

高位・中位段丘赤色土の鉄の形態 — 栢山台地

片岡 一郎・小野 敏

(農学部応用分析化学研究室)

Forms of Iron in Red Soils on the Higher and Middle Terraces at Hazeyama

Ichiro KATAOKA and Satoshi ONO

Laboratory of Applied Chemistry, Faculty of Agriculture

Abstract: Hazeyama terrace is situated in the east coast of southern Shikoku and formed of the higher and middle terraces. One was formed at the stage of Mindel/Riss and the other Tyrrhenian (Riss/Würm) in Diluvium. On these terraces, two red soils are found.

For studying forms of iron in these soils, ferric oxyhydroxides (lepidocrocite and goethite) and ferric oxides (maghemite and hematite) were synthesized at our laboratory and properties of these compounds on color ($u^*v^*w^*$ system), magnetic susceptibility, the effect of heating, x-ray diffraction, and solubility of iron for acids were examined, and properties of iron compounds in the soils were compared with the synthesized samples. The results obtained showed that the iron compounds in the red soils were goethite and hematite, and that of the soil on the higher terrace had been more crystallized and had contained more hematite than that of middle one.

緒 言

栢山(ハゼヤマ)台地は高知県東部(安芸郡)の海岸にあり、吉川(虎)ら¹⁾によれば、一つは中位段丘(Riss-Würm 間永期、関東ローム下末吉層相当、室戸岬面と称する)で、一つは高位段丘(Mindel-Riss 間氷期、関東ローム多摩層相当、羽根岬面と称する)であり、前者の標高は80~180m、後者は220~300mと比較的高いことから、吉川(治)ら²⁾は両者を高位段丘群と呼んでいる。

中位段丘の方は高位段丘より面積が広く、中位段丘の方が海水の営力をより大規模にうけたことを物語っている。

これらの段丘上には赤色土が分布しており、高位段丘上のは、狭い範囲ではあるが一様に分布し、土壌の色はより赤く、風乾細土色として10R³⁾、中位段丘上のは、数ヶ所に散在するが、前者より赤味が劣り、2.5 YR³⁾である。

日本の古赤色土⁴⁻⁶⁾の分布について、レリック土壌は中位段丘(下末吉面相当)より古い地形面に分布し、高位段丘(多摩面相当)上に分布するものは、クサリ礫を多く伴うが、西南日本の中位段丘上のは礫層はくさらず、また埋没赤色土としては、下末吉ローム相当層(塩釜)、武蔵野ローム相当層(北九州、鳥取)、低位段丘礫層(新潟、高松)、沖積火山灰、砂丘(足摺岬、下関)などがある。これらの赤色土は温暖な気候下で生成し、生成時期は下末吉層堆積期および、おそらくウルム氷期内の亜間氷期と推定されている。

赤色土の赤味は、風化、土壌生成環境の反映者である酸化鉄またはオキシ水酸化鉄によるものであり⁷⁾、本研究は栢山台地における赤味ひいては風化の程度を異にする中、高位両段丘上の赤色土の鉄の形態を検討したものである。

供 試 土 壤

Soil sample : Ha-M

中位段丘の標高110mの地点の断面は、表面にごくうすく、現世の堆積物と思われる灰黄色の土壌があり、その下に、厚さ約1mの赤色土層（直径7mm以上の礫はみえない）が存在し、その層の下には、コブシ大の丸い beach gravel 層（母材は砂岩）が存在する。この層の matrix はやはり赤色土壌である。beach gravel 層は上部のみ切取断面にあらわれ、下部は地中に埋没しているが、他の断面よりみて、下部までかなり厚い gravel 層が続くと考えられ、その下は古第三系室戸半島層群（砂岩、頁岩互層）が基盤となっている。sample Ha-M は赤色土層から採取した。

Soil sample : Ha-H

高位段丘の標高250mの地点の断面は、表面にうすく、現世の堆積物と思われる小角礫を含んだ灰黄色の土壌があり、その下に、厚さ約2mの赤色土層（直径7mm以上の礫はみられない）がある。その下には、コブシ大の角礫層（母材は砂岩）があり、その matrix はやはり赤色土壌である。さらに、その下はコブシ大の丸い beach gravel 層（母材は砂岩）となり、上記と同じ matrix が充填している。なお、角礫層と beach gravel 層との間に、赤色土密に団結した小形の粘土塊がうすく介在する。beach gravel 層の下は土中に埋没してみえないが、他の断面よりみて、前記と同じ室戸半島層群の砂岩、頁岩互層に続くものと考えられる。Sample Ha-M は赤色土層から採取した。（Fig. 1. 参照）

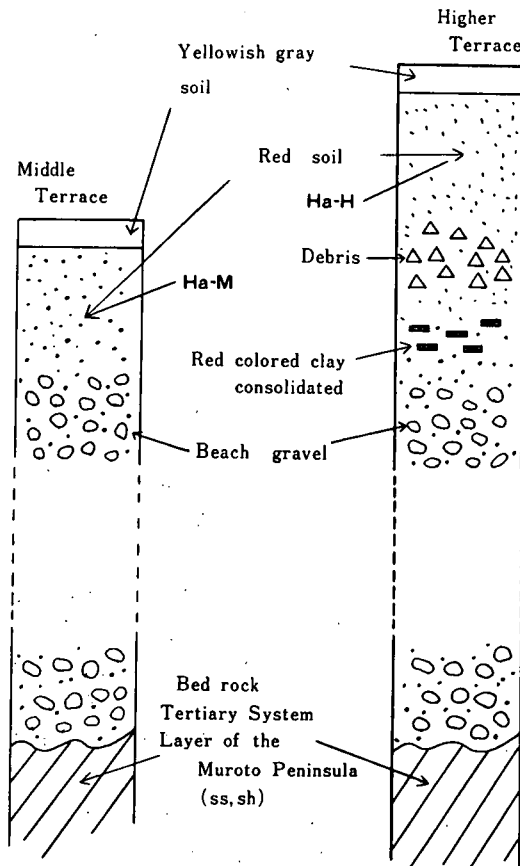


Fig. 1. Profile of outcrops at Hazeyama terrace.

した。（Fig. 1. 参照）

供試土壌の色³⁾は、Ha-M が湿土色 2.5YR3/6、風乾土色 2.5 YR 4/8、Ha-H が湿土色 10R4/6、風乾土色 10R5/8で、前者の赤味が強い。

供試土壌の礫について、Ha-M は原土中11%強、その大部分は直径2~5mmに属し、5~7mmの部分はごく僅かで、7mm以上のものはない。水洗礫は表面が比較的新鮮で固く、ほとんどが丸味をおびて、水の営力を大きくうけている。Ha-H も原土中11%強、その大部分は直径2~5mmに属し、5~7mmの部分はごく僅かであることはHa-Mと同じだが、礫の6割は角礫で円礫が4割、これらの水洗礫の表面は赤く汚染され、ゴム栓で圧すると、細礫はつぶれやすく、Ha-Mの場合よりも風化を強くうけていることを物語っている。一方、関東ローム層の高位段丘の礫はクサリの程度が進んでいるが、栢山の debris あるいは beach gravel 層の礫は高位段丘であっても、クサリの程度は前者ほど進んでいない。しかし、赤色土層中の小礫は中位段丘のものより、高位段丘のものの方が風化が進んでいる。

