

土のpH緩衝曲線を用いた 変異荷電モデル特性の推定

519301 足立明紀
土壌圏循環学研究室

はじめに

- 土にはpHの変化を和らげるpH緩衝能がある
- 粘土鉱物や有機物の変異荷電が原因
- 特に黒ボク土はpH緩衝能が大きく、
変異荷電の陽イオン交換容量（CEC_v）と
陰イオン交換容量（AEC_v）が大きい
- pH変化を伴う土中の酸性溶液やアルカリ溶液の移動を
考えるとき、pH緩衝能を与える土の荷電特性として、
CEC_v、AEC_vのpH依存性の把握が必要
- しかしCEC_v、AEC_vを直接測定するのは難しく、
測定データも少ない
→別の実験結果から推定できる方法が必要

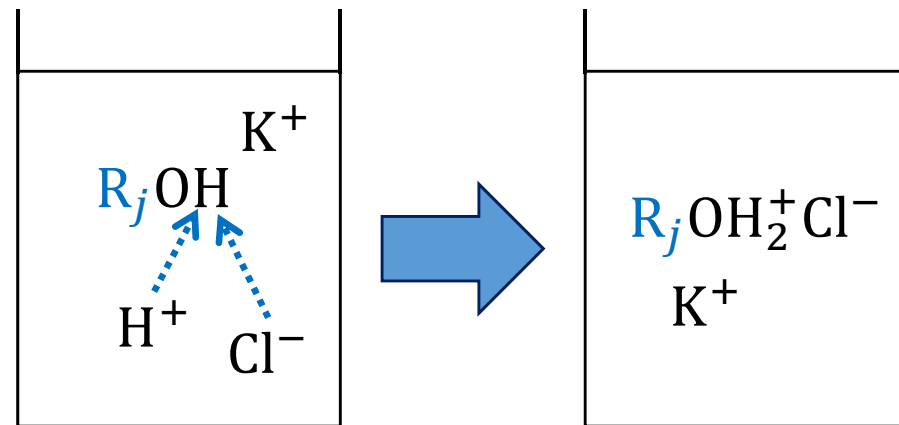
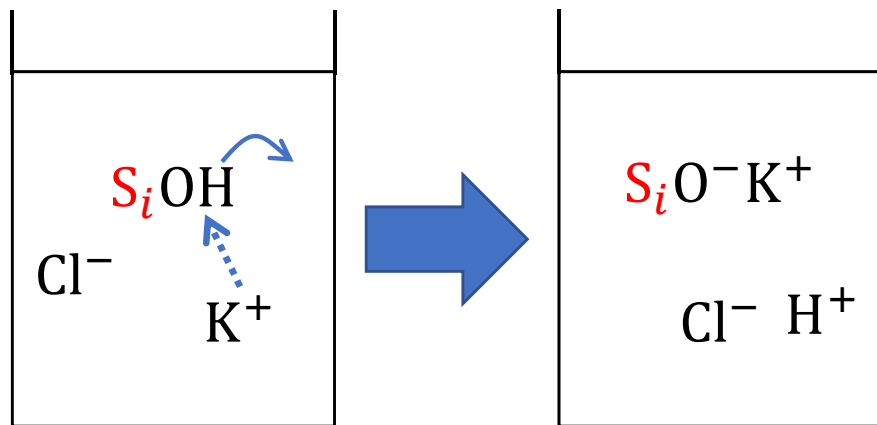
目的

- 地球化学反応プログラムPHREEQCを用いた変異荷電モデル (Variable Charge Model, VCM) によるpH緩衝曲線の計算
- 汎用逆解析プログラムPESTによる逆解析で、土の滴定実験によるpH緩衝曲線に適合するVCMパラメータの推定

変異荷電モデル (VCM)

高pH (アルカリ性)

低pH (酸性)



