

## 森林土壌の遊離酸化物について

河 田 弘<sup>(1)</sup>・西 田 豊 昭<sup>(2)</sup>

Hiroshi KAWADA and Toyooki NISHIDA:

Free Sesquioxides in Representative Forest Soils

要 旨: この報告は土壌の遊離酸化物の定量法として Tamm 法および MEHRA-JACKSON 法を選んで、まず各種の水酸化鉄鉱物、酸化鉄鉱物および珪酸アルミニウム鉱物(粘土鉱物)を用いて、それぞれの抽出法における鉄およびアルミニウムの溶解度を検討して、その特性を明らかにした。つぎに、これらの方法を用いて、わが国の主要な森林土壌の遊離酸化物を検討し、各土壌ごとの特徴を明らかにするとともに、その生成、分類上の裏づけとなる資料を得ることができた。

得られた結果の概要は次のとおりであった。

- 1) Tamm 法は非晶質の鉄およびアルミニウムを抽出するが、結晶質のものの抽出はわずかである。また、非晶質のアルミニウムは結晶質の鉄で occlude されている場合には、その抽出は阻害される。
- 2) MEHRA-JACKSON 法は非晶質の鉄およびアルミニウム、および結晶質の鉄を抽出するが、後者の抽出率は結晶度の高い場合には低下する。非晶質のアルミニウムの抽出は Tamm 法よりおとる。結晶質のアルミニウムの抽出は行なわれないか、またはきわめて少ない。
- 3) 赤色土、黄色土および暗赤色土は鉄およびアルミニウムの活性度が、他の土壌より低いことによって特徴づけられた。
- 4) 褐色森林土は、鉄の活性度は適潤性土壌の方が乾性土壌より、また成熟度が進むほど増大を示した。
- 5) ボドゾルは鉄およびアルミニウムの明りょうな溶脱および集積によって特徴づけられた。
- 6) 火山灰性黒色土壌は、Tamm 法および MEHRA-JACKSON 法可溶のアルミニウムがとくに多いことによって特徴づけられた。

## 1. はじめに

土壌の遊離酸化物の形態、層位別の分布状態などは、土壌の生成過程のタイプ、方向および進行の程度などを明らかにするためにも、また、それにもとづいて土壌の分類を行なうためにも重要視されている。

土壌の遊離酸化物の定量は、Tamm (1922)<sup>25)</sup>の酸性シュウ酸塩溶液の無機ゲル複合体の定量によって始められた。その後は、粘土および土壌の遊離鉄の除去および定量を目的として、多くの方法が提案されているが、DeB (1950)<sup>6)</sup>以後は Dithionite 還元を用いる方法が主として用いられている。

土壌中の遊離酸化物には非晶質のものと結晶質のものが存在する。遊離鉄については、酸性シュウ酸塩法は非晶質の鉄を抽出し、Dithionite 法はかなりの異論があるが、結晶質の鉄の多くの部分と非晶質の鉄を抽出するといわれている。したがって、これらの2つの方法を用いることによって、土壌の遊離鉄の形態はかなり詳細に定量的に把握することが可能になったといえる。しかし、これらの抽出方法による遊離アルミニウムの抽出についての検討は、まだ十分なものとはいえない。

土壌中の遊離酸化物の形態を明らかにして、土壌の生成分類上の資料を得るための試みが行なわれているが<sup>8)7)15)16)19)20)</sup>、わが国の一部の森林土壌についても山家ら<sup>27)28)</sup>、永塚<sup>19)20)</sup>の報告が見られる。

筆者らは酸性シュウ酸塩法 (TAMM 法<sup>25)26)</sup>) および Dithionite 法 (MEHRA-JACKSON 法<sup>17)</sup>, 以下 M-J 法と略す) を用いて, まず水酸化鉄鉱物 (Iron hydroxide mineral), 酸化鉄鉱物 (Iron oxide mineral) および珪酸アルミニウム鉱物について, それぞれの方法で抽出される鉄およびアルミニウムの検討を行なって, 各抽出方法の特性を明らかにし, ついで, わが国の主要な森林土壌——赤色土, 黄色土, 褐色森林土, ポドゾル, 火山灰性黒色土壌および暗赤色土——の遊離酸化物の形態を検討して, 各土壌の生成分類上の裏づけとなる資料を得ることを企画した。

その結果, 遊離酸化物の形態は各土壌群ごとにそれぞれ明らかな特徴を有することを確認し, いちおう所期の目的を達成することができたので, これらの結果について報告する。

## 2. 分析方法

### 2-1. 遊離酸化物

#### 2-1-1. TAMM 法<sup>25)26)</sup>

細かく圧細し, 1 mm で篩別した細土 2 g を 250 ml のふた付遠沈管に秤取し, 酸性シュウ酸塩溶液 (シュウ酸 32.5 g およびシュウ酸アンモニウム 62.1 g を純水 2.5 l に溶解, pH 3.20~3.27) 100 ml を加え, 暗所で 1 hr 振とう後遠心分離し, 同様の抽出および分離をさらに 1 回くり返した後, 同溶液 50 ml を加えて, かくはん洗浄後遠心分離する。抽出液および洗浄液を合し, 水を加えて定容とする。

その一部を硝酸——過塩素酸——硫酸混液を用いて有機物を分解後, 濾過して定容とし, その一定量を用いて Ferron による比色法<sup>2)5)</sup>により鉄およびアルミニウムの定量を行なった。

#### 2-1-2. M-J 法<sup>17)</sup>

TAMM 法と同様に調整した試料 4 g を 250 ml の遠沈管に秤取し, 0.3 M クエン酸ナトリウム溶液 40 ml および 1 M 重炭酸ナトリウム溶液 5 ml を加えて, 湯せん中で 80°C に加温し, Na-dithionite 粉末 1 g を加えてかくはんし, ときどきかくはんしながら 75~80°C に 15 min 保ち, その後粘土の凝固を促進するために 2 N 硫酸ナトリウム溶液 10 ml を加えて, 遠心分離する。同様の抽出および分離をさらに 2 回くり返した後, クエン酸ナトリウム溶液 40 ml を加えてかくはん洗浄後, 同様に遠心分離し, 抽出液および洗浄液を合し, 水を加えて定容とする。

以後の鉄およびアルミニウムの定量は TAMM 法の場合と同様である。

### 2-2. 全鉄および全アルミニウム

100 mesh で篩別した鉱物試料を, 常法どおり炭酸ナトリウム溶融を行ない, SiO<sub>2</sub> を分離後 2-1 と同様に鉄およびアルミニウムの比色定量を行なった。

### 2-3. 土壌の一般的な化学分析

土壌の C および N は C-N コーダー MT 500 (柳本製作所) による, 乾式燃焼法ないし K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> による酸化滴定法<sup>9)</sup>および KJELDAHL 法を用いた。塩基置換容量は PEECH 法, 置換性 Ca および Mg は EDTA 滴定法を用いた。pH (H<sub>2</sub>O) は 1:2.5 のけん濁液についてガラス電極を用いて測定した。

### 2-4. 示差熱分析

示差熱分析は 2-2 と同様の鉱物試料について, 温度上昇率 10°C/min で, 理学電機製示差熱分析装置を用いて常法どおり行なった。

## 2-5. X線回折\*

X線回折は酸化鉄鉱物について、鉄対陰極, Mn フィルター, 35 KV, 20 mA, slit system : R. S 0.3 mm, scanning speed 1°/min, chart speed : 1 cm/min で, 粉末法によって, 理学電機製X線回折装置を用いて行なった。

3. T<sub>AMM</sub> 法および M-J 法によって各種鉱物から抽出される鉄およびアルミニウム

各種の水酸化鉄鉱物, 酸化鉄鉱物および珪酸アルミニウム鉱物から抽出される鉄およびアルミニウムは, Table 1 に示すとおりであった。

Fig. 1 および Fig. 2 に示したこれらの試料の示差熱曲線およびX線回折から, 次のような諸点が認められた。

赤鉄鉱試料は赤鉄鉱を主体として, 純度も高かった。針鉄鉱試料は針鉄鉱を主体として, そのほか赤鉄鉱およびリン鉄鉱がわずかに混在していた。沼鉄鉱試料は針鉄鉱を主体とし, その他の鉄鉱物はきわめて少なかった。

示差熱曲線から, ボーキサイトはギブサイトを主体とすることが認められる。その他のアロフェン, カオリナイト, ハロイサイト, モンモリロナイトもそれぞれ特有の吸熱および発熱ピークが明らかに認め

Table 1. 各種の水酸化鉄鉱物, 酸化鉄鉱物および粘土鉱物から T<sub>AMM</sub> 法および MEHRA-JACKSON 法で抽出される鉄およびアルミニウム  
Iron and aluminum extracted from various iron hydroxide and iron oxide minerals and clay minerals by T<sub>AMM</sub> and MEHRA-JACKSON methods

試 料 Sample	含 有 率 Content of sample (%)		秤 取 量 Amount of sample taken ( g )	Extracted (% on total Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> or Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )			
				Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		TAMM	MEHRA- JACKSON	TAMM	MEHRA- JACKSON
赤 鉄 鉱 Hematite	88.7		0.25 0.10	0.80 0.98	24.2 29.0		
針 鉄 鉱 Goethite	82.7		0.25 0.10	1.01 1.22	94.1 100.4		
沼 鉄 鉱 Bog iron-ore	61.7		0.25 0.10	17.1 19.1	93.5 98.2		
ボ ー キ サ イ ト Bauxite	7.70	51.0	0.25 0.10	1.69 1.69	86.0 95.5	0.65 0.76	5.01 6.27
ア ロ フ ェ ン Allophane	(1.86)	25.2	0.25 0.10	(43.5) (50.0)	(75.3) (79.6)	57.9 68.7	21.0 29.8
カ オ リ ナ イ ト Kaolinite		37.3	0.25 0.10			1.10 1.18	1.42 1.66
ハ ロ イ サ イ ト Halloysite		33.2	0.25 0.10			1.20 1.27	1.69 1.93
モンモリロナイト Montmorillonite		17.3	0.25 0.10			1.16 1.33	1.50 1.84