実験方法

酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の合成

土壌あるいは自然産試料中での存在を考えられる鉄の形態研究の基礎資料とするために、goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), hematite (α -Fe₂O₃), maghemite (γ -Fe₂O₃) を人工的に合成した。以下これらを「合成試料」(“synthesized sampes”) と略記する。magnetite (Fe₂O₃ · FeO) は自然産のものを使用した。合成法は次のとおりである。(Table 1 参照)

Table 1. Composition of solutions and treatments for ferric oxide and oxyhydroxide synthesis
(1.1) Goethite

Sample	Composition of solution			Time of aeration (hr)	Time of standing
	Fe ²⁺ or Fe ³⁺	NaOH	H ₂ O		
G 1	FeSO ₄ 9%, 220 ml	20%, 800 ml	1,700 ml	5	3 months
G 2	same above	same above	same above	24	
G 3	FeSO ₄ 9%, 110 ml	20%, 100 ml	790 ml	20	
G 4	Fe(NO ₃) ₃ $\frac{N}{10}$				
G 5	FeSO ₄ 10%				
G 6	FeSO ₄ 20%				

(1.2) Lepidocrocite

Sample	Composition of solution			Time of aeration (hr)
	Fe ²⁺	H ₂ O	other reagents	
L 1	FeCl ₂ ¹⁰ 400 ml	400 ml	pyridine 200 ml	20
L 2	FeCl ₂ 4%, 1 l		Ba(OH) ₂ saturated solution 200 ml	5
L 3	same above		same above	20
L 4	FeCl ₂ ¹⁰ 400 ml	400 ml	same above	20
L 5	same above	same above	Ca(OH) ₂ saturated solution 200 ml	20

(1.3) Maghemite

Sample	synthesized lepidocrocite used	Temperature of heating (°C)	Hour of heating (hr)
Mh 1	L 1	300	2
Mh 2	L 2	300	1

(1.4) Hematite

Sample	solution or ferric oxide, <i>oxyhydroxide</i>	Temperature of heating (°C)	Hour of heating (hr)
H 1	natural hematite (Akasakacho, Gifu)		
H 2	L 1	600	1
H 3	L 2	500	1
H 4	Fe(NO ₃) ₃ $\frac{N}{10}$	100	2
H 5	same above	100	1
H 6	G 1	450	1
H 7	G 6	350	1

1) 合成 Goethite (略記号 G)

G1: 20% NaOH 溶液 800 ml に 9% FeSO₄ 溶液 220 ml を徐々に加え、水を加えて 2 l となし、通気酸化 5 時間の後、口過水洗、アセトン洗浄、風乾⁸⁾

G2: **G1** の溶液組成と同じで、通気酸化 24 時間

G3: 20% NaOH 溶液 100 ml に 9% FeSO₄ 溶液 110 ml を加え、水で 1 l とにして通気 24 時間の後、口過水洗、アセトン洗浄、風乾⁹⁾

G4: $\frac{N}{10}$ -Fe(NO₃)₃ 溶液を 3 ヶ月室外放置の後、30 分煮沸し、K₂SO₄ を 1 l に 10 m mole の割合で加え、オキシ水酸化鉄を凝集させ、口過水洗、アセトン洗浄、風乾⁹⁾

G5: 10% FeSO₄ 溶液を 2 週間室温放置の後、口過水洗、アセトン洗浄、風乾⁸⁾

G6: 20% FeSO₄ 溶液を 2 週間室温放置の後、口過水洗、アセトン洗浄、風乾⁸⁾

2) 合成 Lepidocrocite (略記号 L)

L1: 鉄粉 40 g に 6 N-HCl 溶液 200 ml を加え、振とう 30 分の後、口過して FeCl₂ 溶液をつくり、この液 400 ml に水 400 ml、ピリジン 200 ml を加え、通気酸化 20 時間の後、口過水洗、アセトン洗浄、風乾¹⁰⁾

L2: FeCl₂ 溶液 1 l (40 g/l) に Ba(OH)₂ 飽和液 200 ml を加え、通気酸化 5 時間の後、口過水洗、アセトン洗浄、風乾¹¹⁾

L3: **L2** と同じ組成で、通気 20 時間¹¹⁾

L4: **L1** で調製した FeCl₂ 溶液を 2 倍に希釈し (全液量 800 ml)、Ba(OH)₂ 飽和液 200 ml を加え、通気 20 時間の後、口過水洗、アセトン洗浄、風乾¹¹⁾

L5: **L1** で調製した FeCl₂ 溶液 400 ml を水で 2 倍に希釈し、Ca(OH)₂ 飽和液 200 ml を加え、通気 20 時間の後、口過水洗、アセトン洗浄、風乾¹¹⁾

3) 合成 Maghemite (略記号 Mh)

Mh1: **L1** を 300°C, 2 時間加熱¹²⁾

Mh2: **L2** を 300°C, 1 時間加熱¹²⁾

4) 合成 Hematite (略記号 H)

H1: 自然産 (岐阜県赤坂町)

H2: **L1** を 600°C, 1 時間加熱

H3: **L1** を 500°C, 1 時間加熱

H4: $\frac{N}{10}$ -Fe(NO₃)₃ 溶液を 100°C で 2 時間加熱, 加水分解の後, K₂SO₄ を 1 l に 10 m mole の割合で加え, 口過水洗, アセトン洗浄, 風乾¹³⁾

H5: H4 と同じ溶液を 1 時間加熱, 加水分解¹³⁾

H6: G1 を 450°C, 1 時間加熱¹²⁾

H7: G6 を 350°C, 1 時間加熱¹²⁾

X線回折

回折装置は島津自記X線回折装置 (VD-1型) を使用し, 回折条件は, Target Fe, Filter Mn, Tube voltage 20KV, Tube current 10 mA, Scan. speed 2°/min., Time constant. 5, Chart speed 10 mm/min., Full scale 200 c. p. s., Div. slit 1 mm, Rec. slit 0.5 mm, Scatt. slit 0.5 mm, Scan. range $2\theta=10\sim90^\circ$ とした。回折結果は, 各回折線図の最強ピークの高さに半値巾を乗じた面積を100として, 各回折ピーク的面積相対強度で示し, 100~80 Very strong [VS], 79~60 Strong [S], 59~40 Middle [M], 39~20 Weak [W], 19以下 Very weak [VW] とした。

色の U*V*W* 系表示

肉眼的には Munsell 記法³⁾ で示し, 測色は分光反射率を測り^{14,15)}, U*V*W* 表示法¹⁰⁾ で示した。すなわち, 標準白色体 (MgCO₃) の平坦面の透過率 (T%) を100として, 波長 400 mμ から 50 mμ 間隔で 700 mμ までの試料の T% を測定し, CIE 計算図表より三刺激値 X, Y, Z を求め, これより三色係数 x, y を求める。次に

$$u = \frac{4x}{(-2x+12y+3)}$$

$$v = \frac{6y}{(-2x+12y+3)}$$

によって, 色度座標 u, v を求め, クロマチクネス U*, V*, 明度指数 W* を次式によって求める。

$$W^* = 25 Y^{1/3} - 17 \quad (1 \leq Y \leq 100)$$

$$U^* = 13W^* (u - u_0)$$

$$V^* = 13W^* (v - v_0)$$

ここに, u_0, v_0 は標準光の CIE 1960-UCS 色度座標で, 本実験では標準光Cを用い, $u_0 = 0.2009, v_0 = 0.3073$ とした。