脱プロトン化反応

プロトン化反応



$$K_{\text{H},i}^- = \frac{\{S_i\text{O}^-\text{K}^+\}\{\text{H}^+\}}{\{S_i\text{OH}\}\{\text{K}^+\}} \cdots (3) \quad K_{\text{OH},j}^+ = \frac{\{R_j\text{OH}_2^+\text{Cl}^-\}}{\{R_j\text{OH}\}\{\text{H}^+\}\{\text{Cl}^-\}} \cdots (4)$$

$$\sum_{i=1}^3 [S_i\text{OH}] + \overset{\text{CECv}}{\textcircled{[S_i\text{O}^-\text{K}^+]}} = S_{\text{T},i} \cdots (5)$$

$$\sum_{j=1}^3 [R_j\text{OH}] + \underset{\text{AECv}}{\textcircled{[R_j\text{OH}_2^+\text{Cl}^-]}} = R_{\text{T},j} \cdots (6) \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, 3, \dots \\ j = 1, 2, 3, \dots \end{array}$$

変異荷電特性を, 4つのパラメータ S_i , R_j , $K_{\text{H},i}^-$, $K_{\text{OH},j}^+$ で表現

PHREEQCを用いたVCMによる滴定実験の計算

反応基1種類の場合

$$K_{H,1}^- = \frac{\{S_1O^-K^+\}\{H^+\}}{\{S_1OH\}\{K^+\}} \cdots (3) \quad K_{OH,1}^+ = \frac{\{R_1OH_2^+Cl^-\}}{\{R_1OH\}\{H^+\}\{Cl^-\}} \cdots (4)$$

$$[S_1OH] + [S_1O^-K^+] = S_{T,1} \cdots (5)$$

CECv

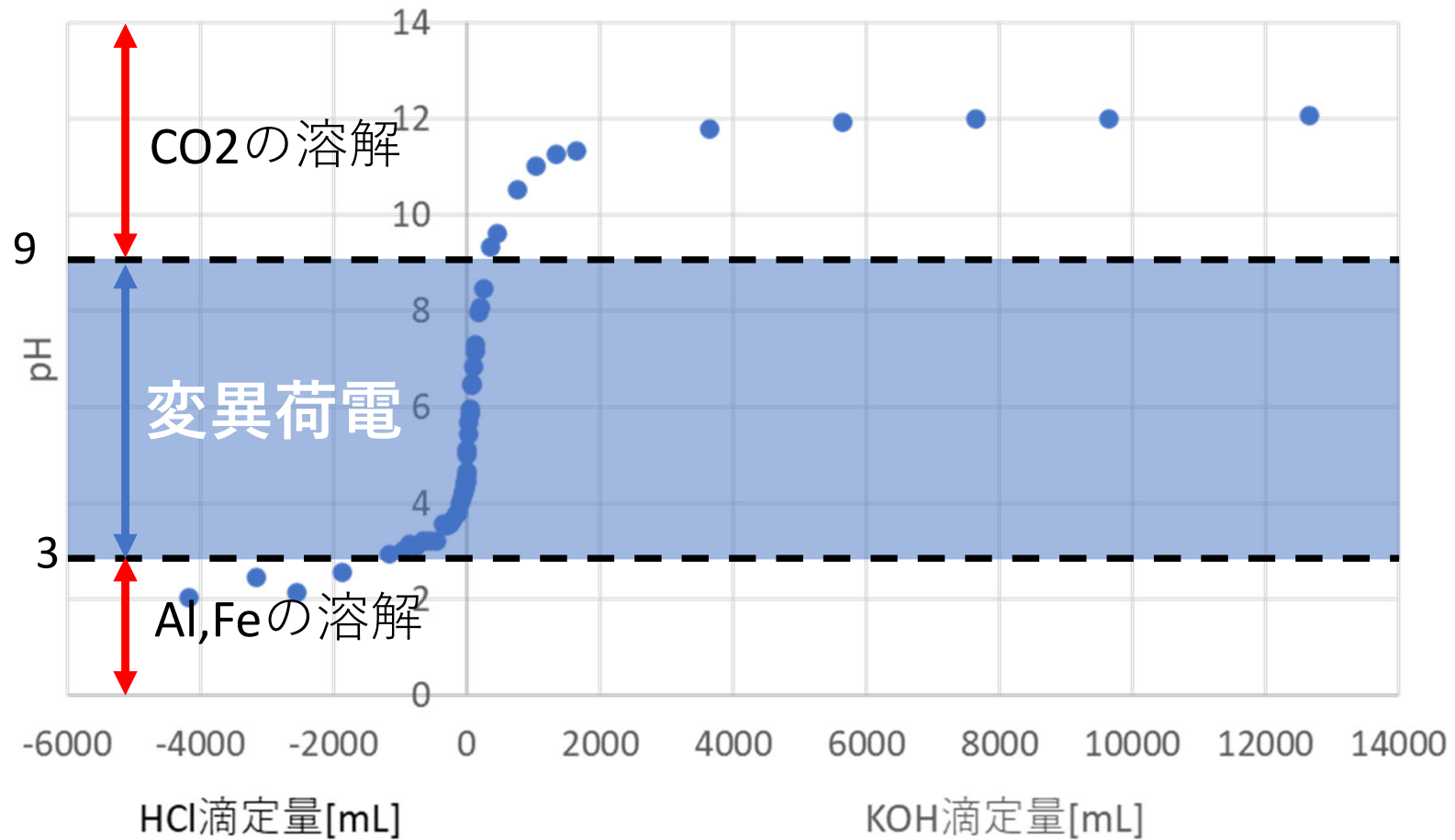
$$[R_1OH] + [R_1OH_2^+Cl^-] = R_{T,1} \cdots (6)$$

