

土壌のバナジウム含量と分布について

山田秀和・服部共生

HIDEKAZU YAMADA and TOMOO HATTORI

Vanadium content and distribution in the soils

要旨：土壌バナジウムの定量法を検索し、土壌をフッ化水素酸分解したのち N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン法を適用し良好な精度と正確さで土壌バナジウムを定量できることを確認した。この方法を母材が異なった岩石に由来する土壌及び京都府亀岡盆地の耕作土壌に適用し、土壌バナジウムの全含量と分布を調査した。その結果、土壌バナジウムは、200~20ppm の範囲で正規分布型で分布し、土壌粒子の中では粘土に最も高濃度で存在することが認められた。また土壌のバナジウム含量は母岩を反映し、石灰岩や酸性の火成岩（例えば花崗岩、流紋岩）風化物を母材とする土壌で少く、中~塩基性の火成岩（例えば安山岩、斑レイ岩）で多い傾向がみられた。

はじめに

バナジウム(V)は、地殻中に平均 150ppm 存在し、カツ鉛鉱 (Vanadinite: $Pb_5(VO_4)_3Cl$)、カルノー石 (Carnotite: $K(UO_2)VO_4 \cdot 9H_2O$) 等が主要鉱石として知られている。土壌中には 500~20ppm¹⁾ が存在しており、微量成分の中では比較的少量に存在する元素である。しかし土壌バナジウムに関する研究は極めて少く、周期表上でバナジウムに隣接し化学的に類似のモリブデンやクロムに関する研究が比較的多いのとは対照的である。これにはバナジウムが植物の必須元素でないこと、難溶性であること更に簡易な分析法がないこと等が原因していると考えられる。従って土壌バナジウムの存在形態や挙動については殆んど明らかにされていない。ただバナジウムは、4 種の酸化状態 (+2, +3, +4 及び +5) を示すことから、土壌中の存在形態や挙動もおそらく酸化還元状態と密接に関連することや、また元素の地球化学的分類に従えば親石元素に属することから Si, Cr, Mn, Ti, Ca 等と類似の挙動をとること等が予想される。そこで本研究は、土壌におけるバナジウムの存在形態と挙動を検討する第一歩として、土壌のバナジウム含量のバックグ

ラウンド量を調査するとともに、バナジウムの地理的分布と分布を規制する要因について検討を試みたものである。

I. 土壌バナジウムの定量法について

バナジウムの定量には、吸光光度法、原子吸光法、ケイ光 X 線法、放射化分析法等が用いられている。本研究では、吸光光度法をとりあげ検討を加えてみた。

バナジウムの吸光光度法として 4-(2-pyridylazo)-resorcinol 法、Diphenylaminesulfonate 法、Oxine 法 N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine 法 (N-BPHA 法) 等が各種試料の分析に用いられている²⁾。これらの方法の多くは高感度である反面、共存成分の影響を受け易い。そのため土壌のように各種の成分を雑多に含む試料では、分解液を直接供試し、定量するのは困難な場合が多い。しかし、これらの内でも N-BPHA 法は共存物（例えば土壌に多い Fe, Al）の影響を比較的受けにくく、かつ選択的で高感度な方法である³⁾。そこで土壌バナジウムの定量に N-BPHA 法を応用することとし、JIS G1221 (1969) や岩崎ら⁴⁾の報告を参考にして分析の基礎的条件を検討し以下の定量法を確立した。

1-1 土壌の全バナジウム定量法

土壌試料（メノウ乳ばちで十分粉碎したもの）100 mg をテフロンピーカーに精秤し、少量の純水で土壌を潤したのち、60%過塩素酸2ml と硝酸を用いて土壌有機物を加熱分解する。次いでフッ化水素酸（約47%）4ml を加え始め低温で加熱し固形物の大半が分解したら高温で加熱する。この操作をフッ化水素酸の少量（1~2ml）を用いて、固形物が完全に分解するまで繰り返す。放冷後1%硫酸鉄（II）アンモニウム溶液0.1ml を加えよく混合したのち硝酸を数滴加える*。再び過塩素酸の白煙が生じるまで加熱し余分のフッ化水素酸を放出させる。冷後分解液の全量を純水を用いて分液漏斗に移し、2%フッ化ナトリウム溶液** 3ml、過塩素酸銅溶液** 1ml を加えたのち純水で全量を約30 ml とする。0.3%過マンガン酸カリウム溶液を、試料液が微紅色を呈するまで加え数分間放置する。（過マンガン酸イオンの微紅色が消失する場合は、更に滴下し数分間放置する）。0.067% N-BPHA・クロロホルム溶液 4ml を加えたのち 8M 塩酸 30ml を加え、直ちに30秒間振盪抽出を行う。静置後、分液漏斗の脚部につめた脱脂綿層を通してクロロホルム層を吸収セルに分取し、530nmでの吸光度を試薬ブランクのクロロホルム層を対照に測定し、同様の操作で作成した検量線からバナジウム量を算出する。

1-2 土壌の全バナジウム定量法—その精度と正確さ—

上に述べた方法によれば、例えば5μg 量のバナジウムを供試した場合の吸光度（光路長 1.0cm）は約0.11 であり、供試液中の0.5~1 μg 量以上のバナジウムを定量できる。

