

上田地方に見出された酸性硫酸塩土壌について

矢彦沢清允・上野満夫・藤松 仁

On the acid sulfate soils from the marine sedimentary in Ueda district

Kiyochika YAHIKOZAWA, Mitsuo UENO, and Hitoshi FUJIMATSU

はじめに

最近の高度技術工業集積地域開発計画とともに大規模な土地造成が行われているが、その中で重土木技術の進

歩が軟質岩地帯の傾斜地や丘陵地における土地造成を可能にしている^{1,2)}。それに伴って地下埋設物が益々増加しているにも拘らず、これらの構造物の腐食・破壊に対

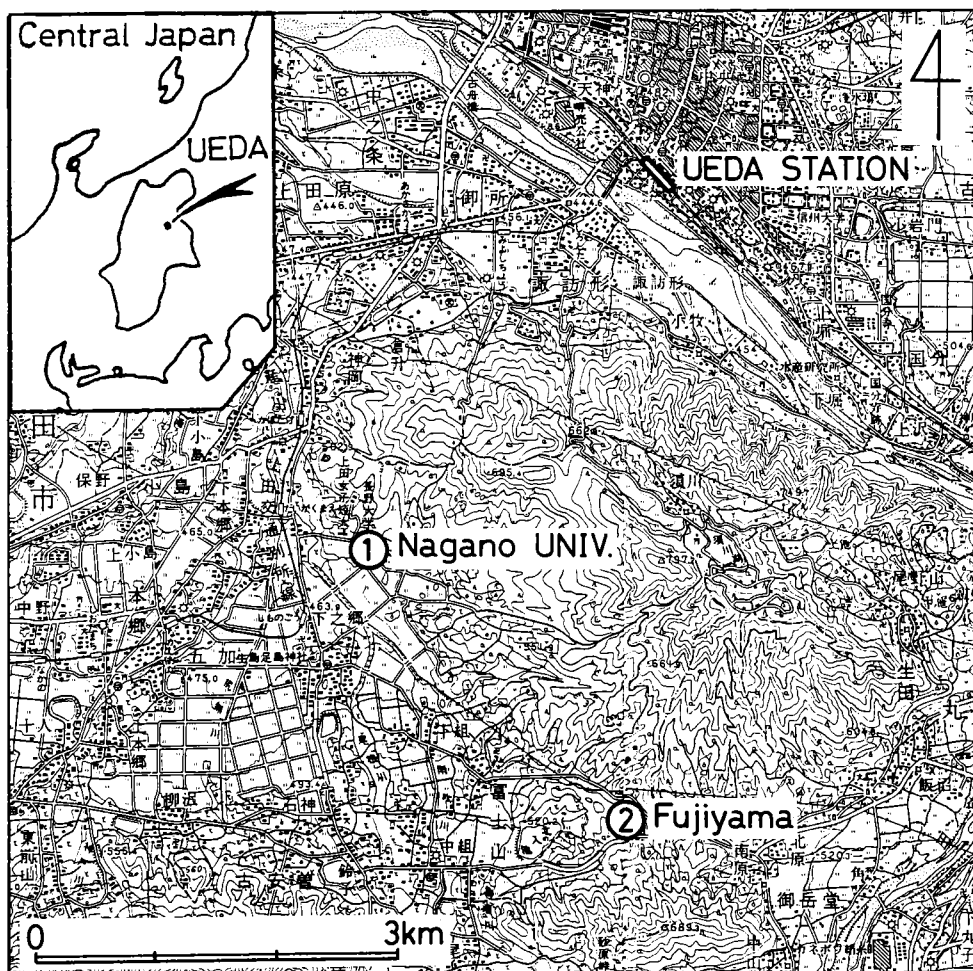


Fig. 1.. The sampling sites are indicated by symbols, ① and ② in map.
(using the topographical map of "Ueda" and "Sakaki" scale 1 : 50000 published
by Geographical Survey Institute of Japan)

するアセスメントは殆ど行われていないのが現状である。

上田市東南の第三紀海成堆積物地帯における傾斜地や丘陵地の大規模造成地³⁾において、埋設配管の激しい腐食並びに造成廃土の農業用土への転用による不作などが発生したことから、開発促進と安全性の両面における原因の早期解明が渴望されている⁴⁾。また、この地域の海成堆積物の鉱物並びに理化学性などとの関連については殆ど研究されていない。

著者らは、これらの原因究明のみならず海成堆積物の表面地質作用下の土壌生成に関する基礎資料を得るための調査研究を進めている。この過程で、上田市東南の塩田地方における造成地露頭においてフランボイダルパイライト並びにその風化関連鉱物を見出し、既に報告している⁵⁻⁹⁾。

この報告では、当堆積物の理化学性と今までに見出したパイライトなどの鉱物との関連を考察し、堆積物の土壌生成過程に対する興味ある結果を得たので報告する。

尚、土壌学、土質工学及び地質学では表層堆積物に対する定義及び表現方法に違いがあるが、ここでは明確に区別して使用していない。

調査地点並びに周辺の自然環境の特徴

調査地点は、Fig. 1 に示したように、① 上田市下之郷長野大学運動場露頭、② 上田市富士山東塩田林間工業団地第一工区並びに第二工区露頭の3ヶ所である。この工業団地内の2露頭は、この団地内を通る上田から二ツ木峠を越えて丸子町への県道別所丸子線に対して北側の第一工区のもものと南側の第二工区のものである。