\* X線回折は本場土じょう部地質研究室長木立正嗣博士にお願いした。同氏のご厚意に対して心からの謝意を表する。

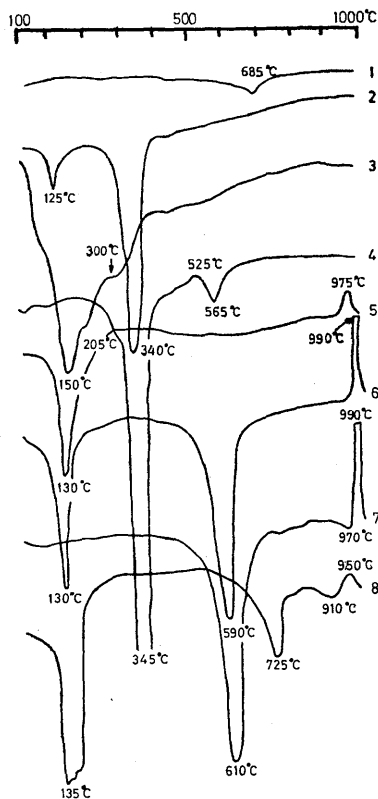


Fig. 1 各種鉱物の DTA 曲線  
DTA curves of selected minerals.  
(1) Hematite, (2) Goethite, (3) Bog iron-ore, (4) Bauxite, (5) Allophane, (6) Halloysite, (7) Kaolinite, (8) Montmorillonite

られた。

TAMM 法の場合は次のような結果が得られた。

沼鉄鉱試料からの鉄の抽出率はかなり高かった。また、非晶質のアロフェンからのアルミニウムの抽出率もきわめて高かった。しかし、その他の赤鉄鉱試料および針鉄鉱試料からの鉄の抽出率、結晶質の珪酸アルミニウム鉱物（粘土鉱物）のアルミニウムの抽出率、およびボーキサイトからの鉄およびアルミニウムの抽出率はきわめて小さかった。これらの結果は、TAMM 法では主として非晶質の遊離酸化物を抽出し、結晶質の水酸化鉄鉱物、酸化鉄鉱物および粘土鉱物からの鉄ないしアルミニウムの抽出は、きわめてわずかであるとする DEB<sup>6)</sup>, SCHWERTMANN<sup>23)</sup>, GORBNOV ら<sup>8)</sup>, McKEAGUE ら<sup>16)</sup>, GAMBLE ら<sup>7)</sup> の結果とほぼ同様であった。

M-J 法については次のような結果が得られた。

結晶質の珪酸アルミニウム鉱物からのアルミニウムの抽出率は、きわめて小さかった。この点は GORBNOV ら<sup>8)</sup>, McKEAGUE ら<sup>16)</sup>, COFFIN<sup>4)</sup>, GAMBLE ら<sup>7)</sup> の結果とよく一致した。

非晶質のアロフェンの場合には、アルミニウムの抽出率はいちじるしく増大したが、TAMM 法の場合に比べると約半分以下にすぎなかった。McKEAGUE ら<sup>16)</sup> の、非晶質の Al-silicate からのアルミニウムの抽出は M-J 法の場合は TAMM 法よりおとるという結果と、同様の傾向を示しているといえる。これらのことから、M-J 法の場合には、TAMM 法より非晶

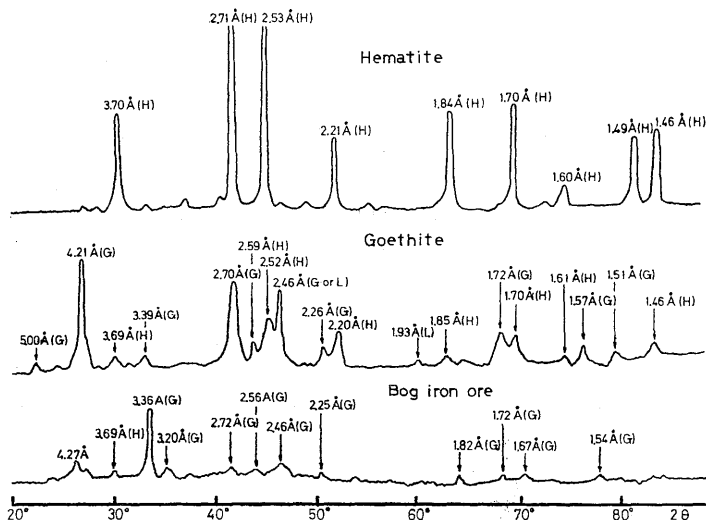


Fig. 2 水酸化鉄鉱物および酸化鉄鉱物の X 線回折図

X-ray diffraction patterns of iron hydroxide and iron oxide minerals.

(H) Hematite, (G) Goethite, (L) Lepidocrocite.

質のアルミニウムの抽出率が低いことはほぼ確実といえよう。したがって、このような両抽出法の非晶質のアルミニウムの抽出率の相違は、これらの方法を用いて遊離アルミニウムの形態を検討する場合の、一つの問題点といえよう。

結晶質の水酸化鉄鉱物として選んだ沼鉄鉱試料および針鉄鉱試料の場合には、鉄の抽出率はきわめて高く、ほとんど完全に抽出された。しかし、赤鉄鉱試料の場合には24~29%にすぎなかった。赤鉄鉱はDithionite 法——(それぞれ抽出方法は多少異なるが)——で完全に溶解するという Deb<sup>6)</sup>, AGUILERA and JACKSON<sup>1)</sup> および MEHRA and JACKSON<sup>17)</sup> に対して、McKEAGUE ら<sup>16)</sup>, COFFIN<sup>4)</sup>, GAMBLE ら<sup>7)</sup> は赤鉄鉱の鉄の溶解度がかなり低いことを明らかにしている。針鉄鉱の場合は、Deb<sup>6)</sup>, MEHRA and JACKSON<sup>17)</sup> はDithionite 法で完全に溶解するとし、MITCHELL ら<sup>18)</sup> もかなり高い鉄の抽出率を認めているが、McKEAGUE ら<sup>16)</sup>, COFFIN<sup>4)</sup>, GAMBLE ら<sup>7)</sup> は鉄の溶解度はかなり低いことを指摘している。GORBNOV ら<sup>8)</sup> は土壌中の針鉄鉱は M-J 法で多くの部分が抽出されるが、同法によって結晶質の遊離酸化物の完全な抽出は行なわれないとしている。筆者らは、これらの各研究者の M-J 法による水酸化鉄鉱物からの鉄の抽出率の相違は、それぞれ供試した鉱物の結晶度の相違によるのではないかと推定している。

ボーキサイトの場合には、M-J 法によって鉄の大部分と少量のアルミニウムが抽出された。このアルミニウムはギブサイトからの溶出によるものか、挟雑する非晶質のアルミニウムからの溶出によるものかは明らかにし得なかった。しかし、いずれにしても、結晶質のギブサイトからのアルミニウムの抽出は、ほとんど行なわれないか、または、わずかであるといえる。これらの結果はギブサイトの場合は Tamm 法および M-J 法のいずれの場合も、アルミニウムは溶出ししないとす。McKEAGUE ら<sup>16)</sup>の結果と、ほぼ同様の傾向を示していたといえる。

また、筆者らのボーキサイトの場合には、Tamm 法、M-J 法ともそれぞれ抽出率は小さいが、M-J 法は Tamm 法の約 10 倍近いアルミニウムを抽出したことは、とくに注目し得るといえる。これらの大部分が、挟雑する非晶質のアルミニウムに由来するものと仮定すれば、上述の Tamm 法および M-J 法のアルミニウムの抽出率から見て、明らかに矛盾する結果といわなければならない。

しかし、非晶質のアルミニウムが、結晶質の水酸化鉄鉱物によって occlude されている場合には、結晶質の水酸化鉄鉱物を溶解する能力のきわめて低い Tamm 法では、このような形態の非晶質のアルミニウムの抽出が阻害されるためであると考えれば、上述の矛盾は容易に説明することができよう。さらに、以下(5参照)に述べるように、供試土壌の  $Al_2O_3$  (T/M-J) と  $Fe_2O_3$  (T/M-J) との間に、きわめて高い相関性が見られたことから、このような考え方は十分に裏づけられるように思われる。

以上の結果を総合すると、Tamm 法では非晶質の鉄およびアルミニウムを抽出するが、非晶質のアルミニウムは結晶質の鉄で occlude されている場合には、その抽出は阻害される。結晶質の鉄およびアルミニウムの抽出率は、きわめて小さい。これに対して、M-J 法の場合には、非晶質の鉄およびアルミニウムと結晶質の鉄を抽出するが、結晶質のアルミニウムの抽出は行なわれないか、きわめてわずかである。また、非晶質のアルミニウムの抽出は Tamm 法に比べるといじりくおとり、結晶質の鉄の抽出は結晶度の高い場合には低下する。

土壌中の遊離酸化物の形態的な特徴を明らかにするための化学的な手法として、Tamm および M-J 法を併用することは上述のようになお問題点が残されているが、有力な手法と考えられる。これらの方法によって、土壌中の遊離酸化物の形態の相対的な比較を行なう場合には、それぞれの方法の有する特性につ

いて十分な配慮が必要であろう。

#### 4. 供試土壌

今回供試した土壌は、主として筆者らが以前の報告<sup>11)~13)</sup>で用いた試料であるが、その他林野土壌層断面図集(2)<sup>22)</sup>の試料<sup>\*1</sup>および新しい試料も含まれている。

供試試料の採取箇所は Fig. 3 に示したとおりである。これらの試料の立地条件の概要は Table 3 に併記しておいた。

これらの試料のうち、未発表のものの一般的な化学的性質は、Table 2 に示すとおりであった。

供試した褐色森林土は、いずれも照葉樹林帯<sup>\*2</sup>に位置する。

わが国の照葉樹林帯に属する地域は、近畿内陸部や瀬戸内海沿岸部のように、古くから文化が開けたために人為による森林の破壊がはげしく行なわれ、土壌ははげしい表面侵蝕を受けて、受蝕土や未熟土のな性格を帯びた褐色森林土が広く分布する地域も少なくない。また、赤色土壌もかなり分布し、同時に赤色土壌と同様の風化過程を受けた母材料に由来する土壌も少なくない。後者の土壌は、下層土が典型的な褐色森林土に比べると赤色味ないし黄色味が強く、森林土壌の新しい分類体系<sup>\*3</sup>では赤褐色ないし黄褐色褐色森林土亜群として区分される予定であるが、これらの土壌は赤色土と同様の風化過程を受けた母材に、現在の気候—生物の作用下で、褐色森林土的な土壌生成作用が進行している土壌で、赤色土から褐色森林土への移行型と解されている。