全バナジウム含量 (Total-V) が89.0ppmの土壌（第3表のNo.14）を供試して検討した本法の繰り返し精度は変動係数で4.2% (n=5) であった。また同じ土壌 100mg に8.0μg 量のバナジウム（メタバナジン酸アンモニウム；NH₄VO₃）を添加して求めたバナジウムの添加回収率は99.4% (n=4, 94.0~105.5%) であっ

* 硫酸鉄（II）アンモニウムの添加は、本法を妨害するクロム（VI）を還元するためである。過剰の鉄（II）は硝酸で酸化する。

** フッ化ナトリウムの添加は、チタンをマスクングするためである⁴⁾。また 過塩素酸銅溶液の添加で Mn, Fe の影響を除くことができるといわれている。過塩素酸銅溶液は、金属銅粉末 1g を少量の硝酸に溶解したのち60%過塩素酸 20ml を加え白煙処理し、冷後水で溶解して100ml として作成した。

第1表 標準試料のバナジウム分析結果

試料		バナジウム (ppm)				報告値平均 (ppm)
		分析値		平均値		
カナダ中央農試標準土壌	SO-1	139,	136,	139	138	139 (147~131) ^{a)}
	SO-2	55.0	55.0	56.4	55.5	64 (75~54) ^{a)}
	SO-3	35.4	33.3	35.8	34.8	44
	SO-4	77.8	76.9	81.6	78.8	90 (101~79) ^{a)}
地球化学的標準試料	JB-1	207	213	213	211	211 (21.4) ^{b)}
	JG-1	27.3	26.1	26.5	26.6	24 (2.4) ^{b)}

a) 95%信頼限界 b) 標準偏差

た。

一方、本法の正確さを、カナダ中央農試配布の標準土壌と地質調査所発行の標準岩石試料を用いて検討した。第1表に示したように本法による分析結果と報告値^{5),6)}の間に特に大きな偏差は見られない。

以上のことより本法は、土壌の Total-V の定量法として正確さ精度共に満足できる方法であるといえる。

1-3 過塩素酸分解法による土壌バナジウムの分解—フッ化水素酸分解法との比較—

土壌カドミウム等の分解に過塩素酸分解法が汎用されている。過塩素酸分解法は、フッ化水素酸分解法やアルカリ溶融法に比べて簡便で、分析を能率化することができる。そこで土壌バナジウムの分解にも過塩素酸分解法の適用が可能か否かを検討してみた。

土壌（IIIで供試する亀岡盆地の耕地土壌）10点を供

第2表 土壌バナジウム分解法の比較

試料番号 ^{a)}	バナジウム (ppm)		B/A × 100 (%)
	フッ化水素酸分解(A)	過塩素酸分解(B)	
3-P	87.0	50.6	58.2
6-P	80.8	43.1	53.3
12-P	29.6	19.8	66.9
18-S	39.7	25.9	65.2
20-P	66.3	42.5	64.1
28-P	122.9	68.4	55.7
37-S	62.1	41.7	67.1
43-P	59.1	40.3	68.2
48-S	62.9	36.8	58.5
52-P	99.4	39.0	39.2
平均値	71.0	40.8	59.6

a) 亀岡盆地耕地土壌（第1図参照）。Pは作土層 Sは第二層を示す。

試して過塩素酸分解法を検討した結果を第2表に示した。分解と定量はメノウ乳ばちで十分粉碎した土壌0.5gを過塩素酸(4ml)-硝酸分解し、濾過したのち、濾液の一定量について1-1と同様にN-BPHA法によって行った。

過塩素酸分解法の分析値はフッ化水素酸分解法の分析値の68.2~39.2%, 平均59.6%で分解率は低い。従って土壌バナジウムの分解を過塩素酸法を用いて能率化することは出来ないといえる。過塩素酸分解法によれば土壌中の難分解性一次鉱物や一部の二次鉱物を除く大部分が分解できるとされている。このことから土壌バナジウムのかかなりの部分(約40%)が難分解性の一次鉱物や二次鉱物中に含まれているものと予想される。

1-4 土壌の塩酸可溶性バナジウム

土壌バナジウムの溶解性を検討するため、塩酸を抽出溶液に選び土壌の塩酸可溶性バナジウム(HCl-V)の定量を試みた。予備実験として土壌バナジウムの溶出に及ぼす塩酸濃度の影響を検討したところ、塩酸濃度が0.1~1.0Mまでは酸濃度の増加とともに溶出バナジウム量の急増する傾向を示したが、1~4Mの範囲では土壌バナジウムの溶出は比較的緩慢な傾向を示すようになった。そこで本実験では2M塩酸を抽出に使用し、次のような操作に従ってHCl-Vを定量することにした。

すなわち、メノウ乳ばちで十分粉碎した土壌2.5gに2M塩酸15mlを加え室温下で2時間振盪後濾過し、濾液の一定量を取り溶存有機物を硝酸・過塩素酸分解したのち1-1と同様のN-BPHA法でバナジウムを定量した。なお本法の繰り返し精度は、HCl-Vの平均値が4.3ppmの場合変動係数で2.3%(n=4)であった。

