2.82			
-4	IIIC	1031	5(0.5)	1.2	6	92	1.7(1.8)	0.2	16	0.13(0.8)	4.0	0.44(11.0)	1.30	0.14(10.8)	3.37			
-5	IVC	1232	25(2.1)	1.7	12	96	0.6(0.6)	0.0	12	0.35(2.9)	6.1	0.33(5.4)	1.31	0.23(17.6)	3.83			
-6	VA	896	25(2.8)	2.0	12	78	3.0(3.8)	0.2	17	0.05(0.3)	5.2	0.58(11.2)	1.55	0.13(8.4)	2.91			
-7	VIA	1081	30(2.7)	2.6	10	81	2.1(2.6)	0.2	14	0.08(0.6)	4.7	0.26(5.5)	1.36	0.04(2.9)	3.30			
Kenebetsu soil																		
Kc-1	IA	962	128(13.3)	28.0	157	80	15.8(19.8)	0.9	21	0.16(0.8)	2.9	0.92(31.7)	1.56	0.08(5.1)	2.38			
-2	IIA	1016	16(1.6)	2.3	18	87	4.9(5.6)	0.2	21	0.17(0.8)	5.0	0.64(12.7)	1.39	0.24(17.3)	3.34			
-3	IIIA	1201	48(4.0)	3.1	23	88	2.7(3.1)	0.2	14	0.08(0.6)	6.3	0.62(10.0)	1.32	0.04(3.0)	3.74			
-4	IVA	1244	74(5.9)	3.1	19	91	1.8(1.9)	0.2	19	0.05(0.3)	7.1	0.53(7.5)	1.34	0.13(9.7)	3.87			
-5	IV(B) C	1273	73(5.7)	2.8	12	80	1.1(1.4)	0.1	15	0.11(0.7)	7.8	0.38(4.9)	1.31	0.11(8.4)	4.25			
-6	IVC	1507	68(4.5)	2.2	5	95	1.1(1.1)	0.1	19	0.19(1.0)	9.0	0.26(2.9)	0.95	0.05(5.4)	4.79			
Kamishunbetsu soil																		
Ks 1	IA	950	75(7.9)	25.3	94	73	11.9(16.3)	0.9	16	0.19(1.2)	5.2	1.01(19.4)	1.22	0.17(13.9)	2.95			
-2	IC	854	35(4.1)	8.5	52	52	3.1(6.0)	0.2	14	0.31(2.2)	4.8	0.88(18.3)	0.87	0.17(19.5)	3.00			
-3	IIA	1038	35(3.4)	5.4	32	78	2.6(3.8)	0.2	20	0.08(0.4)	5.6	0.69(12.3)	1.48	0.21(14.2)	3.22			
-4	IIA	1048	51(4.9)	2.6	14	76	4.6(3.4)	0.2	23	0.11(0.5)	7.5	0.60(8.0)	1.54	0.07(4.5)	3.81			
-5	III(B) C	1443	140(9.7)	4.0	18	91	1.3(1.4)	0.1	42	0.14(0.3)	8.9	0.35(3.9)	1.59	0.06(3.8)	4.46			
-6	IIIC	1313	84(6.4)	2.4	9	95	1.3(1.4)	0.1	21	0.34(1.6)	7.5	0.31(4.1)	1.21	0.04(3.3)	4.56			
-7	IVA	1292	94(7.3)	2.5	11	90	1.9(2.1)	0.2	13	0.07(0.5)	7.1	0.44(6.2)	1.36	0.09(6.6)	4.16			
-8	IV(B) C	1593	198(12.4)	3.2	8	109	1.5(1.4)	0.2	17	0.38(2.2)	7.9	0.24(3.0)	0.91	nd. (—)	4.76			
Hagino soil																		
Ha 1	IA	789	87(11.0)	50.0	139	75	19.6(26.1)	1.6	19	0.34(1.8)	5.5	0.94(17.1)	1.79	0.17(9.5)	2.53			
-2	IC	817	41(5.0)	8.6	53	48	4.0(8.3)	0.4	12	1.15(9.6)	5.5	0.79(14.4)	0.80	0.10(12.5)	2.74			
-3	IIA	1031	42(4.1)	4.9	42	68	2.1(3.0)	0.2	17	0.28(1.6)	5.0	0.52(10.4)	1.51	0.31(20.5)	3.19			
-4	II(B)	1074	16(1.5)	2.0	19	87	0.9(1.0)	0.1	14	0.33(2.4)	4.5	0.43(9.6)	1.32	0.53(40.2)	3.62			
-5	IIC	1153	14(1.2)	1.5	8	71	0.5(0.6)	0.0	12	0.34(2.8)	4.1	0.25(6.1)	1.30	0.62(47.7)	3.39			

Sample No.	Horizon	Mn (ppm) Sol.			Zn (ppm) Sol.			Cu (ppm) Sol.		Co (ppm) Sol.		Mo (ppm) Sol.		Fe (%) T	
		T	a	b	c	T	b	c	T	c	T	c	T		d
Oshima district															
Yakumo soil (1)															
Y1-1	IA	1417	40(2.8)	5.5	32	73	2.9(4.0)	0.2	21	0.86(4.1)	10.8	0.35(3.2)	1.08	0.13(12.0)	5.90
-2	IC	1506	14(0.9)	1.5	18	84	1.1(1.3)	0.1	13	0.58(4.5)	10.9	0.28(2.6)	0.62	0.04(6.5)	6.54
Yakumo soil (2)															
Y2-1	IA	1035	5(0.5)	3.4	8	66	4.3(6.4)	0.4	8	0.47(5.9)	9.0	0.36(4.0)	1.02	0.14(13.7)	4.42
-2	I(B) C	1642	7(0.5)	1.1	13	79	0.8(1.0)	0.1	16	0.58(3.6)	13.0	0.45(3.5)	0.72	0.06(8.3)	6.61
-3	IC	1711	5(0.3)	0.7	7	75	0.5(0.7)	0.1	13	0.35(2.7)	13.5	0.23(1.7)	0.58	0.02(3.4)	7.39
Mori soil															
Mr-1	IA	2063	95(4.6)	17.9	101	114	1.8(1.6)	0.3	26	0.46(1.8)	20.0	0.61(3.2)	1.16	0.12(10.3)	6.19
-2	I(B) C	2445	16(0.7)	2.1	19	93	0.4(0.4)	0.1	14	0.45(3.2)	19.9	0.25(1.3)	0.65	0.03(4.6)	8.16
-3	IC	2508	2(0.1)	0.5	3	97	0.3(0.3)	0.0	22	0.33(1.5)	20.8	0.10(0.5)	0.53	0.03(5.7)	8.47
Brown forest soils															
Teine soil															
Te-1	A	1398	584(41.8)	n.d.	671	91	20.7(22.8)	n.d.	14	1.29(9.2)	12.5	1.15(9.2)	1.98	n.d.	n.d.
-2	B ₁	1346	189(14.0)	n.d.	65	122	11.3(9.3)	n.d.	50	1.01(2.0)	13.7	0.69(5.0)	1.30	n.d.	n.d.
-3	B ₂	1492	82(5.5)	n.d.	9	39	1.1(2.8)	n.d.	40	0.52(1.3)	16.2	0.38(2.3)	1.24	n.d.	n.d.
-4	B ₃	1562	56(3.6)	n.d.	6	41	1.2(2.9)	n.d.	35	0.58(1.7)	16.5	0.44(2.7)	1.37	n.d.	n.d.
-5	C	1597	38(2.4)	n.d.	4	118	1.3(1.1)	n.d.	56	0.50(0.9)	18.8	0.11(0.6)	1.34	n.d.	n.d.

Remarks 1. T = Total trace element contents.

2. Sol. = Soluble trace element contents. Soluble trace elements were extracted by 1 N ammonium acetate (containing 0.2% hydroquinone) (a), 1 N ammonium acetate (b), 0.1 N HCl (c), and TAMM's reagent (d).

3. () = Percentage of solubility (Sol./T × 100).

い、土壌化の進んだ埋没火山灰土壌に向かって増加する傾向を示している。このような全 Zn の分布傾向は、とくに乾性亜型の断面で顕著である。一般に、全 Mo を除き、各微量元素は断面内での含量変化が大きい。

根釧地域の堆積年代の新しい火山灰土壌の断面についてみると、全 Mn では十勝地域のそれと同じ分布傾向を示す。全 Co も計根別、上春別断面のように、未熟な火山灰土壌と下層土が比較的古い軽石質火山灰土壌で構成されている場合は、下層に向かって増加する傾向が認められる。しかし、他の 2 断面の全 Co の分布をみると、上記 2 断面のような傾向は認められない。一方、全 Zn, Cu は十勝地域の土壌に比較して、根釧地域の火山灰土壌の A 層で高含量を示す例は少なく、全 Cu で若干、高い傾向が認められるにすぎない。また、十勝地域の断面で示された全 Zn の分布の特徴も、根釧地域の断面では認められない。

一般に、根釧地域の断面内での微量元素全含量の変化は、全 Mn を除いて、十勝地域のそれより小さい。

渡島地域における軽石質火山灰土壌の Ko d₂ の全 Mn, Co は、道東 2 地域のそれらの断面内分布と同じ傾向を示す。また全 Zn, Cu は、Ko-d₂ の断面では、分布に明らかな傾向を示さない。

対照土壌の褐色森林土断面についてみると、A 層で全 Mn, Co, Mo の富化現象が認められ、いずれも高含量を示している。これらの 3 成分の含量は、B₁ 層で低く、さらに B₂, B₃, C 層と下層位に向かって漸増する傾向を示す。

一方、全 Zn, Cu は B₁ 層で高含量を示し、B₂, B₃ 層で極端に低くなり、C 層で再び高含量を示す。一般に、褐色森林土の全 Mo の断面内変化は、他の全 Mn, Zn, Cu, Co のそれと比較して、火山灰土壌同様、小さいことが特徴的である。

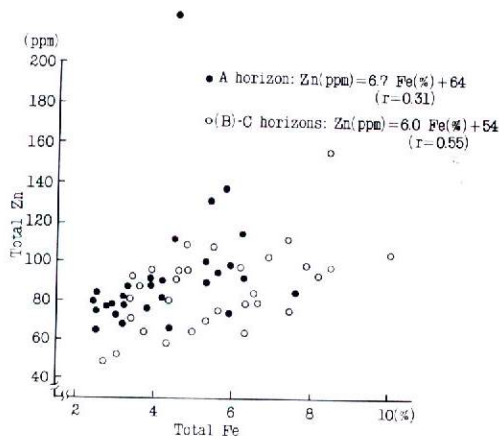


Fig. 4. Relationship between total Zn and Fe contents of volcanic ash soils.

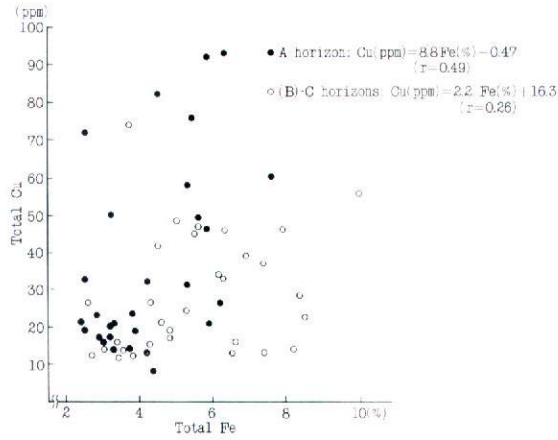


Fig. 5. Relationship between total Cu and Fe contents of volcanic ash soils.

