

土壤中におけるリン酸一カルシウムの行動に関する研究 (第1報)

特に局部濃厚施用のリン酸一カルシウム溶解について

川 村 三 郎*

Studies on the behavior of Monocalcium Phosphate Monohydrate in soil (Part 1)

Especially to the solubilities of heavy dressed Monocalcium
Phosphate Monohydrate (MCP) in soil.

Saburo KAWAMURA

The solubilities of applied Monocalcium Phosphate Monohydrate studied with small water in the soils. The reaction products which contacted with small volume water (50 % of the field capacity content) during several period treatment from 1 day to 90 days were plotted as a function of chemical potential on the basis of their solubility products.

The occurrence of the differential ionic strength against MCP added soil: H₂O of same conditions was variant. Generally for the volcanic soil, ionic strength decrease considerably as the MCP-soil contacted period prolong, and soil: H₂O ratio effect did not appear remarkably.

The results of equilibrations of the phosphate with soil in which powdery MCP contacted with a limited water strongly suggest that the solution saturated to Dicalcium phosphate Dihydrate (DCPD) salt.

The average pK_{sp} value of DCPD salt to phosphate heavy addition treatments was found to be very near for pure DCPD pK_{sp} value. Its experimental pK_{sp} value was 6.45 except for little added MCP of the volcanic soils treatments.

The experimental pK_{sp} value of little MCP addition for volcanic soil showed larger than pure DCPD pK_{sp} value. In this case, the activity of HPO_4^- is very low and with respect to $H_2PO_4^{2-}$ activity, its decrease in little added MCP are indicted remarkably, so that a continuous removal of the phosphate ions from solution during the treatment period was interpreted as a reaction of phosphate in solution with active oxides of Iron and Aluminium.

緒 言

土壤中のリン酸の行動に関する研究はリンの土壌に対する吸収性、その溶解性、幼植物あるいは

* 農芸化学科, 農業分析研究室 (Laboratory of Analytical Chemistry of Agronomy)

圃場試験によるバイオアッセイなどから追求され、リン酸固定の本質的な行動に対するアプローチに欠ける点はいなめない。近年、活量溶解積による反応生成物に関する一連の研究¹⁻⁷⁾は従来の憶測の段階をより定性的なものにしたともいえる。また物理化学的なポテンシャル論によるリン酸の土壌反応の考察は土壌化学上の興味のみならず植物生育の関連⁸⁻¹²⁾にもおよんで来ている。

過リン酸石灰の主成分であるリン酸一カルシウム水和物 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (以後は MCP と略記する) の土壌中における溶解性は Schofield の化学ポテンシャル (平衡時におけるカルシウムと一価リン酸のイオン活量度積) の提案¹³⁾ にもあるごとく、土壌型特異性が指摘され、植物に対する有効性リンに密接な関連を有するものと思われる。筆者らは先に MCP の植物に対する有効性を局部的濃厚施用による MCP 溶解のモデル実験で、その加水分解による反応生成物のリン酸二石灰二水和物 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (以後 DCPD と略記する) に大部分依存することを生成物の化学分析、X線回折、岩石顕微鏡の検作、肥効試験などで知り、さらにこの残存する DCPD の緩効的な肥料効果も期待した¹⁴⁾。また MCP から DCPD への生成量はその溶解時の水量の少ないほど多く、さらに活性化物の多い土壌ほど溶解過程で遊離リン酸と活性化物が反応するため多く生成されることも報告¹⁵⁾した。これらはいずれも施肥部位あるいはその位置に極めて近い隣接帯の残査の直接試験と CHANG, JACKSON ら¹⁶⁾ のフラクション法に依存した結果で、これによってリン酸の浸透拡散域における反応生成物およびこれらの遷移状態を一様に概括することは無謀と思われる。

LEHR ら¹⁷⁾ はリン酸と反応した土壌全体を対称とした平衡溶液中の成分活動量から生成したリン酸塩を認め、MCP 粒状施用でその位地および周辺域に DCPD の生成することを強張り、さらに X線、岩石顕微鏡などでも¹⁸⁾ 確認している。同様に平衡溶液の活量溶解度積を応用して土壌中の MCP が DCPD へ移行したとする報告は LINDSAY ら^{19, 20)} も行っており、DCPD の土壌中あるいは水中における持続性に関する研究は MORENO ら^{21, 22)} が行っている。すなわち DCPD はさらに加水分解を受けて従来認められていなかった、DCPD とアパタイトの中間生成物であるオクトリン酸カルシウム $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (以後 OCP と略記する) の生成を提起した。これらの研究は方法論として相律に基いたものであり、BROWN²³⁾ によれば難溶性リン酸カルシウム自体の物理化学的性質に関したこれらの情報は土壌、植物などに対する諸反応を規制するとし、土壌中における $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ の三成分系についての動態を詳細に検討しその適用性を積極的に肯定している。

以上は塩基性リン酸カルシウム塩の土壌中における行動に関した研究であるが、土壌リン反応の最終生成物として考えられている VARISCITE, STRENGITE などに関して同様な観点で研究された報告²⁴⁻²⁸⁾ も近年ますます多くなされている。しかし日本においてはこのような方法によった土壌リンの研究はほとんどなされておらず、特にリン酸多吸着性の火山灰土壌については今だ解決されない問題が山積していると思われる。

本報告では、土壌とリン酸反応を MCP を用いた初期段階で、リン酸およびカルシウムの両イオンの濃度変化が大きい点に着目し、その特異性を明らかにせんとするものである。これらはまた鉱

質酸性土壌と対比しながら二種の火山灰土壌を用いて、圃場状態での水分で MCP 溶解変化とリン酸の浸透拡散域での塩基性リン酸カルシウム塩の生成およびこれらの持続性に関して相律に従って論及し、土壌のリン酸固定をより定性的なものにすることを目的とするものである。

実 験 方 法

1) 供 試 土 壌

愛知鉍質酸性土壌、大山黒ボク土壌、および高知赤オンヅ土壌の三種で、風乾土 70 mesh 以下に節別したものを供試した。その一般的理化学性と採取場所など合わせ Table 1 に示す。

Table. 1. Description of soil samples and some of their properties

Soils	Soil location	Soil texture*		Water field capacity %	pH (H ₂ O)	P ₂ O ₅ absorption factor** mg/100g soil	Humus % C × 1.724	0.2N-HCl soluble in percent***			
		Clay %	Silt %					CaO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Aichi	Aichi, Nishin, Akaike Red-yellow podzolic soil	59.3	30.8	63	5.28	210	1.07	0.13	0.01	0.58	0.09
Kuroboku	Tottori, Aimi, Tazumi Ando soil (Volcanic soil)	30.6	54.0	98	5.89	1900	24.06	0.06	0.04	2.52	0.03
Akaonji	Kochi, Haruno, Yoshiwara Volcanic soil	28.3	45.8	120	6.15	2270	1.79	0.11	0.02	2.98	0.01
L. S. D.	at 1% level	9.0	8.3	20	0.32	29	0.80	0.08	0.007	0.08	0.02
	at 5% level	7.8	6.9	—	—	—	0.64	0.05	—	—	0.01

* : Clay $2\mu <$, Silt $20\mu <$ (Pipette method)

** : Absorbed by 2.5% (NH₄)₂HPO₄ (The method of gapan Agricultural Society)

*** : Soil : 0.2N-HCl ratio equal to 1 : 10 at 40°C, 2 hours extracted

All values are averages of duplicate determinations.