II. 土壌のバナジウム含量について

2-1 母岩の地質系統を異にする土壌のバナジウム含量について

京都府下に分布する母岩の地質系統を異にする土壌14点のTotal-Vを1-1に従って分析し、その結果を第3表に示した。なお第3表の土壌はNo.13と14以外は未耕土である。

岩石のバナジウム含量については、一般に石灰岩、砂岩、酸性の火成岩等に少く、粘板岩、頁岩、中~塩基性の火成岩等に多い傾向がある。例えば、前節で供試した地質調査所配布の標準岩石試料でも塩基性岩のJB-1(玄武岩)で約200ppmを酸性岩のJG-1(花崗閃緑岩)で約25ppmを示しており上述の傾向に従っているのがみられる。

第3表 母材の地質を異にする土壌のバナジウム含量

No.	供 試 土 壌	バナジウム (ppm) ^{a)}
1	古生層系岩石(粘板岩・頁岩)由来の洪積土壌(綾部)	147
2	花崗岩質土壌(丹後, 中生代)	75.7
3	古生層系岩石(砂岩)由来の洪積土壌(亀岡)	65.9
4	砂丘地土壌(第四紀)	41.8
5	流紋岩質土壌(中生代)	21.5
6	安山岩質土壌(第三紀)	182
7	蛇紋岩質土壌(中生代)	102
8	黒ぼく土壌(第四紀)	52.5
9	石灰岩質土壌(古生代)	32.8
10	花崗岩質土壌(山城, 中生代)	17.0
11	安山岩質(凝灰岩)土壌	97.3
12	斑レイ岩質土壌(中生代)	111
13	沖積土壌(京都市, 水田利用)	72.9
14	洪積土壌(宇治, 茶園利用)	89.0

a) 乾土当り(ppm), 2連の平均値

第3表の結果をみると、土壌14点のTotal-Vの平均含量79.2ppmと比較すると、石灰岩由来土壌(No.9: 32.8ppm)や砂丘地土壌(No.4: 41.8ppm)、さらに火成岩では酸性岩に由来するNo.2(花崗岩質: 75.7ppm)、No.5(流紋岩質: 21.5ppm)、No.10(花崗岩質: 17.0ppm)等でバナジウム含量が低値を示し、一方中~塩基性火成岩に由来のNo.6(安山岩質: 182ppm)、No.7(蛇紋岩質: 102ppm)、No.11(安山岩質: 97.3ppm)、No.12(斑レイ岩質: 111ppm)で高値を示している。

また古生層系岩石に由来する洪積土壌のNo.1とNo.3を比較すると、母岩が砂岩質のNo.3(65.9ppm)に比べ母岩が粘板岩、頁岩質のNo.1(147ppm)で高い値を示している。

これらの結果から、土壌のTotal-V含量は、バナジウム含量が一般に少い岩石に由来する土壌で少く、バナジウム含量が一般に多い岩石に由来する土壌で多い傾向を示すことが認められる。すなわち土壌のTotal-V含量は、母岩のバナジウム含量に規制されていることが推察される。土壌化過程におけるバナジウムの挙動は明らかではないが、こうした結果から考えるとバナジウムは風化残留性の強い成分であることが示唆される。

2-2 土壌バナジウムの粒径別分布について

土壌中の各種元素の分布や挙動を考察する場合、土壌が各種粒径の粒子群から成る不均一系であることを考慮する必要がある。バナジウムも土壌中に均一分

第4表 土壌バナジウムの粒径別分布

土 壤	バナジウム (ppm)					$H_2O_2 \cdot HCl$ 可溶 ^{b)}	粒径組成 (%)			
	全含量	粗砂	細砂	シルト	粘土 ^{a)}		粗砂	細砂	シルト	粘土
沖積水田土壌 (京都府大園場)	72.9	48.8	31.3	50.3	140 (121)	7.3	15.4	18.4	39.8	20.9
亀岡耕地土壌 No.40 (作土層)	62.7	18.1	23.8	54.7	130 (106)	6.1	8.7	36.1	33.9	17.1
洪積土壌 (宇治茶園土壌)	89.0	21.9	38.6	52.2	115 (88.7)	4.8	23.7	8.2	22.8	41.2

a) 括弧内の数値は亜二チオン酸ナトリウムによる還元除鉄処理後の分析値

b) 乾土当りの可溶性バナジウム濃度

布するのではなくかなり不均一に分布しているものと予想される。そこで土壌を機械分析法に準じて粗砂、細砂、シルト及び粘土に4画分し、各画分のバナジウム濃度を1-1の方法に従って定量してみた。検討には第3表の土壌No.13, No.14とⅢで供試する亀岡盆地土壌の1点 (No.40地点の作土層) の計3点を供試し、結果を第4表に示した。

