

土の緩衝能モデルによる関東ローム中の 石灰溶液の移動予測

(土壌物理研究部会・九州大学)

三重大学生物資源学研究科

陳 代文 取出伸夫

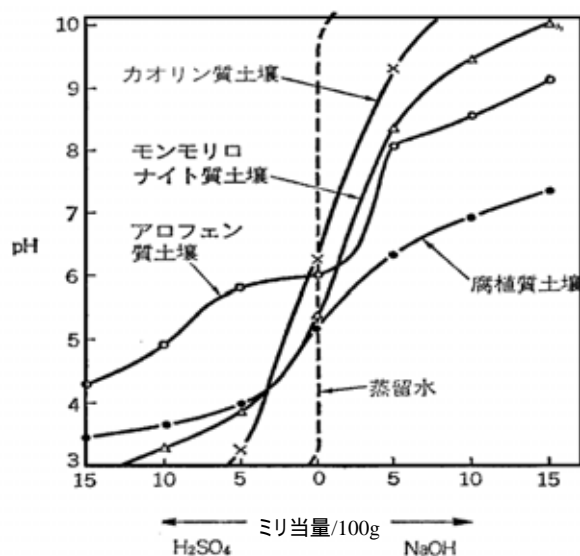
2007・10・14

はじめに

- 高含水比建設汚泥が固化材[Ca(OH)₂]添加処理・脱水・埋設
- 高アルカリ成分の流出抑制するため、緩衝能を持つ関東ロームを敷土にする
- 土の緩衝能の評価・モデル化必要
- 関東ローム中の石灰溶液の移動予測必要

土の緩衝能と言うのは：
外から加える影響に対し，その影響を和らげる能力

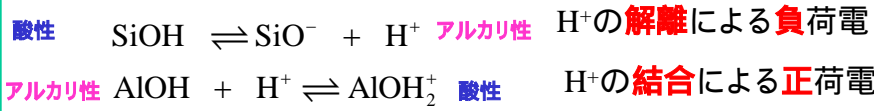
pHの変化の影響を和げる緩衝作用



土のpH緩衝曲線(青峰, 1975)

H⁺の解離と結合による変異荷電の発生

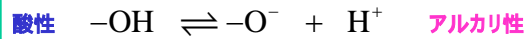
粘土鉱物の端面



腐植のカルボキシル基

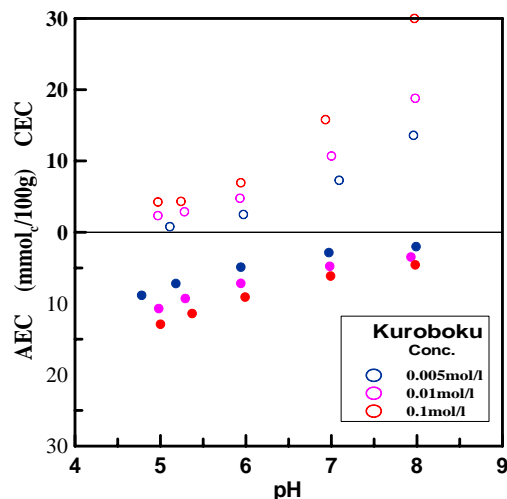


腐植のフェノール基



アルカリ性で負荷電発生,酸性で正荷電発生

負荷電(CEC)・正荷電(AEC)のpH依存性



黒ボク土の荷電特性(和田・1984)

pHが増加 負荷電(CEC)増加,正荷電(AEC)減少

変異荷電による，緩衝能評価・モデル化について
研究が少ない

緩衝能モデルを用いたアルカリ溶液の移動予測に
ついての研究は少ない

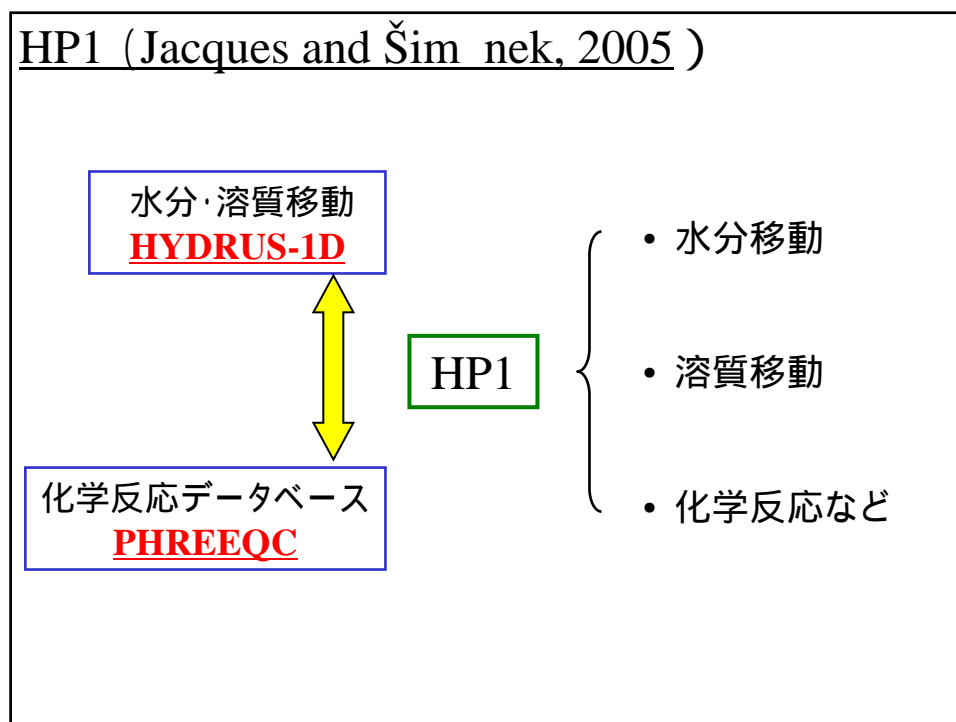
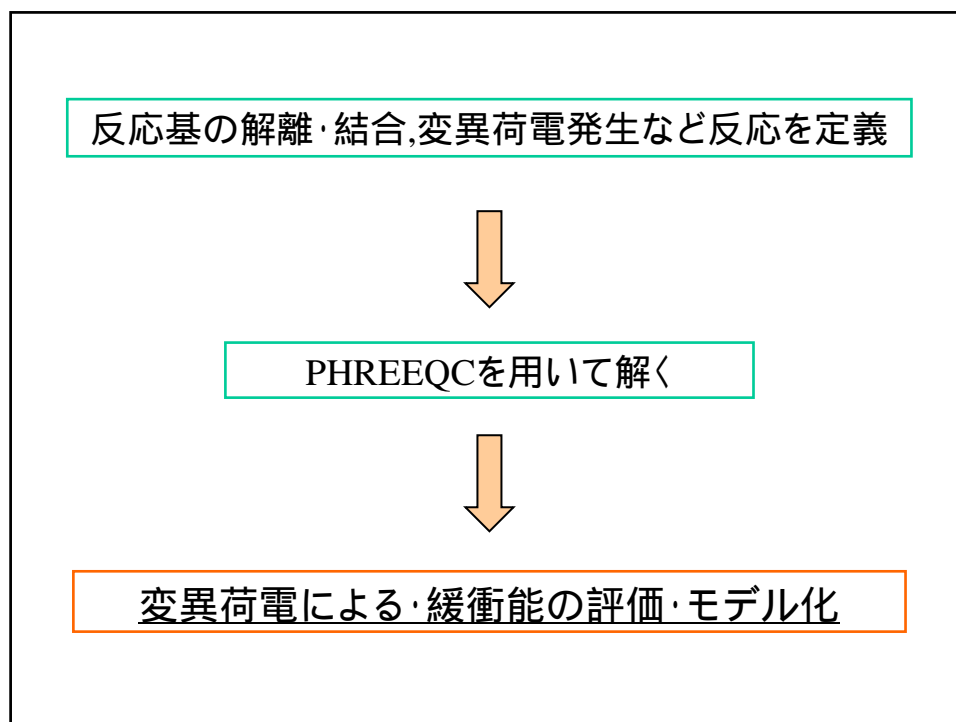
PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999)

