

腐植質火山灰土壌と溶成リン肥の相互作用*

吉 川 義 一
(農学部 土壌学・肥科学研究室)

Interaction of Humic Volcanic Ash Soil with Fused Magnesium Phosphate

Giichi YOSHIKAWA

Laboratory of Soil Science and Plant Nutrition, Faculty of Agriculture

Abstract : The pH and the concentrations of (Ca+Mg) and P in the liquid phase of fused magnesium phosphate (FMP)-humic volcanic ash soil-water system were determined. The amount of (Ca+Mg) adsorbed on the soil in this system was estimated from the (pH- $\frac{1}{2}$ pCaMg) of the liquid phase, by using the relation of the amount of Ca adsorbed on the soil to (pH- $\frac{1}{2}$ pCa) of the equilibrium solution. Then, the dissolution ratio of FMP,

$$\frac{\{(Ca+Mg)(adsorbed\ on\ the\ soil) + (Ca+Mg)(in\ the\ liquid\ phase)\}}{(Ca+Mg)\ content\ of\ FMP\ used}$$

was calculated. From these results, it was suggested that FMP was dissolved considerably in the presence of the soil, and the greater part of the released ions from FMP was removed rapidly from the liquid phase by the exchange adsorption (Ca and Mg) or the fixation (P) by the soil.

Two functions derived from the property as solid weak acid or the higher potential acidity of the soil, removing Ca and Mg from the liquid phase and resisting the increase of pH in the liquid phase, were considered as the important factors in the dissolution of FMP by the soil.

緒 言

腐植質火山灰土壌に施用した溶成リン肥の溶解と肥効を解析するための基礎研究として、腐植質火山灰土壌の溶成リン肥に対する溶解作用と溶解成分と土壌との反応について、二、三の検討をおこなった。

試 料 と 方 法

1 溶成リン肥

市販溶成リン肥(日之出化学工業、舞鶴工場製)を下記のように水洗後供試した。

水洗法 溶成リン肥 100 g に脱イオン水(水と略称) 200 ml を添加し、1 h 振とうする。吸引濾過して大部分の浸出液を除いた後、1 回約 50 ml の水を用いて10回洗浄し、風乾する。

注. 溶成リン肥を水で連続的に浸出し、浸出液の組成を調べた結果、初期の浸出液の組成は特異的であるが、その後の浸出液は比較的一定の組成をしめすことが認められた¹⁾。このような点から、本研究ではほぼ一定の溶解性をしめす試料として、上記のような水洗試料を供試した。

2 腐植質火山灰土壌

南国市陣山雑木林下で採取した黒音地の風乾細土を供試した。その化学的性質は Table 1 にしめすとおりである。

* 日本土壌肥科学会、昭和51年度大会(神戸市)で概要を発表

Table 1 Chemical properties of the soil used*

Total C %	pH		Acidity y_1		Exchangeable (Ca+Mg) meq/100 g	Phosphate absorption coefficient
	H ₂ O	N KCl	Exchange	Hydrolytic		
12.9	5.3	4.4	8.3	92.3	1.23	2660

* Air-dried fine soil

3 カチオン交換樹脂 (H型)

腐植質火山灰土壌の固体弱酸としてのモデルとして、弱酸型イオン交換樹脂アンバーライトCG 50のH型を供試した。市販品を塩酸で処理後水洗，風乾して供試した。以下，単に樹脂と略称する。

4 溶成リン肥・黒音地 (あるいは樹脂)・水系の液相組成検討法

25°Cの脱イオン水に溶成リン肥と黒音地 (あるいは樹脂) の混合物を添加し，25°C定温で一定時間往復振トウ後濾過し，濾液についてPを光吸収分析法 (塩酸・モリブデンブルー法)，(Ca+Mg)を容量法 (EDTAを用いる逆滴定法) で定量し，pHを日立堀場 pHメータ F5ss型で測定した。なお，対照として溶成リン肥・水系についても同様の実験をおこなった。