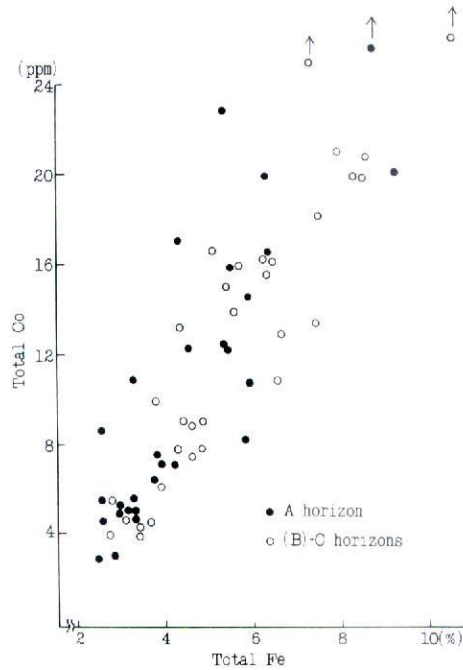


Fig. 6. Relationship between total Co and Fe contents of volcanic ash soils

火山灰土壌の全 Fe 含量を標準とし、全 Fe と各微量元素全含量との相関関係を示したのが Figs. 4, 5, 6 である。

まず、全 Zn と全 Fe との関係についてみると、A 層と (B)-C 層の層位間の差異は認められない。これに対し、全 Cu と全 Fe との関係では、A 層と (B)-C 層の層位間に明らかな差異が認められ、土層分化に伴って全 Cu の分布が層位によって異なることを示す。一方、全 Co

と全 Fe との相関は非常に高い。また、全 Mn, Mo と全 Fe との関係は明らかではなかった。以上のような、微量元素全含量と全 Fe との関係の差異は、個々の微量元素が土壌化過程でその挙動が異なることを暗示している。

ii) 微量元素の可溶性含量および可溶化率

前章で示した分析方法で、各微量元素の可溶性含量を測定した。その結果および全含量に対する可溶性含量の可溶化率を算出して示した (Table 2)。

易還元性 Mn 含量は、全ての断面で最上層の火山灰土壌 A 層で最高値を示した。また、下層の埋没火山灰土壌でも、十勝地域の 1 断面 (稲田土壌) を例外として、高含量を示している。一方、根釧および渡島地域の土壌断面では、易還元性 Mn のより顕著な表層富化が見られ、表層の A 層では第 2 層位の 2~9 倍の高含量を示している。しかし、十勝地域で認められたような、下層の埋没火山灰土壌への易還元性 Mn の顕著な増加は認められない。また、褐色森林土の易還元性 Mn は、A 層で 584 ppm ともっとも高く、表層富化が著しい。しかし、火山灰土壌断面とは逆に、褐色森林土では下層に向かって易還元性 Mn が急激に減少することが注目される。

置換性 Mn (1 N 酢酸アンモニウム可溶) は、どの断面でも易還元性 Mn 同様、表層の A 層で高く、下層の埋没火山灰土壌に向かって減少する傾向が認められた。上記のような一連の傾向は、0.1 N HCl 可溶性 Mn でもほぼ同様であった。

全 Mn 含量に対する易還元性 Mn の可溶化率を Table 2 についてみると、十勝地域の火山灰土壌では 0.1~27.1%，根釧、渡島地域のそれで 0.1~13.1% であった。この可溶化率の断面内変化の特徴をみると、十勝地域の断面では、下層の埋没火山灰土壌で高く、根釧、渡島地域では、表層の土壌で高い可溶化率を示した。

可溶性 Zn の断面内分布についてみると、0.1 N HCl 可溶 Zn は、十勝地域の報国土壌を除いた全ての断面で、表層の A 層で最高含量 (1.3~21.5 ppm) を示している。この可溶性 Zn は、下層の埋没火山灰土壌に向かって減少する傾向にあるが、埋没 A 層では (B), C 層に比しやや高い含量を示すことが注目される。褐色森林土の 0.1 N HCl 可溶 Zn は、A, B₁ 層で 20.7, 11.3 ppm ときわめて高く、B₂ 層以下は 1 ppm と低く、表層と下層で大きな差異が認められた。

置換性 Zn (1 N 酢酸アンモニウム可溶) は、0.1 N HCl 可溶 Zn の 10% 前後で極めて含量は少ないが、A 層と (B), C 層間の含量の差は、0.1 N HCl 可溶 Zn より顕著で、表層の A 層での富化現象は極めて明瞭である。

全 Zn 含量に対する 0.1 N HCl 可溶 Zn の可溶化率は、十勝地域で 0.2~9.8%，根釧地域で 0.6~26.1%，渡島地域で 0.3~6.4% と根釧地域の火山灰土壌でやや高い傾向が認められた。また、ほとんどの断面で、Zn の可溶化率は表層の火山灰土壌で高く、下層の埋没火山

灰土壌で低下する傾向がみられた。

0.1 N HCl 可溶 Cu の断面内分布についてみると、全ての断面で腐植含量の低い(B), C 層で高含量を示し、0.1 N HCl 可溶 Zn と対照的な分布を示している。根釧地域の可溶性 Cu は、埋没火山灰土壌で 0.1 ppm 以下と極めて低い含量を示した。一方、褐色森林土の可溶性 Cu は、火山灰土壌とは逆に A 層で高く、下層に向かって漸減している。全含量に対する可溶性 Cu の可溶化率は、全ての断面で腐植含量の少ない(B) C 層で高く、A 層で低い。例えば、十勝地域の各亜型についてみると、腐植に乏しい乾性亜型で平均 3.6 %、腐植に富む湿性亜型で平均 1.6 %と、乾性亜型の可溶化率の約 30 %であった。根釧地域の火山灰土壌における Cu の可溶化率は、十勝地域に比しやや低く平均 1.5 %であった。渡島地域のそれは平均 3.4 %で十勝地域乾性亜型とはほぼ同率である。

0.1 N HCl 可溶 Co の断面内分布は、一般に、A 層が(B), C 層より高含量を示し、0.1 N HCl 可溶 Zn と同様な傾向を示している。根釧地域の火山灰土壌の可溶性 Co は、十勝地域に比し、全 Co 含量が低いにもかかわらず、非常に高い含量を示すことが注目される。そして、可溶性 Mn, Zn と同様に、表層富化の傾向が可溶性 Co にも認められる。

一方、全 Co 含量に対する可溶性 Co の可溶化率は、表層の A 層でもっとも高く、下層に向かって漸減するが、この較差は根釧地域の火山灰土壌で顕著に示されている。また、地域別の火山灰土壌の Co 可溶化率の比較では、根釧地域の可溶化率が平均 11.6 %と非常に高く、ついで渡島地域 3.0 %、十勝地域のそれで 1.7 %であった。

TAMM 試薬可溶 Mo は、一般に下層の埋没火山灰土壌で高含量を示している。しかし、根釧地域の下層の軽石質埋没火山灰土壌の可溶性 Mo は、細粒な埋没火山灰土壌に比し低含量である。この可溶性 Mo の可溶化率についてみると、十勝地域の火山灰土壌で平均 13.8 %、根釧地域で 13.3 %であるのに比し、土壌化の進んでいない渡島地域の火山灰土壌では 8.1 %と明らかに低い可溶化率を示した。

iii) 火山灰土壌の微量元素全含量

3 地域の上層断面を構成する、各火山灰土壌の微量元素全含量の範囲および平均含量を Table 3 に示した。

全 Mn 含量についてみると、十勝地域の火山灰土壌では全 Mn 含量の大きな差異は認められない。しかし、根釧地域の火山灰土壌の全 Mn 含量では、Me-a 火山灰土のみが、いずれの火山灰土壌よりも低含量(平均 866 ppm)を示している。一方、渡島地域の Ko-d₂ 火山灰土は他の土壌に比し高い全 Mn 含量を示す。全 Zn, Cu 含量の火山灰土壌間の比較では、十勝地域の Ta b, 根釧, 渡島地域の各火山灰土壌の全 Zn (80 ppm 前後), 全 Cu (20 ppm 前後) 含量は、十勝地域の To-b₂, To-c₁, c₂ の全 Zn (100 ppm 以上), 全 Cu (50 ppm 以上) 含量に比較して、明らかに低い含量である。全 Co は、根釧地域の各火山灰土壌は 8 ppm 以下で、十勝地

Table 3. Comparison of total contents of trace elements in volcanic ash soils of Tokachi, Kosen and Oshima districts.

Name of volcanic ash soil	Kinds of horizon	Number of samples	Mn	Zn	Cu ppm	Co	Mo
Tokachi district							
To-b ₂	A	5	1010-1437 (1180)	75-138 (94)	31-72 (44)	8.2-17.0 (11.9)	0.68-1.79 (1.16)
Ta-b	C	5	974-1458 (1210)	58-97 (78)	25-48 (33)	13.1-16.4 (15.0)	0.39-1.19 (0.81)
To-c ₁	A	5	788-1817 (1243)	82-224 (120)	40-92 (63)	10.8-15.9 (13.4)	1.03-1.85 (1.43)
	(B)-C	5	841-1305 (1140)	64-109 (79)	46-74 (55)	9.9-17.8 (15.3)	0.81-1.64 (1.27)
To-c ₂	A	4	695-2920 (1778)	91-131 (108)	37-93 (66)	12.2-22.9 (17.2)	0.92-2.23 (1.71)
	(B)-C	6	749-3070 (1666)	98-156 (113)	27-46 (37)	13.9-34.1 (21.8)	0.63-2.86 (1.48)
Ta-d II	A	1	3012	84	60	35.6	2.91
	(B)	1	3549	104	56	46.6	3.38
En-a	(B)C	1	1202	131	56	18.0	0.50
Kosen district							
Me-a	A	4	764-962 (866)	73-85 (78)	16-33 (22)	2.9-5.5 (4.5)	1.22-1.79 (1.47)
	C	3	806-854 (825)	48-77 (59)	12-26 (17)	4.0-5.5 (4.8)	0.66-0.87 (0.78)
Km-2a	A	4	821-1038 (976)	68-87 (78)	17-23 (20)	2.9-5.6 (4.6)	1.32-1.51 (1.43)
	(B)-C	2	1074-1153 (1114)	71-87 (79)	12-14 (13)	4.1-4.5 (4.3)	1.30-1.32 (1.31)
Km-4a	C	1	1030	92	16	4.0	1.30
Km-d	C	1	1232	96	12	6.1	1.31
Km-e	A	2	896-1201 (1048)	78-88 (83)	14-17 (16)	5.2-6.3 (5.7)	1.32-1.55 (1.44)
Km-1f	A	2	1048-1244 (1146)	76-91 (84)	19-23 (21)	7.1-7.5 (7.3)	1.34-1.54 (1.44)
	(B)/C	4	1273-1507 (1384)	80-95 (90)	15-42 (24)	7.5-9.0 (8.3)	0.92-1.59 (1.26)
Ma-f ₁	A	1	1292	90	13	7.1	1.36
	(B)/C	1	1593	109	17	7.9	0.91
Oshima district							
Ko-d ₂	A	3	1035-2063 (1505)	66-114 (84)	8-26 (18)	9.0-20.0 (13.3)	1.02-1.16 (1.08)
	(B)-C	5	1605-2508 (1982)	75-97 (85)	13-22 (16)	10.9-20.8 (15.6)	0.53-0.72 (0.62)

()=Average of samples

の全 Co 量よりも低含量を示した。全 Mo 含量は、十勝地域の Ta-b、渡島地域の Ko-d₂ で 1 ppm 以下を示し、他の火山灰土壌の 1.2 ppm 以上に比し低含量である。

iv) 微量元素全含量および可溶性含量の地域間差異

供試土壌の微量元素全含量および可溶性含量の分布状態、地域間差異は Table 4 および Fig. 7 の頻度分布図に示した。なお、微量元素の可溶性含量は、易還元性 Mn, 0.1N HCl 可溶 Zn, Cu, Co および TAMM 試薬可溶 Mo を代表として示した。

Table 4. Range and average contents of trace elements in volcanic ash soils of Tokachi, Kosen and Oshima districts.

	Average	Total content			Average	Soluble content			
		Range	s.d.	c.v.		Range	s.d.	c.v.	
		ppm		%		ppm		%	
Tokachi district									
Mn	1477	695-3547	689.4	46.7	145	1-791	178.0	123.2	
Zn	100	58-224	30.6	30.6	2.8	0.3-8.0	2.48	88.6	
Cu	50	24-93	18.1	36.5	0.88	0.28-3.03	0.626	71.5	(33)
Co	17.5	8.2-46.6	6.28	35.9	0.26	0.11-0.74	0.142	53.6	
Mo	1.39	0.39-3.38	0.71	51.3	0.17	0.05-0.47	0.094	56.2	
(Dry subtype)									
Mn	1156	695-1632	239.7	20.7	62	1-150	48.1	77.6	
Zn	100	70-156	21.9	21.9	1.3	1.3-4.4	1.16	89.2	
Cu	45	24-92	16.6	37.0	1.14	1.43-3.03	0.641	56.2	(19)
Co	16.1	12.2-21.9	2.61	16.2	0.29	0.11-0.74	0.174	59.9	
Mo	1.04	0.39-1.94	0.46	44.4	0.14	0.05-0.26	0.071	52.5	
(Wet subtype)									
Mn	1911	974-3549	843.4	44.1	285	9-791	222.9	86.4	
Zn	99	58-224	39.5	39.8	4.7	1.7-8.0	2.42	51.4	
Cu	56	26-93	18.2	32.4	0.52	0.28-1.49	0.377	72.5	(14)
Co	19.4	8.2-46.6	11.2	57.9	0.23	0.14-0.32	0.064	28.3	
Mo	1.86	0.93-3.38	0.73	39.0	0.21	0.09-0.47	0.103	49.5	
Kosen district									
Mn	1086	764-1593	224.1	20.6	57	4-198	44.8	79.2	
Zn	82	48-109	12.8	15.7	4.6	0.5-21.5	5.69	123.6	
Cu	19	12-42	6.7	35.9	0.25	0.05-1.15	0.195	77.9	(26)
Co	5.7	2.9-9.0	1.67	29.3	0.56	0.24-1.01	0.238	42.5	
Mo	1.29	0.66-1.79	0.19	14.7	0.17	0.04-0.61	0.138	82.3	
Oshima district									
Mn	1803	1035-2508	472.9	26.2	23	2-95	29.5	128.3	
Zn	85	66-114	14.5	17.0	1.5	0.3-4.3	1.33	88.8	
Cu	17	8-26	5.5	33.3	0.51	0.33-0.86	0.196	38.4	(8)
Co	14.7	9.0-20.8	4.45	30.3	0.34	0.10-0.61	0.144	42.3	
Mo	0.80	0.53-1.16	0.29	36.3	0.07	0.02-0.14	0.052	74.3	

- Remarks 1. s.d.=Standard deviation.
 2. c.v.=Coefficient of variation.
 3. ()=Number of samples.
 4. Soluble content data are shown by Mn (easily reducible), Zn, Cu, and Co soluble in 0.1 N HCl, and Mo soluble in TAMM's reagent.