AECv

青：4つの未知数，黄色：パラメータ

4つのパラメータを指定し，4つの未知数を，滴定によって濃度が増加する度に3～6式の4つの連立方程式を解き計算値を算出

滴定実験結果からPESTによる逆解析

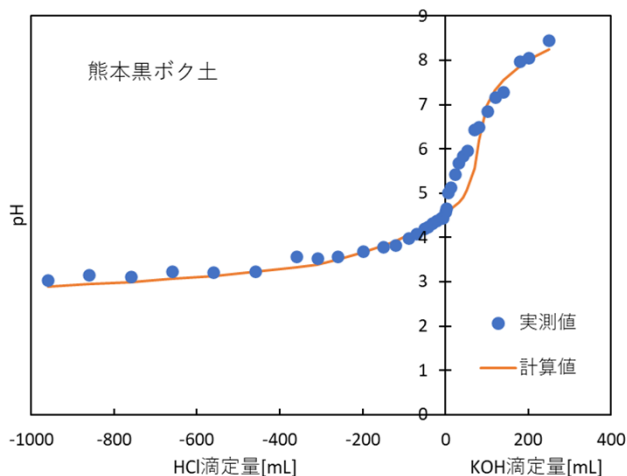


滴定実験結果

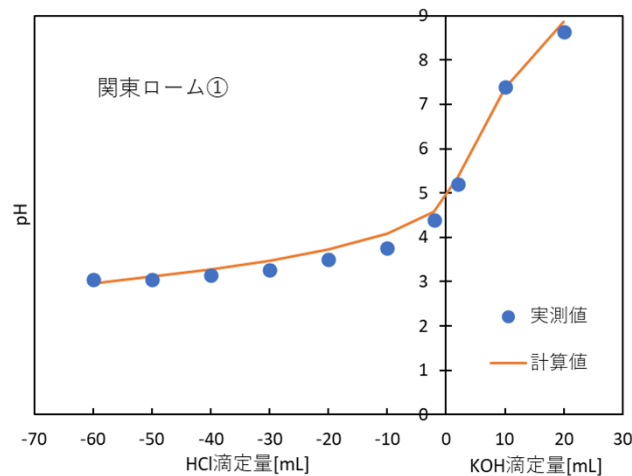
変異荷電のみの影響を考慮するためpH3~9までの実測値のみを使用
反応基総量 S_T , R_T , 平衡定数 K_H , K_{OH}^+ を反応基2種類として推定