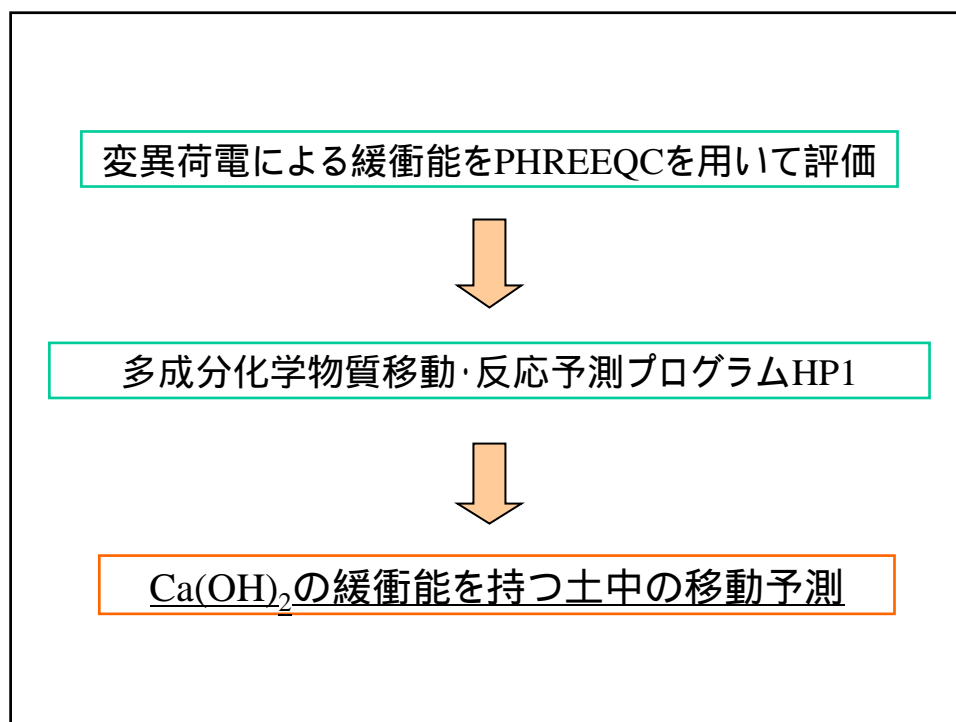
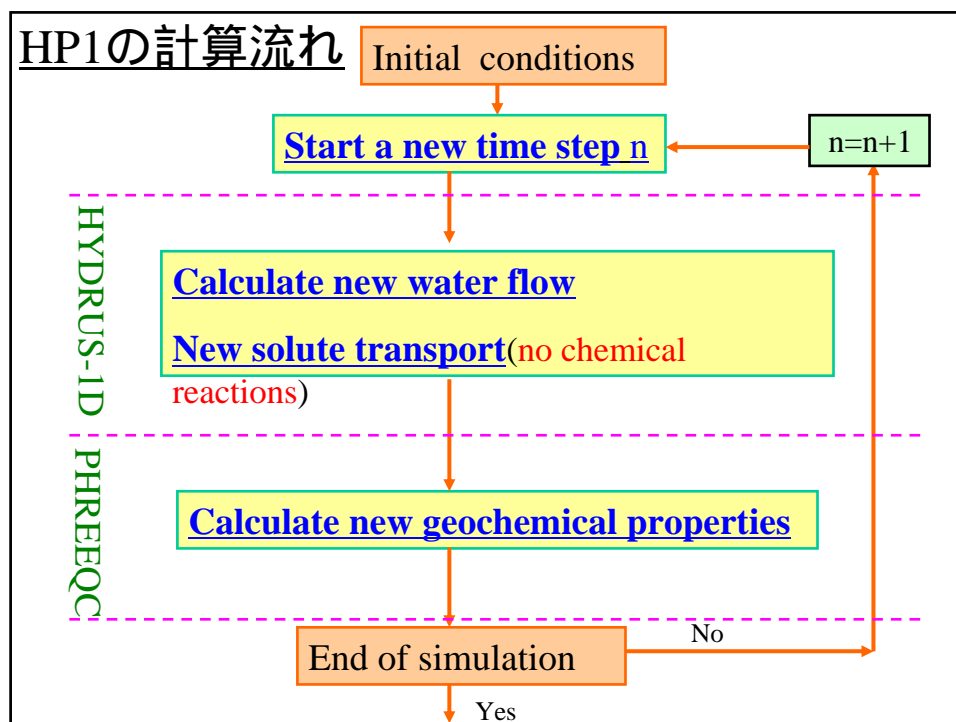
化学反応データベースPHREEQCとは:

• 土中で生じる様々な化学反応のデータベース
(平衡反応・イオン交換反応・表面錯体反応など)

• 定義した複数の化学反応を数値的に解く

• 新しい化学反応を定義することもできる





本研究の目的

• 変異荷電による土の緩衝能のモデル化

化学反応データベースPHREEQCを用いて、
仮定したモデルによる：
変異荷電のpH・土性依存性を試算した
土のpH緩衝作用を試算した

• 土の緩衝能モデルによる関東ローム中の石灰溶液の移動予測

多成分化学物質移動予測プログラムHP1を用いて、
石灰溶液の移動を試算した

本研究の目的

• 変異荷電による土の緩衝能のモデル化

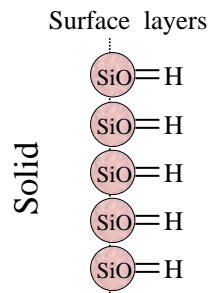
化学反応データベースPHREEQCを用いて、
仮定したモデルによる：
変異荷電のpH・土性依存性を試算した
土のpH緩衝作用を試算した

• 土の緩衝能モデルによる関東ローム中の石灰溶液の移動予測

多成分化学物質移動予測プログラムHP1を用いて、
石灰溶液の移動を試算した

アルカリ緩衝するモデル化

アルカリ緩衝反応基SiO=H



仮定的なSiO=H
概念図



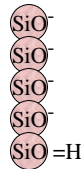
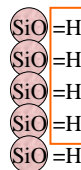
アルカリ溶液の添加による:

- 反応が右辺に動く
- アルカリ緩衝を起きる
- 負荷電を発生する

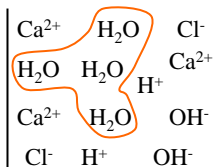
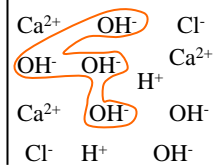
モデル化の仮定・負荷電発生

OH⁻の添加と、末端のH⁺を解離してアルカリ緩衝, 負荷電発生

Solid



Solution



モデル化の仮定・イオン吸着

Solid	Solution
$\text{SiO}=\text{H}$ $\text{SiO}=\text{H}$ $\text{SiO}=\text{H}$ $\text{SiO}=\text{H}$ $\text{SiO}=\text{H}$	Ca^{2+} OH^- Cl^- OH^- OH^- Ca^{2+} Ca^{2+} OH^- OH^- Cl^- H^+ OH^-
SiO^- - Ca^{2+} SiO^- - Ca^{2+} SiO^- - Ca^{2+} SiO^- - Ca^{2+} $\text{SiO}=\text{H}$	H_2O Cl^- H_2O Ca^{2+} H_2O H^+ H_2O OH^- Cl^- H^+ OH^-

電気的中性条件により表面に Ca^{2+} が吸着

モデル化の仮定・イオン交換

Solid	Solution
$\text{SiO}=\text{H}$ $\text{SiO}=\text{H}$ $\text{SiO}=\text{H}$ $\text{SiO}=\text{H}$ $\text{SiO}=\text{H}$	Ca^{2+} OH^- Cl^- OH^- OH^- Ca^{2+} Ca^{2+} OH^- OH^- Cl^- H^+ OH^-
SiO^- - Ca^{2+} SiO^- - Ca^{2+} SiO^- - Ca^{2+} SiO^- - Ca^{2+} $\text{SiO}=\text{H}$	H_2O Cl^- H_2O Ca^{2+} H_2O H^+ H_2O OH^- Cl^- H^+ OH^-
SiO^- - Ca^{2+} SiO^- - Ca^{2+} SiO^- - H^+ SiO^- - H^+ $\text{SiO}=\text{H}$	H_2O Cl^- H_2O Ca^{2+} Ca^{2+} H_2O OH^- Cl^- OH^-

吸着した Ca^{2+} は他の陽イオンと交換

モデル化の仮定・反応基の変化

反応前		反応後																					
Solid	Solution	Solid	Solution																				
$\begin{matrix} \text{SiO}=\text{H} \\ \text{SiO}=\text{H} \\ \text{SiO}=\text{H} \\ \text{SiO}=\text{H} \\ \text{SiO}=\text{H} \end{matrix}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="border-right: 1px dashed gray; padding: 2px;">Ca²⁺</td><td style="padding: 2px;">OH⁻</td><td style="padding: 2px;">Cl⁻</td></tr> <tr><td style="border-right: 1px dashed gray; padding: 2px;">OH⁻</td><td style="padding: 2px;">OH⁻</td><td style="padding: 2px;">Ca²⁺</td></tr> <tr><td style="border-right: 1px dashed gray; padding: 2px;">Ca²⁺</td><td style="padding: 2px;">OH⁻</td><td style="padding: 2px;">OH⁻</td></tr> <tr><td style="border-right: 1px dashed gray; padding: 2px;">Cl⁻</td><td style="padding: 2px;">H⁺</td><td style="padding: 2px;">OH⁻</td></tr> </table>	Ca ²⁺	OH ⁻	Cl ⁻	OH ⁻	OH ⁻	Ca ²⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	OH ⁻	Cl ⁻	H ⁺	OH ⁻	$\begin{matrix} \text{SiO}-\text{Ca}^{2+} \\ \text{SiO}-\text{H}^+ \\ \text{SiO}-\text{H}^+ \\ \text{SiO}=\text{H} \end{matrix}$	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr><td style="border-right: 1px dashed gray; padding: 2px;">H₂O</td><td style="padding: 2px;">Cl⁻</td></tr> <tr><td style="border-right: 1px dashed gray; padding: 2px;">H₂O</td><td style="padding: 2px;">Ca²⁺</td></tr> <tr><td style="border-right: 1px dashed gray; padding: 2px;">Ca²⁺</td><td style="padding: 2px;">H₂O</td></tr> <tr><td style="border-right: 1px dashed gray; padding: 2px;">Cl⁻</td><td style="padding: 2px;">OH⁻</td></tr> </table>	H ₂ O	Cl ⁻	H ₂ O	Ca ²⁺	Ca ²⁺	H ₂ O	Cl ⁻	OH ⁻
Ca ²⁺	OH ⁻	Cl ⁻																					
OH ⁻	OH ⁻	Ca ²⁺																					
Ca ²⁺	OH ⁻	OH ⁻																					
Cl ⁻	H ⁺	OH ⁻																					
H ₂ O	Cl ⁻																						
H ₂ O	Ca ²⁺																						
Ca ²⁺	H ₂ O																						
Cl ⁻	OH ⁻																						
$\text{SiO}=\text{H}$		$\text{SiO}=\text{H}, (\text{SiO})_2-\text{Ca}, \text{SiO}-\text{H}$																					