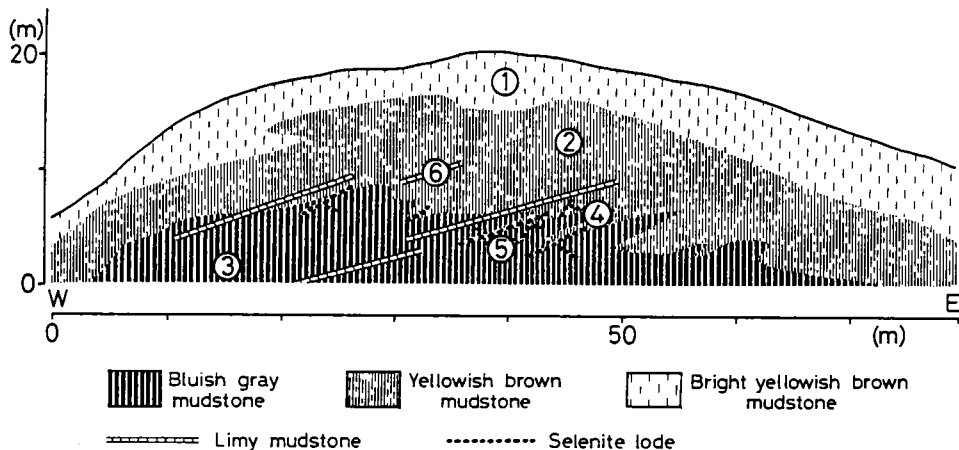
この地域は、地質的には糸魚川—静岡構造線の東縁に当たるいわゆるフォッサマグナ地帯にあり、第三紀中新

世以降の海進によって形成された海成堆積層である。最近、本地域のこの地層には珍しく、海棲貝の化石が9種新たに発見されている⁹⁾。特に斧足類の *Adulomya Uchimuraensis* KURODA があり、この種は別所層の特徴種として知られているので¹⁰⁾、本地域の生層序区分に重要な化石である。また、化石の近傍、貝殻内並びに貝殻層内にフランボイダルパイライトが存在し、フランボイダルパイライトの由来に対しても重要な指示化石⁹⁾である。この堆積層は泥岩、砂岩、礫岩などの互層を成し、厚さは場所によって異なる複雑な層序である。この地層は青木層に層序区分されている¹¹⁾。地形は、これらの堆積層が隆起・侵食を受け、丘陵性の小高い山地や傾斜地を形成している。露頭は、これらの傾斜地に掘削造成されたものである。

方 法

試料の採取及び調製：試料は堆積物の色調や土質などを考慮して採取し、その新鮮な堆積物は原土として出来るだけ速やかに供試した。また、原土の一部は風乾し、風乾細土として供試した。

理化学性の測定：pH (H₂O) は土壌と H₂O の比 1 : 2.5 で振盪処理し、その懸濁液をガラス電極法で測定した¹²⁾。pH (H₂O₂) は風乾細土に pH 6.0 に調整した 30 % 過酸化水素水を加え、初めは激しく反応するので水冷して置き、しばらく放置後湯煎上で加温して十分に反応させ、その後重量の増減により補水して試料との液比を 1 : 10 とし、その懸濁液をガラス電極法で測定した。この酸化後の値は堆積物の酸化究極値を示すものとした¹³⁾。電気伝導度は、pH と同様の懸濁液を用いて電気伝導度計で測定した。硫黄量は、王水可溶性硫黄量を全硫黄量



The sampling sites are indicated by symbols, ○.

Fig. 2. Sketch of outcrop at Nagano University.

として Lung 法¹⁴⁾で測定した。塩酸可溶性硫黄量は塩酸で処理後、また水溶性硫黄量はH₂O処理後、それぞれBaSO₄法¹⁵⁾で定量した。塩基類としてCa, Mg, Na, Kは王水可溶性のものを原子吸光法¹⁵⁾により測定した。鉱物の観察は前報⁵⁻⁹⁾と同様に光学反射顕微鏡並びに走査電子顕微鏡を用いた。鉱物の化学元素組成はエネルギー分散型マイクロアナライザを用いて測定した。鉱物組成についてはX線回折装置を用い、その回折パターンから同定した。

結果と考察

Fig. 2には長野大学運動場露頭のスケッチを示した。この堆積物の土層は、砂質の程度に若干の違いのある泥土層で、いずれも整合に重なっている。走向は北から60°東で、傾斜が北西に17°下がりである。露頭を色調により区分すると地表部の明黄褐色帯域、黄褐色帯域と最下部の青灰色帯域に区分された。土層間には、厚さ15 cm程度の固結した灰白色泥土層が挟在しているのが認められた。この泥土のX線回折パターンをFig. 3に示した。対