バナジウムの粒径別分布は三土壌とも良く類似し、粗砂画分で約20ppm、細砂画分で約30ppm、シルト画分で約50ppm、そして粘土画分で最も高濃度で約130ppmの濃度分布を示している。すなわち土壌の粒径が小さくなる程指数的にバナジウム濃度の増大する傾向がみられる。1-3で土壌バナジウムの約40%が過塩素酸分解できないことを示したが、粗砂、細砂のように主に一次鉱物からなる画分中のバナジウムが過塩素酸に対して分解抵抗性を示すのであろう。なお府大土壌の場合には、バナジウム濃度が粗砂画分で49ppm、細砂画分で31.3ppmで逆転している。これは府大土壌の粗砂中に含まれる岩片などの粘土凝集体のためと考えられる。

各画分のバナジウム濃度と各画分の構成比率との積 (即ち各画分中のバナジウムの絶対量) を4画分について合計したものは、土壌のTotal-Vの約80%に達する。さらにこのほか、分画の前処理操作の過酸化水素処理とそれに続く塩酸(約0.2M)処理によってもバナジウムが溶出する。この溶出量は第4表に併記したように、バナジウム全含量の約10%に相当する。これらのバナジウムは、有機態として腐植と結合したりあるいは一般にバナジウムが鉄、アルミニウム、マンガン等の水酸化物と共存しやすいことから考えると、土壌中でこれら元素の酸化物中に存在しているのではないかと推測される。過酸化水素処理によって有機態の、また塩酸処理によって酸化物中のバナジウムが溶出するのであろう。因に鉄等の酸化物中のバナジウム量を

評価するため、粘土画分を除鉄処理 (亜二チオン酸ナトリウムによる還元) した場合に残留するバナジウムの濃度は、沖積水田土壌121ppm (未処理の86%)、亀岡土壌No.40 106ppm (82%)、洪積土壌88.7ppm (77%)を示す。すなわち粘土画分中のバナジウムの20~30%が酸化物 (主として鉄酸化物) 中に存在すると見なすことができる。

Ⅲ. 京都府亀岡盆地の耕地土壌におけるバナジウム含量と分布について

著者らは、土壌における各種元素の分布と分布を支配する要因の検討を京都府亀岡盆地の耕地土壌を例に進めている。重金属元素と粘土鉱物の分布⁷⁾及びフッ素の分布⁸⁾についてはすでに報告した。本章ではバナジウムをとりあげ耕地土壌のバナジウム含量とその分布を調査した結果を報告する。

3-1 供試土壌と分析方法

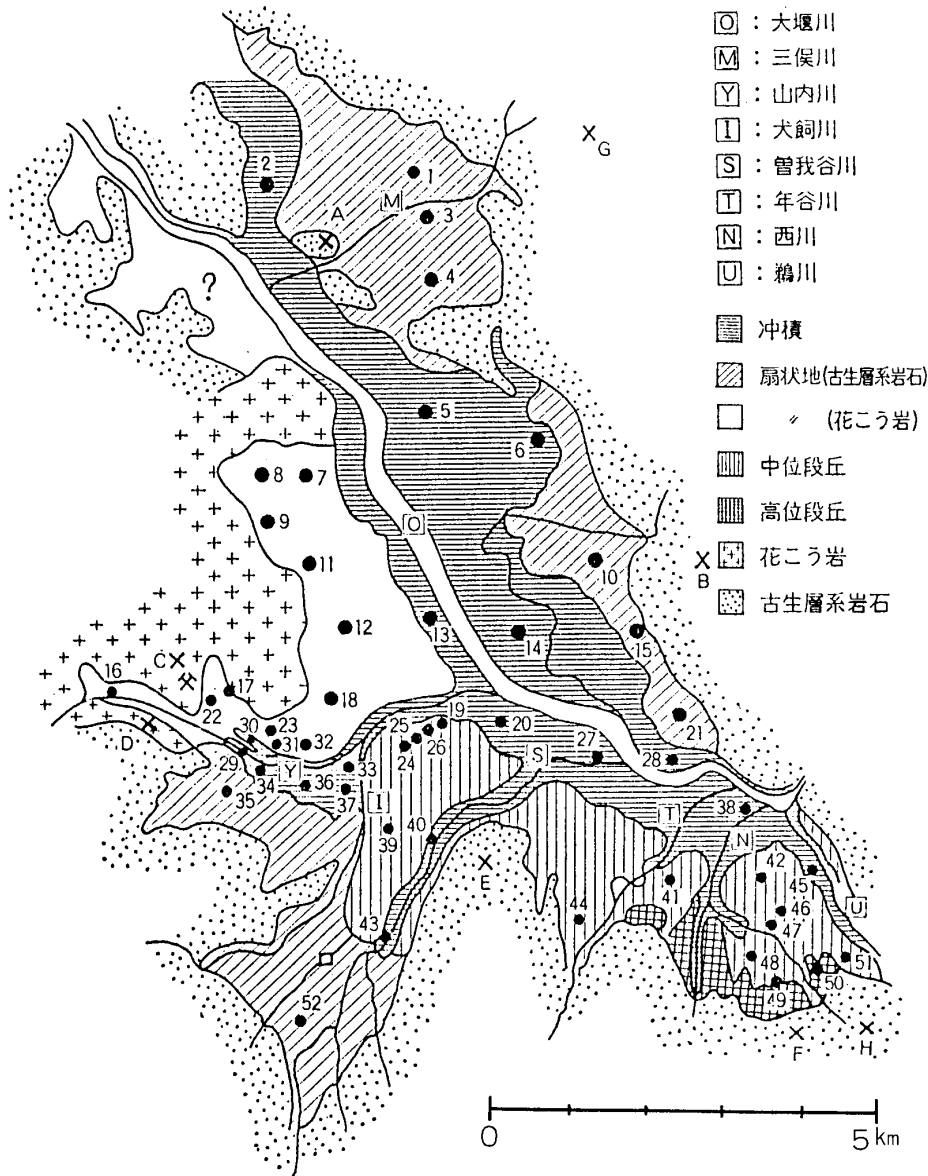
既報^{7),8)}と同じ土壌試料を供試し1-1, 1-3の方法に従ってTotal-VとHCl-Vを定量した。定量は各土壌とも二連で行い、二連の平均値を乾土当りに換算した結果を表示した。なお亀岡盆地の地質・地形区分と試料採取地点 (図中の数字は耕地土壌の、またA~Hは山地土壌の採取地点を示す) を示す略地図を第1図に再掲した。