磁化率

島津製作所製の磁気天秤を用いた。いま, 測定試料に働く力を F [dyne], 試料の質量を m [g], 弱磁性体の磁化率を χ [emu/g], 磁場強度を H [Oe], 磁場勾配を $\partial H/\partial x$ とすれば

$$F = m\chi H \partial H/\partial x$$

によって F が示される。また, 強磁性体では磁化率を σ とすると

$$\sigma = \chi H$$

であり, 測定試料に働く力を F' とすると

$$F' = m\sigma \partial H/\partial x$$

によって F' が示される。

測定にあたっては, 試料ビンに標準として, モール塩を入れ, 磁場内で試料に働く力 (0点法により, 逆向きの力を電流によってあたえ, 釣合わせるに要する逆向の力の値, すなわち静磁力 F を求める) の変動が最も少ない位置を測定位置に定め,

$$\chi(\text{モール塩}) = 9500 \times 10^{-6}/T + 1 \quad (\text{emu/g})$$

により, $T=293^{\circ}$ の場合の $\chi(\text{モール塩})=3.23 \times 10^{-5}$ より

$$H \frac{\partial H}{\partial x} = F/m\chi$$

によって $H \frac{\partial H}{\partial x}$ を求め, $H \frac{\partial H}{\partial x}=6.71 \times 10^5$ [Oe²/cm] をえ, F [g] を980倍して F [dyne] を求め,

$$\chi(\text{試料}) = \frac{F \times 980}{m \times 6.71 \times 10^5} \text{ [emu/g]}$$

によって, 試料の磁化率を求めた。

「合成試料」に対する強アルカリ処理

土壤中の酸化鉄, オキシ水酸化鉄の同定の場合, 妨害物質である粘土鉱物を除去して鉄成分のみを濃集することが行なわれる。小島¹⁷⁾ はこの場合, 強アルカリ (NaOH 溶液) を用い, 処理が鉄成分におよぼす影響について, 「合成試料」を用い, 赤外線吸収スペクトルによって検討しているが, ここでは X線回折によって調べた。アルカリは NaOH を用い, 10, 20, 30% の3種の濃度で, 加熱10分間, 20% の場合のみ, 30分間加熱を行なった。試料 500 mg を 300 ml 三角フラスコにとり, 各濃度の NaOH 溶液 100 ml を加え, 逆流冷却器をつけて加熱し, 沸トウしはじめてから, 所定時間, 軽く沸トウを継続し, 遠心分離法により, 水で中性になるまで洗浄分離し, アセトン洗浄, 風乾した。この風乾物を先に記したと同じ条件で X線回折を行ない, アルカリで処理しない鉄試料と比較した。

赤色土の遊離酸化鉄の定量

Na₂S-シュウ酸法による簡便法¹⁸⁾ で定量した。

酸化鉄およびオキシ水酸化鉄同定用土壌試料の調製

供試赤色土 (Ha-H および Ha-M) の風乾細土約 20 g を希アンモニア水 1 l にケン濁させ, 振トウ 5 時間の後, 沈降法により, 2 μ 以下の部分¹⁹⁾ を採取した。次に採取液 1 l に, K₂SO₄⁹⁾ が 10 m mole となるように加えて粒子を凝集させ, 遠心分離, 水洗, アセトン洗浄の後, 風乾して「未処理試料」とした。「未処理試料」については, 次の処理を行なった。

1) 強アルカリ処理

粘土鉱物を破壊し, 鉄鉱物を濃集して, X線回折による同定を便にするため, 「未処理試料」約 500 mg を 20% NaOH 溶液 100 ml 中で10分間煮沸し, 遠沈, 水洗, アセトン洗浄, 風乾した。これを「強アルカリ処理試料」と略記する。

2) 加熱処理

オキシ水酸化鉄の加熱に伴う hematite 化を調べるため, 「強アルカリ処理試料」を 850°C で 2 時間加熱した。これを「850°C 加熱試料」と略記する。

3) 脱鉄処理

Jackson 法で脱鉄する。(粘土鉱物同定の項参照) これを「脱鉄試料」と略記する。

「未処理試料」中の 2 価, 3 価 Fe の定量

小山らの方法²⁰⁾ に準じた。すなわち, 「未処理試料」の Ha-H および Ha-M をそれぞれ 200 mg, 広口ポリエチレン分解ビンにとり, 分解ビン中の気体を CO₂ で置換させた後, (1:1) H₂SO₄ 溶液 20 ml, HF 溶液 10 ml を加えて湯浴上で20分間分解させた後, 飽和 H₃BO₃ 溶液 100 ml を加えて 500 ml となし, Ha-H はこのうち 10 ml を, Ha-M は 20 ml をとって 100 ml に希釈し, Ha-H はその 20~30 ml, Ha-M は 10~20 ml をとり, 4N-CH₃COONH₄ 溶液を加えて pH を 3~4 となし, 2,2'-dipyridyl 法で発色させて全量を 50 ml となし, 2 価の Fe の定量を行ない, 別に上記と同様にとって還元剤 (塩酸ヒドロキシルアミン) を加え, 2,2'-dipyridyl 法で発色さ

せて全量を50 ml となし、全鉄を比色定量した。

土壤試料のX線回折

上記のように調製した 2μ 以下の部分の「未処理試料」, 「強アルカリ処理試料」, 「 850°C 加熱試料」および「脱鉄試料」について、X線回折を行なった。回折装置は先に記した島津製の装置で、回折条件は、Target Fe, Filter Mn, Tube voltage 20KV, Tube current 10 mA, Scan. speed $1^{\circ}/\text{min.}$, Time constant 5, Chart speed 10 mm/min., Full scale 50 c. p. s., Div. slit 1 mm, Scatt. slit 0.5 mm, Scan. range $2\theta=25\sim 50^{\circ}$ とした。

同定については、hematite は $2.69, 2.51\text{\AA}$ のピークが強く、強アルカリ処理で強化し、脱鉄処理で消失、goethite は 4.2 および 2.46\AA のピークが強く、強アルカリ処理で強化、脱鉄処理で消失するのを目標とした。(土色の測定、磁化率の測定、 2 価 Fe の定量の結果から、供試土壤には Magnetite, Maghemite および Lepidocrocite は含まれていないので記載を略す)

試薬に対する溶解度^{21,26)}

「合成試料」(hematite, goethite の2種を選ぶ)の結晶化の違い(結晶化係数²²⁾の違い)による試薬(1N- H_2SO_4 溶液, 1Nシュウ酸溶液)に対する溶解性(1N以上は一次鉄鉱物の溶解を大にする^{21,22,26,27)})の難易を調べ、赤色土に対しても同様の溶解実験を行なって比較した。すなわち、「合成試料」20mgを50 mlの1N- H_2SO_4 溶液あるいは1Nシュウ酸溶液にケン濁させ、時々かきまぜながら、 20°C に放置の後、一定時間毎に1~2 mlをとり、還元剤(塩酸ヒドロキシルアミン)を加え、日光還元の後、2,2'-dipyridyl法で比色定量した。赤色土の場合には、X線回折用の 2μ 以下の「未処理試料」200 mgを試薬100 mlを用いて行なった。