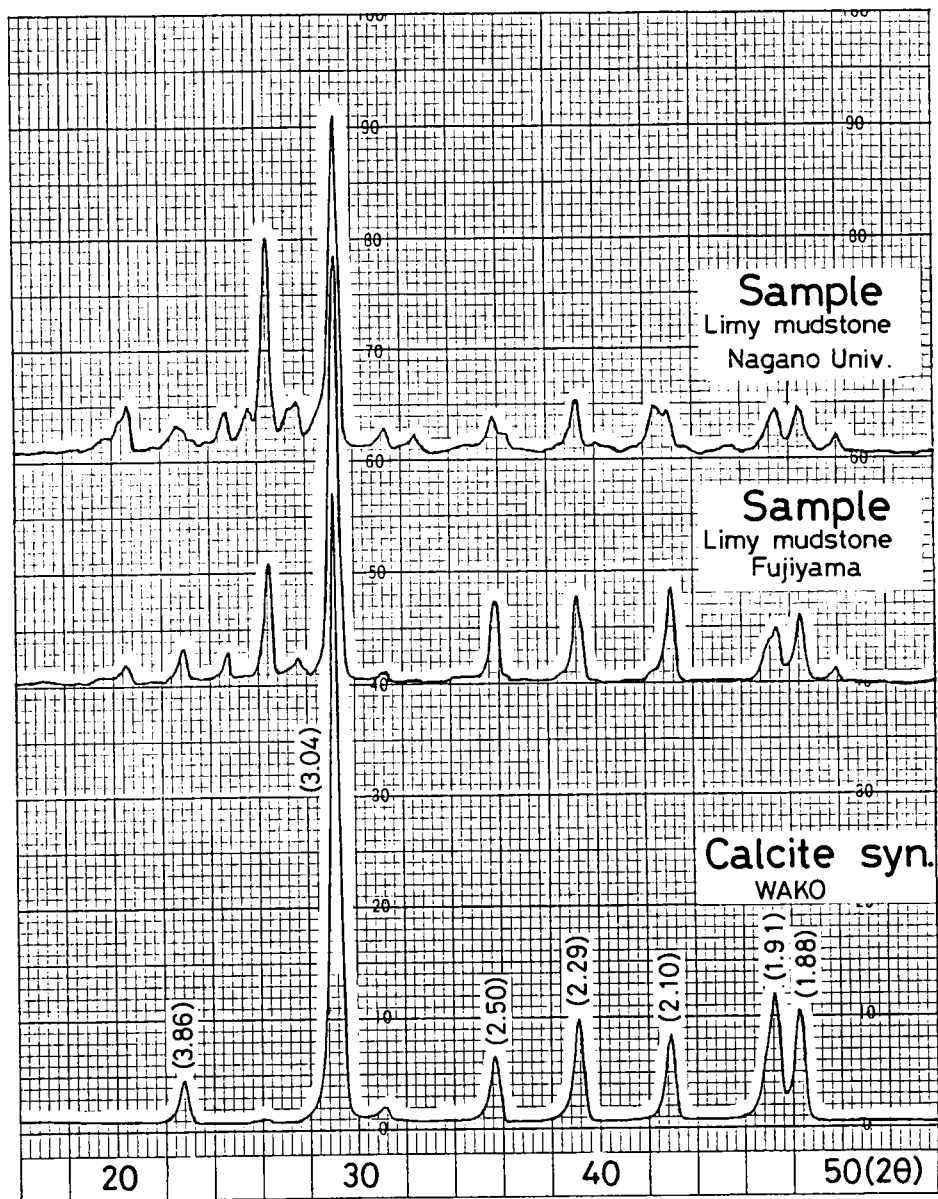


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of limy mudstones and calcite.

比標本は和光純薬工業k.k試薬特級の CaCO_3 (= Calcite) を用いた。このピークパターンをみると、Calcite のピーク特性である $3.86 \text{ \AA}$, $3.04 \text{ \AA}$, $2.50 \text{ \AA}$, $2.29 \text{ \AA}$, $2.10 \text{ \AA}$, $1.99 \text{ \AA}$, $1.88 \text{ \AA}$ のそれぞれがよく一致していることが認められた。このことから、この灰白色泥土は石灰含量が高い微細石灰泥土であると考えられる。

この堆積物の理化学性の測定結果を Table 1 に示した。一般に堆積物の理化学性と埋設構造物の腐食や植生への被害程度を明確にすることは困難であるが、非常に高い腐食性や植生害を与える尺度として pH 4.0 以下^{16, 17)}, 電気伝導度 $1000 \mu\text{s}/\text{cm}$ 以上¹⁸⁾, 硫化態硫黄として 0.75 % 以上¹⁷⁾, また、コンクリートの腐食には硫酸態 (SO_4) として 0.20 % 以上^{19, 20, 21)} などの値が目安とされている。そこで、これらの値を踏まえて測定値を考察した。明黄褐色帯域に属する No. 1 と黄褐色帯域の No. 2 においては、いずれも腐食や植生害を及ぼす範囲の値ではない。次に、青灰色帯域の No. 3 では、酸化処理前後の pH が 8.6 から 3.8 へと強酸性化しており、また、電気伝導度も $575 \mu\text{s}/\text{cm}$ から $1425 \mu\text{s}/\text{cm}$ へと増加を示した。これらの値は腐食や植生害を与える範囲にある。この帯域にはフランボイダルパイライトが分布しているが、その典型的なものを Plate I に示した。この鉱物は個々の微結晶が球状に集合して、その組織形態が木苺の実に似ていることからフランス語の *framboise* から名付けられたものである^{22, 23)}。硫黄含量をみると、塩酸可溶性硫黄量が王水可溶性硫黄量に比べて小さい値である。パイライトは王水に可溶であるが塩酸に不溶であることから、殆どの硫黄がパイライト態であることが分かる。パイライトは水の存在下で空気などによって酸化され易く、また酸化されると硫酸を生じることが知られている²⁵⁻²⁷⁾。このため青灰色帯域の堆積物は H_2O_2 の酸化処理によってパイライトが酸化して硫酸を生じ、強酸性化したものと考えられ