2) 処理および分析方法

土壌中における MCP の溶解においては自由にその反応にあづかる水の量が重要な役目を果たすことが考えられ、各土壌に対し圃場容水量の 50% の水分量の状態にして後に MCP を塊状施用して土壌中で接触を保たせた。上記三種土壌に対してそれぞれ特級試薬 Ca(H₂PO₄)₂・H₂O を 20.0%、10.0%、5.0% の割でフラスコ中に添加した。この場合使用土壌重量は 10.0g 規模で行っており、MCP 20% 添加は多量添加区、10% 添加は中量添加区、5% 添加は少量添加と表現する。各土壌処理区はパラフィルムで気密にし、25°C で 1日、10日、30日、60日、90日間の 5 期間を設けて放置条件とした。なお MCP 処理前に各土壌はペニシリン G₅₀ で均一に混和し無菌操作を行なった。その後一応の相平衡を完結させるため、MCP 処理土壌対水量の比を 1 : 10 と 1 : 20 の割で懸濁してそれぞれ室温 (25°C) で 3 日間回転振盪を行なった。この添加水量の違いは土壌中における MCP の変化が前処理の過程でリン酸塩の拡散や化学反応の状態に及んでいることに加えてさらにリン酸反応土壌への水による懸濁の過程での変化も大きいと考えられ、水少量懸濁系と多量懸濁系の二区を設けた。これらの土壌懸濁溶液の P モル濃度は MCP 添加量がそれぞれ仮に未反応のまま溶解したとすると水少量懸濁系の MCP 多量添加区で 0.159 モル、中量添加区で 0.079 モル、少量添加区

では 0.016 モルとなる。

リン酸の測定は多量の場合はバナドモリブデン黄法²⁹⁾、比較的少量の場合は DENIGE 法³⁰⁾ に従って比色定量した。カルシウムは高濃度の場合は試料溶液中のリン酸を IRA-400 のイオン交換樹脂で除去し、ドータイト NN 指示薬で EDTA 滴定³¹⁾し、少量の場合は EBT 指示薬によるキレート比色法³²⁾によった。pH は東亜電波製ガラス電極 pHメーター MODEL HM-5A で測定する。土壌処理および、成分分析はいずれも二連で行ないそれらの平均値を示す。

3) 各イオンの活量の計算

リン酸イオン種 $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} の濃度の計算は式 (1) (2) によって段階的に求める。

$$[HPO_4^{2-}] = [P] / \left\{ \frac{(H^+)^2}{K_1 K_2} + \frac{H^+}{K_2 \gamma_{H_2PO_4^-}} + \frac{1}{\gamma_{HPO_4^{2-}}} \right\} \dots\dots\dots (1)$$

$$[H_2PO_4^-] = \frac{(H^+)(HPO_4^{2-})}{K_2} \dots\dots\dots (2)$$

[P] は全リンのモル濃度 (モル・ l^{-1})、[] はそれぞれのリン酸イオン種のモル濃度 (モル・ l^{-1})、() はそれぞれのイオン種の活量を示す。 $\gamma_{H_2PO_4^-}$ と $\gamma_{HPO_4^{2-}}$ はそれぞれ $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} の活量係数を示す。 K_1 および K_2 はリン酸の第一および第二の解離定数を示し、本報ではそれぞれを 7.08×10^{-3} , 6.46×10^{-8} ³³⁾ として計算する。初めに (1) 式中の両活量係数は 1 と仮定して仮りの HPO_4^{2-} イオンモル濃度を計算し、次に (2) 式の (HPO_4^{2-}) に代入して $H_2PO_4^-$ イオンモル濃度を仮定し、これらと化学分析して得られた Ca^{2+} イオン濃度とから仮りのイオン強度 μ' を次の (3) 式に従って計算する。

$$\mu = 1/2 \sum_i C_i Z_i^2 \dots\dots\dots (3)$$

C_i および Z_i はそれぞれのイオンの濃度 (モル・ l^{-1}) と原子価である。このようにして得られた仮りのイオン強度を利用して各イオンの活量係数を DEBYE-HÜCKEL の制限則である等式 (4) によりやはり近似の活量係数が求められる。

$$\log \gamma_i = \frac{-A Z_i^2 \mu^{1/2}}{1 + B a_i 10^8 \mu^{1/2}} \dots\dots\dots (4)$$

γ_i はそれぞれのイオンの活量係数であり、A および B は諸条件下での定数で本報では 0.508 および 0.328³⁴⁾ として計算した。 a_i は各イオンの平衡溶液中における平均有効直径に相当して $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} および Ca^{2+} はそれぞれ 4.5, 4.0, 9.0 で KIELLAND の値³⁵⁾ を引用した。このようにして近似活量係数が求まったら、これらをもとにして (5) 式からそれぞれのイオンの活量を算出する。

$$\text{活量} = \text{濃度} \times \text{活量係数} \dots\dots\dots (5)$$

さらにこれらの仮りの活量および活量係数を用いて式 (1) (2) (3) (4) (5) を繰返し計算してより真の活量およびその係数を求める。通常三回までの繰返しによってそれぞれのイオンの一定した活量およびそれらの係数を求めることができる。

実 験 結 果

各処理区における土壤懸濁液の一応の平衡時の溶液組成すなわち P, Ca モル濃度と pH についての測定結果は Table 2, Table 3 に示す通りとなった。

Table. 2. Ion concentrations and pH in soil solution extracts
(Soil : water = 1 : 10)