したがって、西南日本の照葉樹林帯の褐色森林土は、赤色土壌の影響を受けた土壌も含めて、全般的に未熟土的な性格を有する土壌がかなり広く分布するものと思われる。

供試した褐色森林土のうちで、三戸山土壌は付近に赤色土の分布が認められること、および下層土の土色、出現地形などから、赤褐色褐色森林土として区分した。その他の川本および福山土壌は、下層土はやや黄色味をおびていたが、付近に赤色風化の証拠が明りょうでないこと、A層の発達の不良なこと(福山花こう岩地帯の場合)、いずれも腐植の集積が少ないこと、などの諸点から、未熟土的な(川本土壌より福山土壌の方が未熟性はけんちよである)褐色森林土として扱った。

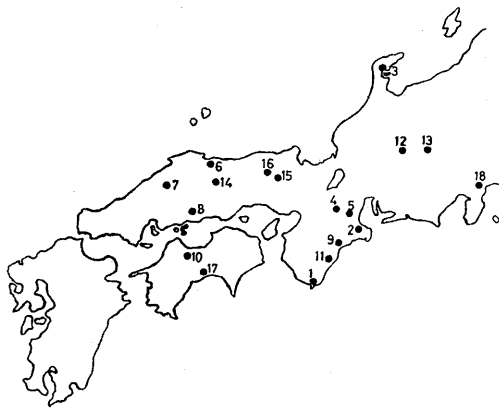


Fig. 3 試料採取箇所  
Location of selected soils.

- (1) Shionomisaki, (2) Kano, (3) Anamizu,  
(4) Igaueno, (5) Hakusan-cho, (6) Kiyomizu-dera,  
(7) Kawamoto, (8) Fukuyama, (9) Mitoyama,  
(10) Mt. Omogo, (11) Ohmata, (12) Ohtaki,  
(13) Daimon, (14) Niimi, (15) Wadayama,  
(16) Sekimiya, (17) Tosayamada, (18) Atami.

\*1 これらの試料は、本場土じょう部の厚意によって提供されたものである。関係各位に対して心からの謝意を表す。

\*2 川本地区の試料採取林分においてもウラジロガシ、シラカシなどの照葉樹林帯の指標となる樹種の自生が見られた。

\*3 わが国の新しい森林土壌の分類体系は、林業試験場土壌関係者の協議によってとりまとめられ、近く林試研報に発表の予定である。

Table 2. 供試土壌の化学的性質  
Chemical property of selected soils

試料 Soil	土壌型 Type of soil	層位 Horizon	C (%)	N (%)	C/N	置換容量 CEC  (m. e./100 g soil)	置換性 Exch.		飽和度 Rate of saturation (%)		pH (H <sub>2</sub> O)
							CaO	MgO	CaO	MgO	
穴水 Anamizu	R <sub>B</sub>	A <sub>m</sub> (R <sub>1</sub> ) B <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> ) B <sub>2</sub> (R <sub>3</sub> )	8.40 2.64 0.65	0.29 0.10 0.03	29.0 26.4 21.7	29.2 23.9 19.2	6.02 1.94 1.24	2.51 1.42 0.73	20.6 8.1 6.5	8.6 5.9 3.8	4.80 4.60 4.50
伊賀上野 Igauenno*	Y-Rc	A-B(Y) B <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> ) B <sub>2</sub> (R <sub>2</sub> )	2.1 0.2 0.2	0.10 0.07 0.02	21 3 10	19.5 18.1 10.5	0.44 0.19 0.20	0.74 1.40 0.91	2.3 1.0 1.9	3.8 7.7 8.7	4.20 4.30 4.50
白山町 Hakusan-cho	Y <sub>B</sub>	A-B(Y <sub>1</sub> ) B <sub>1</sub> (Y <sub>2</sub> ) B <sub>2</sub> (Y <sub>3</sub> )	1.42 0.45 0.40	0.07 0.02 0.02	20.3 22.5 22.0	16.0 10.0 8.62	0.22 0.50 0.40	0.24 0.50 0.59	1.4 5.0 4.6	1.5 5.0 6.8	4.25 4.50 5.20
清水寺 Kiyomizu-dera	Y <sub>B</sub>	A-B(Y <sub>1</sub> ) B <sub>1</sub> (Y <sub>2</sub> ) B <sub>2</sub> (Y <sub>3</sub> )	2.23 0.71 0.46	0.07 0.02 0.02	31.9 35.5 23.0	16.2 12.4 11.8	1.20 0.59 0.76	0.68 0.26 1.71	7.4 4.8 6.4	4.2 2.1 14.5	4.60 4.55 4.80
大又 Ohmata P-5	P <sub>D</sub> Ⅲ	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub> -C	15.3 5.93 3.71	0.76 0.28 0.21	20.1 21.2 17.7	40.3 26.6 19.8	0.26 tr. tr.	0.21 tr. tr.	0.64 — —	0.52 — —	3.65 4.25 4.45
王滝 Ohtaki P 2	P <sub>W(i)-I</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	3.83 2.80 1.69	0.18 0.14 0.09	21.3 20.0 18.8	24.4 25.6 18.1	0.71 0.41 0.18	0.22 0.06 0.04	2.9 1.6 1.0	0.9 0.2 0.2	3.80 4.00 4.20
和田山 Wadayama	B/D	A <sub>1</sub> A <sub>2</sub> B	10.5 8.43 1.35	0.51 0.34 0.08	20.6 24.8 16.7	48.3 48.6 18.3	0.24 0.13 tr.	0.18 tr. tr.	0.50 0.26 —	0.37 — —	4.45 4.40 4.40
土佐山田 Tosayamada*	DR	A-B B B-C	4.4 2.3 0.8	0.26 0.14 0.05	17 16 16	25.4 26.8 14.4	2.67 1.22 0.62	14.1 17.3 13.0	10.5 4.6 4.3	55.5 64.6 90.3	6.00 6.30 6.80
熱海 Atami*	DR	A B <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	5.0 2.5 1.3	0.18 0.10 0.06	28 25 22	51.3 48.1 47.9	9.04 6.40 7.25	7.84 7.18 7.35	17.6 13.3 15.1	15.3 14.9 15.3	4.70 4.60 4.75

注) \* これらの試料は本場土壌部の厚意によって提供された。分析値は林野土壌層断面図集 (2)<sup>22)</sup> から引用した。

\* These soils are provided by the courtesy of Forest Soil Division of our Station, Tokyo, and their analytical data are cited from "Forest Soil Profiles(2)"<sup>22)</sup>.

その他の供試土壌の化学的性質は 11)~13) に発表済みである。

The chemical property of other selected soils was expressed in reference 11)~13).

## 5. 供試土壌の遊離酸化物の形態

供試土壌の遊離の鉄およびアルミニウムは、Table 3 に示すとおりであった。また、各土壌群ごとの Tamm 法および M-J 法可溶の遊離酸化物の含有率、および Tamm 法および M-J 法可溶の鉄およびアルミニウムの比——すなわち、鉄およびアルミニウムの活性度 (activity grade)——の範囲を Fig. 4 および 5 に示した。

鉄の活性度は SCHWERTMANN<sup>24)</sup> によって、遊離鉄の結晶度の相対的な尺度を示す指標として、酸性シュウ酸塩可溶性の鉄/Dithionite 法可溶性の鉄——今回は Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tamm/M-J)——を用いて示されている (鉄の activity ratio<sup>2)</sup>, active iron ratio<sup>7)</sup> も同じある)。鉄の活性度は遊離鉄の結晶性の鉄の比率, aging

Table 3. 各土壌から Tamm 法および MEHRA-JACKSON 法によって抽出される鉄および Iron and aluminum extracted from selected soils by Tamm and MEHRA-