る。次に、透明石膏⁷⁾が混在している黄褐色帯域の No. 4 では、pH 値は 6.4 と中性付近であるが、電気伝導度が $2870 \mu\text{s}/\text{cm}$ と高い値を示している。硫黄量についてみると、王水可溶性と塩酸可溶性の硫黄量がほぼ同じ値を示した。また、酸化処理によっても pH 値の変化がみられない。このことから、硫黄源としてパイライトが存在していないものと考えられる。従って、硫黄の形態は主として硫酸塩であると云える。透明石膏ロードの混在している青灰色帯域の No. 5 では、pH 値は中性付近であるが、電気伝導度は $3120 \mu\text{s}/\text{cm}$ と高い値を示した。また、王水可溶性と塩酸可溶性の硫黄量とから、パイライト態と硫酸塩態との 2 種類の硫黄形態のものが存在しているものと考えられる。この帯域では、パイライトが酸化しても塩基量が多いため酸性化を示さない。また、大部分の塩類は硫酸塩である。透明石膏ロードが混在している No. 4 と No. 5 の硫酸イオン量 (SO_4^{2-}) をみると、0.824% と 0.749% といずれも高い値を示している。一般に水溶性硫酸塩が SO_4^{2-} として土壤中に 0.2 % 以上存在する土壤は硫酸塩土壌とされ、コンクリートに対して相当の腐食・破壊性を持つと報告されている¹⁹⁾。No. 4 と No. 5 のもつ値はこの範囲に含まれている。灰白色泥土層の No. 6 は、全塩基量が $1088 \text{ me}/100 \text{ g}$ と他のものに比べて非常に高い値を示した。これはカルシウム量が $1076 \text{ me}/100 \text{ g}$ と高いためであり、X線回折で示したように、このカルシウム化合物は Calcite である。また、Plate II に示したように、この黄褐色帯域には黄金色のフランボイダルパイライトとは異なる赤褐色のフランボイダル武石が分布し、硫黄含量が極めて低い。フランボイダル武石はフランボイダルパイライト後の仮晶鉱物であることから、この帯域にはパイライト風化過程があり、生成した硫酸やその塩が天水の下降作用で溶脱し、その下部の堆積物の割れ目に透明石膏ロードを形成したものと考えられる。

Table 1. Analytical data of Nagano University.

NO.	pH		EC ($\mu\text{s}/\text{cm}$)		SO_4 (%)	S (%)		Soluble salts (Aqua regia) (me/100g)				
	H_2O	H_2O_2	H_2O	H_2O_2		HCl	Aqua regia	Ca	Mg	Na	K	Total
1	5.6	5.7	313	105	0.000	0.000	0.000	2.9	1.3	2.0	2.2	8.4
2	6.6	6.8	302	205	0.000	0.000	0.000	4.2	23.4	1.5	2.1	31.2
3	8.6	3.8	575	1425	0.084	0.030	0.490	6.1	44.3	2.1	3.0	55.5
4	6.4	6.8	2870	2600	0.824	1.428	1.433	86.1	21.6	1.4	2.1	111.2
5	7.3	5.8	3120	2950	0.749	1.067	1.278	74.9	44.3	2.4	2.8	124.4
6	8.3	8.2	740	941	0.114	0.104	0.141	1076.0	9.3	1.2	1.8	1088.3

Plate I

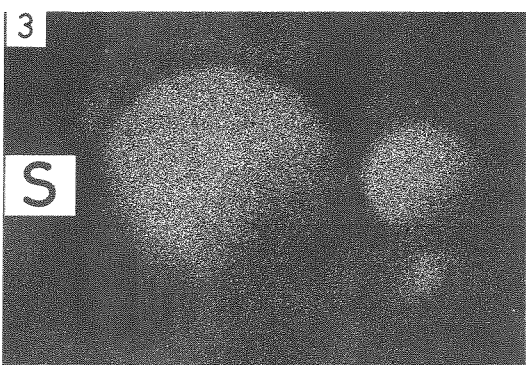
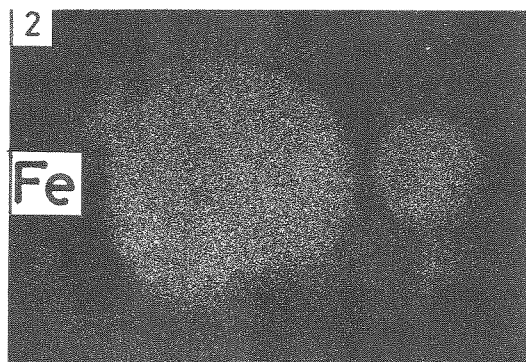
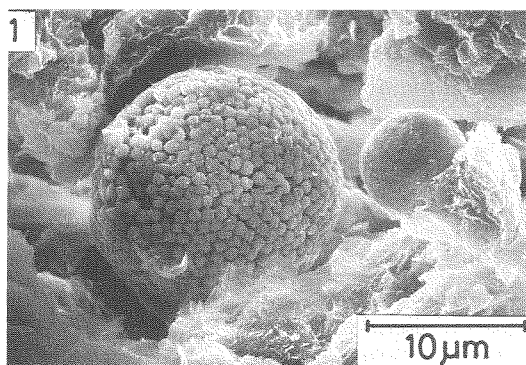


Plate I - 1 : Scanning electron microphotograph of framboidal pyrite.

2 : Fe $K\alpha_1$, X-ray image.

3 : S $K\alpha_1$, X-ray image.