仮定:

- = : 2本線 結合 OH⁻により解離
- - : 1本線 静電氣的吸着 他の陽イオンとイオン交換

アルカリ緩衝する反応基

粘土鉱物の端面

$$\text{SiOH} \rightleftharpoons \text{SiO}^- + \text{H}^+$$

腐植のカルボキシル基

$$-\text{COOH} \rightleftharpoons -\text{COO}^- + \text{H}^+$$

腐植のフェノール基

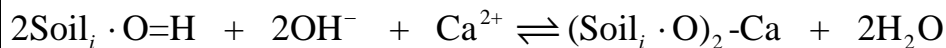
$$-\text{OH} \rightleftharpoons -\text{O}^- + \text{H}^+$$

など

• 本研究では $\text{Soil}_i \cdot \text{O}=\text{H}$ と表示する

i : 反応基の種類

負荷電の発生と陽イオン吸着

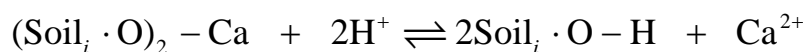


$$K_{va-i} = \frac{[(\text{Soil}_i \cdot \text{O})_2 - \text{Ca}]}{[\text{Soil}_i \cdot \text{O} = \text{H}]^2 [\text{OH}^-]^2 [\text{Ca}^{2+}]}$$

K_{va-i} : 負の変異荷電に関する平衡定数, [] : モル濃度

- pHを上げると, 反応が右に進む
- 平衡定数 K_{va-i} を大きくなると, 右に進む
- 表面反応基がたくさんあっても良い

H⁺陽イオンとの交換

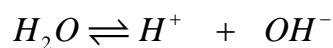


$$K_{Ca-H} = \frac{[\text{Soil}_i \cdot \text{O} - \text{H}]^2 [\text{Ca}^{2+}]}{[(\text{Soil}_i \cdot \text{O})_2 - \text{Ca}] [\text{H}^+]^2}$$

K_{Ca-H} : Ca²⁺とH⁺のイオン交換反応定数

他の陽イオンとも交換する

水の解離と平衡式



$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

溶液中電気的中性

$$2[Ca^{2+}] + [H^+] = [Cl^-] + [OH^-]$$

表面反応基総モル濃度 C_{va-i}

$$[Soil_i \cdot O = H] + [Soil_i \cdot O - H] + 2[(Soil_i \cdot O)_2 - Ca] = C_{va-i}$$

C_{va-i} : 表面反応基*i*の総モル濃度(一定値)

化学反応データベースPHREEQC



溶液の条件・土性パラメータ (K_{va-i} , C_{va-i})



3種類の反応基の分配を求める

変異荷電による陽イオン吸着容量 CEC_v

$$CEC_v = \frac{100}{\rho_s} \sum [\text{Soil}_i \cdot \text{O} - \text{H}] + 2[(\text{Soil}_i \cdot \text{O})_2 - \text{Ca}]$$

ρ_s : 土粒子密度

- 3種類反応基の分配を分かれば, CEC_v が求まる
- CEC_v を分かれば, CEC_v のpH・土性依存性も分かる

酸緩衝のモデル化は:

アルカリ緩衝のモデル化とほぼ同様

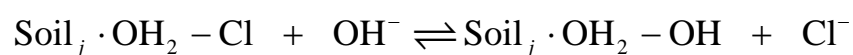
正荷電の発生と陰イオン吸着



$$K_{vc-j} = \frac{[\text{Soil}_j \cdot \text{OH}_2 - \text{Cl}]}{[\text{Soil}_j \cdot \text{OH}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}$$

K_{vc-j} : 正の変異荷電に関する平衡定数, j : 表面反応基の種類

OH⁻陰イオンとの交換



$$K_{\text{Cl-OH}} = \frac{[\text{Soil}_j \cdot \text{OH}_2 - \text{OH}][\text{Cl}^-]}{[\text{Soil}_j \cdot \text{OH}_2 - \text{Cl}][\text{OH}^-]}$$

$K_{\text{Cl-OH}}$: Cl⁻とOH⁻のイオン交換反応定数

他の陰イオンとも交換する

表面反応基総モル濃度 C_{vc-j}

$$[\text{Soil}_j \cdot \text{OH}] + [\text{Soil}_j \cdot \text{OH}_2 - \text{Cl}] + [\text{Soil}_j \cdot \text{OH}_2 - \text{OH}] = C_{vc-j}$$

C_{vc-j} : 表面反応基 j の総モル濃度(一定値)

変異荷電による陰イオン吸着容量 AEC_v

$$\text{AEC}_v = \frac{100}{\rho_s} \sum [\text{Soil}_j \cdot \text{OH}_2 - \text{Cl}] + [\text{Soil}_j \cdot \text{OH}_2 - \text{OH}]$$