5 黒音地 (あるいは樹脂) による (Ca+Mg) 吸着量の推定法

本田^{2,3)} は，弱酸型イオン交換樹脂 (H型) によるカチオン (M^{n+}) 吸着平衡において M^{n+} 吸着量 $= f(pH - 1/n pM)$ の関係が成立することをしめした。著者⁴⁾ は，交換性カチオン微量の黒音地について Ca^{2+} 吸着平衡に関する実験をおこない，黒音地の Ca^{2+} 吸着量と平衡液の $(pH - \frac{1}{2} pCa)$ の関係をしめす点は，ほぼ一つの曲線上にのり，黒音地についても弱酸型イオン交換樹脂について成立する関係がほぼ成立することを明らかにした。

ここではこの関係を利用して，下記のようにして，溶成リン肥・黒音地 (あるいは樹脂)・水系に関する上記の実験において黒音地 (あるいは樹脂) によって吸着されている (Ca+Mg) 量を推定した。

1) Ca^{2+} 吸着量 $-(pH - \frac{1}{2} pCa)$ 曲線

既報⁴⁾ と同様の方法で供試黒音地および樹脂について Ca^{2+} 吸着量 $-(pH - \frac{1}{2} pCa)$ 曲線を作製した。その概要は次のとおりである。

(1) Ca^{2+} 吸着平衡実験

黒音地あるいは樹脂に種々の量の 0.01~0.1 M $CaCl_2$ と 0.01~0.02 M $Ca(OH)_2$ を添加し，25°C定温で20h振トウして平衡に達せしめた。濾過し，濾液のCaをEDTAを用いる逆滴定法で定量し，pHを日立堀場 pHメーター F5ss型で測定した。

(2) Ca^{2+} 吸着量

上記添加液について同様にCaを定量し，これより求めた添加直後の外液の Ca^{2+} 濃度と平衡液 (濾液) の Ca^{2+} 濃度の差より計算によって求めた。なお，黒音地に含まれていた交換性 (Ca+Mg)* は交換性Caとみなして吸着量を補正した。

* 交換性Caと交換性Mgの和

(3) 平衡液の pCa

平衡液 (濾液) の Ca^{2+} 濃度 c_{Ca} (mol/l) の負対数 $-\log c_{Ca}$ と Debye-Hückel 式 $-\log \gamma = Az^2 \mu^{\frac{1}{2}} / 1 + Ba\mu^{\frac{1}{2}}$ より求めた Ca^{2+} の活量係数の負対数 $-\log \gamma_{Ca}$ より Ca^{2+} 活量の負対数 $-\log a_{Ca}$

($= -\log \gamma_{Ca} - \log c_{Ca}$) すなわち pCa を計算した。Debye-Hückel 式において、定数 A , B , a はそれぞれ 0.51 , 3.3×10^7 , 6×10^{-8} とした。 z はイオン価である。イオン強度 μ の計算においては、溶存イオンは Ca^{2+} , Cl^- , および H^+ (あるいは OH^-) の3種であるとし、それぞれの濃度は次のようにして求めた。 Ca^{2+} 濃度は分析濃度を用い、 Cl^- 濃度は、黒音地あるいは樹脂による Cl^- 吸着を無視して、添加 $CaCl_2$ 溶液の Ca 定量値より計算によって求めた。 H^+ (あるいは OH^-) 濃度については、添加 $Ca(OH)_2$ 溶液の Ca 定量値より求めた OH^- 濃度と交換浸出れた H^+ (Ca^{2+} 吸着量と等当量) の濃度の差を計算し、前者が高い場合はその差を OH^- 濃度、後者が高い場合はその差を H^+ 濃度とした。

(4) Ca^{2+} 吸着量-($pH - \frac{1}{2} pCa$) 曲線

Ca^{2+} 吸着量, pCa 各計算値および pH 測定値を用いて Ca^{2+} 吸着量-($pH - \frac{1}{2} pCa$) 曲線を作製した。

2) 黒音地 (あるいは樹脂) による ($Ca+Mg$) 吸着量の推定

Ca^{2+} 吸着量-($pH - \frac{1}{2} pCa$) 曲線を利用し、溶成リン肥・黒音地 (あるいは樹脂)・水系において黒音地 (あるいは樹脂) によって吸着されている ($Ca+Mg$) 量を推定した。

