

## 土の pH 緩衝曲線を用いた変異荷電モデル特性の推定

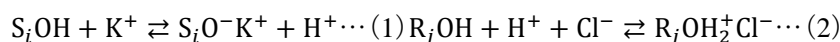
土壌圏循環学研究室 519301 足立明紀  
(指導教員: 取出伸夫)

## 1. はじめに

土には pH の変化を和らげる pH 緩衝能があり、我が国に広く分布する火山灰土の黒ボク土では特に緩衝能が大きいことが知られている。pH 変化を伴う土中の酸性溶液やアルカリ溶液の移動を考えると、pH 緩衝能を与える土の荷電特性として、陽イオン交換容量(CEC<sub>v</sub>)と陰イオン交換容量(AEC<sub>v</sub>)の pH 依存性の把握が必要である。しかし、CEC<sub>v</sub> と AEC<sub>v</sub> の直接測定は難しく、過去の測定例は極めて少ない。そこで本研究では、滴定実験による pH 緩衝曲線の測定値から緩衝作用を与える変位荷電モデル (Variable Charge Model, VCM) のパラメータを決定し、土の pH 緩衝能の評価を行なった。

## 2. 変異荷電モデル (Variable Charge Model, VCM)

VCM では、脱プロトン化反応基 S のプロトンの吸着により負荷電、プロトン化反応基 R のプロトンの放出により正電荷が生じ、それぞれ交換性陽イオン、交換性陰イオンを吸着して電気的中性を保つ。



$$K_{H,i}^- = \frac{\{S_iO^-K^+\}\{H^+\}}{\{S_iOH\}\{K^+\}} \cdots (3) \quad K_{OH,j}^+ = \frac{\{R_jOH_2^+Cl^-\}}{\{R_jOH\}\{H^+\}\{Cl^-\}} \cdots (4)$$

ここで、 $i, j$  はそれぞれ反応基の通し番号であり、反応基の総量は未反応基と交換性イオンの総和、CEC<sub>v</sub> と AEC<sub>v</sub> は交換性イオンの総和である。

$$\sum_{i=1}^n [S_iOH] + [S_iO^-K^+] = S_{T,i} \cdots (5) \quad \sum_{j=1}^{3m} [R_jOH] + [R_jOH_2^+Cl^-] = R_{T,j} \cdots (6)$$

それぞれの反応基の荷電特性は、(3)(4)式の平衡定数 K と(5)(6)式の反応基総量 S, R の 2 種類のパラメータで与えられる。

## 3. 滴定実験

KCl 溶液による洗浄処理を行なった熊本黒ボク土と 2 種類の関東ロームの乾土重量 5g に対して 0.05mol/L KCl 溶液 150ml を加えた懸濁液を作成した。そして 0.1mol/L HCl, または 0.1mol/L KOH をそれぞれ適量加えて、24 時間以上振動器で攪拌後、上澄み液の pH を測定した。

## 4. 変位荷電特性の推定

滴定実験による pH 緩衝曲線は pH 2~12 の範囲で測定したが、低 pH ではアルミニウムや鉄の溶解、高 pH では CO<sub>2</sub> の溶解の影響を受けるため、荷電特性の推定には、pH 3~9 の測定値を対象とした。一方、滴定実験の pH 変化は、土の荷電特性を VCM で与え、地球化学反応プログラム PHREEQC を用いて計算できる。そこで、汎用逆解析プログラム PEST を PHREEQC プログラムと結合させ、pH 緩衝曲線の実測値を目的関数として、VCM のパラメータを逆解析により推定した。VCM の脱プロトン、プロトン反応基は、それぞれ 2 種類とした。推定するパラメータ数は合計 8 種類と多いため、逆解析する際には適切な初期値を与える必要がある。そこで、2 種類の反応基を足し合わせた VCM の滴定曲線の計算結果に対して試行錯誤を行い、初期値を決定した。また、推定結果を基に一部パラメータを変化させて再推定を行い、PEST の推定に対しても試行錯誤を行った。

熊本黒ボク土、2 種類の関東ロームについて pH 緩衝曲線の実測値と適合させた計算値を図 1, 3, 5 に示す。いずれの土も、それぞれ 2 種類の脱プロトン化反応基 S とプロトン化反応基 R により計算値は実

測値をよく再現した. 図 2, 4, 6 は, 得られたパラメータより求まるパラメータを用いて推定した濃度 0.005, 0.02, 0.1 mol/L の  $CEC_v$  と  $AEC_v$  と pH の関係である. いずれの土の特性も, 既往のデータの傾向と値は近く, ある程度妥当な推定結果であると考えられる.