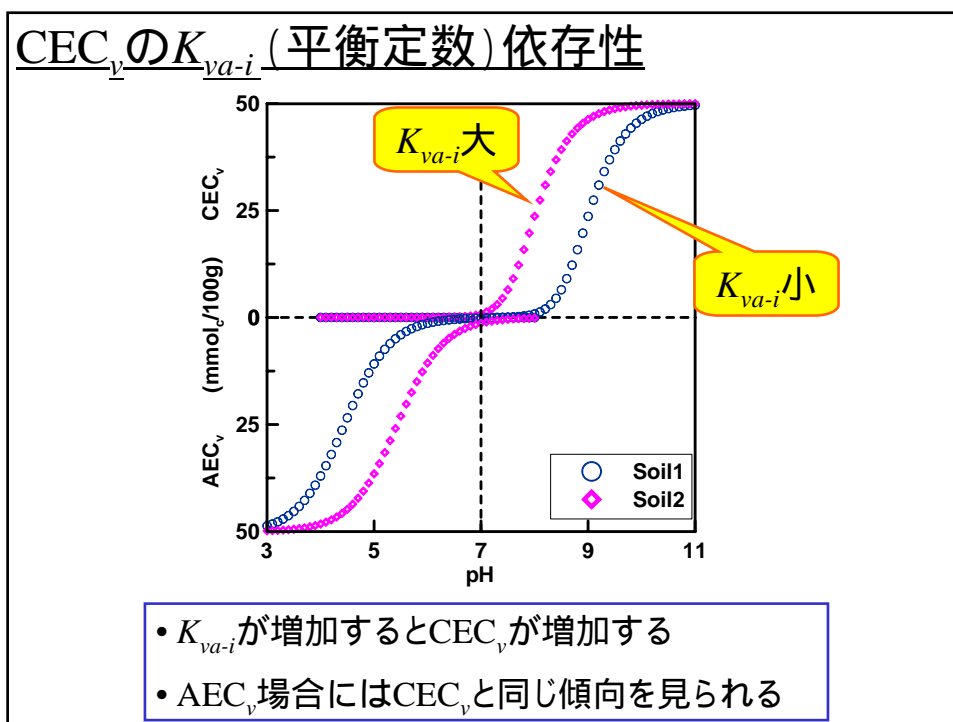
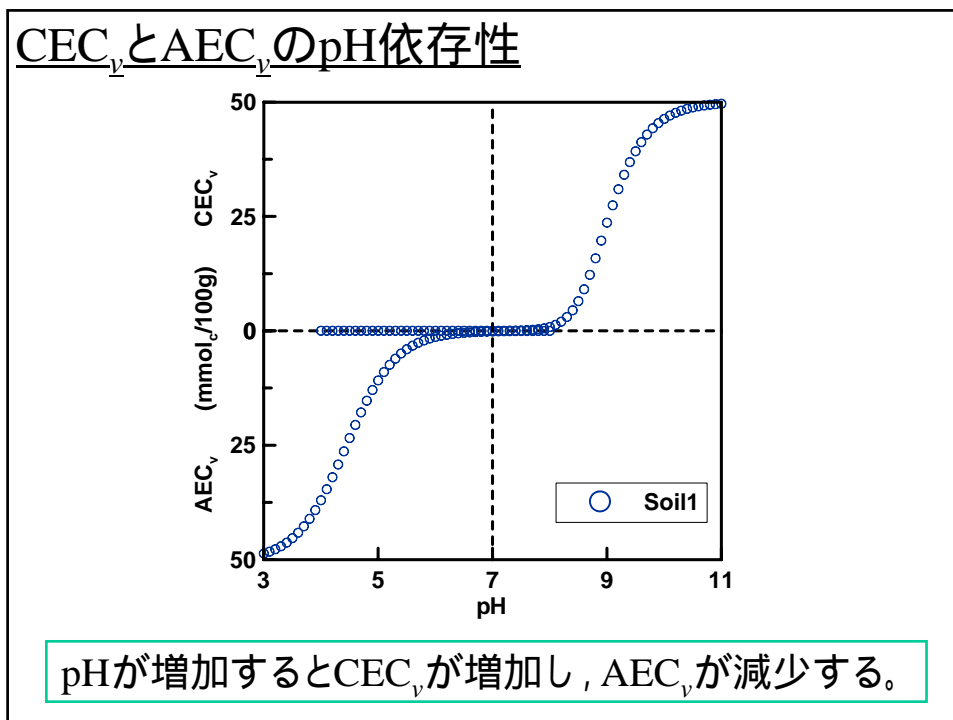
ρ_s : 土粒子密度

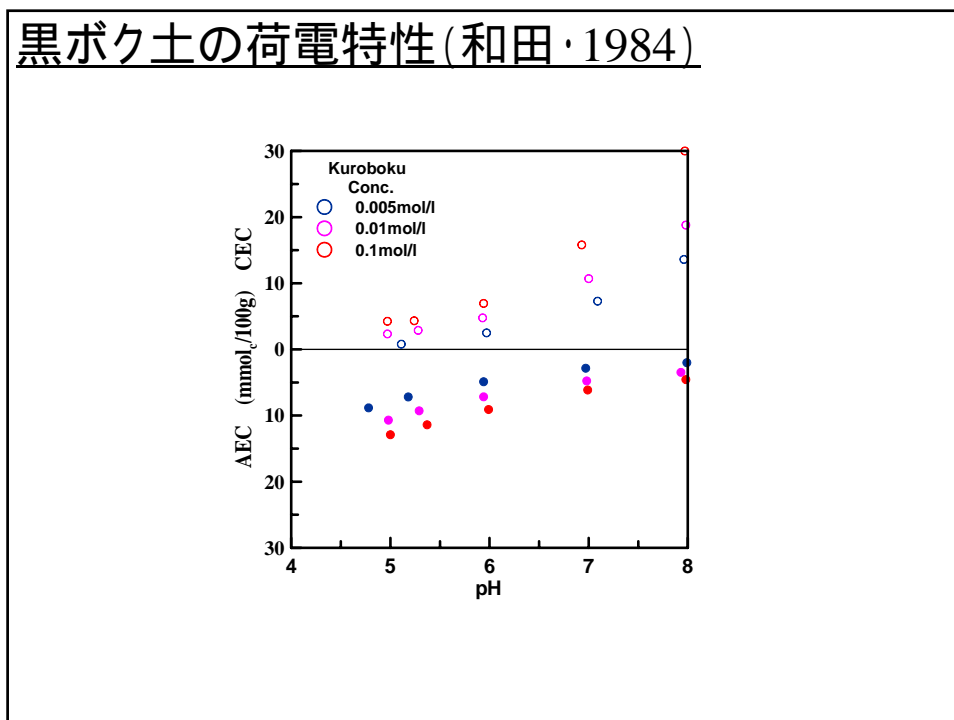
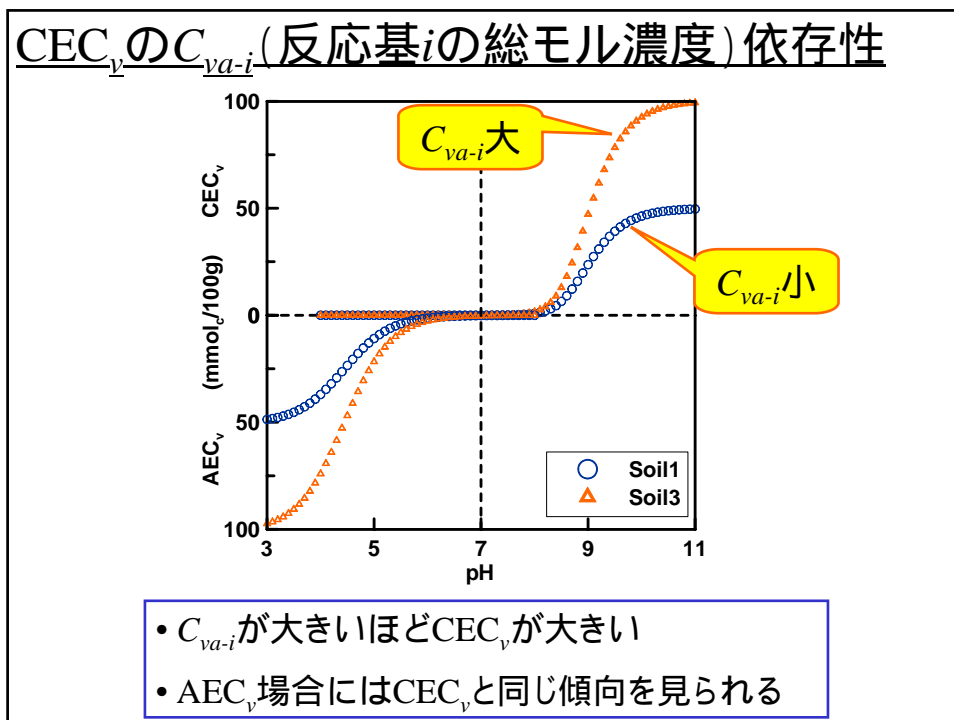
本研究の目的