(1) 液相の $pCaMg$

Mg^{2+} が物理化学的に Ca^{2+} と全く同一に取扱うことができると仮定し、次のようにして pCa に相当する $pCaMg$ を計算した。まず、Debye-Hückel 式において定数 A , B , a をそれぞれ 0.51 , 3.3×10^7 , 6×10^{-8} として Ca^{2+} の活量係数の負対数 $-\log \gamma_{Ca}$ を計算した。 z はイオン価である。イオン強度 μ の計算においては、溶存イオン種は Ca^{2+} , Mg^{2+} , リン酸イオン, OH^- , $H_3SiO_4^-$ であるとし、それぞれの濃度は次のようにして求めた。 Ca^{2+} と Mg^{2+} の濃度は ($Ca+Mg$) 分析濃度を用いた。リン酸イオンについては、リン酸の各イオン種と pH の関係から $H_2PO_4^-$ と HPO_4^{2-} の割合を求め、これらと分析 P 濃度からそれぞれの濃度を計算した。なお、この計算に必要なリン酸の解離定数は次の値を採用した。 $K_1 = 7.5 \times 10^{-8}$, $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$, $K_3 = 5 \times 10^{-13}$

($OH^- + H_3SiO_4^-$) 濃度は電気的中性関係を利用して計算によって求めた。

以上のようにして求めた $-\log \gamma_{Ca}$ と ($Ca+Mg$) 濃度 (mol/l) の負対数 $-\log c_{CaMg}$ より $pCaMg$ を次式によって計算した。 $pCaMg = -\log \gamma_{Ca} - \log c_{CaMg}$

(2) ($Ca+Mg$) 吸着量の推定

$pH - \frac{1}{2} pCaMg$ 上記のようにしてえられた $pCaMg$ と濾液の pH 測定値より ($pH - \frac{1}{2} pCaMg$) を計算した。

($Ca+Mg$) 吸着量の推定 濾過直前において、黒音地 (あるいは樹脂) と液相の間にカチオン交換平衡が成り立っており、また Mg^{2+} はカチオン交換平衡に関して Ca^{2+} と全く同じ挙動をとると仮定し、黒音地 (あるいは樹脂) の Ca^{2+} 吸着量-($pH - \frac{1}{2} pCa$) 曲線をそのまま利用して、液相の ($pH - \frac{1}{2} pCaMg$) から ($Ca+Mg$) 吸着量を求めた。すなわち、 Ca^{2+} 吸着量と平衡液の ($pH - \frac{1}{2} pCa$) の関係は ($Ca+Mg$) 吸着量と液相の ($pH - \frac{1}{2} pCaMg$) の関係と同じであるとして ($Ca+Mg$) 吸着量を求めた。

6 溶成リン肥溶解率計算法

溶成リン肥・黒音地 (あるいは樹脂)・水系において、液相の ($Ca+Mg$) 濃度より求めた溶存 ($Ca+Mg$) 量と上記のようにして推定した黒音地 (あるいは樹脂) による ($Ca+Mg$) 吸着量を溶出した ($Ca+Mg$) の総量と仮定した。そして、溶成リン肥の ($Ca+Mg$) 総量に対する溶出 ($Ca+Mg$) 量の割合を計算し、これを溶成リン肥溶解率とした。溶成リン肥の ($Ca+Mg$) 総量

は、塩酸による分解希釈液について (Ca+Mg) を EDTA を用いる逆滴定法で定量して求めた。

結 果

1 溶成リン肥・黒音地・水系における液相組成の時間的变化

溶成リン肥・黒音地・水系 (混合比 10 g : 10 g : 100 ml) および対照としての溶成リン肥・水系 (混合比 10 g : 100 ml) における液相組成の時間的变化は、Fig. 1. にしめすとおりである。

溶成リン肥・水系における液相組成の時間的变化は、既報¹⁾の別の溶成リン肥を供試してえられた結果と類似している。溶成リン肥・黒音地・水系における液相の (Ca+Mg) 濃度および P 濃度は、いずれも溶成リン肥・水系に比べて高い。しかし、それらの時間的变化は著しく異なり、(Ca+Mg) 濃度は時間とともに急増し、次いで漸増するのに対し、P 濃度は速かに最高濃度に達した後急減、次いで漸減する。pH は溶成リン肥・水系に比べて低いが、なお 8 前後の比較的高い値をしめす。時間とともに僅かに増大する。