3-2 耕地土壌のバナジウム含量とその頻度分布

全分析結果を第5表に、分析結果の概要を第6表に示した。盆地周辺の山地土壌の分析結果 (Total-V) は、第3図の地図内に示した。

Total-Vは、作土層で122.9~26.6ppm、平均62.2ppmを、第二層で136.6~26.6ppm、平均72.3ppmを示し下層で若干高値を示している。

土壌のバナジウム含量は2-1で指摘したように母岩のバナジウム含量の多寡を反映し、分布範囲の広い傾向がある。例えば、Aubert, Pintaの著書⁹⁾に整理



第1図 亀岡盆地の地形地質区分と試料採取地点

報告されている約100例の分析値をみると、trace~数100ppm、場合によっては1000ppm以上の幅の広い分布を示している。Bowenも20~500ppmを示している¹⁾。このように分布範囲の広いことから、土壌のバナジウム含量の一般値を固定して考えることは困難である。しかしAubert, Pintaら⁹⁾の集計からおおよそ100ppm前後を土壌バナジウムの一般含量とみなすことができる。

この一般含量と比較すると亀岡盆地のTotal-Vは、若干低い傾向にある。また本邦水田作土中のバナジウムの天然賦存量を検討した若月らの結果¹⁰⁾(平均含量:117~149ppm)と比較しても低値である。これは後述するように亀岡盆地にはバナジウム含量の低い花崗岩や砂岩質の古生層系岩石の風化堆積物に由来する土

壤の分布が広いことを反映したものと考えられる。

作土層の土壌51点についてTotal-Vの頻度分布図と分布の正規分布性を正規確率紙を用いて検討した結果を第2図に示した。Total-Vの分布は正規確率紙上で分析値のプロットが良好な直線性を示すことから明らかのように正規分布を示すといえる。若月ら¹⁰⁾も水田作土中でPb, Zn, Cu, Ni, Crが対数正規分布するのに対し、バナジウムのみ正規分布的であると報告している。

一方HCl-Vの平均濃度は作土層で7.6ppm、第二層で6.9ppmで作土層と第二層間に殆んど差異はみられない。Total-Vの約10%がHCl-Vとして比較的可溶性の形で存在していることになる。

HCl-Vについては、調査地点が21地点と少く分布型

第5表 亀岡盆地の耕地土壌の全バナジウム及び塩酸可溶性バナジウム

No.	バナジウム ^{a)} ; 乾土 ppm		第二層/作土層	No.	バナジウム ^{a)} ; 乾土 ppm		第二層/作土層
	作土層	第二層			作土層	第二層	
1	69.6			27	89.8		
2	92.2(9.9)	85.5(9.0)	0.93(0.91)	28	122.9(13.0)	119.3(10.8)	0.97(0.83)
3	87.0			29	66.8		
4	69.7(6.3)	76.6(1.7)	1.10(0.27)	30	64.2		
5	77.4			31	34.3		
6	80.8(11.4)	95.4(10.6)	1.18(0.93)	32	35.0(3.5)	42.0(5.0)	1.20(1.43)
7	42.8			33	59.1		
8	57.8(10.6)	57.8(6.3)	1.00(0.59)	34	85.5		
9	37.9			35	80.2		
10	70.0(5.3)	88.3(4.4)	1.26(0.83)	36	66.1(10.4)	81.3(6.8)	1.23(0.65)
11	26.6			37	43.5(4.8)	62.1(9.6)	1.43(2.00)
12	29.6(4.3)	26.6(5.0)	0.90(1.16)	38	93.7(8.5)	88.1(8.3)	0.94(0.98)
13	58.0			39	46.7		
14	80.2(7.5)	97.5(9.6)	1.22(1.28)	40	62.7(7.0)	74.0(7.1)	1.18(1.01)
15				41	51.4		
16	45.2(6.1)	45.2(3.7)	1.00(0.61)	42	70.6(9.1)	69.1 (7.0)	0.98(0.77)
17	51.4			43	59.1		
18	31.1(4.9)	39.7(5.6)	1.28(1.14)	44	43.9(3.5)	55.9(3.7)	1.27(1.06)
19	54.4			45	60.8		
20	66.3(10.9)	77.6(7.0)	1.17(0.64)	46	70.9		
21	85.3			47	73.2		
22	36.4(4.1)	36.9(4.5)	1.01(1.10)	48	59.1(6.1)	62.9(5.4)	1.06(0.89)
23	29.4			49	47.8		
24	50.1			50	87.5		
25	52.9			51	71.5		
26	46.5			52	99.4(12.4)	136.6(13.2)	1.37(1.06)