試料 Soil	土壌型 Type of soil	層位 Horizon	厚さ Thick- ness (cm)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
				T <sub>AMM</sub>	MEHRA- JACKSON	T/M-J	T <sub>AMM</sub>	MEHRA- JACKSON	T/M-J
赤 色 土 : Red soil									
潮 岬 Shionomisaki <sup>11)</sup> P 1	R <sub>B</sub>	A-B (R <sub>1</sub> )	20	0.30	7.82	0.04	0.64	2.23	0.29
		B <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> )	30	0.12	8.75	0.01	0.58	3.00	0.19
		B <sub>2</sub> (R <sub>3</sub> )	10	0.24	10.2	0.02	0.69	2.01	0.34
蚊 野 Kano <sup>11)</sup> P 1	R <sub>B</sub>	A-B (R <sub>1</sub> )	18	0.14	6.68	0.02	0.51	2.49	0.20
		B <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> )	20	0.28	5.59	0.05	0.40	1.51	0.26
		B <sub>2</sub> (R <sub>3</sub> )	47	0.19	6.52	0.03	0.54	1.52	0.36
穴 水 Anamizu	R <sub>A</sub>	Am (R <sub>1</sub> )	2~3	0.78	5.13	0.15	1.24	2.21	0.56
		B <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> )	17~18	0.18	4.65	0.04	1.04	2.57	0.40
		B <sub>2</sub> (R <sub>3</sub> )	24	0.18	5.23	0.03	1.27	2.39	0.53
伊 賀 上 野 Igauen <sup>22)</sup>	Y-Rc	A-B (Y)	10	0.35	2.47	0.14	0.66	1.52	0.43
		B <sub>1</sub> (R <sub>1</sub> )	15~20	0.08	4.43	0.02	0.48	1.96	0.25
		B <sub>2</sub> (R <sub>2</sub> )	30+	0.07	4.27	0.02	0.51	1.81	0.28
黄 色 土 : Yellow soil									
白 山 町 Hakusan-cho	Y <sub>B</sub>	A-B (Y <sub>1</sub> )	12	0.18	2.99	0.06	0.40	1.25	0.32
		B <sub>1</sub> (Y <sub>2</sub> )	40	0.09	2.86	0.03	0.35	1.24	0.28
		B <sub>2</sub> (Y <sub>3</sub> )	55	0.13	3.44	0.04	0.46	1.45	0.32
清 水 寺 Kiyomizu-dera	Y <sub>B</sub>	A-B (Y <sub>1</sub> )	12~14	0.23	2.42	0.10	0.37	1.17	0.32
		B <sub>1</sub> (Y <sub>2</sub> )	20	0.13	2.31	0.06	0.29	0.69	0.42
		B <sub>2</sub> (Y <sub>3</sub> )	18	0.11	2.81	0.04	0.28	0.82	0.34
褐色森林土 : Brown forest soil									
川 本 Kawamoto <sup>10)11)</sup> P 9	B <sub>B</sub>	A	10~13	0.31	1.20	0.26	0.56	0.94	0.60
		B <sub>1</sub>	17~20	0.22	1.21	0.18	0.55	1.00	0.55
		B <sub>2</sub>	40+	0.22	1.23	0.18	0.74	1.07	0.69
同 上 Ibid. <sup>10)11)</sup> P 14	B <sub>D</sub>	A <sub>1</sub>	18	0.27	0.80	0.34	0.73	0.84	0.87
		A <sub>2</sub>	20	0.31	0.90	0.34	0.67	0.85	0.79
		A <sub>3</sub>	22	0.33	1.00	0.33	0.77	0.98	0.79
		B	20+	0.31	0.81	0.38	0.89	1.16	0.77
福 山 Fukuyama <sup>10)11)</sup> G-11	B <sub>A</sub>	Am	3~8	0.37	1.56	0.24	0.55	1.05	0.52
		B <sub>1</sub>	13~15	0.20	1.56	0.13	0.64	1.13	0.57
		B <sub>2</sub>	30+	0.15	1.33	0.11	0.55	1.03	0.53
同 上 Ibid. <sup>10)11)</sup> G-7	(Im)-B <sub>D</sub>	A	7~9	0.16	0.80	0.20	0.33	0.70	0.47
		B <sub>1</sub>	20	0.12	0.83	0.15	0.31	0.73	0.43
		B <sub>2</sub>	25+	0.13	0.82	0.16	0.31	0.62	0.50
同 上 Ibid. <sup>12)</sup> pn-P5	B <sub>B</sub>	A	6	0.49	2.54	0.19	0.53	0.57	0.93
		B <sub>1</sub>	24	0.22	2.60	0.09	0.40	0.58	0.69
		B <sub>2</sub>	30	0.17	2.53	0.07	0.39	0.53	0.74
同 上 Ibid. <sup>12)</sup> pn-P1	B <sub>D</sub>	A <sub>1</sub>	20	0.48	1.93	0.25	0.37	0.45	0.82
		A <sub>2</sub> (upper)	20	0.50	2.26	0.22	0.46	0.63	0.73
		A <sub>2</sub> (lower)	20	0.54	2.42	0.22	0.40	0.75	0.53
		B	20+	0.49	2.24	0.22	0.32	0.62	0.52
三 戸 山 Mitoyama <sup>10)</sup> P-1	(r)-B <sub>B</sub>	H-A	7	0.96	2.06	0.47	1.05	1.24	0.85
		B <sub>1</sub>	27	0.91	2.48	0.37	0.88	0.91	0.97
		B <sub>2</sub>	19	1.03	5.28	0.20	1.19	2.51	0.47
		C	20+	0.56	4.00	0.14	0.90	2.18	0.41

アルミニウム  
JACKSON methods  
(% on dry basis)

Site	
海 抜 高 Altitude (m)	母材料, 林況 Parent material Forest
60	Gabbro, <i>Pinus densiflora</i>
40	Dilvium and (Volc. ash) Ibid.
40	Sandstone (ter.), Ibid.
255	Granite, Ibid.
240	Dilvium, Ibid.
140	Andesite (ter.), Evergreen broad-leaved forest
400	Quartz porphyry, <i>Chamaecyparis obtusa</i>
200	
500	Granite, <i>Pinus densiflora</i>
450	
490	Clayslate (palaeozoic), <i>Chamaecyparis obtusa</i>
400	
300	Shale (mesozoic) <i>Cryptomeria japonica</i>

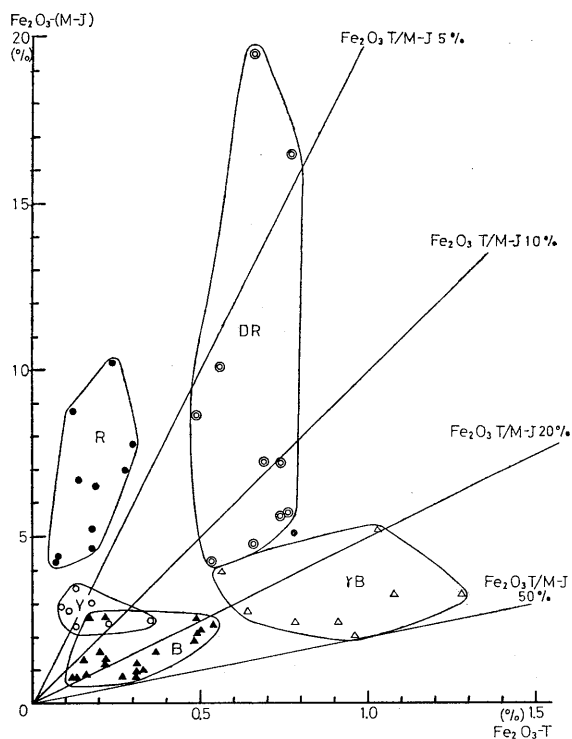


Fig. 4-(1) Tamm 法および MEHRA-JACKSON 法可溶の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  T/M-J 比 (1)  
The amounts of iron hydroxide and iron oxide removed from soil by Tamm and MEHRA-JACKSON methods and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  T/M-J ratios.

(●).....Red soil, (○).....Yellow soil, (▲).....Brown forest soil,  
(△).....Brown forest (reddish), (⊙).....Dark red soil

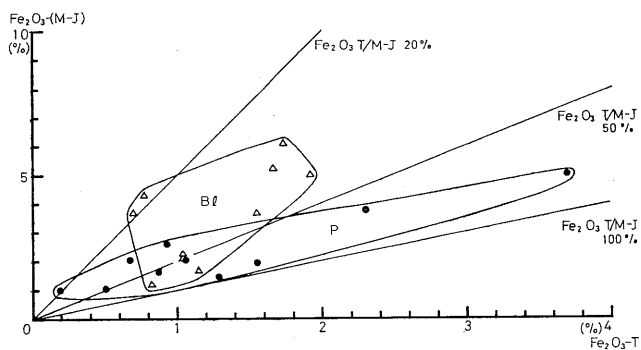


Fig. 4-(2) 同 上 (2) Ibid. (2)

(●).....Podzol, (△).....Black soil

Table 3. (つづき) (Continued)

試料 Soil	土壌型 Type of soil	層位 Horizon	厚さ Thick- ness (cm)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
				TAMM	MEHRA- JACKSON	T/M-J	TAMM	MEHRA- JACKSON	T/M-J
三戸山 Mitoyama <sup>10)</sup> P-3	(r)-B <sub>D</sub>	A <sub>1</sub>	5	0.78	2.47	0.32	1.43	1.87	0.76
		A <sub>2</sub>	15	1.08	3.29	0.33	1.86	2.72	0.68
		B <sub>1</sub>	28	1.28	3.31	0.39	1.71	2.42	0.71
		B <sub>2</sub>	20+	0.64	2.81	0.23	0.90	1.54	0.58
ポドゾル (ポドゾル化土壌) : Podzol (Podzolic soil)									
面河山 Mt. Omogo <sup>11)22)</sup>	P <sub>D</sub> I	H-A <sub>1</sub>	10	0.85	1.64	0.52	0.54	0.79	0.68
		A <sub>2</sub>	7~10	0.50	1.04	0.48	0.22	0.40	0.55
		B <sub>1</sub>	5~7	3.70	5.04	0.73	3.54	3.63	0.98
		B <sub>2</sub>	10~15	0.67	2.05	0.33	1.77	2.40	0.74
大又 Ohmata P5	P <sub>D</sub> III	A <sub>2</sub>	6	0.93	2.62	0.36	0.61	0.91	0.67
		B <sub>1</sub>	15	2.31	3.73	0.62	1.82	2.28	0.80
		B <sub>2</sub>	30	1.05	2.01	0.52	1.49	1.81	0.82
王滝 Ohtaki P2	P <sub>W(i)</sub> -I	A <sub>2</sub>	7	0.19	0.98	0.19	0.47	0.38	1.24
		B <sub>1</sub>	13	1.29	1.42	0.91	0.80	0.37	2.16
		B <sub>2</sub>	15	1.55	1.90	0.82	0.77	0.45	1.71
黒色土壌 : Black soil									
大門 Daimon <sup>11)</sup> P14	B/D	A <sub>1</sub>	12	1.92	4.99	0.39	4.60	4.35	1.06
		A <sub>2</sub>	16~18	1.66	5.19	0.32	4.44	4.54	0.98
		B	20+	1.74	6.09	0.29	3.85	4.02	0.96
新見 Niimi <sup>11)</sup> P17	B/D	A <sub>1</sub>	5	0.82	1.21	0.68	2.66	2.90	0.92
		A <sub>2</sub>	27	1.14	1.68	0.68	4.62	5.93	0.78
		A <sub>3</sub>	18	1.03	2.18	0.49	4.83	5.64	0.86
		B	20	1.03	2.07	0.50	4.23	4.36	0.97
和田山 Wadayama	B/D	A <sub>1</sub>	18	1.55	3.66	0.42	3.60	4.50	0.80
		A <sub>2</sub>	18	0.70	3.69	0.19	2.59	4.67	0.55
		B	20	0.77	4.33	0.18	1.14	1.78	0.64
暗赤色土 : Dark red soil									
関宮 Sekimiya <sup>11)</sup> P1	DR <sub>D</sub> (d)	A	12	0.69	7.20	0.10	0.55	1.56	0.35
		B <sub>1</sub>	11	0.49	8.65	0.06	0.66	3.68	0.18
		B <sub>2</sub>	25	0.66	19.5	0.03	0.66	1.74	0.38
土佐山田 Tosayamada <sup>22)</sup>	DR <sub>B</sub>	A-B	12	0.56	10.1	0.06	0.61	2.79	0.22
		B	22	0.77	16.5	0.05	0.89	2.60	0.34
		B-C	30+	0.74	7.20	0.10	0.43	0.46	0.94
熱海 Atami <sup>22)</sup>	DR <sub>B</sub>	A	4	0.76	5.69	0.13	1.82	2.81	0.65
		B <sub>1</sub>	12	0.74	5.64	0.13	1.61	2.70	0.60
		B <sub>2</sub>	17~25	0.53	4.33	0.12	1.07	1.93	0.55
		B-C	20+	0.66	4.81	0.14	1.75	2.67	0.66