2 Ca²⁺ 吸着量-(pH- $\frac{1}{2}$ pCa) 曲線

黒音地および樹脂についての Ca²⁺ 吸着量-(pH- $\frac{1}{2}$ pCa) 曲線は Fig. 2 にしめすとおりである。なお樹脂については、Ca²⁺ 吸着量を 12 g あたりでしめた。

黒音地についての曲線は、既報⁴⁾の別の黒音地についてえられた曲線と実験の範囲でよく重なり、また、樹脂についての曲線と (pH- $\frac{1}{2}$ pCa) 5~5.5 以下ではほぼ重なる。

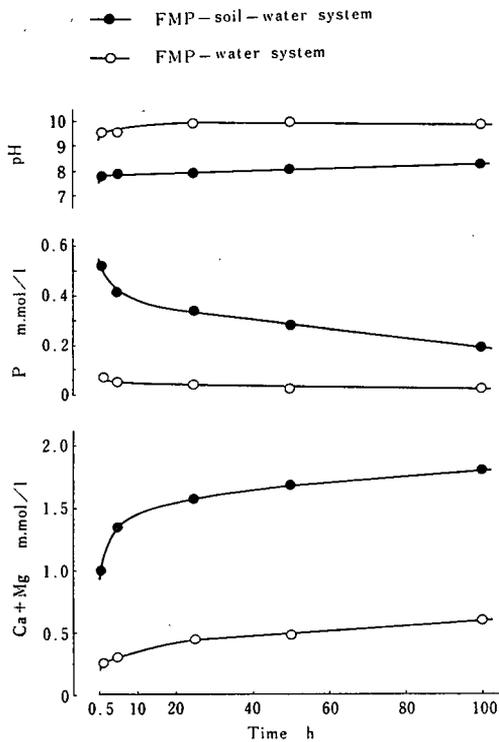


Fig. 1. Change of the pH and the concentrations of (Ca+Mg) and P in liquid phase with time

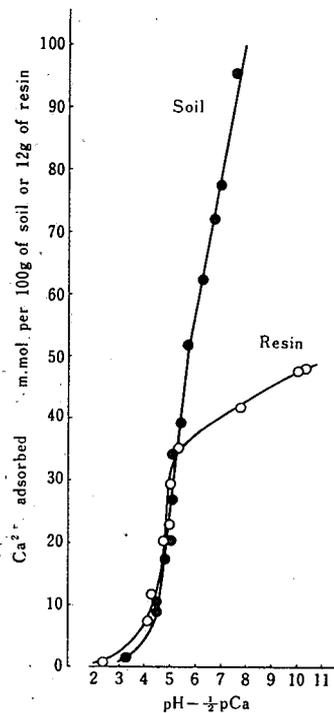


Fig. 2. Relation of the amount of Ca ion adsorbed on soil or resin to the (pH- $\frac{1}{2}$ pCa) of equilibrium solution

3 溶成リン肥・黒音地・水系における吸着 (Ca+Mg) 量と溶成リン肥溶解率

溶成リン肥・黒音地・水系 (混合比 10 g : 10 g : 100 ml) における吸着 (Ca+Mg) 量と溶成リン肥溶解率を求めた結果は、それぞれ Table 2, Table 3 にしめすとおりである。

溶成リン肥は、黒音地共存下で速かに、かつ著しく溶解され、そして溶出 Ca, Mg の大部分は黒音地に吸着されることがうかがわれる。

Table 2 Estimation of the amount of (Ca+Mg) adsorbed on soil

Time	pH	μ	$-\log r_{0a}$	$-\log c_{CaMg}$	pCaMg	$pH - \frac{1}{2} pCaMg$	(Ca+Mg) adsorbed m. mol*
30 min	7.80	0.0034	0.11	3.00	3.11	6.25	61
5 h	7.86	0.0044	0.12	2.87	2.99	6.36	64
25	7.94	0.0050	0.13	2.80	2.93	6.47	67
50	8.08	0.0053	0.13	2.78	2.91	6.63	71
100	8.29	0.0056	0.13	2.75	2.88	6.85	76