微量要素全含量についてみると、十勝地域の亜型間差異では、全 Zn を除く各微量要素は明らかに湿性亜型で高含量を示している。一方、地域間では、全ての微量要素について十勝地域の火山灰土壌は広い分散を示しており、これは、十勝地域のみ乾性亜型と湿性亜型という土壌生成作用の異なる土壌試料を用いたためと理解される。各要素を地域別に比較すると、全 Mn, Zn とも根釧地域の火山灰土壌は低含量を示しているが、その含量の差は小さい。全 Cu は、根釧、渡島地域とも 30 ppm 以下に分布しているが、十勝地域の全 Cu は 30~50 ppm の範囲に多く、明らかな差異が認められる。全 Co は、全 Cu と同様、根釧地域で低含量(平均 5.7 ppm)を示すが、逆に、渡島地域の全 Co は 14.7 ppm と高含量を示している。十勝地域の全 Co は平均 17.5 ppm と 3 地域中もっとも高い。全 Mo は、十勝地域で 1 ppm 以下と 1.5

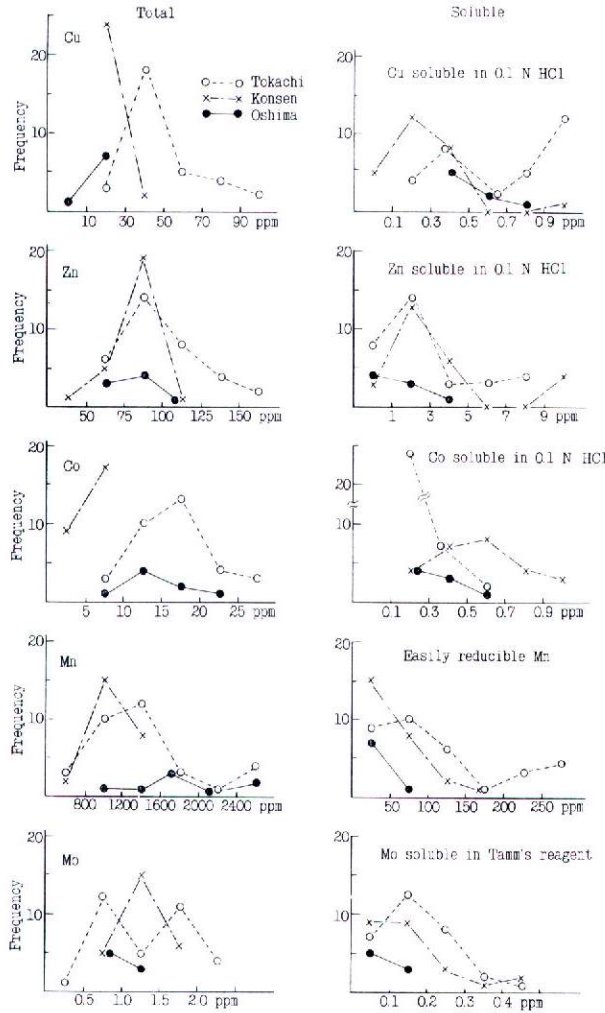


Fig. 7. Difference of total and soluble contents of trace elements in volcanic ash soils of Tokachi, Kosen and Oshima districts.

ppm 以上の二つの分布域にわかれるのが特徴である。また、3 地域の比較では、渡島地域の火山灰土壌の全 Mo がもっとも低い含量を示した。

次に可溶性微量元素含量についてみると、全般的に3 地域とも広い分布を示した。十勝地域の亜型間の差異を、各可溶性微量元素についてみると、可溶性 Cu (0.1 N HCl) 含量は、乾性亜型で湿性亜型の2 倍以上の高い含量を示している。これに反して、易還元性 Mn, 0.1 N HCl 可溶 Zn および Tamm 試薬可溶 Mo は、湿性亜型で高く、とくに、可溶性 Mn, Zn は乾性亜型の4 倍量を示した。しかし、0.1 N HCl 可溶 Co では、亜型間の差異は認められない。可溶性微量元素の地域間差異についてみると、易還元性 Mn, 0.1 N HCl 可溶 Zn および Tamm 試薬可溶 Mo は、3 地域とも近似の分布を示している。ただ、渡島地域の可溶性 Mo

含量は、他の2地域に比し低い傾向を示す。0.1 N HCl 可溶 Cu, Co についてみると、根釧地域の可溶性 Cu は、十勝、渡島地域のそれに比較して明らかに低含量の分布域にある。しかし可溶性 Co は根釧地域で高く、全 Co 含量の高い十勝地域の可溶性 Co は、逆にもっとも低い含量を示している。

3. 微量要素の存在形態とその挙動

土壤化作用の進行に伴って、微量要素が火山灰土壤中ですらにどのような形態で存在し、かつ、層位間でどのような挙動を示しているかを明らかにする目的で、 H_2O_2 Tamm 試薬-Mg 還元の逐次処理を行った。すなわち、腐植除去-脱アロフェン-遊離 Fe_2O_3 除去を施し、各処理でそれぞれ溶解する微量要素、Mn, Zn, Cu および Co の4成分を測定した。供試土壌は、十勝地域の5断面、根釧地域の養老牛、計根別、上春別の3断面および褐色森林土1断面の合計9断面59試料である。

i) 逐次処理による遊離酸化物の溶出

H_2O_2 -Tamm 試薬-Mg 還元による遊離酸化物の溶出量は Table 5 に示した。なお、測定値は全て未処理細土 (105°C 乾土) 当りで示した。

Table 5. Successively treated soluble matters of volcanic ash soils.

Sample No.	Horizon	H_2O_2 soluble			Tamm's reagent soluble				Mg-reduction soluble			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si/Al*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si/Al*
		%			%				%			
Tokachi district												
Sakanoue soil (Dry subtype)												
Sa-1	IA	0.005	0.67	0.130	0.26	1.04	0.79	0.4	0.16	1.95	1.47	0.1
-2	IIC	0.004	0.26	0.005	0.69	1.57	0.69	0.7	0.14	2.08	1.43	0.1
-3	IIIA	0.013	0.48	0.017	1.45	5.16	0.66	0.5	0.96	4.06	2.46	0.4
-4	III(B)	0.017	0.24	0.006	1.32	5.84	0.40	0.4	1.05	6.63	3.27	0.3
-5	IVA	0.018	0.12	0.004	1.74	5.69	0.37	0.5	1.43	8.28	3.90	0.3
-6	IV(B)C	0.019	0.02	0.003	1.46	5.24	0.39	0.5	1.77	9.71	4.49	0.3
Inada soil (Dry subtype)												
In-1	IA	0.011	1.04	0.211	0.49	1.51	0.83	0.6	0.32	1.98	1.29	0.3
-2	IIC	0.005	0.39	0.016	0.77	2.02	0.84	0.6	0.28	2.17	1.54	0.2
-3	IIIA	0.011	0.59	0.019	1.56	4.42	0.79	0.6	1.04	4.12	2.35	0.4
-4	III(B)	0.012	0.28	0.008	1.67	4.40	0.44	0.6	1.18	4.73	2.26	0.4
-5	IVA	0.014	0.50	0.013	1.37	5.22	0.74	0.4	1.23	5.01	2.80	0.4
-6	IV(B)C	0.014	0.25	0.004	1.46	5.05	0.56	0.5	1.23	5.10	2.56	0.4
Kitahushiko soil (Dry subtype)												
Kh-1	IA	0.004	0.77	0.042	0.56	1.78	0.27	0.5	0.39	2.06	1.72	0.3
-2	IIC	0.003	0.27	0.009	0.63	1.70	0.23	0.6	0.18	1.85	1.70	0.2
-3	IIIA	0.007	0.26	0.005	1.43	3.57	0.41	0.7	0.72	2.66	1.93	0.5
-4	III(B)	0.013	0.11	0.002	1.71	4.52	0.37	0.6	1.02	4.74	2.77	0.4
-5	IV(B)	0.016	0.03	0.001	1.43	4.29	0.21	0.6	1.00	7.09	3.58	0.2
-6	IV(B)	0.017	0.02	0.000	1.35	4.40	0.21	0.5	1.32	8.13	3.93	0.3
-7	V(B)C	0.015	0.02	0.000	1.01	2.95	0.19	0.6	1.14	5.10	3.05	0.4
Motoimatsu soil (Wet subtype)												
Mo-1	IA	0.003	0.34	0.033	0.32	1.08	0.70	0.5	0.11	1.93	1.32	0.1
-2	IIC	0.002	0.29	0.009	0.31	1.06	0.70	0.5	0.07	2.25	1.37	0.1
-3	IIIA	0.010	1.20	0.096	1.25	4.06	1.04	0.5	0.28	2.87	1.89	0.2
-4	III(B)C	0.010	0.59	0.023	1.48	5.24	0.50	0.5	0.59	2.70	1.77	0.4

Sample No.	Horizon	H ₂ O ₂ soluble			TAMM's reagent soluble				Mg-reduction soluble			
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si/Al*	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Si/Al*
		%			%				%			
Mo 5	IVA	0.014	1.20	0.087	1.79	5.80	1.14	0.5	1.28	5.80	3.56	0.4
-6	IV(B) _g	0.014	0.76	0.146	1.58	5.67	1.17	0.5	1.22	8.05	4.03	0.3
Hokoku soil (Wet subtype)												
Ito 1	IA	0.007	1.92	0.412	0.29	1.42	0.73	0.3	0.31	1.49	0.80	0.4
-2	IIC	0.007	0.54	0.159	0.17	0.70	0.83	0.4	0.18	1.97	1.23	0.2
-3	IIIA	0.007	1.21	0.680	0.09	0.83	0.84	0.2	0.42	1.74	1.09	0.4
-4	III(B)	0.005	0.83	0.102	1.38	3.76	0.77	0.6	0.75	3.06	1.83	0.4
-5	IVA	0.010	1.27	0.234	0.96	3.76	1.62	0.4	1.02	3.87	2.42	0.4
-6	IV(B)	0.012	1.12	0.143	1.38	5.10	1.47	0.5	1.50	7.41	4.29	0.3
-7	VA	0.012	0.88	0.160	1.05	4.40	1.22	0.4	1.23	8.13	4.50	0.3
-8	V(B) _C	0.013	0.33	0.021	1.28	4.71	1.14	0.5	1.21	8.09	5.51	0.3
Konsen district												
Yoroushi soil												
Yo-1	IA	0.007	0.71	0.361	0.05	0.34	0.56	0.3	0.19	0.87	0.51	0.4
-2	IC	0.003	0.63	0.049	0.09	0.77	0.70	0.2	0.15	0.91	0.54	0.3
-3	IIA	0.007	1.08	0.175	0.12	1.12	1.00	0.2	0.18	1.23	0.70	0.2
-4	IIIC	0.004	0.32	0.008	0.59	1.91	0.97	0.5	0.16	1.51	1.09	0.2
-5	IVC	0.003	0.09	0.002	0.51	1.44	0.70	0.6	0.14	1.83	1.34	0.1
-6	VA	0.006	1.09	0.163	0.80	2.25	1.12	0.6	0.22	1.78	1.09	0.2
-7	VIA	0.005	0.54	0.018	1.29	3.61	1.02	0.6	0.34	2.08	1.36	0.3
Kenebetsu soil												
Ke-1	IA	0.004	0.59	0.238	0.07	0.51	0.56	0.2	0.19	0.98	0.50	0.3
-2	IIA	0.004	0.86	0.037	0.56	1.97	1.09	0.5	0.19	1.53	1.14	0.2
-3	IIIA	0.004	0.47	0.011	0.88	2.51	1.02	0.6	0.15	1.89	1.52	0.1
-4	IVA	0.009	1.41	0.019	1.61	3.95	0.89	0.7	0.64	2.23	1.26	0.5
-5	IV(B) _C	0.011	0.76	0.023	1.70	6.01	0.83	0.5	1.63	3.78	1.79	0.7
-6	IVC	0.010	0.17	0.001	1.87	4.69	0.56	0.7	1.42	2.80	1.43	0.9
Kamishumbetsu soil												
Ks-1	IA	0.026	3.17	0.334	0.12	1.06	0.54	0.2	0.37	1.15	0.56	0.5
-2	IC	0.006	1.29	0.023	0.15	1.27	0.51	0.2	0.25	1.08	0.51	0.4
-3	IIA	0.006	2.18	0.203	0.57	2.35	0.74	0.4	0.34	1.51	0.93	0.4
-4	IIIA	0.009	1.52	0.031	1.71	4.80	0.90	0.6	0.86	2.63	1.67	0.6
-5	III(B) _C	0.014	0.61	0.006	1.98	5.08	0.64	0.7	1.39	3.12	1.77	0.8
-6	IIIC	0.007	0.20	0.001	1.46	2.80	0.41	0.9	1.14	2.80	1.67	0.7
-7	IVA	0.015	0.52	0.006	1.79	4.08	0.79	0.7	1.61	4.08	2.25	0.7
-8	IV(B) _C	0.017	0.07	0.000	1.72	5.10	0.50	0.6	2.15	5.10	2.17	0.7
Brown forest soils												
Teine soil												
Te-1	A	0.002	1.62	0.545	0.18	0.62	0.26	0.5	0.61	1.32	1.09	0.8
-2	B ₁	0.004	1.00	0.259	0.26	1.06	0.64	0.4	0.87	2.32	1.79	0.6
-3	B ₂	0.009	0.31	0.018	1.04	2.87	0.76	0.6	1.15	3.82	2.89	0.5
-4	B ₃	0.009	0.15	0.005	0.81	3.42	0.69	0.4	1.03	4.52	3.40	0.4
-5	C	0.012	0.10	0.002	1.27	4.25	0.73	0.5	1.13	4.76	3.37	0.4