Added MCP rate %	Soil	Analytical item	Number of days after addition of powdery MCP to soil				
			1	10	30	60	90
20.0	Aichi	P mole l^{-1}	1210.53	1200.00	1178.95	1168.42	1155.79
		Ca mole l^{-1}	613.2	600.0	583.0	570.0	560.9
		pH	3.48	3.50	3.52	3.54	3.56
	Kuro Boku	P mole l^{-1}	947.37	921.05	915.79	894.74	890.53
		Ca mole l^{-1}	470.0	460.0	458.4	449.3	440.0
		pH	3.63	3.67	3.69	3.71	3.72
	Akaonji	P mole l^{-1}	484.21	395.79	378.95	322.11	236.84
		Ca mole l^{-1}	241.4	198.1	187.3	163.9	118.8
		pH	4.09	4.20	4.26	4.32	4.58
10.0	Aichi	P mole l^{-1}	589.47	568.42	566.31	557.89	543.16
		Ca mole l^{-1}	292.9	286.8	280.8	277.2	272.1
		pH	3.95	3.97	3.99	4.01	4.03
	Kuro Boku	P mole l^{-1}	431.58	390.53	380.00	355.37	339.58
		Ca mole l^{-1}	214.1	195.4	190.0	177.5	170.0
		pH	4.15	4.22	4.28	4.32	4.35
	Akaonji	P mole l^{-1}	348.42	153.68	128.41	106.32	105.26
		Ca mole l^{-1}	175.2	77.3	64.2	54.7	54.0
		pH	4.34	4.89	4.99	5.11	5.13
5.0	Aichi	P mole l^{-1}	93.47	70.11	65.05	63.58	54.53
		Ca mole l^{-1}	48.2	36.9	34.8	33.3	29.5
		pH	5.25	5.45	5.50	5.55	5.69
	Kuro Boku	P mole l^{-1}	28.21	13.68	12.64	10.32	6.95
		Ca mole l^{-1}	16.1	9.7	9.3	8.3	7.1
		pH	6.20	6.29	6.43	6.54	6.58
	Akaonji	P mole l^{-1}	21.68	8.21	6.74	6.32	4.21
		Ca mole l^{-1}	13.1	7.4	7.1	6.9	6.5
		pH	6.52	6.64	6.75	6.80	6.90

All values are averages of duplicate determinations

溶存中のリン酸は水量によって明らかにその溶解性が異なり、MCP 多量施用区でしかも添加水量の少量であるほど大であることが認められる。土壤によるこれらの順位はいずれの MCP 施用区においても愛知土壤 > 黒ボク > 赤オンヂである。

Table. 3. Ion concentrations and pH in soil solution extracts.
(Soil water = 1 : 20)

Added MCP rate %	Soil	Analytical item	Number of days after addition of powdery MCP to soil				
			1	10	30	60	90
20.0	Aichi	P mole l^{-1}	768.41	753.63	742.11	736.84	726.32
		Ca mole l^{-1}	383.0	376.9	371.4	366.8	360.0
		pH	3.75	3.79	3.81	3.83	3.84
	Kuro Boku	P mole l^{-1}	589.47	578.95	553.68	550.53	526.32
		Ca mole l^{-1}	294.3	287.1	275.8	273.9	263.8
		pH	3.95	3.98	4.00	4.02	4.03
	Akaonji	P mole l^{-1}	400.00	334.74	293.68	244.21	231.58
		Ca mole l^{-1}	199.0	166.9	147.4	122.1	116.8
		pH	4.19	4.30	4.40	4.52	4.61
10.0	Aichi	P mole l^{-1}	371.58	350.53	342.11	333.68	331.58
		Ca mole l^{-1}	186.3	176.2	172.9	166.5	164.8
		pH	4.27	4.31	4.32	4.34	4.40
	Kuro Boku	P mole l^{-1}	269.47	242.11	236.84	223.68	214.21
		Ca mole l^{-1}	133.3	121.9	118.7	113.1	107.9
		pH	4.47	4.50	4.57	4.60	4.61
	Akaonji	P mole l^{-1}	226.32	151.58	142.11	112.63	102.11
		Ca mole l^{-1}	113.0	76.0	71.5	57.0	52.8
		pH	4.61	4.89	4.92	5.10	5.19
5.0	Aichi	P mole l^{-1}	55.26	45.68	44.21	41.89	37.37
		Ca mole l^{-1}	29.7	24.9	24.3	23.0	20.8
		pH	5.68	5.82	5.85	5.90	5.95
	Kuro Boku	P mole l^{-1}	24.53	11.47	10.32	8.42	6.11
		Ca mole l^{-1}	14.2	8.8	8.2	7.5	7.0
		pH	6.31	6.30	6.38	6.45	6.52
	Akaonji	P mole l^{-1}	20.90	9.05	8.11	7.79	5.89
		Ca mole l^{-1}	12.3	7.9	7.4	7.3	6.9
		pH	6.50	6.58	6.62	6.70	6.83

All values are averages of duplicate determinations.

土壤と MCP の接触日数の経過につれてリン酸量はどの土壤も同様に減少傾向にあるが、MCP 少量添加区になるほどそれが顕著に表われている。MCP 多量添加区では比較的の反応初期でリン酸量の急激な減少があり、後になるほど緩慢になることが認められる。

添加水量の大小によって、はっきりした溶存成分量の差が認められるのは愛知土壤であるが火山灰土壤でも多量 MCP 添加区でその傾向が見られる。赤オンデは経日数が3ヶ月の処理区に対しては全く差がどの MCP 処理区においても認められない。経日数的な成分残存状態は漸次土壤によって吸着あるいは沈殿していることを物語ることはもちろんであるがそれらの割合は土壤により、添加 MCP 量あるいは溶解水量の違いによって異っていることを意味する。また土壤と MCP の混入

割合が同じでも懸濁液の水量が倍量あるものに対して一応の平衡溶液中の各成分の濃度は半減する関係は示されていない。特に火山灰土壌ではそうである。このことは土壌と MCP の接触の特に前処理において何らかの変化を強く示すものであると考えられる。

溶存カルシウム量はリン酸の溶存状態と類似したものであり、 pH は土壌と MCP の接触長期の

Table 4. Ionic activities and activity products in Aichi soil extracts.

Equilibrated with Aichi soil : water = 1 : 10								
Added MCP rate %	Contacted day	μ^*	pH	pCa	pH_2PO_4	$pHPO_4$	pK_{sp}^{**}	Phosphoric ^{***} acid potential
20.0	1	0.1813	3.48	1.597	1.065	4.775	6.37	4.54
	10	0.1786	3.50	1.603	1.067	4.746	6.36	4.57
	30	0.1741	3.52	1.614	1.073	4.743	6.36	4.59
	60	0.1711	3.54	1.622	1.076	4.726	6.35	4.62
	90	0.1683	3.56	1.627	1.080	4.710	6.34	4.64
10.0	1	0.0880	3.95	1.867	1.340	4.580	6.44	5.29
	10	0.0858	3.97	1.860	1.355	4.574	6.43	5.32
	30	0.0841	3.99	1.869	1.361	4.560	6.42	5.35
	60	0.0832	4.01	1.874	1.362	4.541	6.45	5.37
	90	0.0815	4.03	1.882	1.372	4.532	6.42	5.40
5.0	1	0.0145	5.25	2.498	2.089	4.029	6.53	7.34
	10	0.0111	5.45	2.597	2.212	3.954	6.55	7.66
	30	0.0105	5.50	2.618	2.244	3.938	6.55	7.74
	60	0.0101	5.55	2.635	2.255	3.894	6.54	7.80
	90	0.0089	5.69	2.680	2.321	3.862	6.54	8.01
Equilibrated with Aichi soil : water = 1 : 20								
20.0	1	0.1146	3.75	1.760	1.237	4.678	6.44	4.81
	10	0.1126	3.79	1.763	1.245	4.645	6.41	5.04
	30	0.1109	3.81	1.772	1.251	4.630	6.40	5.06
	60	0.1098	3.83	1.776	1.253	4.613	6.39	5.08
	90	0.1080	3.84	1.782	1.259	4.608	6.39	5.10
10.0	1	0.0559	4.27	2.013	1.523	4.442	6.45	5.79
	10	0.0528	4.31	2.032	1.549	4.428	6.46	5.86
	30	0.0518	4.32	2.039	1.556	4.426	6.46	5.88
	60	0.0502	4.34	2.051	1.566	4.415	6.47	5.91
	90	0.0497	4.40	2.056	1.568	4.358	6.45	5.97
5.0	1	0.0089	5.68	2.678	2.334	3.846	6.52	8.01
	10	0.0076	5.82	2.746	2.403	3.773	6.52	8.22
	30	0.0075	5.85	2.754	2.419	3.759	6.51	8.27
	60	0.0071	5.90	2.775	2.444	3.734	6.51	8.34
	90	0.0064	5.95	2.814	2.494	3.733	6.55	8.44