Remark. Soil classification is as following:

	Dry	Moisture regime weakly dried (Type of soil)	Moderately moist
(Soil group)			
R: Red soil	R <sub>A</sub> , R <sub>B</sub>	R <sub>C</sub>	
Y: Yellow soil	Y <sub>B</sub>		
B: Brown forest soil	B <sub>A</sub> , B <sub>B</sub>		B <sub>D</sub>
B/: Black soil			B/ <sub>D</sub>
DR: Dark red soil			DR <sub>D</sub> (d)
(r)-B: (Reddish) Brown forest soil (Subgroup)			(r)-B <sub>D</sub>
Im-B: Intermediate soil between Immature soil and Brown forest soil			Im-B <sub>D</sub>

Podzolic soils are as follows; P<sub>D</sub>I.....Dry podzol, P<sub>D</sub>III.....Dry slightly podzolized soil,  
P<sub>W(i)-I</sub>.....Wet podzol (iron type)

Site	
海拔高 Altitude (m)	母材料, 林況 Parent material Forest
180	Shale (mesozoic) <i>Cryptomeria japonica</i>
950	Rhyolite and Volcanic ash, Coniferous forest
600	Granite porphyry, <i>Chamaecyparis obtusa</i>
1,500	Quartz porphyry, Ibid.
1,480	Volcanic ash, <i>Larix leptolepis</i>
680	Ibid., <i>Chamaecyparis obtusa</i>
250	Ibid., Deciduous broad-leaved forest
400	Serpentine, <i>Pinus densiflora</i>
150	Ibid.
370	Andesite lava <i>Chamaecyparis obtusa</i>

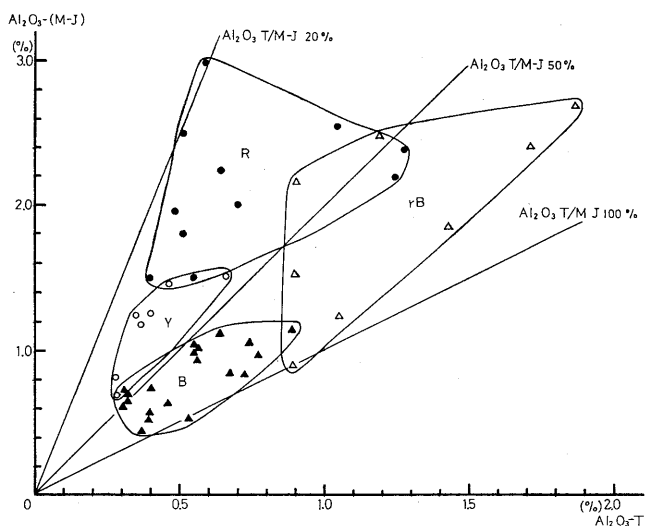


Fig. 5-(1) Tamm 法および MEHRA-JACKSON 法可溶の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  T/M-T (1)

The amounts of aluminum oxide removed from soil by Tamm and MEHRA-JACKSON methods and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  T/M-J ratios (1).

[●.....Red soil, ○.....Yellow soil, ▲.....Brown forest soil, △.....Brown forest soil (reddish)]

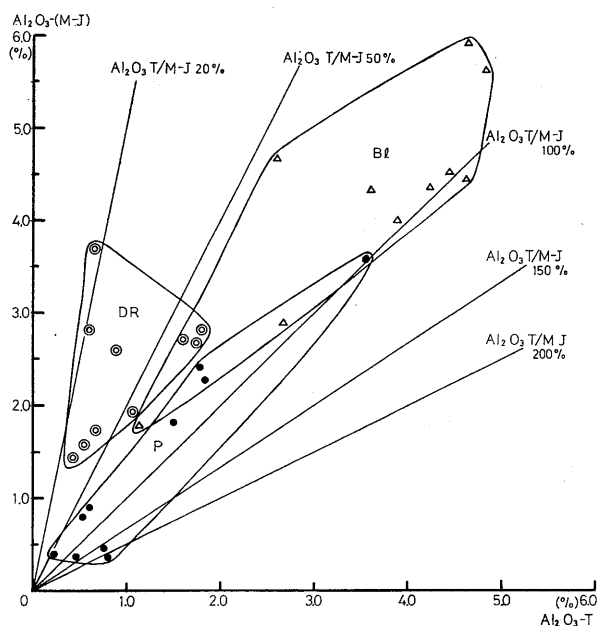


Fig. 5-(2) 同上 Ibid.

[●.....Podzol, △.....Black soil, ◎.....Dark red soil]

および結晶度の相対的な指標といえる<sup>3)</sup>。

今回筆者らは、アルミニウムの活性度として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (TAMM/M-J) を用いることにした。アルミニウムの活性度は鉄の活性度とは内容が異なり、結晶性の鉄によって occlude されていない非晶質のアルミニウムの各土壌相互の相対的な比率を示す指標と考えたい。この場合には、前述 3. のように、非晶質のアルミニウムの抽出率は、M-J 法では TAMM 法よりおとるために、求められた比は実際より誇張された値として示されるが、各土壌相互の比較のための指標として用いることができよう。前述 3. のボーキサイトの場合には、結晶性の鉄で occlude された非晶質のアルミニウムは、TAMM 法によって抽出されないことを示唆していた。Table 3 に示した供試土壌の場合には、きわめて少数例を除くと、M-J 法可溶のアルミニウムが TAMM 法より多いことは、非晶質のアルミニウムが結晶性の鉄によって occlude されているために、TAMM 法の場合には抽出が阻害されたためと考えられる。Fig. 6 に示したように、鉄の活性度とアルミニウムの活性度がきわめて有意な直線相関を示したことは、上述の推論を十分に裏づけるものといえよう。

各土壌群ごとの、遊離酸化物の形態的な特徴は次のとおりであった。

#### 5-1. 赤色土および黄色土

わが国の赤色土は、大政、黒鳥、木立ら<sup>13)14)21)</sup>によって、古期の温暖期にラテライト的な土壌生成作用を受けた古土壌であることが明らかにされている。黄色土の生成過程はまだ明らかにされていないが、赤色

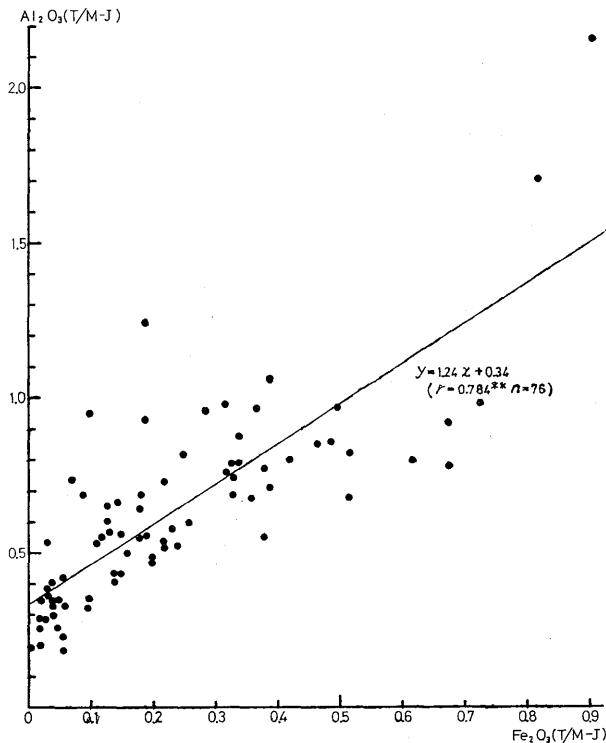


Fig. 6 供試土壌の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (T/M-J) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (T/M-J) の相関 (1% 有意水準における  $r = 0.291$ )

Correlation between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (T/M-J) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (T/M-J) of selected soils (Significant  $r$  at 1% level = 0.291).

土壌と類似した土壌生成作用を受けた土壌であろうと推定されている。

赤色土および黄色土の遊離酸化物の形態はいずれも同様の特徴を有し、鉄およびアルミニウムの活性度、および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -T (TAMM 法可溶の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) と  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -T (TAMM 法可溶の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は、暗赤色土の鉄およびアルミニウムの活性度がほぼ同程度の値を示した以外は、他の土壌群に比べていちじるしく低い値を示したことによって、明りょうに特徴づけられる。

赤色土の鉄の活性度が低いことは、永塚<sup>19)20)</sup>の結果ともよく一致する。

赤色土と黄色土を比較すると、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -T および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -T はいずれも同程度のレベルであったが、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -(M-J) (M-J 法可溶の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) および  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -(M-J) (M-J 法可溶の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は、赤色土の方が明りょうに高かった。また、鉄の活性度は、菌糸網を形成して

いた穴水土壌の Am 層 ( $R_1$ ) 以外は、赤色土の方が多少低かったといえる。

穴水土壌の Am 層はけんちよな菌糸網層を形成し、Carbon 含有率も他の赤色土および黄色土に比べると、いちじるしく高かった。これの鉄の活性度がかなり増大していたことは、次の褐色森林土 (5-2) で論ずるように、現気候—生物の影響を強く反映しているといえる。

以上の赤色土および黄色土の遊離酸化物の形態は、結晶質の鉄が主体を占め、非晶質の鉄は少なく、同時に非晶質のアルミニウムは、多くの部分が結晶性の鉄で occlude されていることを示唆していたが、これらの点は、これらの土壌が古期の温暖期にラテライト的な土壌生成作用を受けたことを示すものといえる。しかし、両土壌間に見られる  $Fe_2O_3$ -(M-J) および  $Al_2O_3$ -(M-J) の相違は、両土壌の生成過程が必ずしも同一ではないことを示すものと思われるが、この点はなお今後の研究課題といえよう。