a) 括弧内は2 M塩酸可溶性バナジウム濃度を示す。

第6表 亀岡盆地の耕地土壌の全バナジウム及び塩酸可溶性バナジウム (概要)

		バナジウム (乾土 ppm)	
		全 含 量	2M塩酸可溶
作 土 層	平均値	62.2 (51) ^{a)}	7.6 (21) ^{a)}
	標準偏差	20.8	3.1
	範 囲	122.9~26.6	13.0~3.5
第 二 層	平均値	72.3 (21) ^{a)}	6.9 (21) ^{a)}
	標準偏差	27.4	2.8
	範 囲	136.6~26.6	13.2~1.7
盆地周辺 山地土壌	平均値	69.3 (8) ^{a)}	
	範 囲	124.6~33.9	

a) 括弧内は試料数

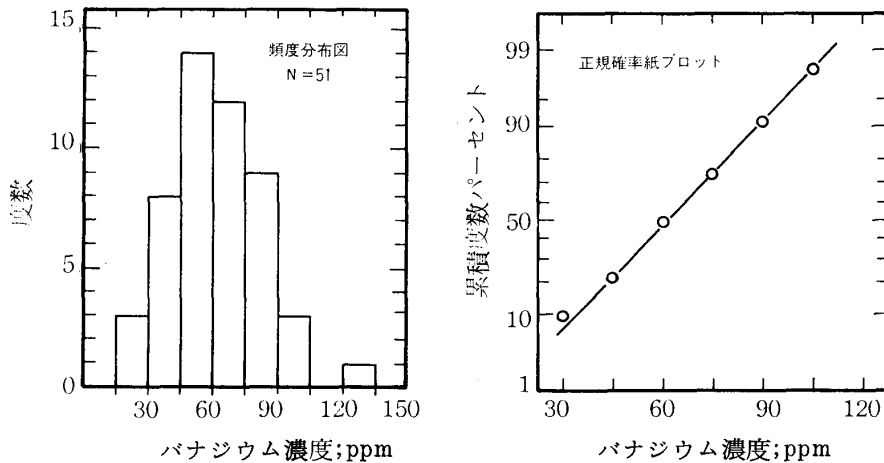
の詳細な検討はできないが、作土層と第二層をまとめてHCl-V の大まかな分布傾向をみると、HCl-V は概ね対数正規型に近い分布型をとることが認められる。

Total-V が正規型に、HCl-V が対数正規型に近似する傾向は既報⁸⁾ のフッ素の分布と良く類似する。なおTotal-V とHCl-V に分布型の違いはみられるが両者間には、 $r=0.92^{**}$ の有意の相関が成立し、Total-V の多い土壌ほどHCl-V の多い傾向がみられる。

HCl-V は、前章でも述べたように有機結合型あるいは、Al, Fe等の酸化物中に含まれているものに由来していると予想される。そこでHCl-V と同時に溶出するFe, MnとHCl-Vとの量的関係を検討してみたが、これらの間に特に顕著な傾向は認められなかった。

盆地周辺の山地土壌のTotal-Vは平均69.3ppmで耕地土壌の平均値と近似している。

3-3 土壌バナジウムの垂直分布



第2図 土壌バナジウムの頻度分布

平均値で比較すると 亀岡盆地土壌の Total-V 含量は作土層に比べ第二層で若干高値を示す傾向がみられる。この点をさらに同一地点の作土層と第二層の組21点について比較してみた。