* SiO₂/Al₂O₃ molecular ratio.

最初に各処理で溶出する遊離酸化物についてみると、H₂O₂ 処理で溶出する R₂O₃ 量は、表層の A 層および埋没 A 層で高く、全炭素含量と高い正の相関 ($\gamma=0.72$) が認められた。

TAMM 処理で溶出する R₂O₃ は、下層の粘土含量の高い埋没火山灰土壌で顕著に増加するが、R₂O₃ の内容は主に Al₂O₃ であり、Fe₂O₃ は低含量である。TAMM 処理で溶出する SiO₂ 量は、Al₂O₃ 量とはほぼ類似の傾向を示した。

Mg 還元処理で溶出する R₂O₃ 量は、最大で 14.2% と極めて高い溶出量を示した。同一断

面試料では、TAMM 処理で溶出する R_2O_3 量とほぼ同じ傾向を示している。また、この処理で溶出する Fe_2O_3 量は、TAMM 処理の 4~10 倍で、とくに下層の埋没火山灰土壌で溶出する Fe_2O_3 量が高い。このような傾向は、Mg 還元で溶出する SiO_2 についてもいえるが、一般に、 SiO_2 量は、TAMM 処理で溶出するそれより低い。しかし、Mg 還元で溶出する Al_2O_3 量は一般に高く、とくに十勝地域の埋没火山灰土壌の To-c₂ 火山灰土で高い溶出量を示している。

次に、逐次処理による R_2O_3 溶出量の地域間差異についてみると、 H_2O_2 処理で溶出する R_2O_3 量は、十勝地域の火山灰土壌に比し根釧地域では、土壌の全炭素含量が低いにもかかわらず高い溶出量を示し、とくに Al_2O_3 量が高い。TAMM 処理で溶出する R_2O_3 量は、両地域とも大差はないが、十勝地域の火山灰土壌で、全溶出量がわずかに高い傾向が認められる。

Mg 還元処理で溶出する R_2O_3 量は、根釧地域の火山灰土壌に比し、十勝地域で明らかに高く、土壌粘土含量の差異を反映したものとみなされる。

ii) 逐次処理による微量元素の溶出

逐次処理で溶出する微量元素を Figs. 8, 9, 10, 11 に示した。この測定値は ppm/ 乾土 (末処理細土) で示した。

a. 逐次処理による溶出 Mn

H_2O_2 処理で溶出する Mn は、腐植含量の高い A 層、埋没 A 層で高い溶出量を示す。下層の腐植含量の低い埋没火山灰土壌でも比較的高い溶出量を示しているが、これは H_2O_2 と遊離酸化 Mn が反応した結果と推察される。TAMM 処理で溶出する Mn は、ほとんどの試料で 200 ppm 以下で、表層より下層に漸増する傾向がある。Mg 還元処理で溶出する Mn は、24~1,417 ppm と大きく変動するが、ほとんどの試料で 500 ppm 以下であり、表層より下層の埋没火山灰土壌に向かって顕著に増加する。

逐次処理による Mn の全溶出量は、十勝地域の乾性亜型、根釧地域の火山灰土壌および褐色森林土で 100~700 ppm の範囲に分布しているが、十勝地域の湿性亜型のみ 90~3,000 ppm と溶出量が高く、かつ変動が大きい。一般に、全溶出 Mn 量は、下層の埋没火山灰土壌に向かって増加し、さきの全 Mn 含量の断面分布とほぼ一致した傾向を示した。

b. 逐次処理による溶出 Zn

H_2O_2 処理で溶出する Zn は 0.1~22.9 ppm で、表層の A 層でもっとも高く、また埋没 A 層でも高い溶出量を示している。一方、腐植含量に乏しい (B), C 層では、溶出する Zn はきわめて少なく、 H_2O_2 処理で溶出する Zn と全炭素含量の間に高い正の相関が認められた。

TAMM 処理で溶出する Zn は 0.6~13.9 ppm で、下層の埋没火山灰土壌に向かって漸減する傾向を示し、十勝地域の断面では、同じ処理で溶出する Fe_2O_3 と同じ分布を示している。

Mg 還元処理で溶出する Zn は、7.4~30.2 ppm の範囲にあり、TAMM 処理で溶出する

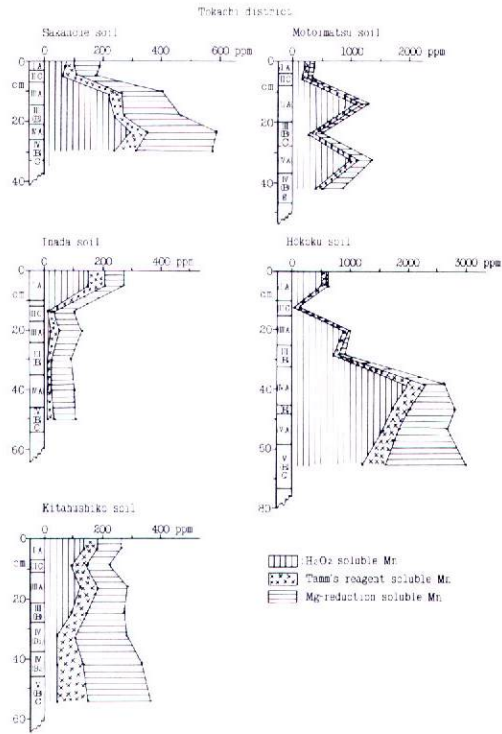


Fig. 8. Distribution of Mn in volcanic ash soils.

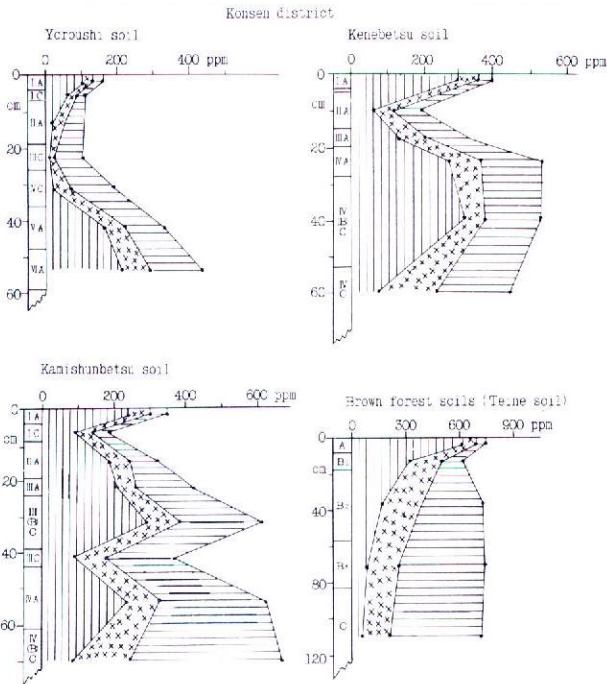


Fig. 8. Continued.

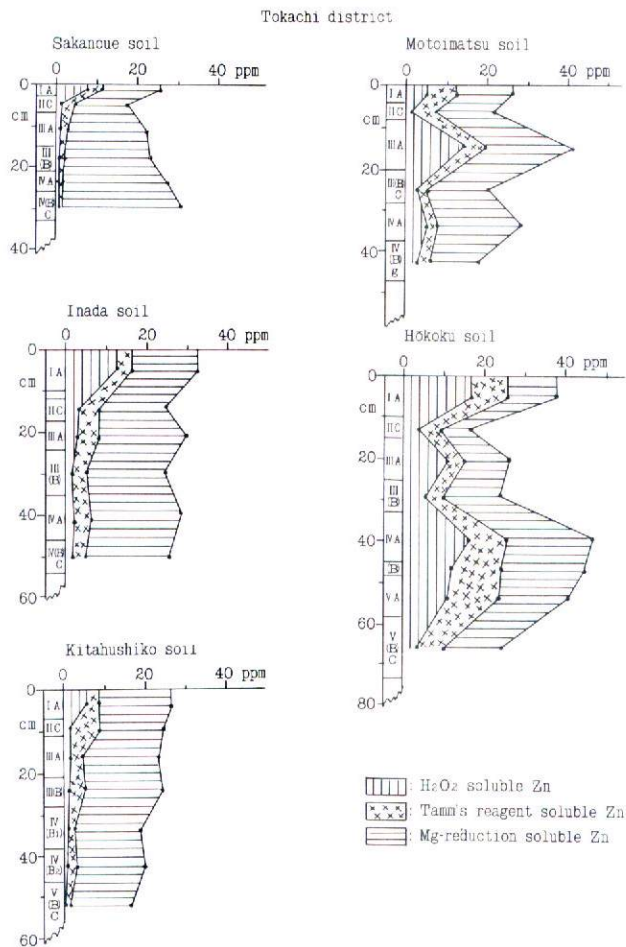


Fig. 9. Distribution of Zn in volcanic ash soils.

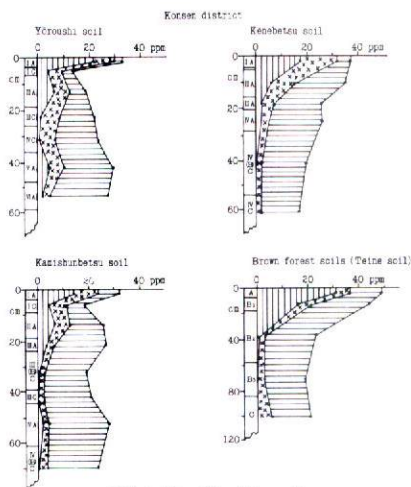


Fig. 9. Continued.