* μ = ionic strength

** $pK_{sp} = pCa + pHPO_4$

*** Phosphoric acid potential = $pH + pH_2PO_4$

ものほど高くなる傾向が認められる。また MCP 施用量が少なくなるほど pH 上昇が認められる。

土壌中の MCP の溶解とそれらの相互反応を主要イオン成分のイオン強度と関連付けて土壌による特異性、MCP 添加量の相違および懸濁水液量の効果などを明らかにせんとしたのが Table 4~6 で、それぞれ土壌別に示した。これらはそれぞれの条件における平衡溶液のイオン雰囲気を考慮し

Table 5. Ionic activities and activity products in Kuroboku soil extracts

Equilibrated with Kuroboku soil : water = 1 : 10								
Added MCP rate %	Contactad day	μ^*	pH	pCa	pH ₂ PO ₄	pHPO ₄	pK _{sp} **	Phosphoric*** acid potential
20.0	1	0.1404	3.63	1.690	1.157	4.717	6.41	4.79
	10	0.1373	3.67	1.697	1.167	4.687	6.38	4.84
	30	0.1366	3.69	1.699	1.169	4.669	6.37	4.86
	60	0.1338	3.71	1.706	1.178	4.658	6.36	4.89
	90	0.1319	3.72	1.712	1.180	4.649	6.36	4.90
10.0	1	0.0644	4.15	1.964	1.463	4.503	6.47	5.61
	10	0.0586	4.22	1.996	1.503	4.473	6.47	5.72
	30	0.0572	4.28	2.005	1.514	4.424	6.43	5.79
	60	0.0534	4.32	2.029	1.540	4.400	6.43	5.86
	90	0.0511	4.35	2.045	1.559	4.393	6.44	5.91
5.0	1	0.0051	6.20	2.913	2.635	3.621	6.54	8.84
	10	0.0029	6.29	3.107	2.949	3.849	6.95	9.24
	30	0.0028	6.43	3.125	3.007	3.766	6.89	9.44
	60	0.0025	6.54	3.169	3.112	3.763	6.93	9.65
	90	0.0020	6.58	3.228	3.285	3.895	7.13	9.86
Equilibrated with Kuroboku soil : water = 1 : 20								
20.0	1	0.0881	3.95	1.854	1.340	4.580	6.43	5.29
	10	0.0862	3.98	1.860	1.347	4.557	6.42	5.33
	30	0.0828	4.00	1.876	1.366	4.556	6.43	5.37
	60	0.0822	4.02	1.877	1.367	4.537	6.42	5.39
	90	0.0787	4.03	1.889	1.389	4.539	6.44	5.42
10.0	1	0.0403	4.47	2.131	1.651	4.371	6.50	6.12
	10	0.0366	4.50	2.162	1.695	4.385	6.52	6.19
	30	0.0358	4.57	2.171	1.704	4.323	6.50	6.27
	60	0.0341	4.60	2.187	1.723	4.317	6.50	6.33
	90	0.0326	4.61	2.202	1.745	4.325	6.53	6.35
5.0	1	0.0046	6.31	2.961	2.708	3.587	6.55	9.02
	10	0.0026	6.30	3.145	3.026	3.906	7.05	9.33
	30	0.0024	6.38	3.173	3.083	3.896	7.07	9.46
	60	0.0021	6.45	3.208	3.181	3.921	7.13	9.63
	90	0.0019	6.52	3.233	3.332	3.999	7.24	9.85

* μ = ionic strength

** $pK_{sp} = pCa + pHPO_4$

*** Phosphoric acid potential = $pH + pH_2PO_4$

た活量であって、それぞれのイオンに対して負対数表示によって表わしたものである。さらにこれらの活量をもとにして活量溶解積（DCPD）とリン酸ポテンシャル²¹⁾とを列記した。

Table. 6. Ionic activities and activity Products in Akaonji soil extracts.

Equilibrated with Akaonji soil ; water = 1 : 10								
Added MCP rate %	Contacted day	μ^*	pH	pCa	pH ₂ PO ₄	pHPO ₄	pK _{sp} **	Phosphoric*** acid potential
20.0	1	0.0724	4.09	1.921	1.417	4.517	6.44	5.51
	10	0.0593	4.20	1.991	1.498	4.487	6.48	5.70
	30	0.0564	4.26	2.012	1.517	4.444	6.46	5.77
	60	0.0490	4.32	2.057	1.580	4.450	6.51	5.90
	90	0.0358	4.58	2.171	1.704	4.314	6.49	6.28
10.0	1	0.0525	4.34	2.035	1.549	4.398	6.43	5.89
	10	0.0231	4.89	2.323	1.897	4.196	6.52	6.79
	30	0.0194	4.99	2.393	1.955	4.154	6.55	6.94
	60	0.0165	5.11	2.452	2.034	4.114	6.56	7.14
	90	0.0163	5.13	2.456	2.038	4.098	6.56	7.17
5.0	1	0.0044	6.52	2.995	2.796	3.466	6.46	9.87
	10	0.0022	6.64	3.212	3.231	3.781	6.99	10.10
	30	0.0021	6.75	3.229	3.348	3.788	7.02	10.19
	60	0.0020	6.80	3.241	3.390	3.796	7.02	10.38
	90	0.0017	6.90	3.263	3.599	3.888	7.15	10.50
Equilibrated with Akaonji soil : water = 1 : 20								
20.0	1	0.0598	4.19	1.990	1.493	4.493	6.48	5.63
	10	0.0502	4.30	2.052	1.554	4.454	6.51	5.85
	30	0.0443	4.40	2.095	1.617	4.407	6.51	5.99
	60	0.0369	4.52	2.160	1.691	4.361	6.52	6.21
	90	0.0350	4.61	2.179	1.713	4.293	6.49	6.32
10.0	1	0.0341	4.61	2.190	1.722	4.302	6.49	6.33
	10	0.0231	4.89	2.328	1.886	4.186	6.51	6.78
	30	0.0216	4.92	2.354	1.913	4.183	6.54	6.83
	60	0.0174	5.10	2.430	2.010	4.100	6.54	7.11
	90	0.0159	5.19	2.464	2.052	4.052	6.53	7.24
5.0	1	0.0041	6.50	3.020	2.808	3.497	6.52	9.31
	10	0.0023	6.58	3.188	3.174	3.784	6.97	9.75
	30	0.0022	6.62	3.124	3.232	3.802	6.99	9.85
	60	0.0022	6.70	3.220	3.269	3.759	7.03	9.97
	90	0.0020	6.83	3.241	3.430	3.789	7.03	10.26