赤色土の粘土鉱物の同定

赤色土の風乾細土10~20 gに50 mlの6% H_2O_2 溶液を加えて発泡が終るまで加熱の後、30 mlまで濃縮し、遠心分離(2,000~3,000 r. p. m)して上澄をすて、沈底物を1 l振トウビンにうつして水で1 lとなし、1N-NaOH溶液を加えてpHを約10²⁴⁾となし、5時間振トウし、全液をシリンダーにうつし、沈底法により、 2μ 以下の部分を、10 cmに対する所定時間放置の後にサイフォンでとり、再び水を加えてpH 10となしてくりかえし、10 cmの部分が透明となるまで行なってケン濁液を集めた。ケン濁液全量に、1 lあたり200 mlの飽和NaCl溶液を加え²⁴⁾、粘土をNa粘土となして沈底させ、沈底物は遠沈管にうつし、水を加えて遠沈し、沈底物を風乾して「風乾粘土」をえた。「風乾粘土」の一部は脱鉄して「脱鉄試料」をつくった。すなわち、Jackson法²⁴⁾により、「風乾粘土」の適量に0.3Mクエン酸ナトリウム溶液4 ml, 1M-NaHCO₃溶液0.5mlを加え(粘土量に応じて加減)、 80°C に加温し、約0.1 gの $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ を加え、時々かきまぜて 80°C に15分間放置の後、1 mlの飽和NaCl溶液、1 mlのアセトンを加えて粘土を凝集させ、上澄液をすて、なお1回この操作をくりかえし、沈底物を0.3Mクエン酸ナトリウム溶液で遠沈管に洗いこんで遠沈し、上澄液をすてて、クエン酸ナトリウム溶液を加え、いま1回遠沈の後、沈底物を風乾した。

次に遠沈管に「風乾粘土」100~200 mgをとり、40 mlの1N-MgCl₂溶液を加えて遠沈洗浄、この操作をさらに2回行なって水をきり、10 mlの水を加えてよくケン濁させ、ケン濁液1 ml(粘土が10~20 mgになる)をスライドガラスの半分に拡げて風乾して「Mg Air-dry Clay」²⁴⁾とした。また、遠沈管に「風乾粘土」100~200 mgをとり、1N-KCl溶液40 mlを加えて遠沈洗浄、この操作をさらに2回行なって、「Mg Air-dry Clay」と同様にして「K Air-dry Clay」²⁴⁾とした。「Mg Air-dry Clay」をX線回折の後、スライドガラスに0.1 mlの2%グリセロール水溶液を加え、「Mg-Glycerol Clay」²⁴⁾をつくり、乾く少し前にX線回折を行なった。「K Air-dry

Clay」を550°Cで4時間加熱して「K-550°C Clay」をえた。

これらの試料のX線回折条件は、Target Cu, Filter Ni, Tube voltage 30 KV, Tube current 10 mA, Scan. speed 2°/miu., Time constant 5, Chart speed 10 mm/min., Full scale 200 c. p. s., Div. slit 1 mm, Rec. slit 0.5 mm, Scatt. slit 0.5 mm, Scan. range $2\theta = 3 \sim 30^\circ$ とした。

実 験 結 果

「合成試料」のX回折

「合成試料」のX線回折の結果は Table 2 の (2.1)~(2.4) に示した。合成 goethite は4.22と2.46Åの回折ピークが強く、合成 lepidocrocite は6.22と3.28Åが、合成 hematite は2.70と2.51Åが、また maghemite は2.51Åのピークが強い。

Table 2. The results of x-ray diffraction of "synthesized samples"
(2.1) Goethite

d (Å)	G1	G2	G3	G4	G5	G6
5.01	VW	VW	VW	VW	—	—
4.22	100 VS	100 VS	100 VS	100 VS	VS	100 VS
2.71	M	M	W	W	—	—
2.58	M	W	VW	W	—	—
2.46	VS	100 VS	VS	S	100 VS	—
2.26	VW	W	VW	VW	—	—
2.19	VW	VW	VW	VW	—	—
1.72	W	W	W	W	—	—
1.57	VW	W	W	VW	—	—
1.51	VW	VW	VW	VW	—	—

(2.2) Hematite

d (Å)	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7*
3.68	W	W	W	W	W	W	—
2.70	100 VS	100 VS	100 VS	100 VS	100 VS	100 VS	—
2.51	S	S	VS	VS	VS	VS	—
2.21	W	W	W	W	M	W	—
1.84	W	W	W	W	M	M	—
1.69	M	M	M	M	W	M	—
1.60	VW	VW	—	—	—	VW	—
1.48	W	M	W	W	—	M	—
1.45	W	M	M	M	—	M	—

* amorphous by x-ray diffraction

(2.3) Maghemite

d (Å)	Mh 1	Mh 2
2.71	W	W
2.51	100 VS	100 VS

(2.4) Lepidocrocite

d (Å)	L 1	L 2	L 3	L 4	L 5
7.37	W	—	—	VS	VS
6.22	S	100 VS	100 VS	—	—
3.28	100 VS	W	W	100 VS	S
2.53	W	—	—	VW	VW
2.46	M	VW	VW	S	100 VS
1.93	M	VW	VW	W	VW
1.74	VW	VW	VW	—	—
1.64	VW	—	—	M	VW

「合成試料」および赤色土の色（加熱処理を含む）

「合成試料」の色は Table 3 に示した。

Table 3. Colors of "synthesized samples"

Sample	Munsell hue	U*V*W* System			
		W*	U*	V*	
Goethite	G 1	10.0 YR 6/8	68.15	25.78	26.31
	G 2	" "	70.00	26.48	28.85
	G 3	" 5/8	56.33	16.91	13.69
	G 4	" "	64.18	21.94	20.77
	G 5	" 7/8	69.10	29.73	28.48
	G 6	" "	69.10	25.23	25.77
Lepidocrocite	L 1	7.5 YR 6/8	68.78	31.38	24.77
	L 2	" 5/8	63.45	30.60	20.37
	L 3	" "	69.71	34.53	24.20
	L 4	5.0 YR 5/8	57.40	24.70	15.45
	L 5	" "	59.93	25.79	16.91
Hematite	H 1	7.5 R 3/4	50.00	9.17	3.71
	H 2	" 3/6	51.98	21.69	7.23
	H 3	" 4/8	—	—	—
	H 4	" 3/6	48.98	9.61	4.90
	H 5	" "	49.30	17.37	7.50
	H 6	" 4/8	52.83	21.36	8.04
	H 7	" "	52.43	23.24	7.29
Maghemite	Mh 1	2.5 YR 4/8	55.55	22.46	10.62
	Mh 2	" "	51.85	21.64	9.94

合成 goethite は Munsell hue で 10 YR 付近, 合成 lepidocrocite は 5.0~7.5 YR, 合成 maghemite は 2.5 YR, 合成 hematite は 7.5 R という順に赤味が増し, hematite が最も赤味が強い。

赤色土 (Ha-H, Ha-M) の色と, 加熱処理に伴う色の変化を示したものが Table 4 であり, 土壌の粒径を 0.5 mm 以下²⁵⁾ として測色し, 加熱時間は 2 時間とした。

Table 4. Color changes of red soils by treatment of heating

Soil	Sample No.	Temperature of heating (°C)	Munsell hue	U*V*W* System		
				W*	U*	V*
Ha-H	H ₀	—	2.5 YR 5/8	60.05	33.65	18.50
	H ₃₀₀	300	10.0 YR 5/6	54.60	22.79	6.89
		350	"	54.68	27.08	13.29
		400	"	53.58	28.63	14.42
		450	10.0 R 5/8	53.53	29.29	14.40
		500	"	52.20	31.38	13.37
	H ₆₀₀	600	"	53.93	35.12	15.21
		700	"	55.23	36.69	16.30
		800	"	57.58	38.25	18.49
850		"	58.43	32.74	20.28	
Ha-M	M ₀	—	2.5 YR 5/6	54.00	23.24	13.83
	M ₃₀₀	300	10.0 R 4/6	49.33	18.02	8.78
		350	"	50.13	18.96	9.58
		400	"	49.80	21.43	10.81
		450	"	48.98	21.07	10.63
		500	"	49.03	23.65	10.64
	M ₆₀₀	600	10.0 R 5/8	49.73	26.57	11.44
		700	"	52.95	31.73	14.25
		800	"	53.85	30.17	14.49
		850	"	54.65	29.91	15.42