3種類の土のpH緩衝曲線とVCMの計算値

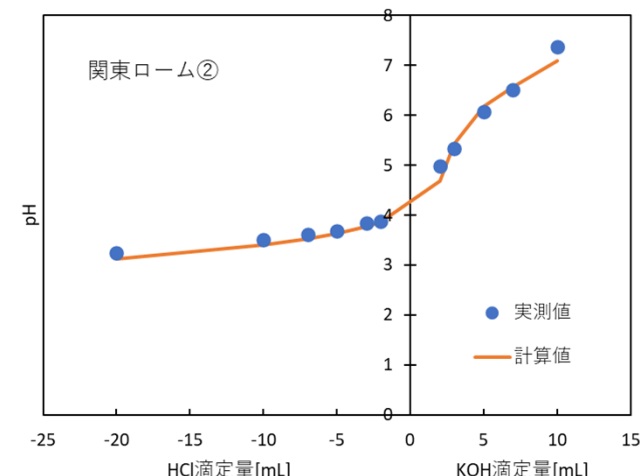
熊本黒ボク土



関東ローム①



関東ローム②



$K_{H,1}^-$ -2.998
 $S_{T,1}$ 0.00057

$K_{OH,1}^+$ 0.98741
 $R_{T,1}$ 0.10423

$K_{H,2}^-$ -6.656
 $S_{T,2}$ 0.004

$K_{OH,2}^+$ 3
 $R_{T,2}$ 0.5

$K_{H,1}^-$ -6
 $S_{T,1}$ 0.0015

$K_{OH,1}^+$ 3.0025
 $R_{T,1}$ 0.08

$K_{H,2}^-$ -9
 $S_{T,2}$ 0.01

$K_{OH,2}^+$ 4.9319
 $R_{T,2}$ 0.00459

$K_{H,1}^-$ -5.317
 $S_{T,1}$ 0.00105

$K_{OH,1}^+$ 2.0866
 $R_{T,1}$ 0.37621

$K_{H,2}^-$ -11
 $S_{T,2}$ 0

$K_{OH,2}^+$ 3.3513
 $R_{T,2}$ 0.01422

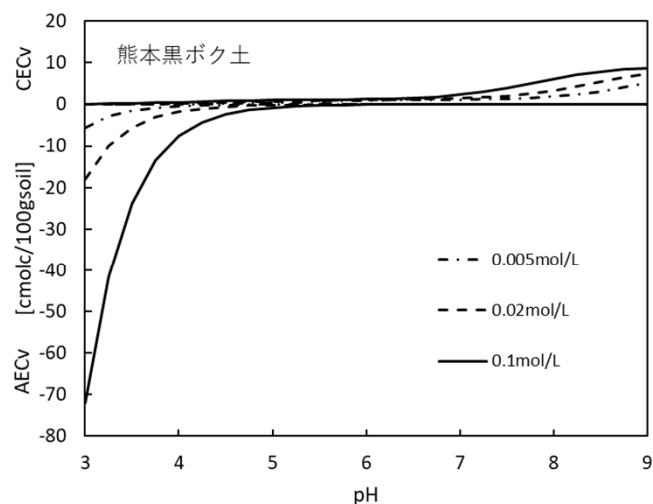
S_T : 脱プロトン化反応基量