上述の穴水土壌 および Y-R 型土壌\*に属する伊賀上野土壌の  $Fe_2O_3$ -T および鉄の活性度以外は、各断面における層位間の  $Fe_2O_3$ -T,  $Al_2O_3$ -T, 鉄およびアルミニウムの活性度は明りょうな変化が見られなかった。

#### 5-2. 褐色森林土

供試した褐色森林土では、赤褐系褐色森林土に属する三戸山土壌——とくに下層土——では、 $Fe_2O_3$ -(M-J) および  $Al_2O_3$ -(M-J) が他の褐色森林土に比べるとかなり高く、明りょうな相違を示していたが、この点は前述 (4) のように、赤色土と同様の風化過程を受けた母材料の影響を明りょうに示すものといえる。しかし、同時にこれらの土壌では  $Fe_2O_3$ -T および  $Al_2O_3$ -T も高く、したがって、鉄およびアルミニウムの活性度の範囲は、他の褐色森林土とは明りょうな相違を認め難かった。

供試土壌の鉄の活性度は以下に述べるように、土壌型ないし土壌の成熟度によってかなりの相違が認められた。しかし、アルミニウムの活性度は一部の断面では同様の傾向が認められたが、全般に鉄の活性度ほど明りょうな傾向を認め難かった。

環境諸因子の影響をもっともけんちよに反映する表層土について比較すると、成熟度の比較的進んだ B<sub>d</sub> 型土壌 (川本 P14 および三戸山 P3) の鉄の活性度は、未熟な B<sub>d</sub> 型土壌 (福山 pn-P1 および同 G-7) より大きかった。B<sub>A</sub> および B<sub>B</sub> 型土壌では、三戸山 P1 の H-A 層以外はいずれも未熟な B<sub>d</sub> 型土壌と同程度であった。また、B<sub>A</sub> および B<sub>B</sub> 型土壌では、表層土に比べると下層土では明りょうな減少を示したが、B<sub>d</sub> 型土壌ではとくに未熟な福山 G-7 以外は、各層位間の変化は小さかった。

以上の結果は、褐色森林土における鉄の活性度の変化は、現気候下における生物の作用、すなわち、落枝葉および草本遺体などの有機物の供給、その分解にともなう腐植の生成および集積などの影響の強さを反映しているように思われる。一般に、これらの生物の作用の影響は、山腹斜面下部に位置する B<sub>d</sub> 型土壌 (崩積土) の方が、尾根ないし山腹斜面上部に位置する B<sub>A</sub> および B<sub>B</sub> 型土壌より大きいといえる。さらに、水分環境および堆積様式の相違にともなう下層への水の浸透性の良否とも関連して、B<sub>d</sub> 型土壌では下層までその影響が強く示されているといえる。

供試した褐色森林土の鉄の活性度は 0.07~0.47, アルミニウムの活性度は 0.43~0.97 を示した。永塚<sup>19)20)</sup> は黄褐色森林土と褐色森林土とは、鉄の活性度 0.40 を境にして区分され、黄褐色森林土 (0.40 以下) は赤色土と褐色森林土 (0.40 以上) の中間の状態にあることを指摘している。筆者らの今回供試した

\* 林野土壌層断面図集 (2) においては Rc 型土壌とされているが、表層は黄色風化を受けた土層と考えられるので、仮に Y-Rc 型土壌と表示した。

褐色森林土は、永塚の黄褐色森林土と同様に照葉樹林帯における低山、丘陵地帯の森林土であるが、鉄の活性度については永塚の結果とよく一致した。また、筆者らの結果は、赤褐色および未熟土的な褐色森林土のいずれの場合も、現気候—生物の作用によって、褐色森林土的な方向に土壤生成作用が進みつつあることを示すものといえる。

未熟土的な褐色森林土の場合には、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  はいずれも各層位間に明りような変化が見られず、上述のような赤褐色褐色森林土の場合とは明りような相違が見られた。

### 5-3. ポドゾル

供試したポドゾルの遊離酸化物の形態は、 $\text{A}_2$  層における鉄およびアルミニウムの溶脱、および  $\text{B}_1$  と  $\text{B}_2$  層における集積によって明りように特徴づけられた。

これらの遊離酸化物の層位間の変化は、 $\text{Pd}$  型土壤の場合には  $\text{TAMM}$  法および  $\text{M-J}$  法可溶の鉄およびアルミニウムは、いずれも  $\text{A}_2 < \text{B}_1 > \text{B}_2$  で  $\text{B}_1$  層に  $\text{max.}$  が見られた。また、鉄およびアルミニウムの移動は  $\text{PdI}$  型土壤の方が  $\text{PdIII}$  型土壤よりさらに明りように示された。

これに対して、 $\text{Pw}$  型土壤では、 $\text{TAMM}$  および  $\text{M-J}$  法可溶の鉄およびアルミニウムは  $\text{Pd}$  型土壤より少なかった。溶脱および集積は  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$  にとくに明りように示されたが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  の層位間の相違は明りようではなかった。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  以外の各フラクションは  $\text{A}_2 < \text{B}_1 < \text{B}_2$  で  $\text{B}_2$  層に  $\text{max.}$  が見られた。 $\text{Pd}$  型土壤と  $\text{Pw}$  型土壤の集積が  $\text{max.}$  の層位が異なることは、両土壤の出現地形および水分環境の相違によってもたらされる、土壤水の下層への浸透の相違を反映しているといえよう。

$\text{Pw}$  型土壤における鉄およびアルミニウムの活性度は、 $\text{A}_2$  層に比べると  $\text{B}_1$  および  $\text{B}_2$  層ではいちじるしい増大を示していた。 $\text{Pd}$  型土壤においても同様の傾向が認められたが、 $\text{Pw}$  型土壤ほどけんちよではなかった。

ポドゾルにおける——とくに集積層 ( $\text{B}$  層)——このような遊離酸化物の形態は、 $\text{McKEAGUE}$  ら<sup>16)</sup>、 $\text{BLUME}$  ら<sup>3)</sup>の結果ともよく一致したが、この土壤の特徴を示すものといえる。

$\text{Pw}$  型土壤——とくに  $\text{B}_1$  および  $\text{B}_2$  層——において、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  より明りように低かったことは、上述 3. のように非晶質のアルミニウムの抽出は、 $\text{M-J}$  法は  $\text{TAMM}$  法よりおとることを示すものといえよう。

### 5-4. 黒色土壤 (火山灰性)

供試した黒色土壤 (火山灰性) の遊離酸化物の形態は、他の非火山灰性の各土壤とはいちじるしい相違が見られた。すなわち、和田山土壤の  $\text{B}$  層ではとくに明りようではなかったのを除くと、全般的に  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  は、他の土壤に比べるといちじるしく多かった。これらの点は非晶質のアロフェンの影響を反映しているといえるが、同時にアロフェン質の黒色土壤 (火山灰性) の遊離酸化物の形態を特徴づけるものといえる。

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  および鉄の活性度は各断面ごとに、また、同じ断面でも火山灰の起源の相違によって、かなり幅の広い相違が見られた。この点は火山灰の性質の相違にもとづくものと思われる。

同じ断面における  $\text{TAMM}$  および  $\text{M-J}$  法可溶の鉄およびアルミニウムの層位間の変化は、一定の傾向が見られなかった。

### 5-5. 暗赤色土

暗赤色土の分類は、新しい森林土壌の分類体系 (4 参照) では、超塩基性岩に由来する土壤や、火山活

動にともなう熱水作用の影響を受けた母材料に由来する土壌で、B層が暗赤色を呈するものを一括して、暗赤色土として暫定的に区分している。

供試した暗赤色土は、鉄およびアルミニウムの活性度が小さいことによって、赤色土および黄色土と同様の特徴を有するといえる。しかし、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  のレベルは赤色土および黄色土より大きかった。さらに、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  および  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  は同じ断面でも各層位間にいちじるしい相違が見られたが、その範囲は赤色土よりさらに広がった。

同じ断面における  $\text{T}_{\text{amm}}$  および M-J 法可溶の鉄およびアルミニウムの層位別の分布は、変化が大きく一定の傾向が見られなかった。

稿を終えるに当たり、有益な助言を与えられた関西支場長黒鳥 忠博士ならびに同土壌研究室長小島俊郎技官に心からの謝意を表する。

## 文 献

- 1) AGUILERA, N.H. and M.L. JACKSON: Iron oxide removal from soils and clays. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 17, 359~364, (1953)
- 2) BELYAYEVA, N.I.: Determination of aluminum in the presence of iron: Spectrophotometric method using the reagent ferron. *Soviet Soil Sci.*, 2, 218~220, (1966)
- 3) BLUME, H.P. and U. SCHWERTMANN: Genetic evaluation of profile distribution of aluminum, iron and manganese oxides. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33, 438~444, (1969)
- 4) COFFIN, D.E.: A method for the determination of free iron in soils and clays. *Can. J. Soil Sci.*, 43, 7~17, (1963)
- 5) DAVENPORT, W.H. Jr.: Determination of aluminum in the presence of iron. *Anal. Chem.*, 21, 710~711, (1949)
- 6) DEB, B.C.: The estimation of free iron oxides in soils and clays and their removals. *J. Soil Sci.*, 1, 212~220, (1950)
- 7) GAMBLE, E.E. and R.B. DANIELS: Iron and silica in water, acid ammonium oxalate, and dithionite extracts of some North Carolina Coastal Plain soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36, 939~943, (1972)
- 8) GORBNOV, N. I., G. S. DZYADEVICH, and B. M. TUNIK: Methods of determining non-silicate amorphous and crystalline sesquioxide in soils and clays. *Soviet Soil Sci.*, No. 11, 1252~1259, (1961)
- 9) 河田 弘: TYURIN 法による土壌有機炭素の定量の検討およびその改良法について, 林野土調報, 8, 67~80, (1957)
- 10) 河田 弘 (KAWADA, H.): 森林土壌の腐植に関する研究 (第2報) [Studies on the humus form of forest soil (Part 2)], 林試研報 (Bull. Gov. For. Exp. Stat.), 270, 89~110, (1975)
- 11) 河田 弘・西田豊昭 (KAWADA, H. and T. NISHIDA.): 森林土壌のリン酸の形態について (Phosphorus form in representative Japanese forest soils), 同上 (Ibid.), 250, 1~34, (1973)
- 12) 河田 弘・西田豊昭・吉岡二郎 (KAWADA, H., T. NISHIDA and J. YOSHIOKA.): 土壌および針葉の化学的組成とヒノキの成長との関係 [Chemical composition of soil and foliage in relation to the growth of Hinoki (*C. obtusa*)], 同上 (Ibid.), 253, 1~37, (1973)
- 13) 木立正嗣・大政正隆 (KIDACHI, M. and M. OHMASA.): 赤色土の研究 III (Studies of red soil in Japan III), 林野土調報 (Forest Soils of Japan), 14, 1~126, (1963)