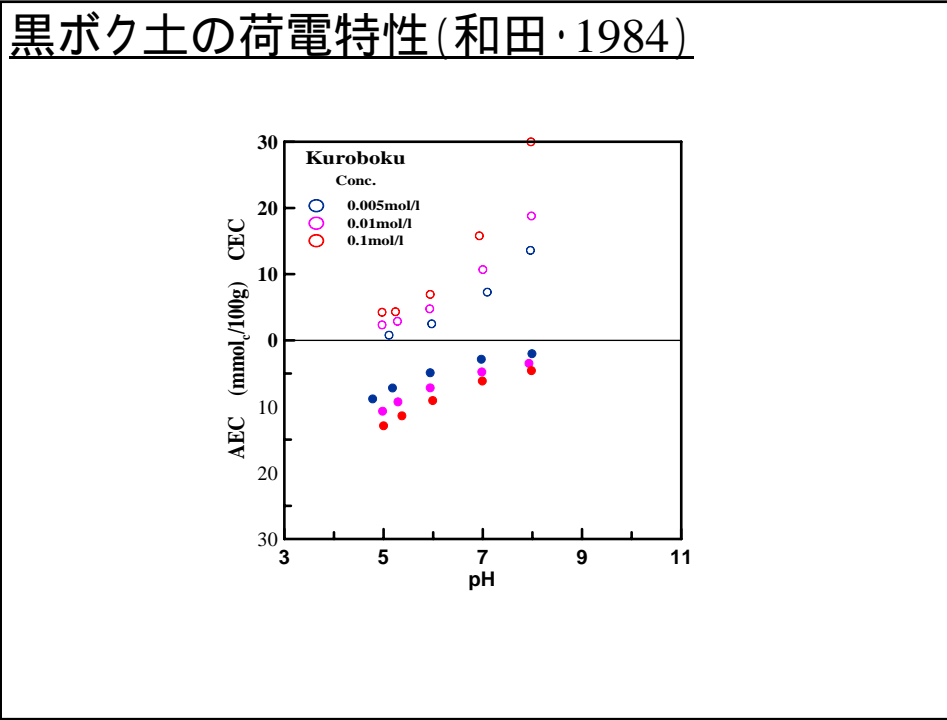
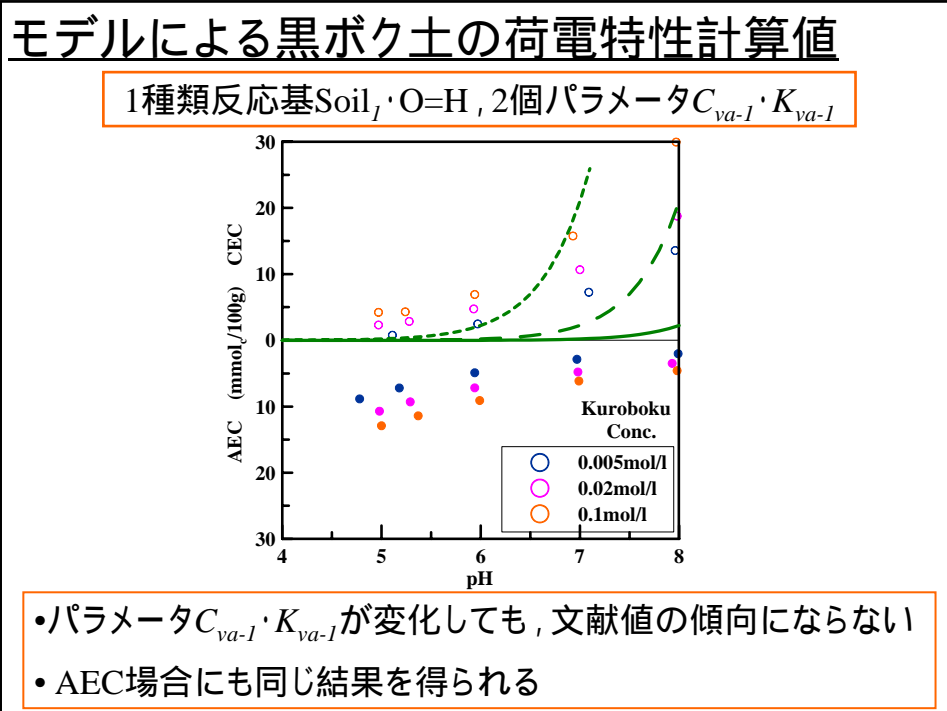
- 変異荷電による土の緩衝能のモデル化
化学反応データベースPHREEQCを用いて、
仮定したモデルによる：