 R_T : プロトン化反応基量

K_{H}^- : 脱プロトン化反応平衡定数
 K_{OH}^+ : プロトン化反応基平衡定数

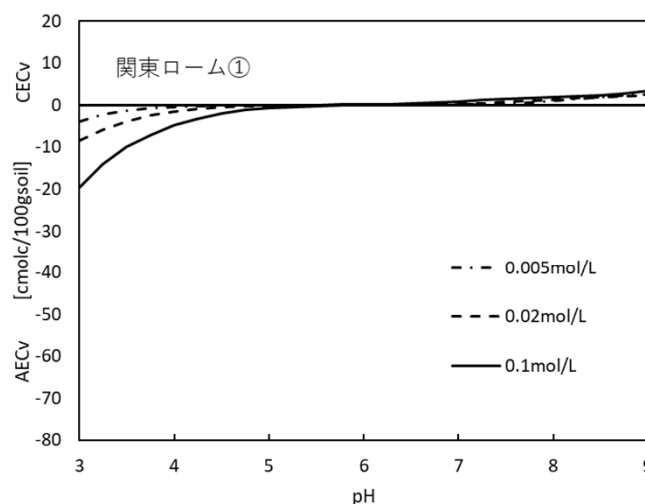
どの土も、2種類の反応基で実測値と計算値がほぼ一致

3種類の土の変異荷電特性

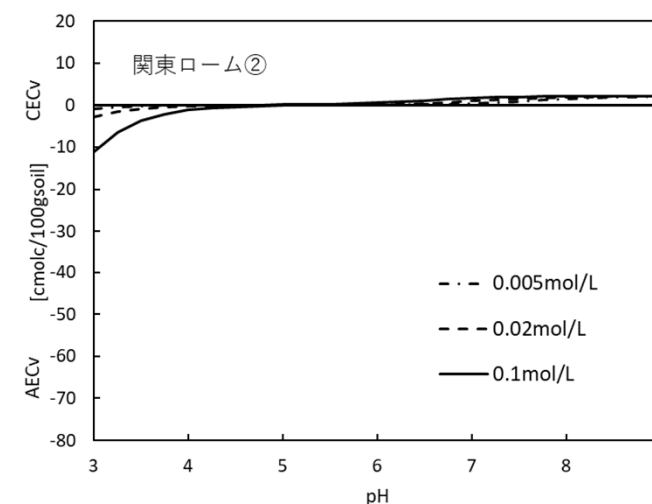
熊本黒ボク土



関東ローム①



関東ローム②



$K_{H,1}^-$ -2.998
 $S_{T,1}$ 0.00057

$K_{OH,1}^+$ 0.98741
 $R_{T,1}$ 0.10423

$K_{H,1}^-$ -6
 $S_{T,1}$ 0.0015

$K_{OH,1}^+$ 3.0025
 $R_{T,1}$ 0.08

$K_{H,1}^-$ -5.317
 $S_{T,1}$ 0.00105

$K_{OH,1}^+$ 2.0866
 $R_{T,1}$ 0.37621

$K_{H,2}^-$ -6.656
 $S_{T,2}$ 0.004

$K_{OH,2}^+$ 3
 $R_{T,2}$ 0.5

$K_{H,2}^-$ -9
 $S_{T,2}$ 0.01

$K_{OH,2}^+$ 4.9319