* Per 100 g of air-dried soil

Table 3 Estimation of the dissolution ratio of FMP in FMP-soil-water system

Time	(Ca+Mg) adsorbed on soil m. mol (=A)*	(Ca+Mg) in liquid phase m. mol (=B)*	Dissolution ratio (A+B)/C**×100
30 min	61	1.0	6.3
5 h	64	1.3	6.6
25	67	1.6	6.9
50	71	1.7	7.3
100	76	1.8	7.9

* Per 100 g of air-dried soil or FMP

** (Ca+Mg) content of FMP=989 m. mol/100 g

4 溶成リン肥・樹脂・水系の液相組成, 吸着 (Ca+Mg) 量, および溶成リン肥溶解率

Fig. 2. にしめすように、黒音地についての Ca^{2+} 吸着量 (m. mol/100 g)-(pH- $\frac{1}{2}$ pCa) 曲線は、樹脂についての曲線 (Ca^{2+} 吸着量 m. mol/12 g) と (pH- $\frac{1}{2}$ pCa) 5~5.5 以下でほぼ重なる。この重なりから、樹脂を黒音地の部分的モデル (比較的強酸的部分のモデル) として使うことができると考えられる。このような点から、溶成リン肥・黒音地・水系 (10 g : 10 g : 100 ml) に対応する溶成リン肥・樹脂・水系 (10 g : 1.2 g : 100 ml) の液相組成, 吸着 (Ca+Mg) 量, 溶成リン肥溶解率について検討し、溶成リン肥に対する固体弱酸としての黒音地の作用をうかがった。結果はそれぞれ Fig. 3., Table 4, Table 5 にしめすとおりである。

溶成リン肥・樹脂・水系における液相の (Ca+Mg) 濃度および P 濃度は、いずれも溶成リン肥・黒音地・水系に比べて高い。いずれも急増して数時間で最高濃度に達した後対応して減少する。pH は溶成リン肥・黒音地・水系よりも低い。時間とともに僅かに増大する。溶成リン肥溶解率は溶成リン肥・黒音地・水系に比べて低いが、溶成リン肥が樹脂共存下でも速かに、かつ著しく溶解されることがうかがわれる。また、(Ca+Mg) 吸着量から、溶出 Ca, Mg の一部は液相に存在す

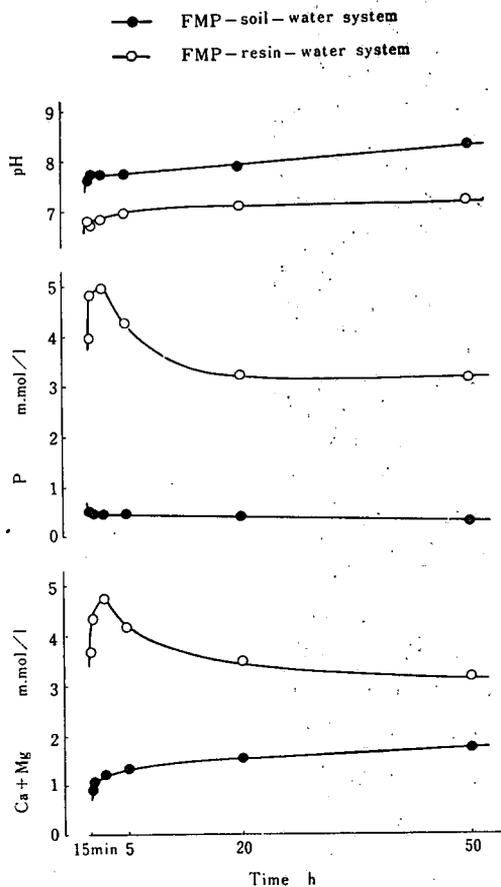


Fig. 3. Change of the pH and the concentrations of (Ca+Mg) and P in liquid phase with time

Table 4 Estimation of the amount of (Ca+Mg) adsorbed on resin

Time	pH	μ	$-\log \gamma_{Ca}$	$-\log c_{CaMg}$	pCaMg	$pH - \frac{1}{2} pCaMg$	(Ca+Mg) adsorbed m. mol*
15min	6.79	0.0121	0.19	2.44	2.62	5.48	35
30	6.70	0.0141	0.20	2.37	2.56	5.42	34
2 h	6.82	0.0156	0.20	2.33	2.53	5.55	35
5	6.95	0.0140	0.20	2.38	2.58	5.66	36
20	7.10	0.0109	0.18	2.46	2.64	5.78	37
50	7.20	0.0109	0.18	2.59	2.68	5.86	38