- 14) 黒鳥 忠・大政正隆 (KUROTORI, T. and M. OHMASA.): 同上 II (Ibid. II), 同上 (Ibid.), 13, 1~88, (1963)
- 15) McKEAGUE, J. A.: Humic-fulvic acid ratio, Al, Fe and C in phosphate extracts as criteria of A and B horizons. Can. J. Soil Sci., 48, 27~35, (1968)
- 16) McKEAGUE, J. A. and J. H. DAY: Dithionite- and oxalate extractable Fe and Al as aids in determining various classes of soils. Ibid., 46, 13~22, (1966)
- 17) MEHRA, O. P. and M. L. JACKSON: Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with bicarbonate. 7th Natl. Conf. on clays and clay minerals, 317~327, (1960)
- 18) MITCHELL, B. D. and R. C. MacKENZIE: Removal of free iron oxide from clays. Soil Sci., 77, 173~184, (1954)
- 19) NAGATSUKA, S.: Studies on genesis and classification of soils in warm-temperate region of southwest Japan. (Part 3), Soil Sci. and Plant Nutr., 18, 147~154, (1972)
- 20) 永塚鎮男: 褐色森林土, 黄褐色森林土, 赤色土における遊離酸化鉄の存在状態について, ペドロジスト, 17, 70~83, (1973)
- 21) 大政正隆・黒鳥 忠・木立正嗣 (OHMASA, M., T. KUROTORI and M. KIDACHI): 赤色土壌の研究 I (Studies of red soils in Japan I), 林野土調報 (Forest Soils of Japan), 8, 1~23, (1957)
- 22) 農林省林業試験場編: 林野土壌層断面図集 (2), (1968)
- 23) SCHWERTMANN, U.: Die fraktionierte Extraktion der freien Eisenoxyde in Böden, ihre mineralogischen Formen und ihre Entstehungsweisen. Z. Pflanzenernähr., Düng. u. Bodenk., 84, 194~204, (1959)
- 24) Evenda: Differenzierung der Eisenoxyde des Bodens durch Extraktion mit Ammonium-oxalat-Lösung. Evenda, 105, 194~202, (1964)
- 25) TAMM, O.: Eine Methode zur Bestimmung der anorganischen Komponenten der Gel-Komplex im Boden. Meddel. Statens Skogsförsöksant, 19, 385~404, (1922)
- 26) Evenda: Über die Oxalatmethode in der Chemischen Bodenanalyse. Meddel Skogsförinst. Stockhorm, H. 27, (1934) [cited from (8)]
- 27) 山家富美子・黒鳥 忠: 天城, 高尾土壌の遊離酸化鉄, 遊離酸化アルミニウム, 日土肥誌, 41, 477~482, (1970)
- 28) 同上: 四国西南部の森林土壌の遊離酸化鉄, 遊離酸化アルミニウム, 同上, 43, 397~(402), (1972)

## On the Free Sesquioxides in Representative Forest Soils

Hiroshi KAWADA<sup>(1)</sup> and Toyoaki NISHIDA<sup>(2)</sup>

### Summary

### 1. Introduction

The determination of free sesquioxides and their horizontal distribution helps to confirm the type, the direction and the extent of the genetic process of soils. They may be also efficacious as aids in determining the criteria of some soils or some horizons.

The acidic oxalate extraction (TAMM method) and the dithionite reduction (MEHRA and JACKSON method) were often used for those objectives<sup>(3)(7)(16)(19)(20)</sup>. It was said that the acidic oxalate method extracts the amorphous sesquioxides, and the dithionite method the amorphous and crystalline iron oxides. It may be true in relative comparison but some researchers were doubtful of nearly complete dissolution of crystalline iron oxides by the dithionite method due to the low solubility of iron from hematite and goethite, the prevailing iron oxide minerals in soils. Besides, in the writers' opinion, the information on the dissolution of aluminum by the dithionite method is insufficient. The free aluminum in soil is one of the important problems in this country due to the wide distribution of free aluminum rich allophanic soils from volcanic ash.

The writers wished to get information on the form of free sesquioxides of the representative forest soils in this country. This being so, they examined the dissolution of iron and aluminum of various iron oxide and aluminosilicate minerals by acidic oxalate and dithionite methods at the outset. Then they examined the free iron and aluminum in red soils, yellow soils, brown forest soils, podzols, black soils and dark red soils.

### 2. Analytical method

#### 2-1. Free iron and aluminum

Acidic oxalate extraction after TAMM<sup>(26)</sup> is as follows:

2 g of soil, pass 1 mm sieve, in 250 ml centrifuge tube is shaken for 1 hour in darkness with 100 ml of TAMM reagent (32.5 g of oxalic acid and 62.1 g of  $\text{NH}_4$ -oxalate per 2.5 liter of water, pH 3.20~3.27). Then the suspension is centrifuged and the soil is treated with the same reagent for second extraction. After second extraction soil is washed with 50 ml of reagent and centrifuged. Extractants and washed solution are collected into a volume flask and filled up to the volume with water. An aliquot of it is digested with  $\text{HNO}_3$ - $\text{HClO}_4$ - $\text{H}_2\text{SO}_4$  mixture. Iron and aluminum are determined by the reagent ferron<sup>(2)(5)</sup>.

Dithionite reduction after MEHRA and JACKSON method<sup>(17)</sup> (M-J method for short) is as follows:

40 ml of 0.3 M Na-citrate solution and 5 ml of 1 M Na-bicarbonate solution are added to 4 g of soil, pass 1 mm sieve, in 250 ml centrifuge tube. The suspension is heated at 80°C in water bath and then 1 g Na-dithionite is added. The mixture is stirred and periodically for 15 minutes. After the end of digestion 10 ml of 2 N Na-sulfate solution is added for the coagulation of clay and the suspension is centrifuged. The soil is treated with the same reagents two more times. Then it is washed with Na-citrate solution and centrifuged. The extractants and washed solution are collected into a volume flask and filled up to the volume with water. Iron and aluminum are determined by the same reagent.

#### 2-2. Total iron and aluminum

Selected iron oxide and Al-silicate minerals are fused in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . After removal of  $\text{SiO}_2$  total iron and aluminum are determined by the same reagent.

#### 2-3. Chemical properties of soil

The chemical properties of soil are determined by the same methods described in the writers' previous papers<sup>10)11)12)</sup>.

#### 2-4. Differential thermal analysis

Differential thermal analysis is treated with the selected minerals, less than 100 mesh, with the heating rate of 10°C/min.

#### 2-5. X ray diffraction

X ray diffraction is carried by powder method under the following conditions: Target; Fe with Mn filter, 35 KV, 20 mA, slit system; RS 0.3 mm, scanning speed; 1/min., chart speed; 1/min.

### 3. Dissolved iron and aluminum from various iron oxide and aluminosilicate minerals by TAMM and M-J methods

The DTA curves and X ray diffraction patterns of selected minerals in Fig. 1 and 2 confirmed the following facts:

The degree of crystallinity and purity of hematite was remarkably high. Goethite was in relatively high crystallinity and it admixed a small amount of hematite and lepidocrocite. Bog iron ore consisted of goethite in low crystallinity. Bauxite contained a large amount of gibbsite in high crystallinity. Other clay minerals, allophane, halloysite, kaolinite and montmorillonite, expressed their characteristic DTA curves, respectively.

The dissolved iron and aluminum from selected iron oxide and Al-silicate minerals by TAMM and M-J methods are expressed in Table 1.

The following facts were confirmed on TAMM method:

The very low dissolution of iron or aluminum from selected minerals except bog iron ore and allophane, less than only 1.7% of total iron or aluminum, well agreed with that by the previous researchers<sup>5)7)8)16)28)</sup>. However, the dissolved iron from bog iron ore, low crystalline iron oxide mineral, increased up to 17~19% and a large part of aluminum, 58~69%, was dissolved from allophane, amorphous Al-silicate.

The following facts were confirmed on M-J method.

The very low aluminum dissolution, less than only 2% of total aluminum, from kaoline, halloysite and montmorillonite coincided well with that by the previous researchers<sup>4)7)8)16)</sup>. The iron was almost completely dissolved from bog iron ore and goethite but only 24~29% from

hematite. The solubility of iron from hematite and goethite by the dithionite method is controversial. Some researchers recognized almost complete dissolution of hematite and goethite<sup>1)</sup><sup>6)17)</sup> and high dissolution of iron from goethite<sup>18)</sup>. Against them, others pointed to only low iron dissolution from these minerals<sup>4)7)16)</sup>. In the writers' opinion, the differences of degree of crystallinity of iron oxide minerals would affect iron dissolution.

It is worthy of note that though the dissolved aluminum from allophane by this method reached to 21~30%, it was remarkably less than that by the TAMM method. A similar fact was found by Canadian researchers<sup>16)</sup> on the amorphous Al-silicate. It may be a weak point of this method for the determination of free aluminum.

The aluminum dissolved from bauxite by this method was low, only 5~6% of total aluminum. McKEAGUE *et al.*<sup>16)</sup> recognized no dissolution of aluminum from gibbsite by M-J method. If standing on their opinion and dissolved from bauxite was assumed to be from admixtures of amorphous free aluminum, the remarkable increase of dissolution of aluminum by M-J method than that by TAMM method was inconsistent with the above-mentioned aluminum dissolution from allophane. A similar tendency as bauxite was observed on the selected soils with a few exceptions as described hereunder in Section 5.

In the writers' opinion, these facts suggested that the occlusion of free amorphous aluminum with crystalline iron oxides checked its dissolution by TAMM method as described in detail in Section 5.