* μ = ionic strength

** $pK_{sp} = pCa + pHPO_4$

*** Phosphoric acid potential = $pH + pH_2PO_4$

イオン強度は土壌の種類により、また懸濁水量により非常に異なる。同じ MCP 施用量でのイオン強度の大きさは愛知土壌 > 黒ボク > 赤オンヂの順となる。特に赤オンヂは愛知土壌を基準とし

てみると MCP 多量施用区の土壌と水比 1:10 の区で 接触日数によって多少相違するが 30~40% と低く、これに対し黒ボクでは愛知土壌の 80~75% である。経日的には各処理区ともその減少が見られるが、特に赤オンデで著しい。このことはイオン強度の有効数字内に影響する濃度のイオン種はこれらの値に関係し、有効数字以下の極く微量イオン種は除外して、無視し得ないイオン種の全てが土壌懸濁液中に残存することを意味する。

pCa^{2+} , $pH_2PO_4^-$, $pH_2PO_4^{2-}$ の活量の値についてはイオン強度と同じく土壌個有性が認められ、リン酸塩の接触日数の経過に伴ってどれも本実験条件下では微少な変化に留まっている。 $pH_2PO_4^-$ と pCa^{2+} はともに経日的に漸増しているがこれは $H_2PO_4^-$ と Ca^{2+} のイオン濃度が MCP と土壌の接触の日数増につれて共存する諸イオンに影響され漸減していくことを示すものであって特にイオン強度の高い条件下では該当イオン種の濃度が単独に減少しているのを意味するものではない。このような意味であるイオンが周囲に対して相互に影響するそれぞれの作用量と見なすこともできる。 $pH_2PO_4^-$, pCa^{2+} 値の経口的な漸増は愛知土壌で小さく赤オンデ土壌で大であることがいずれの MCP 施用区についてもい得る。 $pHPO_4^{2-}$ 値は逆に経日変化で漸減しており、火山灰土壌の少量施用区は例外の傾向である。これは懸濁液の pH 上昇に伴って逆に $pHPO_4^{2-}$ 値が下降するのはリン酸の解離からも矛盾しないことである。両火山灰土壌の少量 MCP 施用処理区では逆に漸増した値を示す特性がある。このことは pCa と $pHPO_4^{2-}$ との関係が特別な状態にあることを示し、各土壌別に表記した DCPD の pK_{sp} 値で理解できる。これは $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ の熱力学的溶解度を示し、両火山灰土壌の少量施用区を除いて一定値に近づいていることが解る。このことは酸性土壌中の MCP 局部濃厚施用域で適度の反応水に関与した条件下における溶解時にも DCPD 塩の生成が可能といえる。しかし両火山灰の少量 MCP 施用区では一時的に DCPD の生成が考えられるが以後接触期日の増加につれ高い pK_{sp} すなわち更に不溶性のリン酸塩の生成を示すと思われる。これらのことは $pH_2PO_4^-$ 値の比較によってさらに明確となる。 $H_2PO_4^-$ イオンは MCP 溶解時に土壌との反応に対して主要なものであり、特にリン酸塩ポテンシャル¹³⁾、(リン酸一カルシウムポテンシャル, *Schofield potential, Phosphate potential*) などに従来から関係づけられている。土壌リン酸反応の最終生産物と考えられる状態に対してこれらの化学ポテンシャルの報告は数多くある^{36,37)} が、リン酸塩の溶解過程における化学ポテンシャルの報告³⁸⁾ は少ない。これはイオン強度の不安定な状態と一致するためと思われる。このようなわけで Table 4 から 6 にリン酸ポテンシャル, Fig. 1 から 3 にリン酸一カルシウムポテンシャルと石灰ポテンシャルの関係を示す。これらのポテンシャル値はそれぞれ該当する活量の逆数の常用対数表示したものであり、一般に報告された値よりも小さな値である。これは土壌とリン酸の反応の初期段階を意味しており、当然土壌中では不安定な高エネルギー状態を示すものと一致する。特に鉍質酸性土壌である愛知土壌で各ポテンシャルとも低い値を示し、また変化の中も小さいことが認められる。Fig. 1 から Fig. 3 の関係は相律に基づく等温溶解度曲線といわれているものである。当然それぞれの等温線上のものはその塩に対して飽

和しており、等温線より上部の領域はその塩に対して過飽和でその塩に対して沈殿の生成が予想され、等温線より下部の領域は不飽和の条件が土壤中に存在すると思われる。愛知土壤の各処理区

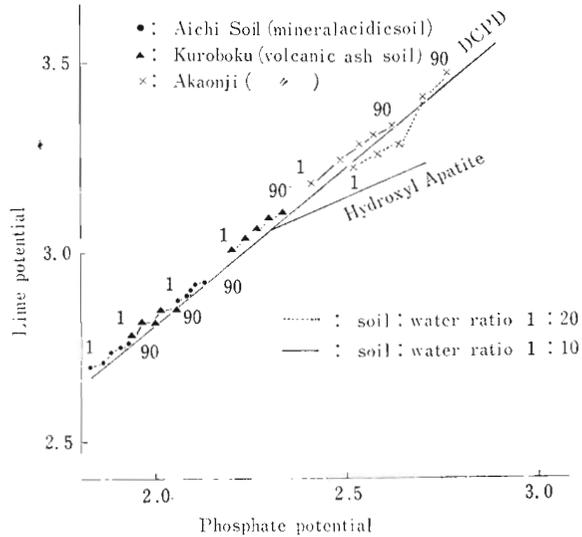


Fig. 1. Solubility diagram showing change of phosphate potentials on extraction of the three soils which contacted with 20% MCP powder from 1 day to 90 days.