 $R_{T,2}$ 0.00459

$K_{H,2}^-$ -11
 $S_{T,2}$ 0

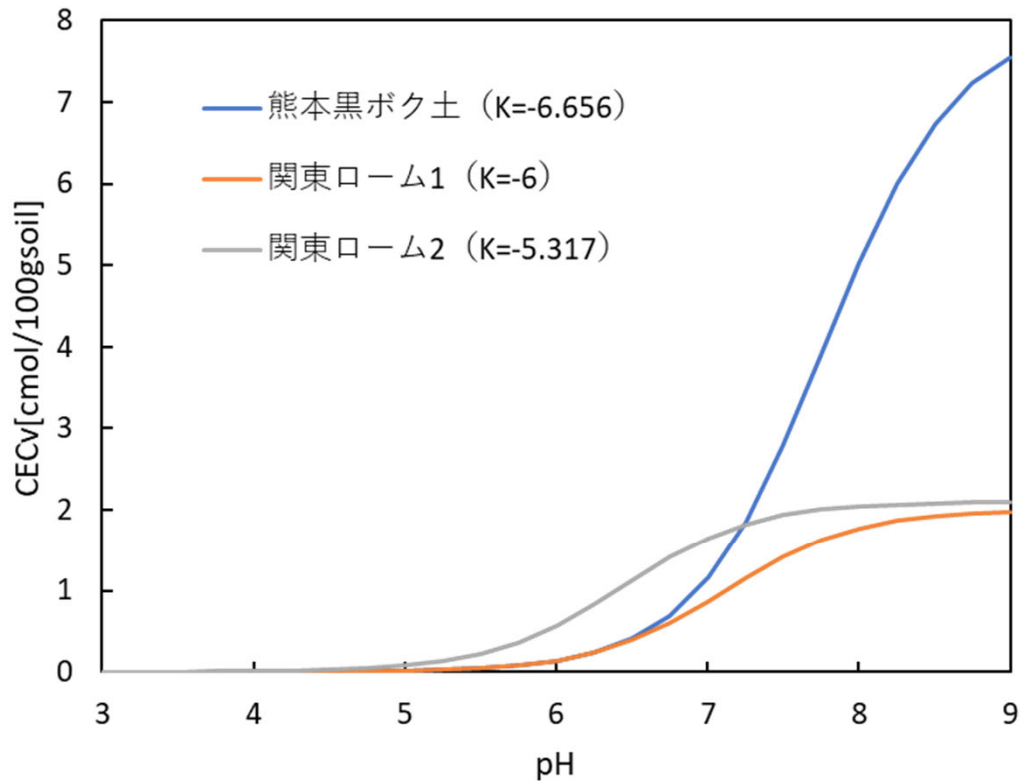
$K_{OH,2}^+$ 3.3513
 $R_{T,2}$ 0.01422

S_T : 脱プロトン化反応基量
 R_T : プロトン化反応基量

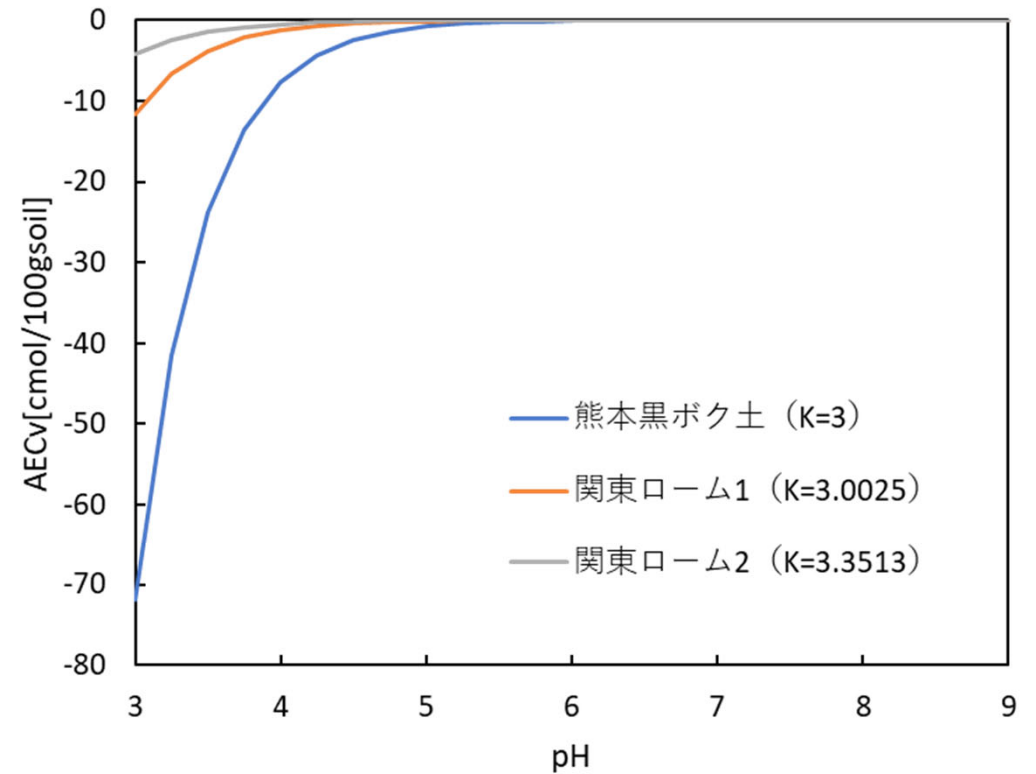
K_H^- : 脱プロトン化反応平衡定数
 K_{OH}^+ : プロトン化反応基平衡定数

どの土も、過去のデータの傾向に近い値を表現
(色つきはpH3~9において主要な反応基)

土毎の主要な反応基の比較



CECv



AECv

どの土もCECvはpH7, AECvはpH4周辺で反応する反応基が割合として多く含有
反応基量は土毎で異なり, 熊本黒ボク土が多く, 関東ロームは比較的少ない

まとめ

- 2種類の反応基を用いたVCMにより実測値のpH緩衝曲線を表現できた
- 得られた荷電特性は過去の測定データに近い傾向を示した
- 土には脱プロトン化反応基はpH7, プロトン化反応基はpH4で反応する反応基が主に変異荷電を構成する量は土毎に異なる
- 初期値に今回のデータを用いると精度よく推定可能?
- 異なる種類の土のpH緩衝曲線を検討する必要あり