From the above-mentioned results, the writers reached the following conclusion:

TAMM and M-J methods are efficacious for the relative comparison of sesquioxide form. The amorphous sesquioxides are dissolved by the TAMM method but the dissolution of amorphous aluminum is obstructed by occlusion with crystalline iron oxides. The amorphous and a large part of iron oxides are dissolved by the M-J method. The dissolution of amorphous aluminum oxides by this method is less than that by the TAMM method. Moreover, the degree of crystallinity of iron oxides affects the degree of their dissolution. The crystalline aluminum oxide, e. g. gibbsite, is not or may be only slightly dissolved by this method.

#### 4. Selected soils

The locations of selected soils are expressed in Fig. 3 and their sites are briefly added to Table 3. The chemical properties of a large part of selected soils were already given in the writers' previous papers<sup>10)11)12)</sup>. Those of newly added soils are expressed in Table 2.

The locations of selected brown forest soils are the hills and low mountains in southwest Japan, and they belonged to the warm-temperate evergreen broad-leaved forest zone.

The weakly eroded or rather immature brown forest soils due to the strongly repeated human destruction of forests from ancient times are widely distributed in this area. Moreover, the reddish or yellowish brown forest soils, one of the subgroups of brown forest soil, are also rather widely distributed. They are from the parent materials formed under the similar weathering process to the relic red soil, and the hue of their low horizons are more reddish or yellowish than those of normal brown forest soils. In the opinion of the soil scientists of our station, they are the progressive soil from relic red soil to the brown forest soil by the biotic agencies under the current climatic conditions.

Among the selected brown forest soils Mitoyama soils belonged to the reddish brown forest soil, and other soils to the rather immature brown forest soil.

### 5. Sesquioxide form of the selected soils

The amount of free iron and aluminum and activity grades of iron and aluminum of selected soils are expressed in Table 3, Fig. 4 and 5.

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{AMM}}/M\text{-J}$ ), the iron activity grade after SCHWERTMANN<sup>24)</sup>, is used as a relative index of aging and crystallinity of free iron oxides.

The writers proposed the aluminum activity grade,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{AMM}}/M\text{-J}$ ), as a relative measure of non-occluded part of amorphous aluminum with crystalline iron oxides. The more dissolved aluminum by M-J method than that by  $T_{\text{AMM}}$  method on the selected soils with only a few exceptions is similar to bauxite mentioned above in Section 3, would be interpreted by the obstruction of amorphous aluminum dissolution by  $T_{\text{AMM}}$  method due to the occlusion with crystalline iron oxides. The significant linear correlation between  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{AMM}}/M\text{-J}$ ) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{AMM}}/M\text{-J}$ ) ( $r=0.786^{**}$ ,  $n=76$ ) in Fig. 6 would support this opinion. However, the aluminum activity grades may be rather exaggerated due to the less dissolution of amorphous aluminum by M-J method than that by  $T_{\text{AMM}}$  method.

The free sesquioxide form for selected soil groups was as described below.

#### 5-1. Red soil and yellow soil

The red soils in this country are the relic soils formed in the middle epoch of older diluvium (probably Günz-Mindel interglacial epoch) under the warm climatic condition<sup>18)14)21)</sup>. Though the genesis of yellow soils is not yet clarified in detail, it is supposed to be a relic soil formed by the similar forming process to red soil, too.

The free sesquioxide form of red soils and yellow soils is similar, and it is characterized by very low levels of iron and aluminum activity grades,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$  (dissolved  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  by  $T_{\text{AMM}}$  method) and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  (dissolved  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by  $T_{\text{AMM}}$  method). Most part of free iron oxides are crystalline and a large part of amorphous aluminum are occluded with crystalline iron oxides. Their lateritic genetical process in ancient times is confirmed with these characteristics.

The low iron activity grades of red soils agree well with that after NAGATSUKA<sup>19)20)</sup>.

Though  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  of both soils are of similar level, the  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  (dissolved aluminum by M-J method) and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  (dissolved  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by M-J method) of red soils were higher than those of yellow soils. Moreover, the iron activity grades of red soils are slightly higher than those of yellow soils except  $\text{Am(R}_1\text{)}$  layer of Anamizu soil. It is a mycelial layer and very rich in carbon in comparison with other red and yellow soils. The remarkable increase of its iron activity grade reflects effect of the current climatic-biotic agencies as brown forest soils as described below.

However, the above-mentioned differences between the red and yellow soils suggest delicate differences of their genetical processes but they are left for future study.

No clear horizontal variety was recognized on  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  and iron activity grades of red and yellow soils except Anamizu soil ( $\text{R}_a$  soil) and Igaueno soil ( $\text{Y-R}$  soil).

#### 5-2. Brown forest soil

Among the selected brown forest soils, the remarkable increases of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  of Mitoyama soils, especially their lower horizons, in comparison with other soils are noteworthy. They are due to their parent material formed by the similar weathering process to red soil. However, their iron and aluminum activity grades are of similar level to other soils.

The type of soil and the degree of maturity of selected brown forest soils affected their iron activity grades as described hereunder. However, though a similar tendency is observed on their aluminum activity grades in some soils, their differences among soils were not distinguished as a whole.

Comparing with the surface horizons, the iron activity grades of relatively matured B<sub>0</sub> soils, e. g. Mitoyama P 3 and Kawamoto P 14, are more advanced than those of immature B<sub>0</sub> soils, e. g. Fukuyama pn-1 and G-7. Those of B<sub>A</sub> and B<sub>B</sub> soils are of similar level to those of immature B<sub>0</sub> soils except H-A layer of Mitoyama P 1. Moreover, the iron activity grades clearly decreased downwards from surface in B<sub>A</sub> and B<sub>B</sub> soils but their horizontal changes are gradual in B<sub>0</sub> soils except Fukuyama G-7, especially immature B<sub>0</sub> soil. In the writers' opinion, these facts suggest that the degree of biotic agencies, e. g. accumulation of fallen leaves, litters and herbaceous residues, their decomposition and humus formation, etc., under the current climatic conditions affect the iron activity grade. These biotic agencies are more sufficient in B<sub>0</sub> soils (colluvial soil) on the lower part of hill and mountain slopes than in B<sub>A</sub> and B<sub>B</sub> soils (residual soils) on the upper part of hill and mountain slopes due to the more excellent growth of vegetation and favorable moisture regime of soil. The better water percolation in B<sub>0</sub> soils than in B<sub>A</sub> and B<sub>B</sub> soils helps the biotic agencies downwards from surface horizon.

The ranges of iron and aluminum activity grades were 0.07~0.47 and 0.43~0.97, respectively.

NAGATSUKA pointed out that the yellow brown forest soils and the brown forest soils are clearly divided with the borderline of 0.40 for iron activity grades and yellow brown forest soil (less than 0.40) is an intermediate soil between red soil and brown forest soil (more than 0.40).

The selected brown forest soils by the writers and yellow brown forest soils by NAGATSUKA are the forest soils on the hills and low mountains in warm-temperate evergreen broad-leaved forest zone in southwest Japan. The iron activity grades of selected soils by the writers well agreed with those yellow brown forest soils after NAGATSUKA. The writers' results suggest that the genetical processes of both immature and reddish brown forest soils are similar and proceeding to the normal brown forest soil by the biotic agencies under the current climatic conditions.

The horizontal varieties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-T in selected soils are not distinguished except reddish brown forest soils.

### 5-3. Podzol

The form of sesquioxides of selected podzols is characterized by the eluviation from A<sub>2</sub> horizon and the illuviation to B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub> horizons. The iron and aluminum dissolved by TAMM and M-J method in P<sub>0</sub> soils (dry podzol) are as A<sub>2</sub><B<sub>1</sub>>B<sub>2</sub> and max. accumulations are found at B<sub>1</sub> horizons. The migrations of iron and aluminum are more distinguished in P<sub>0</sub>I than in P<sub>0</sub>III. The iron and aluminum in corresponding horizons of Pw soil (wet podzol) were less than those of P<sub>0</sub> soils. The free sesquioxides except Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(M-J) are as A<sub>2</sub><B<sub>1</sub>≤B<sub>2</sub> in Pw soil and max. accumulations are found in B<sub>2</sub> horizon. The different mode of sesquioxide migration between P<sub>0</sub> and Pw reflected the difference of water percolation between both soils due to their moisture regime and topographical factor.

The remarkable increase of iron and aluminum activity grades in B<sub>1</sub> and B<sub>2</sub> horizons in comparison with those in A<sub>2</sub> horizon was found in Pw soil. A similar tendency, not so distinguished as Pw soil, was found in P<sub>0</sub> soils, too.

The above-mentioned characteristics of sesquioxide of podzols, especially B horizons, well agree with those of the previous researchers<sup>9)16)</sup>.

The more  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  than  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  in Pw soil, especially distinguished in  $\text{B}_1$  and  $\text{B}_2$  horizons, confirmed the less dissolution of amorphous aluminum by M-J method than by Tamm method as mentioned above in Section 3.

#### 5-4 Black soil

The sesquioxide form of selected black soils from volcanic ash is remarkably different from that of other soil groups from non-volcanic ash origin. Remarkably abundant  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  in black soils with the only exception of B horizon of Wadayama soil which is not so distinguished are characteristic. It is due to the allophane, particularly rich in volcanic soils.

The rather widely different  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  among profiles or horizons were observed. It may be due to the difference of the origin of volcanic ashes. The horizontal distribution of iron and aluminum dissolved by Tamm and M-J methods expressed no certain tendency.

#### 5-5. Dark red soil

The classification of dark red soil is not confirmed. The soils with dark reddish colored B horizons from ultra basic or basic rocks or from the parent materials formed under the effect of volcanic hydrothermal alternation are provisionally summed up as dark red soil.

The low iron and aluminum activity grades, similar to those of red and yellow soils, characterized the sesquioxide form of dark red soils. However, their ranges of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-T}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-T}$  were larger and their horizontal distributions of  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(M-J)}$  were more widely extended than those of red and yellow soils.

No certain tendency was found on the horizontal distribution of dissolved  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  by the Tamm and M-J methods.

### 6. Acknowledgement

The writers are grateful to Dr. T. Kurotori, the director of Kansai Branch Station, and Mr. T. Kojima, the chief of soil laboratory, for their helpful suggestions.