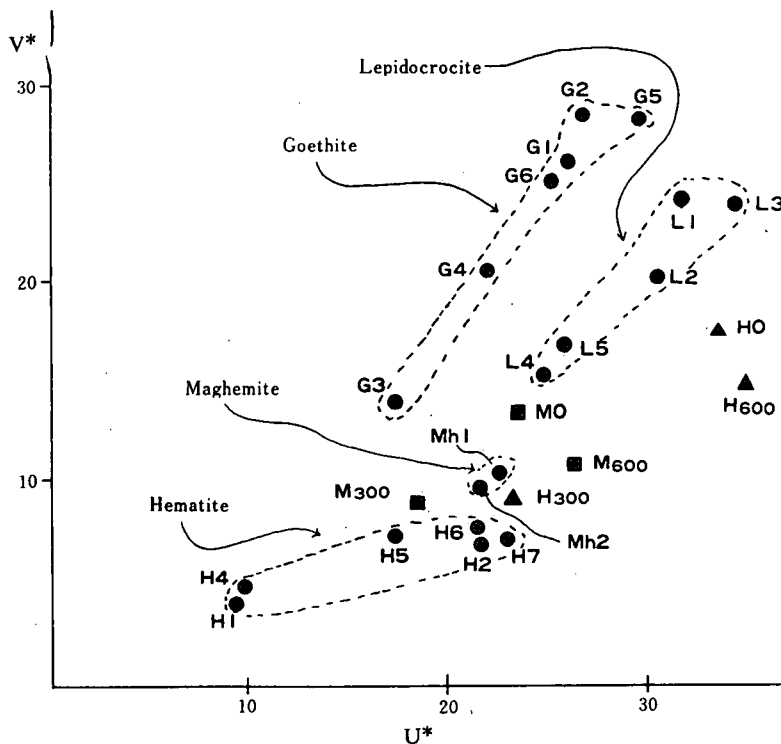


Fig. 2. Colors of samples after U*V*W* System.

合成酸化鉄の色と赤色土の色および加熱処理のうち 300°C と 600°C の 2 つを合せて U* - V* 図で示したものが Fjg. 2 である。

Ha-M は無加熱では合成 lepidocrocite の 1 群に近い色を示し、300°C 加熱で合成 hematite の 1 群に近い色を示した。Ha-H も無加熱では合成 lepidocrocite (あるいは合成 maghemite?) に近い色を示し、U* 値、V* 値が Ha-M より大きく、300°C 加熱で合成 hematite の色に変化した。この場合も H₃₀₀ (Ha-H の 300°C 加熱の略記号) の方が M₃₀₀ (Ha-M の 300°C 加熱の略記号) より U* 値が大きい。

磁化率

「合成試料」の磁化率を Table 5 に、その加熱物 (所定温度にて時間加熱) の磁化率を Table

Table 5. Magnetic susceptibility of "synthesized samples"

Sample	χ (emu/g)	Sample	χ (emu/g)		
Goethite	G 1	2.56 × 10 ⁻⁵	Lepidocrocite	L 1	3.59 × 10 ⁻⁵
	G 2	8.15 × 10 ⁻⁵		L 2	5.20 × 10 ⁻⁵
	G 3	10.8 × 10 ⁻⁵		L 3	5.37 × 10 ⁻⁵
	G 4	3.52 × 10 ⁻⁵		L 4	2.86 × 10 ⁻⁵
	G 5	3.30 × 10 ⁻⁵		L 5	11.25 × 10 ⁻⁵
	G 6	3.32 × 10 ⁻⁵			
Hematite	H 1	11.8 × 10 ⁻⁵	Maghemite	Mh 1	1.39 × 10 ^{-2*}
	H 2	2.08 × 10 ⁻⁵		Mh 2	1.80 × 10 ^{-2*}
	H 3	2.31 × 10 ⁻⁵	Natural magnetite	Mn 1	3.29 × 10 ^{-2*}
	H 4	8.15 × 10 ⁻⁵			
	H 5	5.98 × 10 ⁻⁵			
	H 6	2.51 × 10 ⁻⁵			
	H 7	2.22 × 10 ⁻⁵			

* H: Intensity of magnetic field
 $\frac{\partial H}{\partial x}$: Magnetic field gradient
 $H \frac{\partial H}{\partial x} = 6.71 \times 10^5$ [Oe²/cm]

Table 6. Changes of magnetic susceptibility of "synthesized samples" by treatment of heating

Temperature of heating (°C)	χ (emu/g)		
	Lepidocrocite L 1	Maghemite Mh 1	Magnetite Mn 1
—	3.59 × 10 ⁻⁵	1.39 × 10 ⁻²	3.29 × 10 ⁻²
100	3.72 × 10 ⁻⁵	1.14 × 10 ⁻²	3.21 × 10 ⁻²
200	3.80 × 10 ⁻⁵	1.10 × 10 ⁻²	3.25 × 10 ⁻²
300	1.25 × 10 ⁻⁵	1.11 × 10 ⁻²	3.19 × 10 ⁻²
350	1.64 × 10 ⁻⁵	—	3.14 × 10 ⁻²
400	0.43 × 10 ⁻³	—	3.01 × 10 ⁻²
500	2.93 × 10 ⁻⁵	—	3.15 × 10 ⁻²
600	2.43 × 10 ⁻⁵	—	2.17 × 10 ⁻²
700	3.14 × 10 ⁻⁵	—	2.23 × 10 ⁻²
800	4.45 × 10 ⁻⁵	—	—

H: Intensity of magnetic field
 $\frac{\partial H}{\partial x}$: Magnetic field gradient
 $H \frac{\partial H}{\partial x} = 6.71 \times 10^5$ [Oe²/cm]

Table 7. Changes of magnetic susceptibility of red soils by treatment of heating

Red soil	Temperature of heating (°C)	χ (emu/g)
Ha-H	20	1.03×10^{-5}
	100	1.04×10^{-5}
	200	1.02×10^{-5}
	300	1.15×10^{-5}
	350	1.32×10^{-5}
	400	1.27×10^{-5}
	500	1.35×10^{-5}
	600	1.34×10^{-5}
	700	0.89×10^{-5}
800	0.88×10^{-5}	
Ha-M	20	2.73×10^{-5}
	100	4.62×10^{-5}
	200	2.59×10^{-5}
	300	4.08×10^{-5}
	350	3.63×10^{-5}
	400	3.60×10^{-5}
	500	3.48×10^{-5}
	600	5.25×10^{-5}
	700	3.64×10^{-5}
800	3.63×10^{-5}	

6に、赤色土およびその加熱土（所定温度に2時間加熱）の磁化率を Table 7 に示した。

合成 goethite の磁化率は $2.56 \times 10^{-5} \sim 10.8 \times 10^{-5}$ ，合成 lepidocrocite は $2.86 \times 10^{-5} \sim 11.25 \times 10^{-5}$ ，合成 hematite は $2.08 \times 10^{-5} \sim 11.82 \times 10^{-5}$ ，合成 maghemite は $1.39 \times 10^{-2} \sim 1.80 \times 10^{-2}$ ，自然産 maghemite は1点のみであるが 3.29×10^{-2} [emu/g] であった。

lepidocrocite は加熱により、300°Cあたりから磁化率の増大をみて maghemite にうつり、500°Cあたりで hematite に変り（Table 6 参照），maghemite も500°Cあたりで hematite の磁化率に低下したものと思われる。magnetite は加熱による磁化率の変化はなかった。