Zn とは逆に、下層の粘土および遊離 Fe_2O_3 含量の高い埋没火山灰土壌に向かって急激に増加する。

逐次処理による Zn の全溶出量は 13.1~46.0 ppm で、表層から下層の埋没火山灰土壌に向かって漸減しており、全 Zn 含量の断面分布の傾向とは若干異なっている。

各処理の溶出 Zn 量を比較すると、根釧地域などの未熟な火山灰土壌では、 $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{TAMM} > \text{Mg}$ 還元 の順であるが、下層の埋没火山灰土壌では、 Mg 還元 \gg TAMM $>$ H_2O_2 処理 の順であった。

c. 逐次処理による溶出 Cu

H_2O_2 処理で溶出する Cu は tr. ~24.5 ppm の範囲にあり、A 層および埋没 A 層で高い溶出を示し、全炭素含量と高い正の相関 ($r=0.76$) が認められた。また、この処理で溶出する Cu は、十勝地域の土壌の場合、同じ処理で溶出する Zn よりも高含量を示していることが注目される。TAMM 処理で溶出する Cu は 0.3~19.0 ppm で、A 層で高い溶出傾向がみられ、断面内分布では下層の埋没火山灰土壌に向かって増加するが、最下層で再び減少する傾向を示している。このように、TAMM 処理で溶出する Cu の断面内分布は、同じ処理での溶出 Zn とは対照的な関係にあった。Mg 還元処理の Cu 溶出量は、一般に低く、十勝地域で 10 ppm、根釧地域で 2 ppm 以下であった。断面内での Mg 還元溶出 Cu の分布をみると、TAMM 処理溶出 Cu と同様に埋没火山灰土壌で増加する。

3 処理による全溶出 Cu は、0.6~37.0 ppm の範囲にあり、 H_2O_2 処理で溶出する Cu の傾向を反映して、下層の埋没火山灰土壌に向かって減少するようである。しかし、褐色森林土の全溶出 Cu は、 B_2 層で最低値を示し、C 層に向かってふたたび急激に増加し、火山灰土壌の全溶出 Cu とは傾向を異にしている。次に各処理で溶出する Cu を比較してみると、表層の未熟な火山灰土壌では、 $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{TAMM} \gg \text{Mg}$ 還元 処理 の順であり、埋没火山灰土壌では、 $\text{TAMM} \gg \text{Mg}$ 還元 $>$ H_2O_2 処理 の順であった。また、褐色森林土の Cu 溶出量は、 Mg 還元 $>$ TAMM $>$ H_2O_2 処理 の順で火山灰土壌と明らかに異なっている。

d. 逐次処理による溶出 Co

H_2O_2 処理で溶出する Co は、tr. ~3.7 ppm の範囲にあり、表層の A 層および埋没 A 層で高い溶出量を示した。そして全炭素含量との間に高い正の相関 ($r=0.78$) が認められた。

根釧地域の火山灰土壌の腐植含量は、十勝地域のそれに比し、一般に低含量であるが、全 Co 含量に占める H_2O_2 処理の溶出 Co 割合が高いことは注目に値する。TAMM 処理で溶出する Co は、0.1~6.0 ppm の範囲で、下層の埋没火山灰土壌で増加し、同処理で溶出する Cu と同じ傾向を示している。Mg 還元処理の溶出 Co は、0.3~7.7 ppm の範囲にあり、TAMM 処理溶出 Co と同様、下層に向かって増加する。

以上 3 処理による全溶出 Co 量は 1.2~13.1 ppm で、前述の全 Co 含量の断面内分布と同

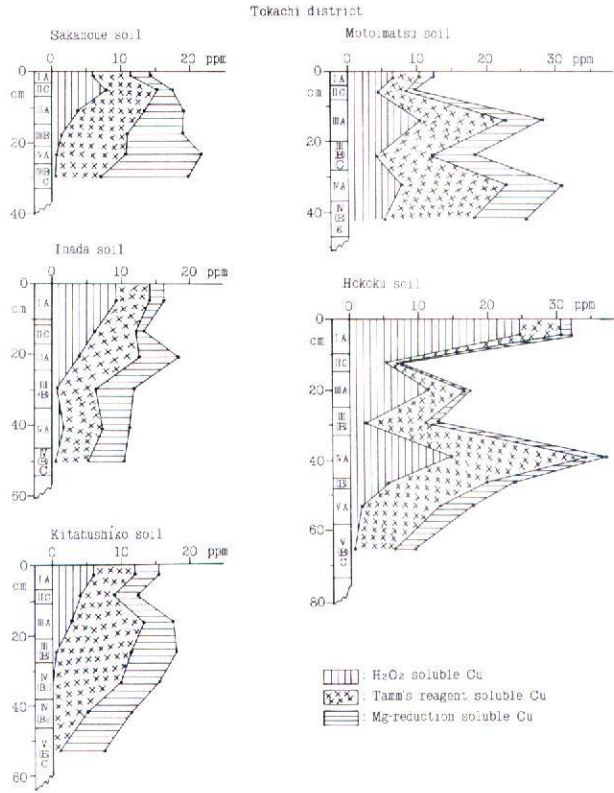


Fig. 10. Distribution of Cu in volcanic ash soils.

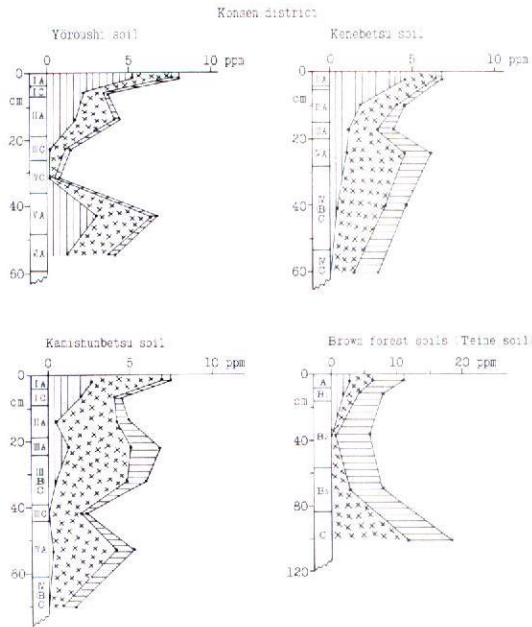


Fig. 10. Continued.

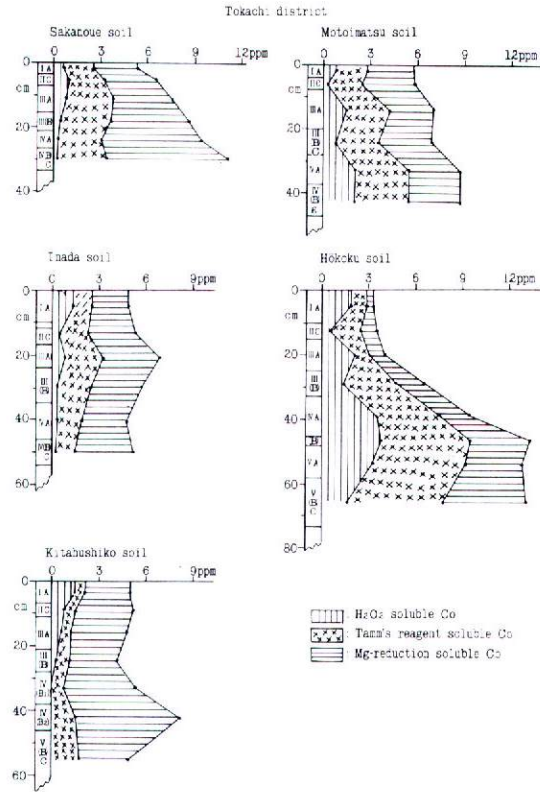


Fig. 11. Distribution of Co in volcanic ash soils.

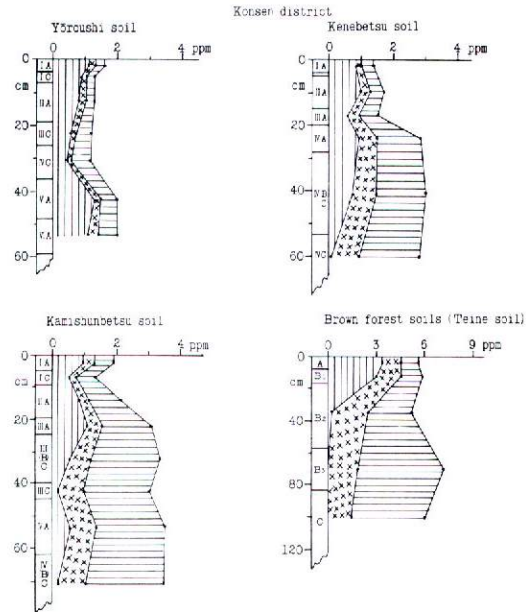


Fig. 11. Continued

様に下層の埋没火山灰土壌に向かって増加する傾向が認められる。各処理で溶出する Co 量を比較してみると、根釧地域のような未熟な火山灰土壌では、 $H_2O_2 > Mg$ 還元 $> Tamm$ の順であるが、埋没火山灰土壌では、十勝、根釧地域とも Mg 還元 $> Tamm \geq H_2O_2$ 処理の順であった。

iii) 堆積年代と逐次処理による溶出微量元素の関係

火山灰土壌の堆積年代の新旧が、逐次処理による微量元素の溶出割合、および各微量元素の全含量に対する溶出量の割合と、どのような関係にあるかを検討した。その結果を Figs. 12, 13, 14, 15 に示す。なお、数値は各火山灰土壌 2~6 点の平均値で表わした。

a. Mn の場合 各処理で溶出する Mn の全溶出 Mn に占める割合は、表層の未熟な火山灰土壌の場合、 H_2O_2 処理で溶出する Mn が全体の 60~70 % を占めている。そして、この溶出割合は 500 B.P. 年前後の埋没火山灰土壌で減少する傾向を示す。しかし、500 B.P. 年より古い埋没火山灰土壌では、 H_2O_2 処理で溶出する Mn の割合は逆に増加する。一方、Mg 還元処理で溶出する Mn の割合は、堆積年代の古い土壌で増加する傾向を示す。全 Mn 含量に占める全溶出 Mn の割合は、9~92 % と変化し、未熟な火山灰土壌で低く、堆積年代の古い埋没火山灰土壌で溶出割合が増大する傾向が認められた。

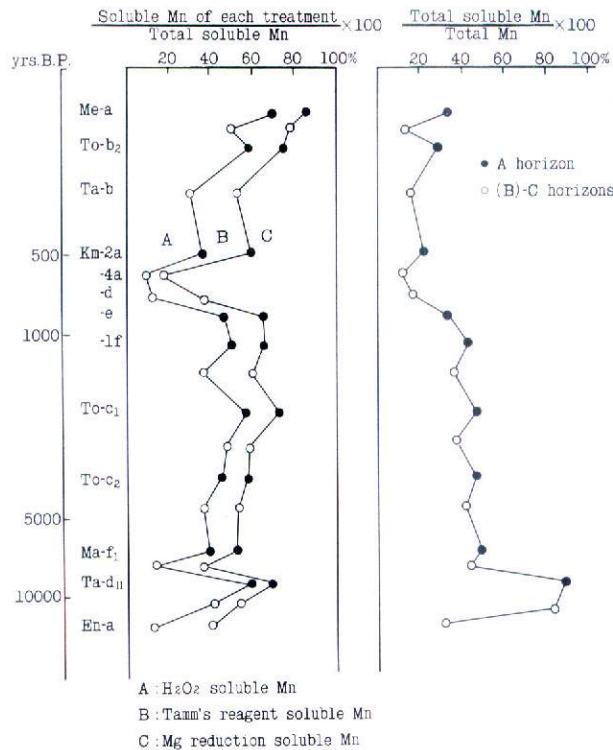


Fig. 12. Relationship between the age of volcanic ash soils and soluble Mn content.

b. Zn の場合 全溶出 Zn に占める各処理の溶出 Zn の割合は、表層の未熟な火山灰土壌で、 H_2O_2 処理の溶出 Zn の割合がきわめて大きい。例えば、根釧地域の Me-a 火山灰土の H_2O_2 処理溶出 Zn は、全溶出 Zn の 55% で過半を占めている。一方、TAMM 処理溶出 Zn の割合は、1,000 B.P. 年未満の火山灰土壌では 30% 前後であるが、より年代の古い火山灰土壌では 15% 前後の低い割合で推移している。これに対して、全溶出 Zn に占める Mg 還元処理の溶出 Zn の割合は、堆積年代の古くなるに伴い 16% から 80% 前後に増大することが明らかである。

全 Zn 含量に占める全溶出 Zn の割合は、いずれの地域の火山灰土壌でも表層および埋没 A 層で高い。すなわち、年代の新しい根釧地域の Me a で 45%，十勝地域の Ta-dII A 層で 60%，その他の火山灰土壌では 30% 前後で推移している。

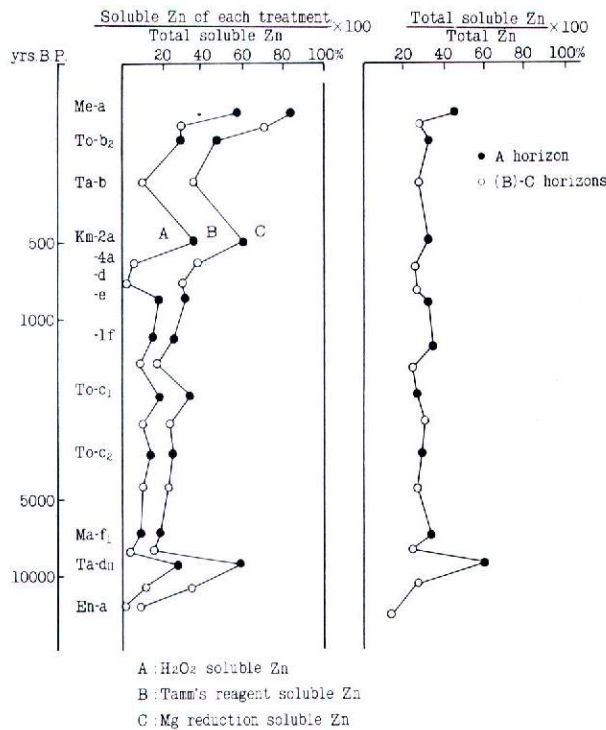


Fig. 13. Relationship between the age of volcanic ash soils and soluble Zn content.