変異荷電のpH・土性依存性を試算した

- 土の緩衝能モデルによる関東ローム中の石灰溶液の移動予測
多成分化学物質移動予測プログラムHP1を用いて、
石灰溶液の移動を試算した

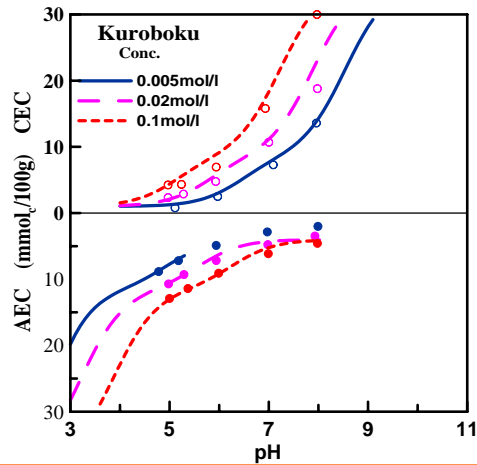






モデルによる黒ボク土の荷電特性計算値

2種類反応基 $\text{Soil}_1 \cdot \text{O}=\text{H}$, $\text{Soil}_2 \cdot \text{O}=\text{H}$, 4個パラメータ C_{va-1} , K_{va-1} , C_{va-2} , K_{va-2}



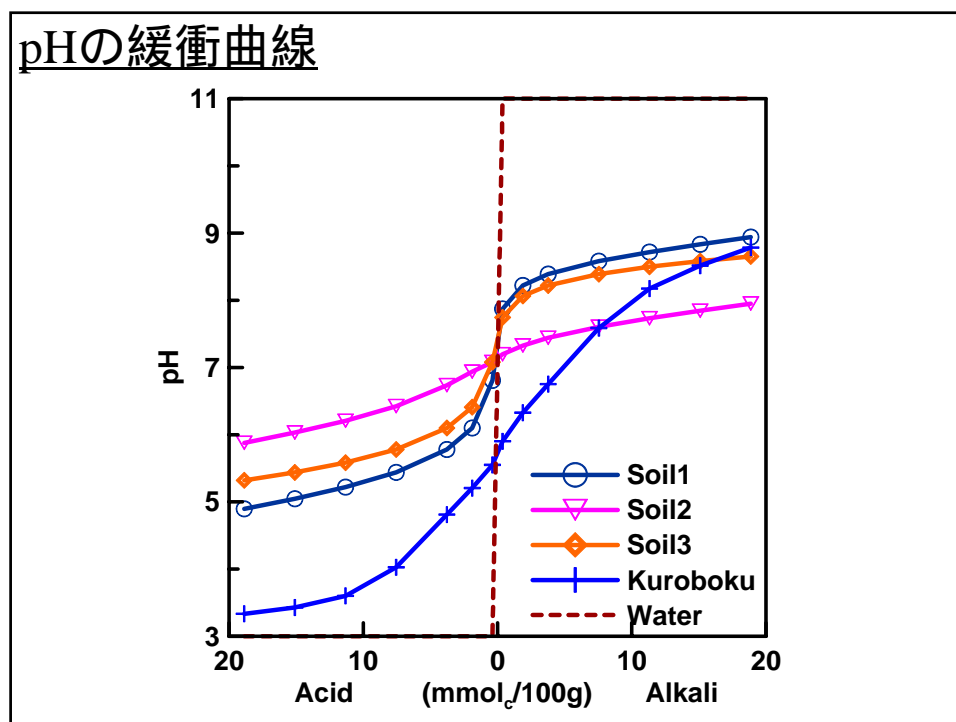
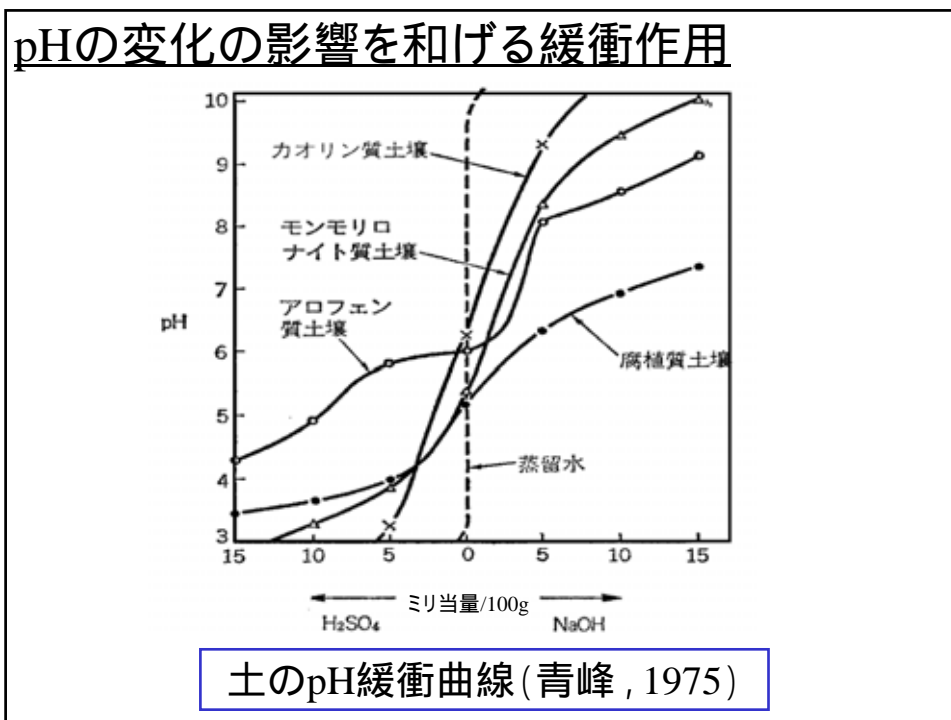
- 文献値の傾向と良く合う
- AEC場合にも同じ結果を得られる