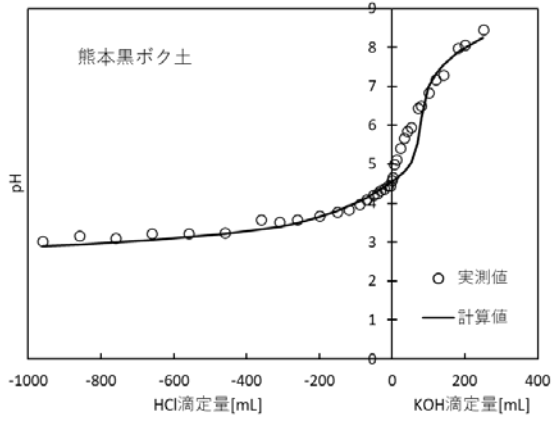


図 1 熊本黒ボク土の pH 緩衝曲線の実測値と適合値

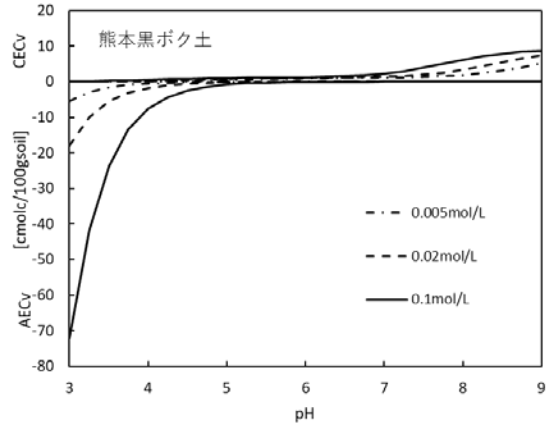


図 2 熊本黒ボク土の変位荷電特性

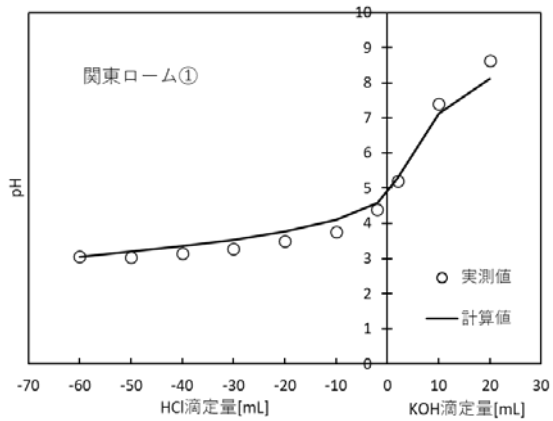


図 3 関東ローム①の pH 緩衝曲線の実測値と適合値

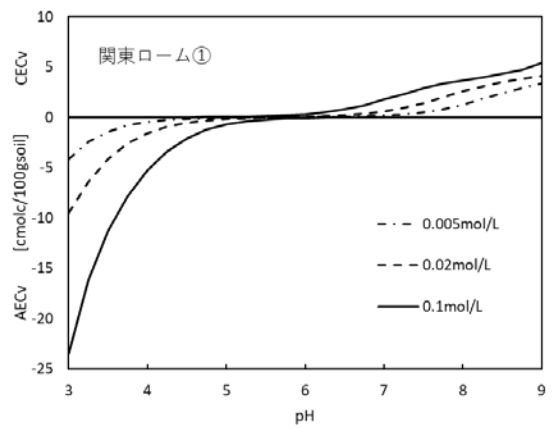


図 4 関東ローム①の変位荷電特性

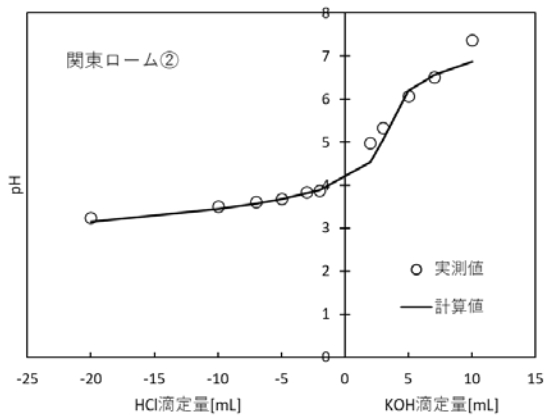


図 5 関東ローム②の pH 緩衝曲線の実測値と適合値

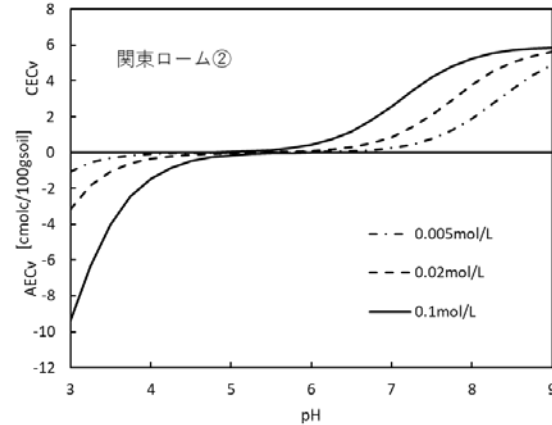


図 6 関東ローム②の変位荷電特性