一方、赤色土の磁化率は、Ha-H、Ha-M 共に 10^{-5} 程度で加熱による変化はなく、したがって赤色土の粘土中には maghemite や magnetite は存在しないものと考えられる。

強アルカリ処理が「合成試料」におよぼす影響

土壤中の酸化鉄同定の際、粘土鉱物が妨害物質となるので、強アルカリ処理で除去し、あわせて鉄鉱物を濃集することが行なわれるが、強アルカリ処理が鉄鉱物にどのように影響するかについて、小島¹⁷⁾ はすでに記したように、赤外吸収スペクトルで検討しているが、X線回折で検討した結果は Table 8 の (8・1) ~ (8・4) のとおりである。なお、Table 中、crystalization coefficient（結晶化係数²⁶⁾）はX線回折におけるピークの高さ(mm)を半値巾(mm)で割った商で、結晶化のある程度の目安になるものと考えられる。Table 中、G6はG1より低結晶性で、L4はL1より低結晶性、H7はH6より低結晶性の試料である。これらの結果によると、lepidocrocite はアルカリ処理により結晶度低下の傾向がややみられ、特に NaOH 30%の濃度では、かなりの低下がみられた（小島¹⁷⁾ は5~30% NaOH 溶液で10分、30分の処理を行なった場合、低結晶 lepidocrocite に強い処理を行なうと goethite に変化することを認めた）。その他の「合成試料」ではそのような

Table 8. The effect of alkali treatments for "synthesized samples"
(8.1) Goethite

NaOH solution (%)	Time of treatment (min.)	G 1				G 6			
		4. 22 (Å)		2. 46 (Å)		4. 22 (Å)		2. 46 (Å)	
		A	B	A	B	A	B	A	B
—	—	54	7. 7	48	8. 0	20	2. 5	17	—
10	10	55	10. 0	46	7. 7	58	10. 6	45	8. 2
20	10	52	8. 0	45	7. 0	65	14. 4	50	8. 3
20	30	52	8. 7	53	8. 8	66	14. 7	49	8. 9
30	10	51	8. 5	50	8. 3	56	11. 2	45	7. 5

A : Peak area = Peak height × Halt width

B : Crystallization coefficient = Peak height/Halt width

(8.2) Lepidocrocite

NaOH solution (%)	Time of treatment (min.)	L 1				L 4			
		6. 22 (Å)		3. 28 (Å)		7. 52 (Å)		3. 28 (Å)	
		A	B	A	B	A	B	A	B
—	—	158	63. 2	85	28. 3	61	12. 2	66	13. 2
10	10	143	57. 2	92	30. 7				
20	10	132	52. 8	93	31. 0	58	11. 6	55	11. 0
20	30	148	59. 2	93	31. 0	52	10. 4	53	10. 6
30	10	91	36. 4	67	22. 3				

(8.3) Hematite

NaOH solution (%)	Time of treatment (min.)	H 6				H 7			
		2. 70 (Å)		2. 51 (Å)		2. 70 (Å)		2. 51 (Å)	
		A	B	A	B	A	B	A	B
—	—	88	16. 0	87	24. 9	24	1. 2	24	3. 4
20	10	87	17. 4	92	30. 7	46	4. 2	39	5. 2
20	30	91	16. 6	94	31. 3	43	4. 1	39	5. 2
30	10	93	16. 9	88	29. 3				

(8.4) Maghemite

NaOH solution (%)	Time of treatment (min.)	Mh 1				Mh 2			
		2. 71 (Å)		2. 51 (Å)		2. 71 (Å)		2. 51 (Å)	
		A	B	A	B	A	B	A	B
—	—	14	—	48	6. 4	24	3. 0	33	2. 4
20	10	18	2. 8	43	6. 1	30	4. 0	41	4. 6
20	30	23	3. 8	56	9. 3	30	4. 3	40	4. 2

傾向はなく、むしろ、結晶度の増大の傾向があり、特に低結晶度の goethite は10% NaOH 溶液の処理によっても、かなりの増大がみられた。したがって、赤色土の粘土鉱物を破壊し、鉄鉱物の濃集を行ない、あわせて回折ピークを増大させて同定を行なう補助手段とするには、20% NaOH 溶液10~20分間処理が適当と考えられる。小島¹⁷⁾も NaOH 処理は注意して行なえば、土壤に適用可能なことをすでに報告している。

赤色土の遊離酸化鉄

Ha-H の風乾細土の遊離酸化鉄 (H_2S 反応性) は Fe_2O_3 として5.62%, **Ha-M** のそれは5.28% であって、両赤色土は、含量において類似の値を示した。

赤色土の粘土の全鉄および2価鉄

赤色土の「未処理試料」すなわち、粘土 (2μ 以下) 中の全 Fe_2O_3 は **Ha-H** が10.55%, **Ha-M** が8.00% で前者がやや多く、2価の鉄は両者共含まれていなかった。このことから、粘土中には magnetite は含まれていないことがわかる。これは、さきに測定した磁化率の値とも一致する。

赤色土の粘土の遊離酸化鉄の同定

合成 hematite は2.69, 2.51Å の回折ピークが強く、強アルカリ処理でそのピークは強化、脱鉄処理で消失、合成 goethite は4.2Å, 2.46Å のピークが強く、アルカリ処理でさらに強化、脱鉄処理で消失する。これらの結果を目安に、赤色土の粘土部分 (2μ 以下) の同定を行なった結果、**Ha-M** では、「未処理試料」に2.46Å (goethite) の回折ピークと2.50Å (hematite) のピークが認められ、2.46Å のピークは強アルカリ処理で強化した。また、**Ha-H** では、「未処理試料」に2.70Å (hematite), 2.51Å (hematite), 2.45Å (goethite) に回折ピークが認められ、強アルカリ処理で強化した。したがって、**Ha-M**, **Ha-H** の粘土中の鉄は共に goethite および hematite であり、**Ha-H** の方が **Ha-M** より赤味が強いのは hematite を多く含むためと考えられる。

試薬に対する溶解度

合成酸化鉄 (hematite) および赤色土 (**Ha-H**, **Ha-M**) の粘土部分に対する1N- H_2SO_4 および1Nシュウ酸に対する溶解度の時間的経過を Fig. 3~6 に示した。

合成 hematite は結晶化係数の大きいものほど両試薬に溶解しがたく、合成 goethite も図に示さなかったが、hematite と同様の傾向を示した。また、前に行なった実験²⁶⁾によれば、goethite

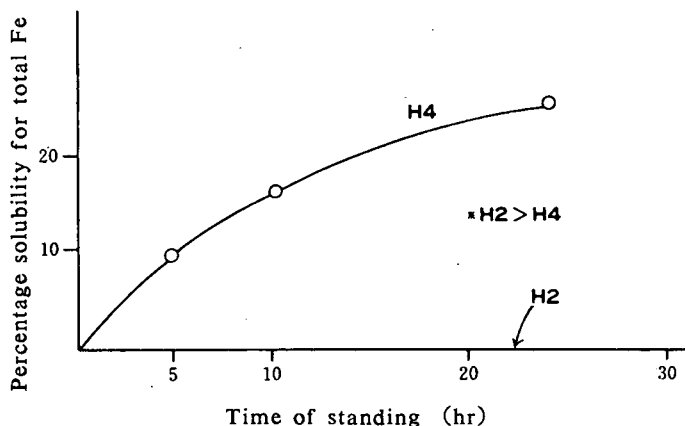


Fig. 3. Diagram showing the relation of solubility of hematite synthesized to time of treatment of 1N- H_2SO_4 solution.