* Per 12 g of resin

Table 5 Estimation of the dissolution ratio of FMP in FMP-resin-water system

Time	(Ca+Mg) adsorbed on resin m. mol (=A)*	(Ca+Mg) in liquid phase m. mol (=B)*	Dissolution ratio (A+B)/C**×100
15 min	35	3.7	3.9
30	34	4.3	3.9
2 h	35	4.7	4.1
5	36	4.2	4.1
20	37	3.4	4.1
50	38	3.1	4.2

* Per 12 g of resin or 100 g of FMP

** (Ca+Mg) content of FMP=989 m. mol/100 g

るが、大部分は交換態として樹脂上に存在することがうかがわれる。

考 察

1 腐植質火山灰土壌の溶成リン肥溶解作用

黒音地およびその部分的モデルとしての樹脂による溶成リン肥溶解率とその時間的変化より、供試黒音地のように交換性塩基含量の少ない腐植質火山灰土壌は、その酸性的性質に基づいて、溶成リン肥に対して高い溶解能をもつことが認められる。そして、その酸基のうち解離定数のかなり低い基まで、溶成リン肥溶解に関与することがうかがわれる。

2 溶出成分と土壌の反応および溶出成分間の反応

溶成リン肥・黒音地・水系においては、溶成リン肥より溶出した Ca と Mg の一部は液相に存在するが、大部分は速かに土壌に交換吸着されると考えられる。溶出したリン酸も、大部分が速かに土壌に固定されると考えられ、液相の P 濃度は低い。しかし、溶成リン肥・水系よりは高い濃度をしめす。

溶成リン肥・樹脂・水系においては、(Ca+Mg) 濃度と P 濃度の対応した低下が認められた。樹脂と水の代りに、樹脂と近似の解離定数をもつ酢酸を用いて同様の実験をおこなった所、Mg 濃度の低下はおこらないが、Ca 濃度と P 濃度が対応して低下することが認められた(成績略)。以上より、溶成リン肥・樹脂・水系においては、溶出した Ca とリン酸の一部が結合して沈殿すると考えられ、溶成リン肥・黒音地・水系においても同様の反応がおこる可能性がある。なお、溶成リン肥・黒音地・水系および溶成リン肥・樹脂・水系の液相組成から、3種のリン酸カルシウム(リン酸二カルシウム CaHPO_4 、 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、リン酸オクトカルシウム $\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、水酸アパタイト $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$)の溶解積に対応する活量積を計算し、これらの化合物の溶解積測定値⁵⁾と比較、検討したが、沈殿物の組成についての知見はえられなかった。

3 腐植質火山灰土壌による溶成リン肥溶解の機構

溶成リン肥が水と接触すると、溶出量は少ないが、溶成リン肥より速かに成分溶出がおこり、同時に液相の pH が上昇する。この際、カチオン (Ca, Mg) はアニオン (リン酸、ケイ酸) よりも優先的に溶出する⁹⁾。溶出した Ca と Mg を液相外へ除去するか、あるいはこれらの濃度を低く保つと、溶成リン肥の溶解は促進される。この効果の著しいことは、K型カチオン交換樹脂(アンバーライト CG 120)を共存させた場合に P と Si の著しい溶出がおこり、その効果が等当量の H

型カチオン交換樹脂を共存させた場合に近い^{6,7)} ことからうかがうことができる。

酸の溶解効果が高いことはいうまでもないが、酸でなくても液相 pH の上昇を抑制する因子が存在すると、溶成リン肥の溶解は促進される。たとえば、溶成リン肥に対するアンモニウム塩の溶解促進効果は、一般に液相 pH を低く保つ塩ほど高く、塩化物、硫酸塩>炭酸塩のような関係が認められる(未発表)。