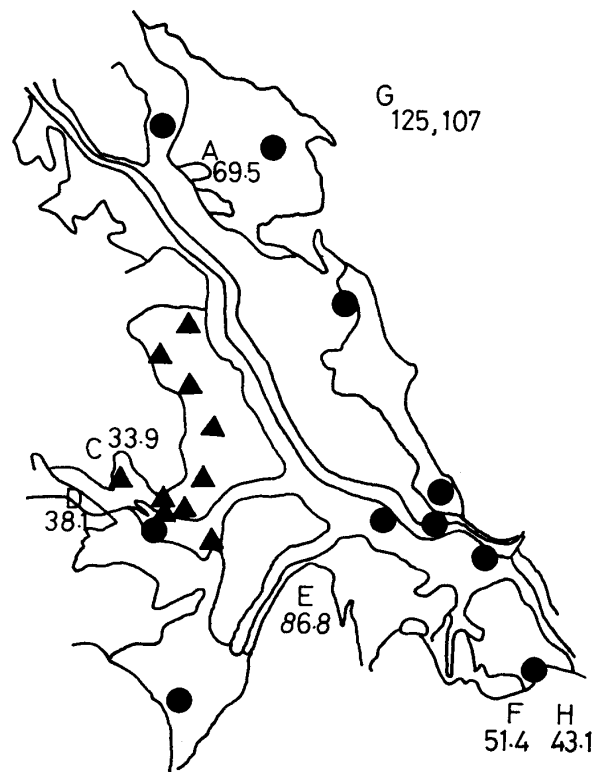
たとえば 第5表に併記したように Total-V について作土層と第二層の含量比 (第二層含量/作土層含量) を求めてみると、この比が1以上を示す地点が多い。含量比の平均は1.1で、作土層に比べ第二層で約10%バナジウム含量が高値を示す垂直分布がみられる。バナジウムがこのような垂直分布を示す一つの理由として、作土層で可溶化したバナジウムが第二層へ移行し集積するためであると考えられる。このようなバナジウムの可溶化と移動が起こっているのならば、作土層と第二層の可溶性バナジウム量に違いがみられるはずである。そこで HCl-V を例にこの点を検討してみた。Total-V の垂直分布を検討した21地点について HCl-V の作土層と第二層の含量比 (第二層含量/作土層含量) を算出してみた。第5表に示したようにこの含量比は、2.0~0.27, 平均0.96で、HCl-V が第二層に多い傾向はみられない。また、この比が高値あるいは低値を示す地域が局在化するという地域性もみられない。これらのことから、Total-V が第二層で増大するのは、可溶化したバナジウムの移行集積によるものとは考えにくい。

一方先に指摘したようにバナジウムは土壌中の粘土面分に最も高濃度で含まれている。作土層と第二層を比較した21地点の粘土含量を比較してみると、平均含量は作土層16.7%, 第二層19.1%で下層に多い。同一地点の作土層と第二層では粘土鉱物組成に大きな差異はなく、作土層と第二層の粘土含量の差が両層の Total-V 含量の差異に反映しているのではないかと考えられる。

粘土面分でバナジウムが高濃度で含まれていることから、一般的傾向として粘土質な土壌ほど Total-V 含量の高いことが予想される。因に作土層、第二層とともに Total-V が各層の最高値を示す No.28 土壌の粘土含量は作土層、第二層とも29%で、それぞれ各層の最高に近い値である。

3-4 土壌バナジウムの地理的分布

亀岡盆地の耕地土壌に於ける Total-V 含量の地理



第3図 土壌バナジウムの地理的分布
作土層の全バナジウム濃度の上位10位 (●) と下位10位 (▲)。地図内の数値は盆地周辺の山地土壌(A~H)の全バナジウム濃度を示す。

第7表 地形地質別に区分した土壌の平均バナジウム含量

地形地質区分	試料番号	試料数	バナジウム (乾土ppm)		
			平均値	標準偏差	
1.大堰川沖積低地	1a. 大堰川左岸沖積地	2, 5, 6, 14, 28	9	84.6	18.6
	1b. 大堰川右岸沖積地	13, 20, 27, 38			
2. 段丘面を刻む沖積低地		29, 30, 33, 34	8	65.5	8.6
		36, 40, 43, 45			
3. 古生層系岩石風化物新扇状地	3a. 盆地北側新扇状地	1, 3, 4, 10, 21	7	80.2	11.3
	3b. 盆地南側新扇状地	35, 52			
4. 古生層系岩石風化物旧扇状地(段丘)	4a. 年谷川以東中位面高位面	42, 46, 47, 48	7	68.7	12.4
		49, 50, 51			
	4b. 年谷川以西中位面	19, 24, 25, 26	8	48.7	4.1
5. 行者山山麓花崗岩風化物新旧扇状地		7, 8, 9, 11, 12	12	38.1	9.5
		16, 17, 18, 22, 23			
		31, 32			

的分布の検討結果を第3図と第7表に示した。第3図は作土層51点の内で Total-V 濃度が上位10位まで(122.9~80.2ppm)を示す地点(●印)と、下位10位まで(43.5~26.6ppm)を示す地点(▲印)をプロットしたものである。また図中の数字は盆地周辺の山地土壌の Total-V 濃度を示している。第7表には既報の地質地形区分に従って作土層の分析値を区分した結果を示した。

第3図から明らかなように、盆地の北西から南東に流下する大堰川より以北で Total-V が高値を示す地点が多く、また盆地西側の行者山山麓に Total-V が低値を示す地点が集中しており、Total-V の分布に著しい局在性が認められる。また地質地形区分に分けた第7表からもバナジウム分布の局在化の傾向が認められる。平均値で比較すると、Total-V は地質地形区分1, 3で最も高く、4b, 5で最も低く、2, 4aがそれらの中間的傾向を示している。

これらの結果から土壌の Total-V 含量は地質・地形区分によって分けられた地域間に明らかな差異のあることがわかり、亀岡盆地は土壌の Total-V 濃度に関して地域を次の4グループに分けて考えることができる。すなわち①Total-V 含量が高値を示す大堰川沖積地及びそれ以北の地域、②Total-V 含量が低値を示す盆地西側の行者山山麓地域、③Total-V 含量が比較的低値を示す盆地南部の年谷川以東の地域、④Total-