* Crystallization coefficient

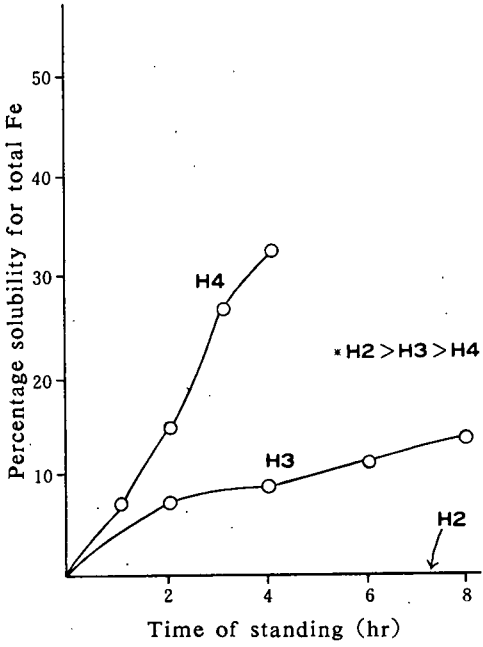


Fig. 4. Diagram showing the relation of solubility of hematite synthesized to time of treatment of 1N oxalic acid solution.
* Crystallization coefficient

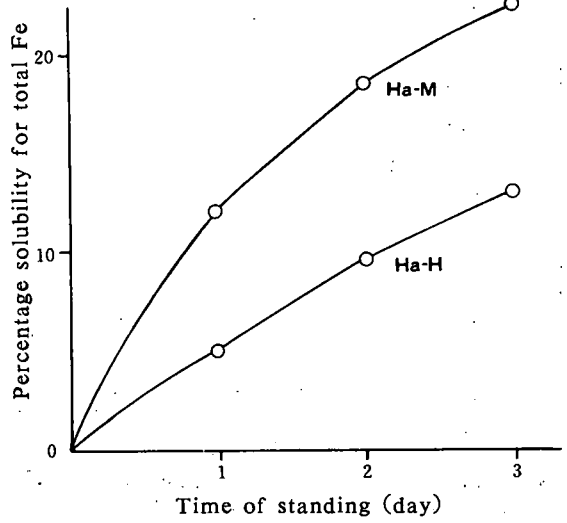


Fig. 5. Diagram showing the relation of solubility of iron in red soils to time of treatment of 1N-H₂SO₄ solution.

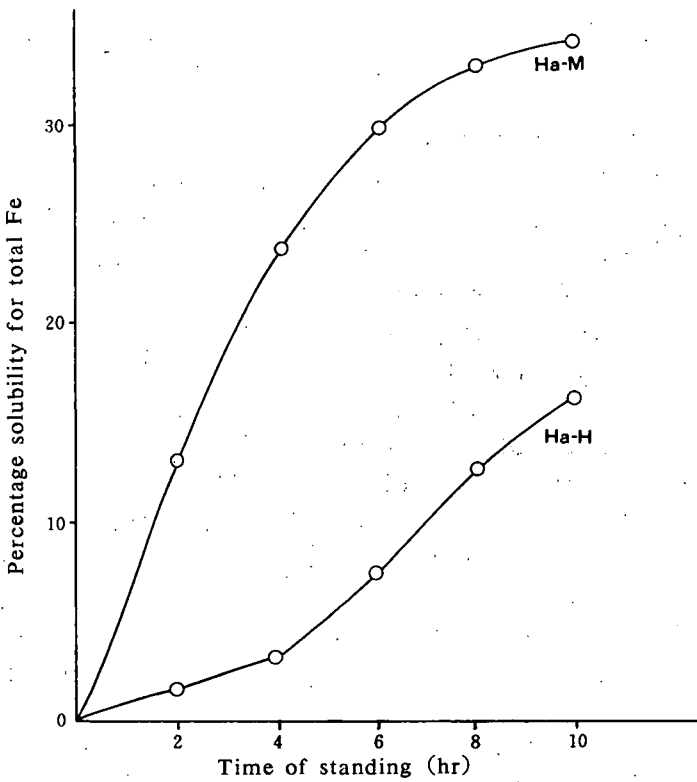


Fig. 6. Diagram showing the relation of solubility of iron in red soils to time of treatment of 1N oxalic acid solution.

と hematite の酸に対する溶解の例として、ジョホール産（マラヤ）の hematite [J], 黄海道産（旧朝鮮）の (hematite+goethite) [O], および松尾鉱山の goethite [M] について、0.035N シュウ酸を30°Cで10分間かきまぜた場合の熱 HCl 可溶 Fe_2O_3 に対するシュウ酸可溶 Fe_2O_3 の割合は、[J]=0.43%, [O]=2.22%, [M]=2.26%, 1N シュウ酸に30°C, 24時間放置した場合の熱 HCl 可溶 Fe_2O_3 に対するシュウ酸可溶 Fe_2O_3 の割合は、[J]=8.10%, [O]=17.07%, [M]=49.91%で、同一重量あたりの可溶割合は goethite より hematite が小さかった。一方、赤色土では、**Ha-H** の粘土の方が **Ha-M** よりも両指葉に対して溶解しがたく、**Ha-H** の方が **Ha-M** よりも、より結晶化が進んでいるものと推定された。

結晶化係数²²⁾の示し方は、結晶発達の目安とされたものである。結晶の発達の大きいものは単位 g あたりの酸に対する接触溶解表面積が低結晶のものより小さいので、溶解速度が小さいということが考えられるが、このことは、結晶内部のヒズミ、結晶の乱れ、不均質がなく、酸に対する溶解速度が主として表面に支配されると仮定した場合が、赤色土での上記の推定である。

赤色土の粘土鉱物

X線回折を行ない、「Mg Air-dry Clay」「Mg-Glycerol Clay」, 「K Air-dry Clay」および「K-550°C Clay」の回折ピークの消長の関係²⁴⁾によって、同定を行なった結果、**Ha-H**, **Ha-M** の粘土共に、粘土鉱物は metahalloysite, illite, vermiculite が含まれていることが同定され、両赤色土に差異はなかった。

考 察

栲山台地には、高位、中位の両段丘があり、高位の方は Mindel-Riss 間氷期の生成とされ、中位の方は Riss-Würm 間氷期の生成とされるから、前者の方がより生成時代が古く、そこに存在する赤色土も高位段丘のもの (**Ha-H**) の方が中位段丘のもの (**Ha-M**) より、長期、強く風化をうけて生成したと考えられる。事実、**Ha-M** の中の礫のうち、大部分をしめる粒径2~5mmの礫（水洗物）をみると、表面が比較的新鮮で固いが、**Ha-H** の中の水洗礫はこれも大部分が粒径2~5mmであるが、その表面は赤く汚染され、ゴム栓で圧すると細い礫がつぶれやすく、**Ha-M** の場合よりも強く風化をうけていることを物語っている。また、両赤色土の風乾土の赤味は、Munsell hue で、**Ha-M** は 2.5 YR 4/8, **Ha-H** は 10 R 5/8 で、**Ha-H** の方がより赤味が強いが、赤色土の遊離 Fe_2O_3 含量は、**Ha-H** が5.62%, **Ha-M** は5.28%であり、含量はほぼ類似するから、赤色土中の赤色着色材たる鉄の形態は、**Ha-H** の方が hematite をより多く含む感をあたえる。