c. Cu の場合 全溶出 Cu に占める各処理の溶出 Cu の割合をみると、 H_2O_2 処理で 50% 以上の割合を占めるものは、表層の未熟な火山灰土壌である。これらの土壌では、TAMM 処理溶出 Cu も、全溶出 Cu の 40% 前後を占めている。

一方、堆積深度が深くなり、現在の植物根群域以下の埋没火山灰土壌(500 B.P. 年以上)になると、 H_2O_2 処理で溶出する Cu は 0~30% (大部分が 20% 以下) と急激に減少し、TAMM 処理溶出 Cu の割合が 60~70% と高くなる。Mg 還元処理の溶出 Cu の割合は、1,000 B.P. 年

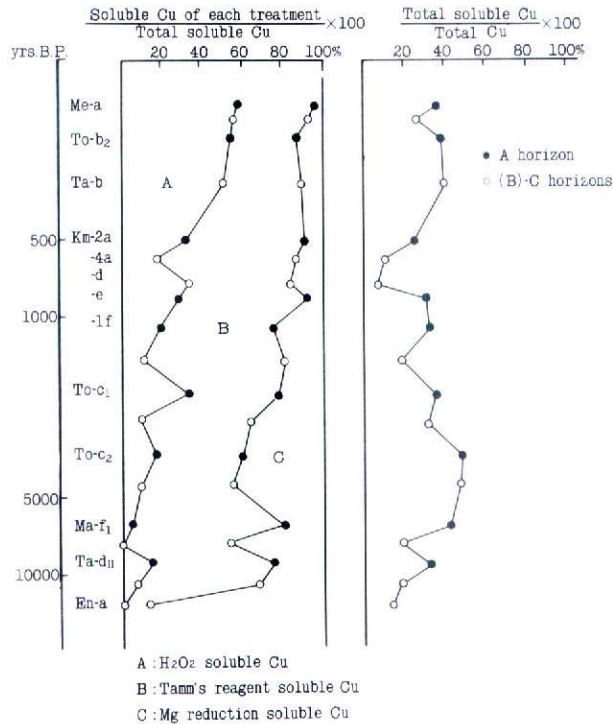


Fig. 14. Relationship between the age of volcanic ash soils and soluble Cu content.

未満の火山灰土壌で10%前後ときわめて少なく、埋没火山灰土壌のTo-c₁, c₂(2,000~3,000 B.P.年)で40%前後と高くなる。いずれにしてもCuの場合、全溶出Cuの大部分がTAMM処理溶出Cuで占められているのが特徴である。

全Cu含量に占める全溶出Cuの割合は、全て50%以下である。これを、火山灰土壌の堆積年代別にみると、500 B.P.年未満の表層の未熟な火山灰土壌で全溶出Cuの割合が高く、また、1,000~5,000 B.P.年の比較的古い埋没火山灰土壌で30~50%の溶出割合を示すものが認められ、堆積年代のみならず、土壌生成過程の差異によって、全Cu含量に占める全溶出Cuの割合が異なるようである。

d. Coの場合 各処理で溶出するCoの割合についてみると、根釧地域の火山灰土壌のうち、とくに1,000 B.P.年未満のものは、H₂O₂処理で溶出するCoが全溶出量の50~60%を占めている。TAMM処理溶出Coの割合は、十勝地域の火山灰土壌が根釧地域のそれより高い割合を占めている。また、1,000 B.P.年以前の埋没火山灰土壌では、H₂O₂処理の溶出Coが減少し、TAMM処理の溶出Coが30%前後、Mg還元処理の溶出Coが50%前後と漸次高い割合となる。すなわち、Mg還元処理で溶出するCo量は、堆積年代の古いものほど増加する傾向を示す。

全Co含量に占める全溶出量の割合は、ほぼ40%前後で変化は少ない。

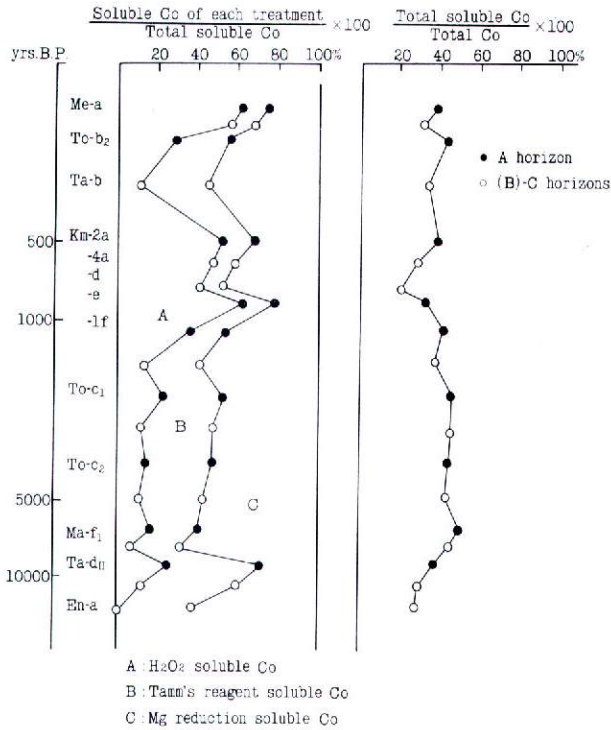


Fig. 15. Relationship between the age of volcanic ash soils and soluble Co content.

iv) 一般化学的性質および遊離酸化物と溶出微量元素の関係

H₂O₂ 処理で溶出した Zn, Cu および Co と、腐植含量との間には高い正の相関が認められた。

TAMM 処理で溶出する Zn と、同処理で溶出した Fe₂O₃ 量とは、十勝地域の火山灰土壌

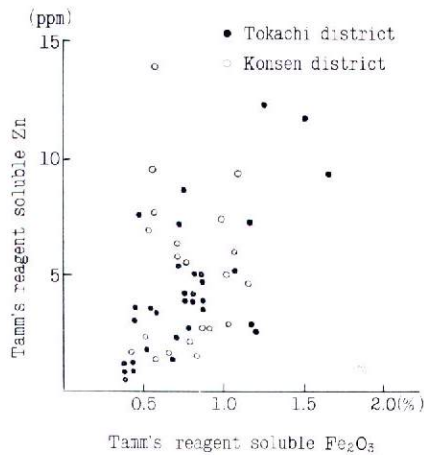


Fig. 16. Relationship between Tamm's reagent soluble Zn and Fe₂O₃.

できわめて高い正の相関を示す (Fig. 16)。しかし、TAMM 処理で溶出する Cu, Co と、同時に溶出する Fe_2O_3 , Al_2O_3 および SiO_2 とは明らかな相関は認められなかった。

次に、Mg 還元処理で溶出する各微量元素についてみると、まず Zn は同処理で溶出する Fe_2O_3 と密接な関係が認められるが (Fig. 17)、十勝地域の火山灰土壌にみられるように、遊離 Fe_2O_3 が 3% を超えると明らかな相関を示さなくなる。根釧地域の火山灰土壌では、TAMM 処理で溶出する Zn と Fe_2O_3 との間に関係は認められないが、Mg 還元処理で溶出する両者の関係はきわめて明瞭である。また、同処理で溶出する Co と Fe_2O_3 量とは、きわめて高い正の相関を示した (Fig. 18)。なお、Cu の場合、Mg 還元処理で溶出する Fe_2O_3 量よりも、粘土含量との間に高い正の相関が認められた。

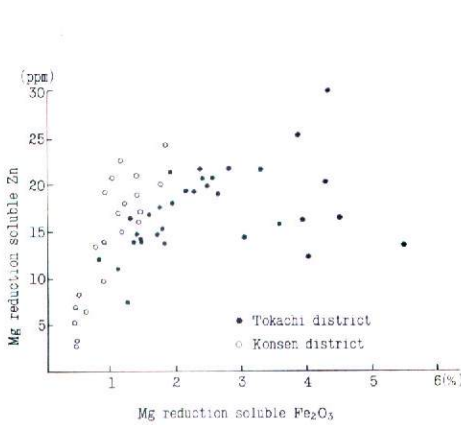


Fig. 17. Relationship between Mg reduction soluble Zn and Fe_2O_3 .

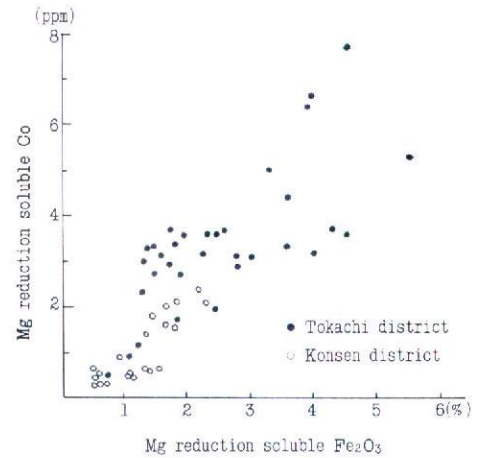


Fig. 18. Relationship between Mg reduction soluble Co and Fe_2O_3 .

逐次処理のうち、とくに TAMM, Mg 還元処理で溶出する微量元素は、各要素によってそれぞれ異なった溶出の様相を示すことが明らかとなった。

V. 考 察

前章の分析結果に基づいて、微量元素の存在形態ならびにその挙動について、火山灰土壌の生成作用との関連を中心に考察する。

火山灰土壌の微量元素全含量の差異は、母材である火山灰・軽石の岩石化学および鉱物化学的な性質に影響されることは明らかである。母岩・母材の岩質と微量元素組成の関係からみて、一般に鉄苦土鉱物に富むものほど多くの微量元素が高含量である^{2,20)}。最近では、北海道の第四紀火山噴出物中の微量元素の岩石化学的な研究も行われている²¹⁾。

今回、調査された根釧地域のカムイヌプリ (Km-)、摩周 (Ma-) 火山起源の火山灰土壌で、全 Cu, Co がもっとも低含量をしめしたのは、土壌が全 Fe, Mg に乏しい珪長質火山灰を母材

とすることに起因すると考えられる。そして、カムイヌプリ起源の火山灰土壌の全 Cu が低いことは、これまでの研究^{22,23)}で指摘されてきたところである。

微量元素全含量の断面内分布について検討した結果、全 Mn は、十勝地域の 1 断面(稲田)を除き、全ての土壌で下層に向かって漸増する傾向が認められた。この全 Mn の分布の特徴は、とくに十勝地域の湿性亜型の断面で顕著であった。全 Zn の断面内分布は、表層の A 層、埋没 A 層で高含量を示すとともに、粘土含量の高い土壌化の進んだ埋没火山灰土壌で高含量を示している。全 Cu についても、表層の A 層、埋没 A 層で高含量を示す点は、全 Zn の分布に類似するが、粘土含量の増加に伴う富化は認められない。全 Co の断面内分布は、全 Mn の分布と極めて類似しており、下層の埋没火山灰土壌に向かって増加する傾向が認められた。全 Mo の断面内分布をみると、十勝地域の湿性亜型を例外として、断面内での量的変化は、他の微量元素に比べ小さいものであった。

微量元素全含量の断面内分布の特異性についてみると、全 Mn は、従来から表層富化の現象、つまり腐植集積に強く支配されるといわれてきた⁷⁾。しかし、調査した火山灰土壌の範囲では、このような現象はほとんどが認めがたい。全 Mn の表層富化の認められない理由として土壌化期間が比較的短いことと、土壌の透水性の良好なことなどが挙げられる。逆に、全 Mn が下層の埋没火山灰土壌に向かって漸増する傾向は、土壌水の垂直移動が活発なことに起因しているであろう。とくに、年間を通じて水分量の高い十勝地域の湿性亜型で、全 Mn の下層への集積が顕著に認められたことは、上記の推論を支持するようである。

次に、全 Zn, Cu, Co の分布について、土壌中で比較的安定な全 Fe を基準に、土壌生成と関連づけて考察を加える。

全 Zn と全 Fe との間に、正の相関が認められたが、これを層位別にみると、A 層と(B)-C 層の全 Zn と全 Fe の回帰直線の傾きが近似しており、層位間の差異はほとんど認められない。これに対して、全 Cu と全 Fe の関係では、A 層と(B)-C 層の間で両者に明らかな差異が認められる。すなわち、A 層における全 Cu と全 Fe の回帰直線と、(B)-C 層の回帰直線が異なっており、A 層での回帰係数は明らかに大きい。