-V 含量が①と②③の中間的の値を示す年谷川以西の地域に区分できる。第7表に示した地質地形区分では①には1, 3が②には5が③には4bが、そして④には2及び4aが対応している。

ところで亀岡盆地の周辺山地は、黒雲母花崗岩から成る行者山山塊を除くと秩父古生層系の岩石から成り、この古生層系岩石は年谷川以東では砂岩、硬砂岩が多く、それ以外では頁岩の多いことが知られている^{11), 12)}。

土壌の Total-V が低値を示す②は花崗岩の風化堆積物に由来する地域に、また③は砂岩、硬砂岩を多く含む古生層系岩石の風化堆積物を母材とする地域に相当している。2-1でも示したように、一般に花崗岩等の酸性岩や砂岩の Total-V 含量は少ない傾向がある。盆地周辺の山地 C, D, F, Hの Total-V 含量も低値を示している。こうしたことから②, ③で Total-V 含量が低値を示すのはバナジウム含量の少ない母材の影響を反映したためと考えられる。

一方、①, ④は共に一般にバナジウム含量が比較的高い頁岩を主とする古生層系岩石の風化堆積物を母材としており、母材の比較的高いバナジウム含量の影響を受けて、②, ③地域に比べて土壌の Total-V が高値を示しているものと考えられる。しかし①の大堰川沖積地以北の方が④の盆地南部に比べ Total-V の高い傾向がある。この理由については例えば例数が少ない

が周辺の山地土壌の Total-V 含量を比較してみると、南部の E 点で 86.8ppm であるのに対し、G 点は 124.6 ppm, 107.1ppm とより高値を示すことから、同じく頁岩を含む古生層系岩石ではあるが、北部地域に分布する岩石は、Total-V 含量が南部のそれに比べて高く、その差異が耕地土壌の Total-V 含量に反映しているものと解釈できる。

すなわち、亀岡盆地の耕地土壌のバナジウム含量は、既報で示したように重金属元素や粘土鉱物組成と同様に母材岩石によって規制されている面が強いといえる。

標準試料は京都大学農学部土壌学研究室から分与いただいた。またこの研究の費用の一部は文部省科学研究費補助金 課題番号 (56560067) によって行った。ここに感謝の意を表します。

引用文献

- 1) BOWEN, H.J.W. (1966) Trace Element in Biochemistry, p.40, Academic Press
- 2) 無機応用比色分析編集委員会編 (1976) : 無機応用比色分析 5 (Se~Zr, Hf). p. 353~398, 共立出版
- 3) RYAN, D.E. (1960): The Colorimetric Determination of Vanadium with Benzoylphenyl hydroxylamine, *Analyst*, **85**, 569~574
- 4) 岩崎岩次・小沢竹三郎・吉田征子 (1968) : 磁鉄鉱, チタン鉄鉱, クロム鉄鉱および火成岩中のバナジウムの吸光光度定量, *分析化学*, **17**, 986~990
- 5) STEGER, H.F. (1980): Certified Reference Materials, CANMET (Canada Centre of Mineral and Energy Technology) Report 80-6E
- 5) ANDO, A. KURASAWA, H. OHMORI, T. and TAKEDA, E. (1974): 1974 Compilation of Data on the GSJ Geochemical Reference Samples JG-1 Granodiorite and JB-1 Basalt, *Geochem. J.*, **8**, 175~192
- 7) 服部共生・松井敏彦・米林甲陽 (1974) : 京都府亀岡盆地の耕地土壌における粘土鉱物と重金属元素の分布について, *京都府立大学学術報告・農学*, 第26号, 131~143
- 8) 山田秀和・服部共生・藤田俊幸 (1982) : 京都府亀岡盆地の耕地土壌におけるフッ素の分布について, 同上, 第34号, 127~134
- 9) AUBERT, H. and PINTA, M. (1977): Trace Elements in Soils, p.358~367, Elsevier Scientific Publishing Company
- 10) 若月利之・松尾嘉郎・久馬一剛 (1978) : 土壌中諸元素の天然賦存量 (第1報) 本邦水田作土中の Pb, Zn, Cu, Ni, Cr, および V の天然賦存量, *土肥誌*, **49**, 507~512
- 11) 上治寅次郎 (1961) : 京都近傍地質図, 地下資源研究所
- 12) 松下進 (1971) : 日本地方地質誌近畿地方 (改訂版), p. 106. 朝倉書店

Summary

The content and distribution of vanadium in the soils were examined. Soil vanadium was spectrophotometrically determined with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine after HF-HClO₄ digestion. The precision and the accuracy of the analysis was confirmed by analysing the geochemical reference samples and the standard soil samples.

Soil samples used were collected from the Kameoka basin of Kyoto prefecture. Total vanadium

content varied from 136.6 to 26.6 ppm of soil, averaging 65.2 ppm. The vanadium in soils was contained predominantly in the clay size fraction. The frequency distribution of the total vanadium was normal type. And the geographical distribution of the vanadium showed that the vanadium content in the soil was considered to be closely associated with its content in the parent rock.