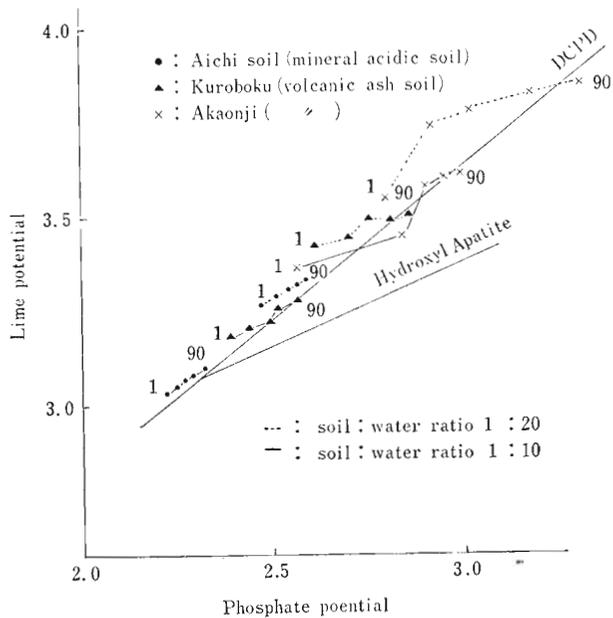


Fig. 2. Solubility diagram showing change of phosphate potentials on extraction of the three soils which contacted with 10% MCP powder from 1 day to 90 days.

と両火山灰土壌の多量、中量 MCP 添加区については各条件で依然として DCPD の生成する可能性が土壌中の固相に存在することを示している。火山灰土壌の MCP 少量施用区では急激に固相の生成条件が変化してより不溶性な OCP 線上に近づくのが認められる。

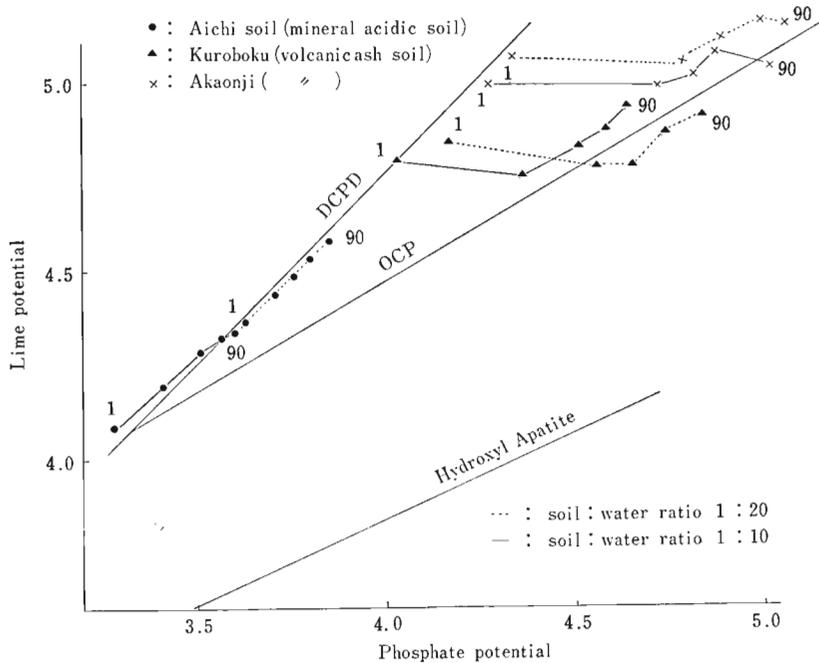


Fig. 3. Solubility diagram showing change of phosphate potentials on extraction of the three soils which contacted with 5.0% MCP powder from 1 day to 90 days.

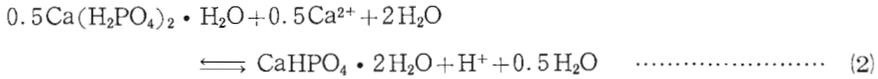
考 察

酸性土壌特にリン酸を多量吸収する火山灰土壌と MCP との初期反応の溶解過程で如何に MCP が行動するか重点を置き本実験を行っている。従来、これらの土壌に特徴的な活性アルミニウムや鉄がリン酸の吸着体として関与するという研究に対して、イオン種別を考慮せずに吸着総量の観点からおのおのの一面だけをとりえての追究が主傾向としてあくことなく進められて来たきらいがある。MCP の溶解時におけるリン酸イオン種は H_2PO_4^- イオンが主要イオンであり Table 4 から Table 6 に示されており、本実験の範囲内では HPO_4^{2-} イオンは H_2PO_4^- イオンの 0.02% から 28.8% にすぎなかった。土壌リン酸反応を最終生産物としてみる場合は、加水分解されずに溶存する三価のアルミニウムや鉄イオンと H_2PO_4^- イオンとの関係を重視する考えは否定できない。しかし植物のリン酸給源の立場からは水溶性リン酸塩の溶解そのものあるいは準安定な中間生成物の生成について無視することはできない。むしろ作物に対するリン酸の有効性は中間生成物量の多少になる条件の検作こそ有効であると思われる。

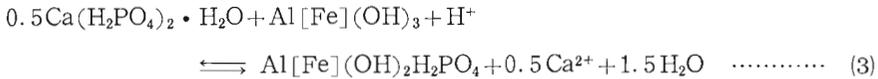
リン酸肥料の約八割を占めるといわれている過リン酸石灰中のリン酸成分は MCP が大部分を占めているものであり、MCP の純系における溶解においてすら複雑な多相平衡を示³⁹⁾している。土壤中における MCP 溶解はさらに複雑さを増すと思われるが、まづ下式に示される反応が起こると思われる、



この際に生成する DCPD は ELMORE ら³⁹⁾によれば反応水量に大きく影響されるとしいることから、過リン酸石灰の濃厚施用の畑地状態の水量にある条件下で起こる反応と思われる。これに対し極端に反応水量の少ない(2)式に示すような反応から



大量の水量が MCP 溶解反応に関与した場合は次の(3)式に示されるような DCPD の生成に全く関係しない反応まで土壤中で予想される。



このように土壤中における MCP 溶解反応を DCPD 生成に関連づけてみるならば反応水の量が重要な条件であると考えられる。

本実験では愛知土壤で懸濁溶液平衡における水量の多少が諸成分あるいは活量の溶液中の量に両火山灰土壤よりも強く影響されている。これは溶液平衡時にもかなりの MCP 溶解が起り、倍量の水に対する成分濃度が半量の成分量に少しは近づく関係がみられる。このことは(1)式の反応が支配的な反応であり、遊離リン酸の多さ、pH の低いこと、しかもイオン強度の高いことなどの結果と関係が深いことと結びつけられる。これに対し火山灰土壤においては少量水分との接触前処理で MCP 溶解反応がかなり進行し、特に経日的に益々(2)式の関係が支配的に進行すると思われる。ELMORE ら³⁹⁾の研究によれば温度の影響も大で、土壤中の DCPD 生成に対し自然条件下でも無視し得ないものと予想される。さらに Table 4 から Table 6 に示される各イオンの活量差が同実験条件で比較しても土壤の種類、土壤 MCP 接触日数などによって異なることから当然 DCPD の生成量に影響があることが予想され、pCa 値と p_{HPO₄} 値の小さいものほど DCPD 生成量が多いと思われる。また Fig. 1 から Fig. 3 に示される化学ポテンシャルの相互関連で考えると鈹質酸性土壤と火山灰土壤の間に DCPD 生成量の違いを示唆するものがある。