Plate II

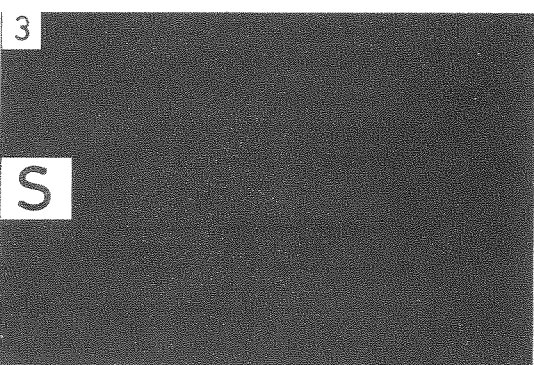
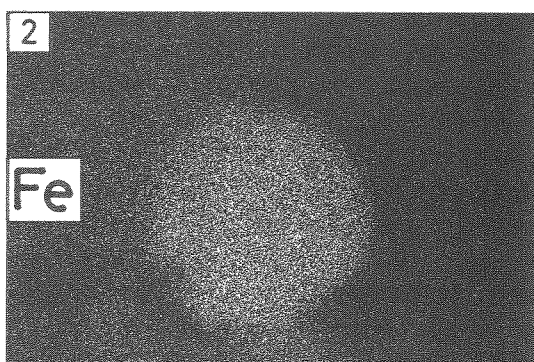
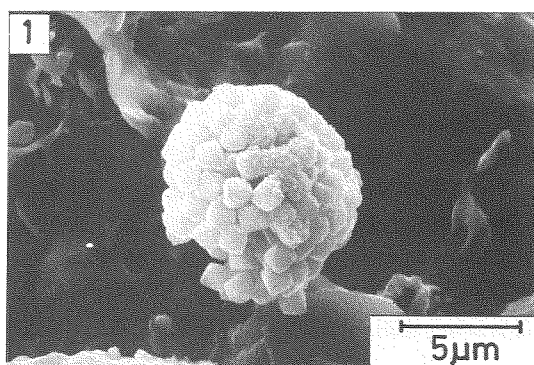


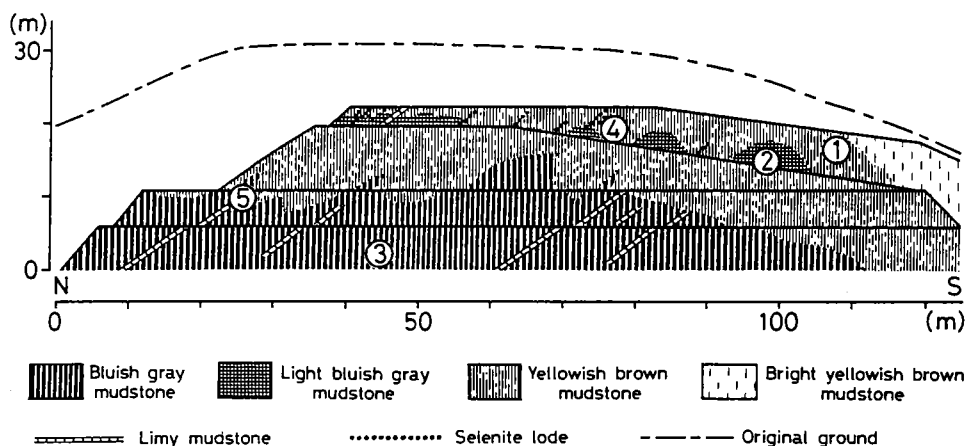
Plate II - 1 : Scanning electron microphotograph of framboidal Buseki.

2 : Fe $K\alpha_1$, X-ray image.

3 : S $K\alpha_1$, X-ray image.

Fig. 4 には富士山工業団地第一工区の第一号幹線道路掘割の東側の露頭スケッチを示した。この露頭は、元の地表土が10m程度削除されている泥土層である。砂質の程度に若干の違いがみられるが、これらは整合に重なる

っている。走向は北から58°西で、傾斜は北東に33°下がりである。色調並びに土質により区分すると、上部の明黄褐色帯域、黄褐色帯域、明青灰色帯域並びに最下部の青灰色帯域の4つに区分された。層間には、厚さ15cm



The sampling sites are indicated by symbols, ○.

Fig. 4. Sketch of outcrop at the so-called first construction part of Fujiyama.

Table 2. Analytical data of the so-called first construction part of Fujiyama.

NO.	p H		E C (μ s/cm)		S O ₄ (%)	S (%)		Soluble salts(Aqua regia) (me/100g)				
	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂		HCl	Aqua regia	Ca	Mg	Na	K	Total
1	6.6	6.9	390	130	0.000	0.000	0.000	12.4	12.1	1.7	3.1	29.3
2	6.9	7.3	347	144	0.015	0.018	0.025	5.9	13.3	1.7	3.6	24.5
3	8.4	2.4	215	3820	0.018	0.006	0.650	18.2	43.3	1.1	2.5	65.1
4	6.4	6.4	3040	2100	0.740	0.978	1.016	39.5	20.6	2.6	3.5	66.2
5	8.5	7.8	214	430	0.017	0.006	0.030	1077.8	9.6	1.4	2.3	1091.1
3'	3.7	2.6	3890	4140	0.674	0.815	1.481	16.7	44.3	4.1	3.6	68.7

程度の灰白色の硬く固結した泥土層が挟んでいる。また、上部の黄褐色帯域と明青灰色帯域の割れ目には、かなりの透明石膏ロードの散在が認められた。

この堆積物の理化学性の測定結果を Table2 に示した。この黄褐色帯域の Na 1 についてみると、pH 値は中性付近であり、電気伝導度も小さく硫黄も殆どない。明青灰色帯域である Na 2 においても pH 及び電気伝導度はともに小さい値であり、硫黄は 0.025 % と僅かな値を示した。また、この黄褐色帯域と明青灰色帯域にはフランボイドル武石が分布している。この武石の分布から、長野大学露頭と同様に、この露頭の酸化帯域における風化過程にパイライト酸化並びにその生成物の溶脱のあったことが示唆される。青灰色帯域の Na 3 をみると、酸化処理により pH 値が 8.4 から 2.4 へと小さくなって強酸性を示した。また、電気伝導度は 215 μ s/cm から 3820 μ s/cm へ