一方、供試黒音地のような交換性塩基含量の少ない腐植質火山灰土壌は、Fig. 2. から明らかのように高い酸度をもつ一種の固体弱酸、あるいは高い交換容量をもつ一種の弱酸性カチオン交換体と考えられる。その酸基あるいはカチオン交換基としては、腐植のカルボキシル基、フェノール性水酸基、および無機酸基が考えられるが、これらの基のそれぞれにおいて解離定数の異なる種々のものがあると考えられる。Fig. 2. の比較的単調な曲線は、 $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$ の増大にともない、解離定数の高い基から順次連続的に Ca^{2+} 吸着に関与することによって形成される一種の合成曲線であると考えられる⁴⁾。また、黒音地についての曲線が樹脂についての曲線と $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$ の低い範囲ではほぼ重なることから、黒音地の酸基のうち解離定数の最も高いものは、 pK_a で5前後ではないかと考えられる。

以上のような溶成リン肥自体の溶解特性と腐植質火山灰土壌の弱酸性的性質から、溶成リン肥に対する腐植質火山灰土壌の溶解作用において、溶出した Ca と Mg を交換吸着して液相におけるこれらの濃度を低く保つ作用と、高い潜酸性に基づいて液相 pH の上昇を抑制する作用の二つが重要であると考えられる。

要 約

腐植質火山灰土壌として黒音地を供試し、次のような実験と検討をおこなった。

1) 溶成リン肥・黒音地・水(混合比 10g : 10g : 100ml)系における液相組成の時間的変化を、25°C定温、往復振トウの条件で調べた。

2) 黒音地の Ca^{2+} 吸着量と平衡液の $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCa})$ の関係を利用し、溶成リン肥・黒音地・水系における液相の $(\text{pH} - \frac{1}{2}\text{pCaMg})$ から、溶成リン肥より溶出後黒音地に吸着された $(\text{Ca} + \text{Mg})$ の量を推定した。

3) 液相の $(\text{Ca} + \text{Mg})$ の濃度より求めた溶存 $(\text{Ca} + \text{Mg})$ 量と上記の吸着 $(\text{Ca} + \text{Mg})$ の推定値の和を、溶成リン肥より溶出した Ca と Mg の総量とし、溶成リン肥溶解率を $(\text{Ca} + \text{Mg})$ について求めた。

4) 黒音地の部分的モデルとして弱酸性イオン交換樹脂アンバーライト CG 50 のH型を供試し、類似の実験と検討をおこなった。

以上と、溶成リン肥の溶解特性および腐植質火山灰土壌の固体酸としての特性に基づいて、次のように考察した。

1) 腐植質火山灰土壌は、溶成リン肥に対して高く、かつ速かな溶解能をもつ。

2) 溶成リン肥より溶出した Ca と Mg は土壌に交換吸着され、リン酸は固定され、溶出成分の大部分は速かに液相外へ除去される。溶出した Ca とリン酸の一部が結合、沈殿化することも考えられる。

3) 腐植質火山灰土壌の溶成リン肥溶解作用において、次の二つが重要である。(1) 溶出した Ca と Mg を交換吸着して、液相におけるこれらの濃度を低く保つ作用 (2) 高い潜酸性に基づいて液相 pH の上昇を抑制する作用

文 献

- 1) 吉川義一・門田治幸, 溶成リン肥の水・塩類溶液による溶解特性, 高知大研報(農学) 23, 75-85 (1974)
- 2) 本田雅健, 弱電解質イオン交換体の交換平衡について(第2報) 諸種の交換体の交換容量曲線と交換体内 pH の測定, 日化, 71, 440-443 (1950)
- 3) Honda, M., Study on the relation between pH of ion exchange resin and the composition of solution at equilibrium, J. Am. Chem. Soc. 73, 2943-2944 (1951)
- 4) 吉川義一, 腐植質火山灰土壌の Ca^{2+} 吸着量と平衡液組成, 高知大研報(農学), 24, 1-4 (1975)
- 5) Lindsay, W. L. and Moreno, E. C., Phosphate phase equilibria in soils, Soil Sci. Soc. Am. Proc. 24, 177-182 (1960)
- 6) 吉川義一, ク溶性リン肥の溶解過程に関する研究(4) 溶成リン肥ガラスの溶解過程, 土肥要旨集, 21, 126 (1975)
- 7) 吉川義一, ク溶性リン肥の溶解過程に関する研究(2) 溶成リン肥・カチオン交換体共存系における液相組成, 土肥要旨集, 18, 105 (1972)

(昭和51年6月1日受理)

(昭和51年10月2日分冊発行)