ULRICH¹⁰⁾によれば MCP から DCPD への反応移行の際のギプスの自由エネルギー算出を行ない、石灰ポテンシャルとの対比で生成物の反応性、反応の自発性を試みている。このようなわけで各種の化学ポテンシャルも土壤中での DCPD 生成に関する重要な性質とみなすことができる。

DCPD 生成に影響する諸因子に対して土壤を溶液化学的方法によってみる場合、以上に考察した基礎的な性質によって容量的性質と強度的性質に特徴づけることができると考える。すなわち前者

は諸成分の質量, 反応水量, エントロピーのようなものであって系の含む物質の量に依存するものと, 後者は接触日数, 温度, 化学ポテンシャルのような系の中の物質の量には依存しないものである。そして土壌中での化学元素の再分配および再結合に当っては原子あるいはイオンはそのエネルギーの一部を失いより安定な系になると考えられる。そして色々な土壌化学反応はこれらのエネルギーと結びつけて将来考えられるべきである。

土壌中に存在する溶解度積の小さい物質の確認に活量溶解度積(熱力学的溶解度積)の応用が特にリン酸塩の同定にはしばしば用いられておるが本実験にもこの示法の適用を試みた。これは飽和溶液における陰陽両イオンの活量の積は他の電解質の存否に関係なく一定であるという原則に基づいたものである。この場合には溶液平衡が成立していることが本法適用の条件であり, 酸性土壌中のリン酸カルシウム塩の溶液平衡に関しては多少問題がないわけではない。すなわち添加リン酸塩の土壌溶液中の変転性については, FRIED⁴⁰⁾ らによれば二百数十の因子によって左右され最終生産物に至る過程が複雑であると予想されるからである。また土壌の溶液平衡は二つ以上の相が複雑に共存していわゆる平衡を保っている不均一系あるいは多相系の平衡であり, Fig. 1 から Fig. 3 に示されるように平衡の状態が不確定と認められる条件も考えられるからである。

本実験での土壌 MCP 反応において, 土壌の活性成分と未反応のリン酸との混合系は検出できるほどの最終生産物を生成せず何日も実際に保存されていると考える。そしてこのような条件を満たす相律関係については“偽平衡”(Quasi-Equilibrium)が成立すると予想できる。そして, さらに反応が前進して, 酸性土壌中では不安定な生成物とみるべきである DCPD のような中間生成物の相平衡に関しては“準安定な平衡”(Metastable-Equilibrium)が成立する条件であると考えられる。最後に最終生産物の生成に至る正逆反応を促進するような土壌特有の触媒的な諸因子の介入によってこの系は“真の平衡”(Stable-Equilibrium)の状態に達すると考える。

このように土壌とリン酸の反応を三段階の平衡で考えてみると Table 4 から Table 6 に示される pK_{sp} 値の一定値へ集積する事実に対して, 本実験の前処理を経た溶液中には DCPD の活量溶解積に等しくなるような準安定な平衡条件にあると考えられる。

この実験においては MCP の溶解に関して圃場容水量の 50% 水分状態に保った前処理の各期日における変化が後処理の懸濁土壌溶液平衡で起った変化とが明確には区分されないという実験条件である。しかし ULRICH⁴¹⁾ のいうように土壌粘土とリン酸の反応は接触期日が大きく影響し, 特に MCP 高濃度でしかも低 pH 値の場合ほど各活量に緩慢な経日的変化が 90 日間まで続くと認められるので, このような実験条件においても十分に前処理の意義が大きいとみなされる。MCP の局部濃厚施用における溶解時の Ca^{2+} と HPO_4^{2-} の存在が DCPD の生成を律する相律関係が成立するイオン雰囲気にあると考えられる。このような実験条件下では一日後においても DCPD の生成が予想される。

一方純系における水溶液の DCPD の溶解性から求められた MORENO ら⁴²⁾ の pK_{sp} 値 6.56 と多少

のずれが MCP 多量添加した土壌に認められたが、これは Ca^{2+} あるいは HPO_4^{2-} イオンと、他の有機物または無機物とのキレートによる配位化合物の生成がまづ考えられる。特に大山黒ボクでは、MCP に由来した Ca^{2+} イオンと有機物、愛知土壌では MCP に由来する HPO_4^{2-} イオンと無機活性酸化物との間に錯化合物の生成が pK_{SP} 値の減少と結びつけられる。その外の原因として、非平衡過程に随伴して起こる現象に原因することがある。すなわちイオンの異状吸着あるいは沈殿生成過程で不規則になる他イオンの吸蔵 (*Occurude*) や結晶相互間の同型置換などがその主な現象である。もちろんのこと DCPD 生成過程でこれらの非平衡過程を伴った結晶はその純度に大きく影響し、本来の DCPD より不規則性が予想され、その土壌中における溶解特異性も表われると思われる。

いずれにしてもこれらの条件は DCPD に関して真の熱力学的溶解積 pK_{SP} 値より実験値の pK_{SP} 値が小であることを示すものである。しかしこれらの値は真の DCPD の pK_{SP} 値に等しくなるような条件はやはり上記した諸原因の交絡で存在し、結果的にはいわゆる見かけの過飽和の状態で両イオンが平衡残存すると思われる。

一方、両イオンの活量積が真の DCPD の pK_{SP} 値よりも大のいわゆる不飽和の場合においては DCPD の沈殿は生成しなくて、溶解消滅する条件であり、Fig. 3 に示される。これは MCP 少量施用区の火山灰土壌で1日間の接触区を除いた処理で認められる。これは一旦生成した DCPD が更に加水分解を受けてさらに塩基性のリン酸カルシウム例へば OCP に変化するものと考えられる。しかしこれらの処理条件では DCPD の溶解が行なわれる反面、 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} イオン活量の減少はリン酸の解離平衡も存在して恐らく H_2PO_4^- イオンも含めてアルミニウムあるいは鉄の活性酸化物⁴³⁾ または他の吸着体あるいは置換位地^{44,45)} と反応し系中からリン酸の除去が進行すると考えられる。このようにして土壌に対する MCP の施用割合の減少でさらに H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} イオンの減少傾向が強まるものと思われる。

要 約

土壌の水分保持を圃場容水量の50%になるようにして、酸リン酸石灰の主成分であるリン酸-カルシウム-水和物を局部濃厚施用を想定して塊状に三種類の土壌に加えその変転性について追求した。

リン酸塩添加量の差から溶出する成分量を経日的に測定し、固相成分の推定を平衡溶液中のイオン種の関係から求める溶液化学的方法で行った。これらの結果より次の諸点を要約として上げることができる。