このような全 Fe と全 Zn, Cu との関係は、土壌生成過程で集積する有機物と Cu, Zn の吸着強度の差異を反映していると考えられる。有機物複合体における微量元素の存在形態は研究されており²⁴⁾、また、Cu および Zn の有機物複合体の安定度定数は Cu が Zn より大きいことが報告²⁵⁾されている。このことは、Cu が Zn よりも有機物による腐植層への富化が大きいことを意味するものであり、土壌生成作用に伴う Cu と Zn の挙動は異なるものと推察される。

全 Co と全 Fe は密接に関連しており、土壌生成過程で Fe と Co は断面内で類似の分布をするものと考えられる。

一方、全 Mo は、断面内で他の微量元素より量的変動が小さいことから、土壌化過程で

Mo の移動, 集積がきわめて少ないとみる事ができよう。

次に, 各微量元素の存在形態を明らかにする目的で行った, 逐次処理の結果について考察を加える。

逐次処理によって溶出する R_2O_3 , SiO_2 量については, 最初の H_2O_2 処理で溶出する R_2O_3 量と, 腐植含量との間に正の相関があることが認められた。しかし, 腐植の分解生成物である蔞酸による R_2O_3 溶出の影響も見のがせない。次の Tamm 処理で溶解する非晶質物 (主にアロフェン, $SiO_2-Al_2O_3$ ゲル) 量は, 下層の埋没火山灰土壌できわめて高含量を示すのが特徴である。しかし, 褐色森林上でも, Tamm 処理で溶出する SiO_2 , Al_2O_3 量は火山灰土壌のそれと大差がない。供試の褐色森林土について, 本橋¹⁹⁾は X線分析, 化学分析から非晶質粘土は土壌中にほとんど存在しないことを認めており, この点, Tamm 処理で溶出するゲル状物質について, 火山灰土壌と褐色森林土につき, 組成および量の再検討が必要であろう。

最後の Mg 還元処理で, 土壌中の遊離 Fe_2O_3 は完全に除去される¹⁷⁾。そして, この処理で Fe_2O_3 とともに溶出する Al_2O_3 は, 十勝地域の火山灰土壌できわめて高含量で, さらに下層の埋没火山灰土壌に向かって Al_2O_3 溶出量が増加する。しかし, 根釧地域の火山灰土壌では, Al_2O_3 溶出量が最高でも 5.1% と少なく, これは両地域の土壌粘土含量の違いを反映した結果と考える。

腐植および遊離酸化物に付随した微量元素の断面分布をみると, 逐次処理による Mn の全溶出量は, 下層の埋没火山灰土壌に向かって増大する。この事実は, 全 Mn の断面内分布の傾向とよく一致している。一方, 各処理で溶出する Mn 量は, $H_2O_2 > Mg$ 還元 $> Tamm$ の順であった。Mn の場合, $H_2O_2 + HNO_3$ 溶液で結晶性酸化 Mn のほぼ全量を溶出することが認められており²⁶⁾, H_2O_2 処理で酸化 Mn のかなりの部分が溶出するものと考えられる。土壌中の遊離酸化 Mn の形態はきわめて複雑であり²⁷⁾, 本実験の逐次処理で溶出した Mn 量のみで, 酸化 Mn の形態を論ずることはできない。しかし, 一般的に, 土壌化の進んだ埋没火山灰土壌ほど, 遊離の酸化 Mn が増加することは推定されよう。

逐次処理で溶出する Zn についてみると, 全溶出 Zn は下層の土壌化の進んだ埋没火山灰土壌に向かって漸減するようであり, 全 Zn の断面内分布と傾向を異にしている。これは, 土壌化が進むと, 結晶化の進んだ粘土中に Zn がとりこまれ¹⁰⁾, 逐次処理ではごく一部の Zn しか溶出されないためと推察される。一方, 各処理で溶出する Zn をみると, H_2O_2 処理で溶出する有機物複合体 Zn は, 腐植含量と高い正の相関が認められる。Tamm 処理溶出の Zn は, 同処理で溶出する $SiO_2-Al_2O_3$ ゲルの断面内分布と傾向を異にし, むしろ Fe_2O_3 溶出量と類似の傾向を示す場合が多く, 十勝地域の土壌の場合, Tamm 溶出 Zn と Fe_2O_3 との間にはきわめて高い正の相関が認められた。Mg 還元処理で溶出する Zn は, 同処理で溶出する Fe_2O_3 と高い正の相関をもつことから, 上記の Tamm 処理溶出 Zn と Fe_2O_3 との関係と考え合せ

て、Znの土壌生成過程での挙動は、 SiO_2 、 Al_2O_3 ゲルよりも遊離の Fe_2O_3 の生成に関連をもつと考えられる。この考えは、先に示した全Znと全Feとの相関関係からも支持されるであろう。

逐次処理による全溶出Cuは、Znの場合と同様、下層の埋没火山灰土壌に向かって漸減する傾向が認められた。しかし、各処理で溶出するCuの断面内分布をみると、Znとはきわめて対照的な分布傾向を示している。すなわち、TAMM処理で溶出するCuは、遊離 SiO_2 、 Al_2O_3 の増減と同じ傾向を示し、この点からZnとは全く別の存在形態にあることがうかがわれる。また、Mg還元処理で溶出するCuは、遊離 Fe_2O_3 よりむしろ粘土含量と高い正の相関を示すことが認められた。

Cuの場合、いずれの埋没火山灰土壌においても、全溶出Cuの50%以上がTAMM処理による非晶質物の除去に伴い溶出される。このことは、土壌生成過程で母材から溶出したCuの大部分が、アロフエン粘土や SiO_2 - Al_2O_3 ゲル中にとりこまれることを示唆している。

従来、Cuはきわめてゲータイト(FeOOH)に吸着されやすいことが認められ²⁵⁾、このことからCuは遊離 Fe_2O_3 に濃縮されるという考え⁴⁾が一般であった。また、TAMM処理で溶出するCuが、遊離 Al_2O_3 より Fe_2O_3 とともに挙動することがレス性土壌などで認められてきた²⁹⁾。しかし、今回の実験結果、Cuはむしろ SiO_2 - Al_2O_3 ゲルおよびアロフエン粘土中に濃集する結果を示した。このような非晶質物中にCuが多量に存在する事実は、アロフエン粘土や非晶質ゲルを多量に生成する火山灰土壌の生成過程の特殊性に起因するものであろう。

逐次処理による全溶出Coの断面内分布は、全Coの分布と同じ傾向を示し、また同処理による全溶出Mnの分布とも類似の傾向を示した。各処理で溶出するCoについてみると、 H_2O_2 処理の溶出Coと腐植含量との間に高い相関があることが認められた。TAMM処理で非晶質物とともに溶出するCoは、同処理で溶出するCuと同じ傾向を示した。さらに、Mg還元処理で溶出するCo量は、TAMM処理溶出のCo量より高く、遊離 Fe_2O_3 との関係で4微量元素中、もっとも高い相関が認められた。この結果は、先に明らかにした全Coと全Feの密接な関係とも一致する。

Coの場合、遊離酸化Mn中に多く含まれ^{27,34)}、例えば、干拓地水田土壌の断面内で、CoはMn、Feと類似の行動をとると報告されている³⁰⁾。しかし、本実験の結果、CoとMnとの間に明らかな関係は見いだせなかった。

次に、これら微量元素の存在形態別の含量と、火山灰土壌の堆積年代との間にどのような関係があるか考察することにする。

Mnの場合、堆積年代が占くるとともに、全Mn中に占める遊離酸化Mnの割合が増大するが、これは土壌のpH、Ehなどの変化によって、母材より溶出したMnが遊離の酸化Mnとして集積するためと推察される。

Zn, Cu, Co の溶出において、現在の植物根群域の主体である表層の火山灰土壌ほど、有機物複合体の Zn, Cu, Co 溶出量が高い。この理由は、たえず新鮮有機物が表層に還元され、また植物根や微生物などの作用で、土壤鉱物の溶解により微量元素を放出すること、そして微量元素の化学的性質（2 価金属の錯体形成力および安定性）によって、有機物と安定な複合体を形成するためと考えられる。

しかしながら、埋没火山灰土壌の場合、表層からの有機物の供給が断たれた状態であり、そのため土壤鉱物より溶出する Zn などは、遊離 Fe_2O_3 および結晶性粘土鉱物中にとり込まれる可能性が大きい。また、Cu は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルに附随する場合は大きいと考えられ、Co も一部は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ゲルに、大部分は遊離 Fe_2O_3 に吸着あるいは共沈してゆくと推察される。つまり、Zn, Cu, Co は、埋没火山灰土壌で遊離酸化物、非晶質物および結晶性粘土鉱物の生成に伴って挙動するものと考えられる。

火山灰土壌の土壤生成過程で、微量元素の存在形態がどのように変化するかについて、総合的な考察を加えると次のようである。

さきに述べた全 Fe と、全 Zn, Cu との関係から、Zn, Cu はその化学的性質の違いにより、火山灰の初期風化および土壤化過程でそれぞれ異なる挙動をとると推定した。他方、全 Co は全 Fe と密接な関係にあり、その断面内分布で全 Mn の推移ともよく対応していることから、土壤生成過程で Zn, Cu とは異なる挙動をしめすと判断される。全 Mo は、今回調査した 5 微量元素のなかで、もっとも断面内分布の変動が少なく、土壤生成過程で層位間における Mo の相対的な富化、減少はきわめて小さいものと推定した。

微量元素の存在形態について、逐次処理で有機物複合体、非晶質部分、および一部粘土を伴う遊離 Fe_2O_3 部分に分画して検討した結果、Mn の場合は、土壤生成に伴って遊離酸化 Mn として増大すること、Zn, Cu, Co は表層の火山灰土壌で有機物複合体を形成する割合が大きいことを認めた。これに対して、土壤化の進んだ埋没火山灰土壌では、Zn, Cu, Co とも遊離酸化物、非晶質物および結晶性粘土鉱物中に多量に存在することを認めた。

以上の知見から、火山灰土壌の断面内における微量元素の全含量、可溶性含量および存在形態の特徴は、微量元素の化学的性質、土壤母材および土壤生成過程の差異などに支配されているものと考えた。

最後に、微量元素の存在形態と、可溶性含量との関係について若干考察を加える。

各微量元素の可溶性含量についてみると、易還元性 Mn では、十勝地域で下層の埋没火山灰土壌に向かって増加するが、このような傾向はとくに湿性亜型で顕著に認められた。しかし、根釧、渡島地域の火山灰土壌の易還元性 Mn では、十勝地域のような傾向は認めがたい。この原因については、十勝地域の埋没火山灰土壌が粘土化の進んだものであり、比較的結晶度の低い酸化 Mn が下層に集積したためと推定される。このような推定は、十勝地域の埋没火山

灰土壌の 0.1 N HCl 可溶 Mn が、根釧地域のそれより高含量を示していることから支持されるであろう。

一方、0.1 N HCl 可溶微量元素含量は、有機物複合体との吸着強度、安定性および最適 pH によって左右されると考える。微量元素—有機物複合体の安定性順位は、 $\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Mn}$ といわれている^{31,32)}。今回の調査で、0.1 N HCl 可溶 Cu が A 層に少なく、(B)—C 層で高含量を示し、逆に Zn, Co が A 層で高い溶出量を示したのは、上記の有機物複合体の安定性順位に支配された結果と考えられる。0.1 N HCl 可溶の各微量元素の断面内分布の差異、および 3 地域間の火山灰土壌における溶出量の差異は、微量元素と複合体を形成している有機物組成の違いに起因すると推測される。従来、腐植化度の高い土壌ほど、易溶性の微量元素含量が少ないといわれている³³⁾。したがって、表層の未熟な火山灰土壌と、下層の埋没火山灰土壌における 0.1 N HCl 可溶微量元素量の差異は、腐植含量のみならず腐植化度によって説明されなければならないだろう。

VI. 結 論

わが国の火山灰土壌の微量元素の組成、存在形態、および土壌生成過程と微量元素の挙動については、不明な点が多い。この報文では、主に東北海道に分布する火山灰土壌を対象に、まず地域別、土壌層位別の微量元素の全含量および可溶性含量を測定した。次に、供試土壌の H_2O_2 処理、TAMM 試薬処理および Mg 還元法による脱鉄処理の逐次処理を行い、各処理によって溶出する微量元素量を測定した。以上の分析結果に基づき、火山灰土壌の土壌化に伴う微量元素の存在形態および土壌断面内における挙動について検討しようとした。

その結果は、次のように要約することができる。

1) 微量元素の全含量は、Mn 695~3,549, Zn 48~224, Cu 8~93, Co 2.9~46.6, Mo 0.39~3.38 ppm の範囲にあり、それぞれの平均含量は、Mn 1,364, Zn 91, Cu 34, Co 14.1, Mo 1.28 ppm であった。微量元素全含量の土壌断面内での変化をみると、Mn, Co は下層の埋没火山灰土壌に向かって漸増し、Zn, Cu は表層の A 層と埋没 A 層で高く、とくに Zn は下層の埋没火山灰土壌で漸増する傾向が認められた。Mo の土壌断面内における変化は、他の微量元素に比べきわめて小さいことが認められた。