と高い値を示した。従って、この青灰色堆積物は酸化を受けると腐食や植生害を与える土壤に変化することが認められた。これは王水可溶性硫黄量が大きく塩酸可溶性硫黄量が極めて低いことから、硫黄の形態の殆どがパイライト態であり、酸化処理によって硫酸が生成したものと考えられる。黄褐色帯域には透明石膏ロードが混在しているが、この帯域の Na 4 についてみると、硫黄量が高い値であるが、酸化処理後においても pH の変化は殆どみられない。これは王水可溶性と塩酸可溶性との硫黄量の差が小さいことから、硫黄の形態がパイライト態のものが少なく、殆ど硫酸塩態であるためと考えられる。電気伝導度は 3040 μ s/cm を示し、その値は高い腐食や被害を与える範囲にあることが認められた。また、硫酸イオン量は 0.74 % と高い値を示している。Na 5 は灰白色泥土層域のもので、非常に高いカルシウム含量を示

した。この泥土のX線回折のピークパターンを Fig. 3 に示した。そのピークパターンが対比標本と一致していることから、含有されるカルシウム塩は Calcite と確認し

た。No. 3' は最下部の青灰色帯域の土壤を3ヶ月間放置した所その表面に淡黄色物質が生じたので、その部分についての測定結果である。自然風化によってpH値は3.7

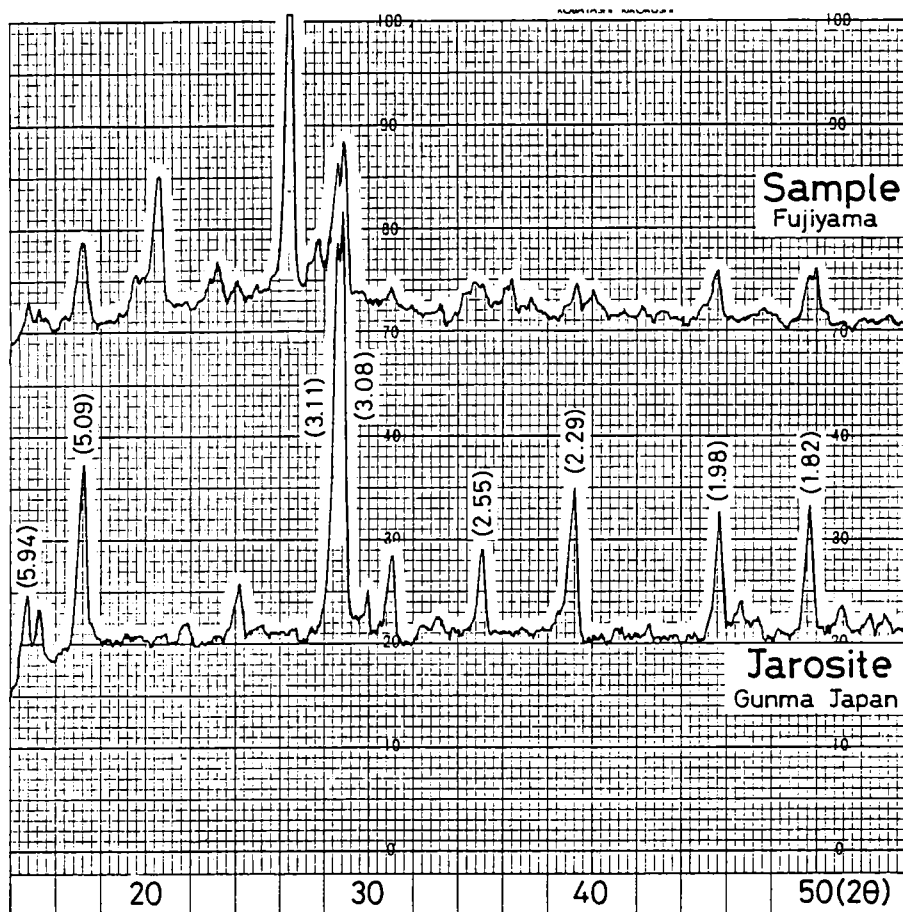
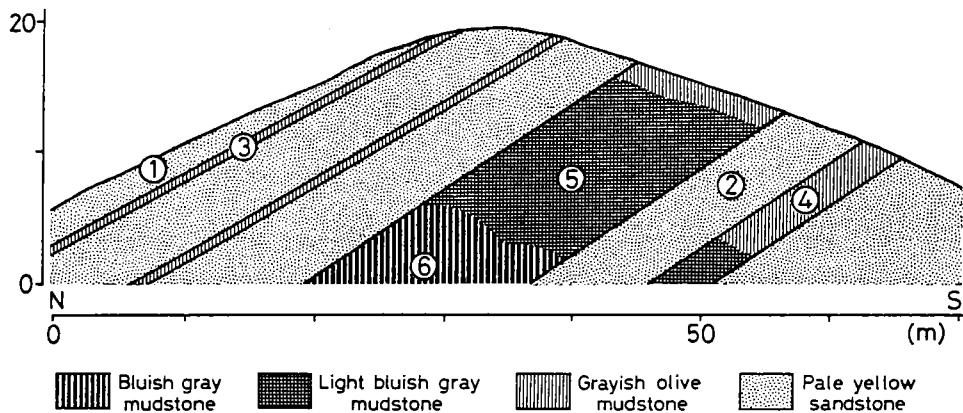


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of pale yellow mineral and jarosite.



The sampling sites are indicated by symbols, ○.

Fig. 6. Sketch of outcrop at the so-called second construction part of Fujiyama.

Table 3. Analytical data of the so-called second construction part of Fujiyama.