1. 土壌とリン酸の反応性の強弱がリン酸塩添加し接触処理後の水量の違いによる平衡溶液中の諸成分量によく表われた。溶存する成分濃度が水量の違いによって少ないのが火山灰土壌であっ

て、土壌リン反応が早いことを意味し、大きな差を示すのが鈹質酸性土壌で反応が遅く弱いことを示した。

2. 平衡溶液中の HPO_4^{2-} イオンの H_2PO_4^- イオンに対する比率は本条件下では最高 28.8% で最低が 0.02% を示し、このリン酸塩の極く少量の水による溶解時の主要イオンは H_2PO_4^- であった。

3. 火山灰土壌では経日的にイオン強度の減少が著しく、鈹質酸性土壌に比較し H_2PO_4^- 、 Ca^{2-} の活量は低く、 HPO_4^{2-} の活量は逆に高い。この傾向はリン酸塩の添加量が増し、土壌との接触が長いほど強く表われた。

4. リン酸二石灰二水和物の活量溶解度積 pK_{sp} は本実験条件下では 6.45 であり、リン酸塩溶解時にその生成を示す数値である。

5. 火山灰土壌へのリン酸塩少量施用に対しては一時的にリン酸二石灰二水和物を生成するが暫次消滅して Al^{3+} 、 Fe^{3+} と H_2PO_4^- のイオン反応が主反応となる。

謝辞 本研究を行なうに当り研究の端緒と種々御助言を頂いた京都大学土壌学研究室川口桂三郎教授に対し感謝の意を表します。また適切な御指導と御助言を下された前京都大学総長奥田東名誉教授に深謝を表します。また実験に当っては、大阪府中央放射線研究所第三部部长小島懋、京都府立大学助教授服部共生、大林組土質研究部部长喜田大三、京都大学助教授松尾嘉郎、京都大学助教授久馬一剛、高知大学助教授堀川幸也、京都大学農学部文部教官古川秀顕、京都大学農学部文部技官中奥ウタの諸氏から適切な御助言、御協力を頂戴いた。ここに付記して感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. Y. COLE and M. L. JACKSON : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **15** 84~89 (1950)
- 2) J. S. CLARK and M. PEECH : *ibid* **19** 171~174 (1955)
- 3) S. LARSEN : *Advances in Agronomy* **19** 151~210 (1967)
- 4) W. L. LINDSAY : M. PEECH, and J. B. CLARK : *Soil Amer Proc* **23**. 357~360 (1959)
- 5) B. C. WRIGHT, and M. PEECH : *Soil Sci.* **90** 32~43 (1960)
- 6) J. G. CHAVERRI and C. A. BLACK : *ibid* **102** 73~81 (1966)
- 7) R. P. MURRMAN and M. PEECH : *Soil Sci Soc. Amer. Proc* **32** 493~496 (1968)
- 8) B. ULRICH and K. HEMPLER : *Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde* **97** 144~153 (1962)
- 9) C. C. WEIR and R. J. SOPER : *J. Soil Sci.* **14** 256~261 (1963)
- 10) B. ULRICH : *Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde* **100** 97~102 (1963)
- 11) P. H. T. BECKETT and R. E. WHITT : *Plant and Soil* **21** 253~282 (1964)
- 12) H. FASSBENDERDER und B. ULRICH : *Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde* **113** 1~10 (1966)

- 13) R. K. SCHOFIELD : *Soil Fert.* **18** 3P3~375 (1955)
- 14) 小島, 川村, 川口 : 土肥講要集 **6**, 19 (1960)
- 15) 川口, 川村, 小島 : *ibid* **6**, 11 (1960)
- 16) S. C. CHANG and M. L. JACKSON : *Soil Sci* **84** 133~144 (1957)
- 17) J. R. LEHR, W. E. BROWN and E. H. BROWN : *Soil Sci Soc. Amer. Proc.* **23** 3~7 (1959)
- 18) J. R. LEHR and W. E. BROWN *ibid* **22** 29~32 (1958)
- 19) W. L. LINDSAY and H. F. STEPHENSON *ibid* **23** 12~18 (1959)
- 20) W. L. LINDSAY and H. F. STEPHENSON *ibid* **23** 440~445 (1959)
- 21) E. C. MORENO, W. L. LINDSAY and G. OSBORN : *Soil Sci.* **90** 58~68 (1960)
- 22) E. C. MORENO, W. E. BROWN and G. OSBORN : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **24** 99~102 (1960)
- 23) W. E. BROWN : *Soil Sci.* : **90** 51~57 (1960)
- 24) J. B. HEWALL : *ibid* **83** 101~108 (1957)
- 25) A. W. TAYLOR and E. L. GURNEY : *J. Soil Sci.* **13** 187~197 (1962)
- 26) B. W. WACKE : *ibid* **14** 113~123 (1963)
- 27) K. WADA : *Soil Sci. and Plant Nutrition* **10** 191~198 (1964)
- 28) R. P. MURMAN and M. PEECH : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **33** 205~210 (1969)
- 29) C. J. BARTON : *Anal. Chem.* **20** 1068~1073 (1948)
- 30) 京都大学農芸化学教室 : 農芸化学実験書, 一巻, 103 産業図書 (1957)
- 31) 上野景平 : キレート滴定法, 128 南江堂 (1958)
- 32) 松尾, 川村, 川口 : 土肥誌, **30** 90 (1959)
- 33) J. R. VAN WAZER : *Phosphorus and Its Compounds* **Vol. 1** 480 Interscience Publishers Ins., New York (1958)
- 34) 山崎一雄ら編 : 無機溶液化学, 150 南江堂 (1969)
- 35) J. KIELLAND : *J. Amer. Chem. Soc.* **59** 1675~1678 (1937)
- 36) A. W. TAYLOR and E. L. GURNEY : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **29** 482~493 (1965)
- 37) S. LARSEN and A. E. WIDDOWSON : *Nature* **203** 942 (1964)
- 38) H. W. FASSHENDER : *Z. pflanzenernähr Düng Bodenkunde* **112** 220~228 (1966)
- 39) K. L. ELMORE and T. D. FARR : *Ind and Engineer Chem.* **32** 580~586 (1940)
- 40) M. FRIED and R. E. SHAPIRO : *Soil Sci.* **90** 69~76 (1960)
- 41) B. ULRICH : *Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde* **60** 31~54 (1953)
- 42) E. C. MORENO, W. E. BROWN and G. OSBORN : *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **24** 94~98 (1960)
- 43) J. P. SMITH and W. E. BROWN : *Amer. Mineralogist* **44** 138~142 (1959)
- 44) S. MATTSON, E. A. KOUTELER, R. B. MILLER and K. VAHTRAS : *Kgl. Lanbruks-Hogskol. Ann.* **18** 128~153 (1951)
- 45) A. W. TAYLOR and E. L. GURNEY : *Soil Sci.* **93** 241~245 (1962)