断面内における各微量元素の挙動を比較するため、全 Fe と他の要素全含量との相関を求めた。その結果、火山灰土壌の A 層と (B)—C 層では、全 Fe と全 Zn, Cu, Co との相関がそれぞれ異なることを認めた。すなわち、全 Fe と全 Zn, Co については、A 層と (B)—C 層でその量比に大差は認められないが、全 Fe と全 Cu については、A 層と (B)—C 層間で明瞭な差異が認められた。

一方、全 Fe と全 Co は、全ての土壌層位間できわめて高い相関を示した。

2) 可溶性微量元素の断面内分布についてみると、易還元性 Mn は、表層の A 層および下層の埋没火山灰土壌の (B)–C 層で高含量を示した。0.1 N HCl 可溶 Zn は、表層の A 層および埋没 A 層で高含量を示すが、0.1 N HCl 可溶 Cu は、逆に A 層および埋没 A 層で低く、(B)–C 層で高含量を示した。0.1 N HCl 可溶 Co は、十勝地域の断面では一定の傾向を認めがたいが、根釧地域では 0.1 N HCl 可溶 Zn と同様、表層の A 層および埋没 A 層で高含量をしめした。なお、TAMM 試薬可溶 Mo は、土壌断面内で一定の分布傾向を示さなかった。

3) 各断面を構成する火山灰層別の微量元素全含量について検討した結果、カムイヌブリ摩周火山起源の各層は、一般に全 Cu, Co が低含量であることが明らかとなった。これは全 Cu, Co に乏しい土壌母材の鉱物化学的性質に起因するものと推測された。

4) 微量元素全含量および可溶性含量の地域間差異を検討した結果、全含量については、どの微量元素も十勝地域の火山灰土壌で幅広い分布を示した。また、根釧地域の火山灰土壌は十勝地域に比し全 Cu, Co が低含量を示すことが明らかとなった。

可溶性含量については、根釧地域の火山灰土壌の 0.1 N HCl 可溶 Cu が、十勝、渡島地域に比し、明らかに低含量であることが認められた。逆に、0.1 N HCl 可溶 Co では、根釧地域の火山灰土壌が他地域より高含量を示した。渡島地域の火山灰土壌では、TAMM 試薬可溶 Mo にきわめて乏しいことが明らかとなった。

5) 逐次処理による微量元素全溶出量から、全含量に対する各要素の溶出割合を検討した結果、Mn 9~92%, Zn 18~47%, Cu 4~70%, Co 9~70%であった。逐次処理による全溶出量の断面内分布では、Mn, Co が下層の埋没火山灰土壌に増加する傾向が認められた。これとは逆に、Zn, Cu の全溶出量は埋没火山灰土壌で減少する傾向を示した。

逐次処理による微量元素の溶出割合を、相対的に比較すると次のようである。

表層(未熟)火山灰土壌	埋没火山灰土壌
Mn: $H_2O_2 \gg Mg \text{ 還元} \geq TAMM$	$H_2O_2 \gg Mg \text{ 還元} > TAMM$
Zn: $H_2O_2, Mg \text{ 還元} > TAMM$	$Mg \text{ 還元} > TAMM > H_2O_2$
Cu: $H_2O_2 > TAMM \gg Mg \text{ 還元}$	$TAMM \gg Mg \text{ 還元} > H_2O_2$
Co: $H_2O_2, Mg \text{ 還元} > TAMM$	$Mg \text{ 還元} > TAMM > H_2O_2$

一般的に、Cu は H_2O_2 および TAMM 処理で多量に溶出され、Zn, Co は Mg 還元処理で高い溶出量を示した。なお、 H_2O_2 処理で溶出する Zn, Cu, Co は、それぞれ腐植含量と高い正の相関を示した。

土壌断面内における微量元素の挙動を、TAMM 処理および Mg 還元処理で溶出する遊離酸化物との関係で調べた結果、Cu は主に SiO_2 – Al_2O_3 ゲルに随伴し、Zn, Co は遊離 Fe_2O_3 に随伴する傾向が認められた。これらの微量元素と、非晶質ゲルおよび遊離 Fe_2O_3 との関係は、微量元素全含量と全 Fe の関係にほぼ一致するものであることを認めた。

謝 辞

本研究を進めるにあたり、有益な討論をいただいた酪農学園大学原田勇教授、本学環境土壌学研究室近藤鎌三氏ならびに元本学大学院学生大淵清志氏に謝意を表する。

引用文献

- 1) 山田 忍 (1968): 土壌の生成・分類・調査とその活用. 1-21, 養賢堂, 東京.
- 2) MICHELL, R. L. (1964): Chemistry of the soil, BEAR, F. E. ed., 2nd Ed., 320-368, *Reinhold Publ. Corp., New York*.
- 3) SWAINE, D. J. and MICHELL, R. L. (1960): Trace-element distribution in soil profiles. *J. Soil. Sci.*, **11**, 347-367.
- 4) GRIMME, H. (1967): Kupferverteilung in Parabraunerdeprofilen aus LÖB. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde*, **116**, 125-135.
- 5) GRIMME, H. (1967): Die fraktionierte Extraction von Kupfer aus Böden. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde*, **116**, 207-222.
- 6) ORTEL, A. C. (1961): Relation between trace-element concentrations in soil and parent material. *J. Soil Sci.*, **12**, 119-128.
- 7) TILLER, K. G. (1963): Weathering and soil formation on dolerite in Tasmania with particular reference to several trace elements. *Aust. J. Soil Res.*, **1**, 74-90.
- 8) MASUI, J., SHOJI, S. and MINAMI, K. (1972): Copper and zinc in volcanic ash soils. *Soil Sci. and Plant Nutri.*, **18**, 31-37.
- 9) 陽 捷行・庄子貞雄・増井淳一 (1970): 火山灰土壌中の微量要素について (第3報). 土肥要旨集, **16**, II, 8.
- 10) 渡辺 裕・山本克巳 (1973): 土壌中の微量要素の動態に関する粘土化学的研究 (第1報). 土肥要旨集, **19**, I, 36.
- 11) 山本克巳・渡辺 裕 (1973): 同上 (第2報). 土肥要旨集, **20**, I, 24.
- 12) 田村昇市・山田 忍 (1958): 火山灰土の基本断面形態について. 土肥誌, **29**, 375-379.
- 13) 北海道火山灰命名委員会 (1972): 北海道の火山灰分布図, 同説明書. 札幌.
- 14) 農林水産技術会議事務局 (1972): 土壌および作物体中の重金属の分析法 (1), (2). 土肥誌, **43**, 267-270, 349-356.
- 15) 土壌養分測定法委員会編 (1970): 土壌養分分析法. 297-403, 養賢堂, 東京.
- 16) 服部共生・森田修二 (1966): 近畿地方のくろぼく土壌の二, 三の化学的性質について. 土肥誌, **37**, 189-193.
- 17) 川口桂三郎・松尾嘉郎 (1954): 土壌中の遊離鉄の定量法. 土肥誌, **25**, 31-35.
- 18) PRUDEN, G. and KING, H. G. C. (1969): A scheme of semi-micro analysis for the major elements in clay minerals, based on modification to conventional methods of silicates analysis. *Clay Minerals*, **8**, 1-13.
- 19) 本橋明夫 (1971): 北海道日本海側中部の褐色森林土の腐植形態および粘土鉱物組成. (帯広畜産大学大学院修士論文, 手記).
- 20) KONRAD B. KRAUSKOPF (1972): Micronutrients in agriculture. MORTVEDT, J. J., ed., 7-36, *Soil Sci. Soc. Amer., Madison*.
- 21) 安藤重幸 (1972): 北海道第四紀火山噴出物中の微量元素. 岩鉱, **67**, 151-157.
- 22) 秋山喜三郎・大垣昭一 (1971): 北海道網走地方に分布する各種土壌の銅含量について. 土肥要旨集, **17**, I, 20.
- 23) 陽 捷行・庄子貞雄・増井淳一 (1970): 火山灰土壌中の微量要素について (第1報). 土肥要旨集, **16**, II, 8.
- 24) MORTENSEN, J. L. (1963): Complexing of metals by soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Proc.*, **27**,

- 179-186.
- 25) SCHNIZER, M. and SKINNER, S. I. M. (1966): Organo-metallic interactions in soils. *Soil Sci.*, **102**, 361-365.
- 26) BLUME, H. P. and SCHWERTMANN, U. (1969): Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 438-444.
- 27) MCKENZIE, R. M. (1972): The manganese oxides in soil. A review. *Z. Pflanzenernähr. Düng., Bodenkunde*, **131**, 221-242.
- 28) GRIMME, H. (1968): Die Absorption von Mn, Co, Cu und Zn durch Geothit aus verdünnten Lösungen. *Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde*, **121**, 58-65.
- 29) LE RICHE, H. H. (1973): The distribution of minor elements among the components of a soil developed in loess. *Geoderma*, **9**, 43-57.
- 30) 河内知道・米田茂男 (1971): 微量元素の土壌生成論的研究 (第1報). 土肥要旨集, **17**, I, 21.
- 31) SCHNIZER, M. (1969): Reactions between fluvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **33**, 75-80.
- 32) STEVENSON, F. J. and ARDAKANI, M. S. (1972): Micronutrients in agriculture. MORTVEDT, J. J., ed., 79-114. *Soil Sci. Soc. Amer., Madison*.
- 33) 松田敬一郎・田中健二 (1969): 土壌中の微量元素の存在状態について. 土肥要旨集, **15**, II, 50.
- 34) 東 俊雄・野地五十二郎・彦田隆幸 (1974): マンガン, コバルト, 銅および亜鉛の溶解性におよぼす土壌加熱の影響. 土肥誌, **45**, 352-358.

Summary

Volcanic ash soils are widely distributed in large parts of eastern Hokkaido. However, little attention has been paid to the subject of trace elements of these soils.

This study was carried out to elucidate the distribution and behaviour of trace elements which accompany the soil formation process.

For this purpose, 67 samples from 12 virgin soils were examined by the general methods for the analysis of trace elements. The chemical analyses used here were Na_2CO_3 fusion and HClO_4 digestion methods for the total trace element contents, and " H_2O_2 -TAMM's reagent-Mg reduction" in successive treatments for trace elements such as Mn, Zn, Cu, Co and Mo. Quantitative determination of trace elements was by means of atomic absorption spectrophotometry and colorimetry.

The results obtained are summarized as follows:

1) The total trace element contents ranged from 695 to 3,549 ppm, 48 to 224 ppm, 8 to 93 ppm, 2.9 to 46.6 ppm and 0.39 to 3.38 ppm in Mn, Zn, Cu, Co and Mo respectively. Further the total Mn and Co content increased in the buried volcanic ash soils in proportion to depth. The soil samples from the top "A" and buried "A" horizons showed high contents of total Zn and Cu, in particular, total Zn increased in the buried volcanic ash soils in proportion to depth. By contrast, total Cu did not show any such tendency. Of all trace elements studied, total Mo varied the least within the soil profile.

2) Total Fe was used to compare the behaviour of each of the trace elements within the soil profile. The correlation of the total content of each trace element to

that of Fe differed. No differences were observed among the "A" horizons and "(B)-C" horizons with respect to Zn and Co, while on the other hand, there was a distinct difference between the "A" horizons and "(B)-C" horizons with respect to Cu.

3) As a result of successive treatments for Mn, Zn, Cu and Co, the percentage of the total soluble parts within the total content of Mn, Zn, Cu and Co, ranged from 9 to 92 %, 18 to 47 %, 4 to 70 % and 9 to 70 %, respectively. With reference to the distribution of total soluble parts of successive treatments within the soil profile, it was found that Mn and Co increased, while Zn and Cu decreased in the buried volcanic ash soils.

The comparative concentrations of trace elements for each treatment, were as follows :

	Immature volcanic ash soils (less than 500 yrs. B.P.)	Buried volcanic ash soils (more than 500 yrs. B.P.)
Mn	$H_2O_2 \gg Mg \text{ reduction} \geq Tamm$	$H_2O_2 \gg Mg \text{ reduction} > Tamm$
Zn	$H_2O_2, Mg \text{ reduction} > Tamm$	$Mg \text{ reduction} \gg Tamm > H_2O_2$
Cu	$H_2O_2 > Tamm \gg Mg \text{ reduction}$	$Tamm \gg Mg \text{ reduction} > H_2O_2$
Co	$H_2O_2, Mg \text{ reduction} \gg Tamm$	$Mg \text{ reduction} > Tamm > H_2O_2$

In general, the behaviour of Cu in the soil profile was accompanied by the formation of amorphous $SiO_2-Al_2O_3$ gels. Zn and Co were, by contrast, accompanied by the formation of free Fe oxides.