NO.	p H		E C (μs/cm)		S O ₄ (%)	S (%)		Soluble salts(Aqua regia)(me/100g)				
	H ₂ O	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂ O ₂		HCl	Aqua regia	Ca	Mg	Na	K	Total
1	4.3	4.2	58	190	0.000	0.000	0.000	0.9	1.7	1.8	1.5	5.9
2	5.6	5.1	21	39	0.000	0.000	0.000	5.3	2.0	1.1	1.7	10.1
3	4.5	4.3	28	56	0.000	0.000	0.000	2.0	5.6	1.1	2.3	11.0
4	5.9	5.6	30	61	0.000	0.000	0.000	11.3	2.8	1.5	3.1	18.7
5	3.2	2.4	2220	2550	0.761	0.326	0.546	7.9	9.3	1.3	3.9	22.4
6	7.6	2.4	659	3160	0.066	0.028	0.706	13.4	10.1	1.6	4.3	29.4

と強酸性化し、また、電気伝導度も3890 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と高い値を示した。土壌表面に晶析した淡黄色物質のX線回折結果を Fig. 5 に示した。ピークパターン特性からジャロサイトと同定された。パイライトの酸化によるジャロサイトの生成についてはよく知られている^{28,29)}。また、土層面に晶析した様子が猫の排泄物に似ていることから、この様なものが出現する土壌をキャットクレイ (cat clay)²⁶⁾ と呼ばれたこともある。

Fig. 6 に富士山工業団地第二工区の露頭のスケッチを示した。この堆積物の土層は軟質な砂土と泥土の互層であり、いずれも整合に重なっている。走向は北から65°西で、傾斜は北東に20°下がりである。色調と土質により淡黄色砂土層、灰オリーブ色泥土層、明青灰色泥土層並びに青灰色泥土層に区分した。砂土層には、鉄の斑紋、鉄盤層あるいは墨流し様の模様などが見られた。これらの状況から、上層部から下層部へかなりの鉄分の溶脱が示唆された。この露頭には、他の露頭に見られた微細石灰泥土層や透明石膏ロードなどは認められなかった。

この堆積物の理化学性の測定結果を Table 3 に示した。淡黄色砂土層であるNa 1 とNa 2 についてみると、pH 値は4.0以上の微酸性領域にあり、電気伝導度も小さい値を示した。また、塩基量も少なく、硫黄は殆ど検出されていない。灰オリーブ色泥土層であるNa 3 とNa 4 においても同様な傾向がみられた。しかし、これらの層にはフランボイダル武石が分布している。明青灰色泥土層であるNa 5 についてみると、pH 値が3.2と強酸性を示し、また、電気伝導度も2220 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と高い値を示した。この層にはフランボイダルパイライトが含まれているので、pH 値が低いことや塩酸可溶性硫黄量が高いことから、パイライトが風化を受けて硫酸やその塩を生成しているものと思われる。また、この層にはフランボイダル武石の分布が認められている。次に、青灰色泥土層であるNa

6 では、酸化処理によってpH 値が7.6 から2.4へと変化した、強酸性化を示した。また、この層には、フランボイダルパイライトが分布しているが、王水可溶性と塩酸可溶性の硫黄量の値から、殆どの硫黄はパイライト態であることが認められた。このことから、Na 6 の泥土は未風化の還元状態にあるが、今後風化を受けることにより強酸性を発現することが示唆された。

以上のように、当地方の第三紀海成堆積物中の青灰色帯域にはパイライトが分布しているが、還元状態が保持されているので、pH 値は中性であることが認められた。しかし、酸化処理によってpH 値が4.0以下へと強酸性化を示した。このことは、土地造成などによって掘削された堆積物が一旦大気にさらされると、パイライトが酸化を受けて硫酸を生成し、そのために掘削土は強酸性土壌となることが示唆された。

この様な現象を出現する土壌は各地の大規模造成地で問題になっており^{23,30-35)}、その酸性化の程度によって、一般的にはpH 値4.0以下、通常は3.5以下のものを酸性硫酸塩土壌と定義されている²⁵⁾。従って、青灰色堆積土は風化により酸性硫酸塩土壌を生成するので潜在的酸性硫酸塩土壌と云える。また、第二工区のNa 5 の明青灰色堆積土は自然風化を受けてpH 3.5以下の強酸性を示しているので顕在的酸性硫酸塩土壌と云える。

一方、パイライトの風化後に発現する酸性はそれを中和する塩基の相対量によって決まる。従って、長野大学と第一工区においては、微細石灰泥土が分布するために、パイライトからの硫酸がCalciteと反応して石膏を生成し、酸性を発現していない黄褐色と明青灰色の堆積土がある。この石膏はその場において生成したものであるが、その殆どは上部の酸化層で生成したものが天水の下降作用により割れ目を充填して透明石膏のロードを形成している。この様に硫酸塩含量が高い堆積土は硫酸塩土壌と

云える。

摘 要

上田地方の大規模造成地露頭における第三紀海成堆積物の理化学性とフランボイダルパイライトなどの鉱物との関連から酸化過程を調べ、次の事柄が明らかとなった。

1) 当堆積土において、フランボイダルパイライトを含む青灰色帯域は、酸化によって強酸性化することから、潜在的酸性硫酸塩土壌であることを認めた。

2) 塩基の少ない明青灰色帯域は風化を受け、強酸性化しているために顕在的酸性硫酸塩土壌であることを認めた。

3) 微細石灰泥が挟在する堆積土領域には、硫酸カルシウムが生成し、強酸性化は起こらないが、透明石膏ロードが散在し、硫酸塩含量の高い硫酸塩土壌であることを認めた。

以上のように、当堆積物の青灰色土は風化によって硫酸やその塩を生成する酸性硫酸塩土壌の特性を持っているので、新たな土地利用に当たっては適切な対策を構ずる必要がある。