赤色土の色を $U^*V^*W^*$ 系の表示法で測色表示し、 V^*-W^* 図で、「合成試料」たる goethite, lepidocrocite, maghemite, hematite の測色値を図上にのせて赤色土と比較すると、**Ha-H**, **Ha-M** 共に lepidocrocite (あるいは maghemite?) の群に近い値を示したが、磁化率の測定から、これらの鉄鉱物は存在しないものと考えられ、後に記するように、goethite および hematite の存在が認められたから、上記の測色値は、goethite, hematite と鉄以外の土壌中の一次鉱物その他の混合色であると考えられる。

赤色土の加熱実験による磁化率の変化を室温から800°Cまで調べたが、**Ha-H**, **Ha-M** 共に $\chi \approx 10^{-5}$ [emu/g] の order であって、lepidocrocite, maghemite の存在を示さず、goethite, hematite の存在が考えられた。

赤色土の粘土部分には2価の鉄は定量されなかったので、magnetite の存在も否定される。これは、磁化率の測定からも裏がきされる。

赤色土中の粘土部分のX線回折、アルカリ処理によるピークの増大、脱鉄処理によるピークの消

失から、両赤色土中の鉄は goethite および hematite よりなり、生成時期のより古い高位段丘赤色土の方が中位段丘赤色土より、hematite を多く含むものと考えられる。一方、酸に対する鉄の溶解度と赤色土のその溶解度を対比しても、高位段丘赤色土の方が中位のものよりも、鉄の結晶化がより進んでいるものと推定された。なお、Ha-H、Ha-Mの両赤色土の風化環境の相違のために、Ha-Hの方が風化中に goethite から hematite への変化を多くうけたと考えるべきかどうかは断じがたい。乾燥下の条件（加熱実験の条件）では goethite から hematite への変化は数 100°C（少なくとも 300°C 以上）の温度を要するが、自然環境下では乾湿のくりかえしがあるので、より低い温度での変化の可能性があり、今後の問題である。

要 約

南四国東部海岸（高知県安芸郡）にある栢山台地の高位および中位段丘に分布する2つの赤色土は、生成時期の古い高位のものの方が、中位のものよりも、礫がくさり、赤味も強いので、赤色着色材たる酸化鉄あるいはオキシ水酸化鉄も生成時期の相違の影響をうけているものと推定されたので、土壤中に存在すると考えられる鉄鉱物を合成し、分光反射率による測色（U*V*W*系表示）、磁化率の測定、加熱による磁化率の変化、X線回折、強アルカリ処理および脱鉄処理による回折ピークの消長、酸に対する溶解度等の諸性質を調べ、これらの処理を赤色土に応用して、「合成試料」の性質と対比した結果、上記の推定と同じく、両赤色土の鉄は goethite および hematite からなり、高位段丘の赤色土の方が、hematite を多く含み、結晶化の程度も進んでいるものと推定した。

赤色土の採取は、高知大学文理学部地質学教室の満潮博美氏らの計画による高知第4紀研究グループの高知県東部見学の際に行なったものであり、その機会をあたえられた同氏らに感謝し、また、栢山台地を数次にわたって地質調査された同教室の専攻科学生吉川治氏に種々の参考事項を承ったので、謝意を表します。

文 献

- 1) 吉川虎雄・貝塚爽平・太田陽子, 地理評, 37, 627-648 (1964)
- 2) 吉川 治・黒田登美雄・満潮博美, 日本地質学会関西支部報, No. 71, 西日本支部報, No. 54, 合併号, p. 9 (1971)
- 3) 農林省振興局研究部監修, 標準土色帖, 日本色彩社, 東京
- 4) 松井 健・加藤芳朗, 日本の赤色土壌の生成時期, 生成環境にかんする三, 三の考察, 第四紀研究, 2, 161-179 (1964)
- 5) 松井 健・加藤芳朗, 中国・四国地方およびその周辺における赤色土の産状と生成時期, 資源研イ報, 64, 31-48 (1965)
- 6) 加藤芳朗, 地球科学講座, 第11巻, 第四紀, p. 196, 共立出版, 東京 (1972)
- 7) 片岡一郎, 土壌の色に関する基礎資料, 特に第二鉄に関連して, 日本土壌協会, 東京 (1956)
- 8) 小島道也, 合成せる酸化第二鉄及び加水酸化第二鉄の色について (第1報), 土肥誌, 30, 29-33 (1959)
- 9) 片岡一郎, 土壌遊離酸化鉄研究用試料の作製法に関する研究 (第1報), 土肥誌, 29, 433-436 (1958)
- 10) 片岡一郎・藤本 弘, 土壌遊離酸化鉄研究用基礎試料の作製法 (その2), 土肥誌, 30, 127-129 (1959)
- 11) 片岡一郎・村中 勉, 酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の色, 結晶子粒度および、磁化率について, 高知大学学術研究報告 23, (1), 1-14 (1974)
- 12) 小島道也, 合成せる酸化第二鉄及び加水酸化第二鉄の色について (第3報), 土肥誌, 30, 176-180 (1959)
- 13) 片岡一郎・北村哲朗, 土壌遊離酸化鉄研究用基礎試料の作製法 (その3), 土肥誌, 30, 397-400 (1959)
- 14) J I S Z 8701, 2度視野XYZ系による色の表示法, 日本規格協会, 東京 (1971)
- 15) J I S Z 8722, 2度視野XYZ系による物体色の測定方法, 日本規格協会, 東京 (1971)
- 16) J I S Z 8729, U*V*W*系による物体色の表示方法, 日本規格協会, 東京 (1970)

- 17) 小島道也, 強アルカリ処理が人工鉄鉱物の構造におよぼす影響について, 土肥誌, 34, 331-334 (1963)
- 18) 片岡一郎・北村哲朗, 土壤遊離酸化鉄定量法の簡便化, 土肥誌, 28, 283-254 (1957)
- 19) 小島道也, 関東ロームの遊離鉄の形態, 土肥誌, 35, 174-180 (1964)
- 20) 三土正明・小山正忠, 土壤中の全2, 3価鉄の分別定量法, 土肥誌, 34, 23-27 (1963)
- 21) 片岡一郎・北村哲朗, "Brown Gell" (Hydrous Ferric Oxide) の老化に関する研究(その2), 水中老化 Gel の色および溶解度の変化, 高知大学学術研究報告 7, (5), 1-8 (1958)
- 22) 小島道也, 合成せる第二鉄酸化物及び加水酸化物の試薬に対する溶解度について, 土肥誌, 31, 300-304 (1960)
- 23) 小島道也, 赤黄色土の遊離鉄の形態および性質, 土肥誌, 38, 144-148 (1967)
- 24) 日本土壤肥料学会編, 土壤肥料分析指針, 9-14, 養賢堂, 東京(1966)
- 25) 小島道也, 土壤粒子の大きさと土色との関係について, 土肥誌, 28, 1940 (1957)
- 26) 片岡一郎, 洗浄分析の予措法に関する研究(I), 土肥誌, 24, 84-88 (1953)
- 27) 片岡一郎・吉川義一・北村哲朗, 洗浄分析の予措法に関する研究(II), 土肥誌, 25, 102-106 (1954)

(昭和49年3月18日受理)