最後に強酸性土壌に関して貴重な助言を頂いた九州大学農学部長和田光史教授並びにフランボイダル鉱物について貴重な助言を頂いた東北大学理学部砂川一郎教授に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 野中留一：土工機械の施工性，施工技術，15，67-77 (1972)。
- 2) 三谷健：軟岩の性状と施工法，土質工誌，22，3-6 (1974)。
- 3) 上田市：広報うえだ，No. 925，昭和59年12月16日。
- 4) 長野大学・尾島建築事務所：私信 (1984)。
- 5) 矢彦沢清允ら：上田市の青木層に見出されたフランボイダル黄鉄鉱について，日本地質学会第92年学術大会講演要旨集，No. 374，1985。
- 6) 矢彦沢清允ら：上田市東南の造成地に見出されたフランボイダル武石とその意義，長野経済論集，No. 26，71-87 (1987)。
- 7) 矢彦沢清允ら：上田市東南の造成地に見出された透明石膏ロードとその成因，Jour. Fac. Textile Sci. & Tech., Shinshu Univ., No. 99, Ser. C, Chemi., No. 14, 13-25, Dec. (1986)。
- 8) 矢彦沢清允ら：上田地方の海成堆積層に見出されたジャロサイトとその成因について，Jour. Fac. Textile Sci. & Tech., Shinshu Univ., No. 102, Ser. C, Chemi., No. 15, 1-13, Dec. (1987)。
- 9) 矢彦沢清允ら：上田市東南の第三紀青木層に見出された貝化石と黄鉄鉱について，Jour. Fac. Textile Sci. & Tech., Shinshu Univ., No. 94, Ser. C, Chemi., No. 13, 1-19, Dec. (1985)。
- 10) 田中邦雄：北部フォッサ・マグナ地域の軟体動物群の時代的変遷について，信州大学教養部紀要，第2部，自然科学，No. 7，35-47 (1973)。
- 11) 上田小県誌刊行会：上田小県地方地質図，小県上田教育会，1963。
- 12) 土壤養分測定法委員会編：土壤養分分析法，29-32，養賢堂，1981。
- 13) 米田茂男：干拓地土壌に関する研究(6)，岡山大学農学部学術報告，No. 17，39-46 (1961)。
- 14) Tredwell, F.P & Hall, W. T. : Analytical Chemistry II, 9th, 315-316, John Wiley & Sons, New York, 1942。
- 15) 佐々木信夫：新第三紀系強酸性硫酸塩土壌に関する研究，岩手県立農業試験場研究報告，No. 20，23-54 (1977)。
- 16) ANSI., A21.5-1972 (AWWA C-105-72)。
- 17) Kevie, W. : Physiography, classification, and mapping of acid sulphate soils, edited by Dost, H.; Proceedings of the international symposium on acid sulphate soils, Vol. 1, 204-222, ILRI, Publ. 1973。
- 18) Edward, E. : ASTM Spec. Tech. Publ., 741, 212, Underground Corrosion, 1981。
- 19) Bessey, G.E. & Lea, F.M. : The distribution of sulphates in clay soils and groundwater, Proceedings inst. of Civil Eng., 91, 159-181 (1953)。
- 20) 岡田清・六車熙：改訂新版コンクリート工学ハンドブック，579-580，朝倉書店，1981。
- 21) 土質工学会：土質工学における化学の基礎と応用，279-290，土質工学会，1978。
- 22) Rust, G.W. : Colloidal primary copper ores at Cornwall Mines, Southeastern Missouri, Jour. Geol., 43, 398-426 (1935)。
- 23) Rickard, D.T. : The origin of framboids, Lithos, 3, 269-293 (1970)。
- 24) Zuur, A.J. : Drange and reclamation of lakes and of the Zuiderzee, Soil Sci., 74, 75-89 (1952)。
- 25) Bloomfield, C. and Coulter, J.K. : Genesis and management of acid sulphate soils, 265-326, Academic Press, 1973。
- 26) Pons, L.J. : Outline of the genesis, character-

- istics, classification, and improvement of acid sulphate soils; edited by Dost, H.T.; Proceedings of the international symposium on acid sulphate soils, Vol. 1, 1-27, ILRI Publ, 1973.
- 27) 久間一剛：熱帯、特に東南アジアにおける低湿地土壌の分布と特性，田中明編，酸性土壌とその農業利用—特に熱帯における現状と将来，101-142，博友社，1984.
- 28) Briggs, L.I. : Jarosite from the California Tertiary, Am. Mineral, 36, 902-906 (1952).
- 29) Sterkey, R.L. : Oxidation and reduction of sulfur compounds in soils, Soil Sci., 101, 297-307 (1966).
- 30) 湯村義男：渥美半島の台地上に見出された Cat clay 類似の酸性土壌，昭和42年度試験成績研究，5-1，東海近畿農業試験場畑作部土壌肥料第二研究室，1967.
- 31) 平峯重郎ら：静岡県掛川市の茶園開墾地に露出した第三紀掛川累相下部の青灰色砂泥岩層（大日層）の硫酸塩，茶業技術研究，39，32-40 (1970).
- 32) 村上英行ら：パイライトを含む三紀層泥岩からの硫酸塩の生成，中国農業研究，42，13-14 (1971).
- 33) 川崎弘ら：沖縄における酸性硫酸塩土壌，九州農試報告，19，383-403 (1978).
- 34) 小林嵩：宮崎県中部に分布する更新世台地並びに新第三紀地層における酸性硫酸塩土壌に関する研究，南九州大学園芸学部報告，No10，37-49；No12，19-29，41-50 (1982).
- 35) 久保田鉄工k.k.：特集＝酸性硫酸塩土壌，アーバンクボタ，No25，March，1-56，久保田鉄工k.k.，1986.