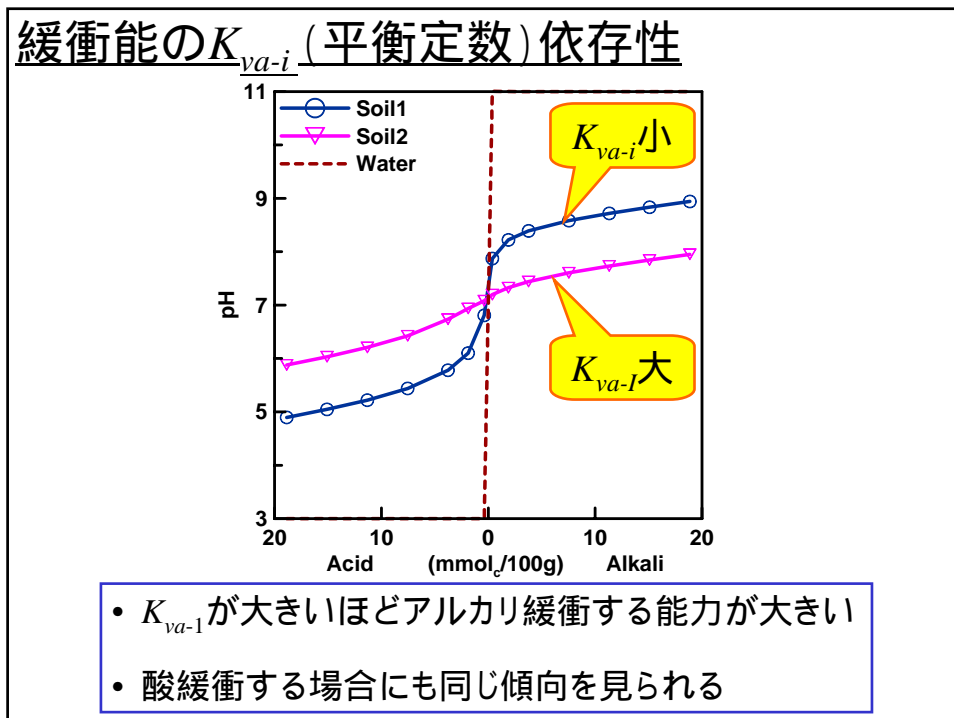
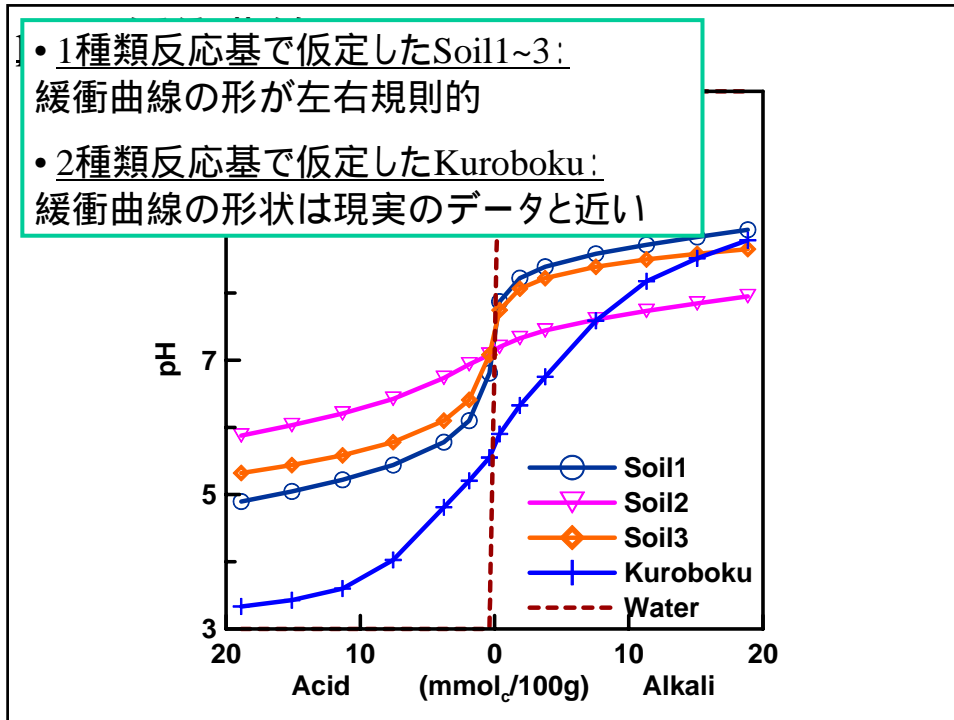
本研究の目的

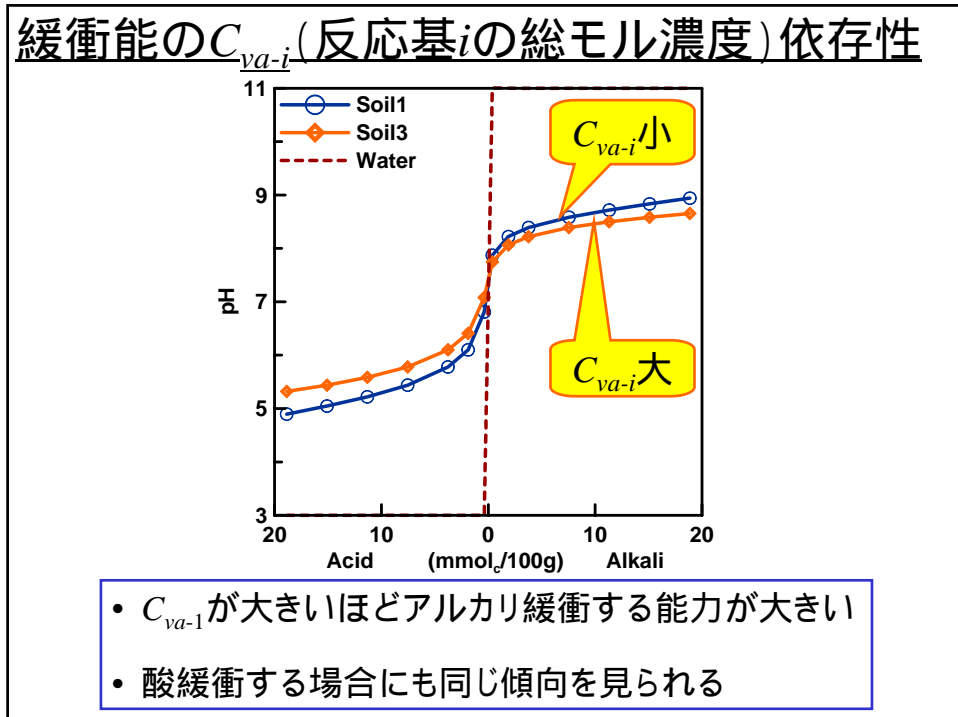
- 変異荷電による土の緩衝能のモデル化
化学反応データベースPHREEQCを用いて、
仮定したモデルによる：
変異荷電のpH・土性依存性を試算した

土のpH緩衝作用を試算した

- 土の緩衝能モデルによる関東ローム中の石灰溶液の移動予測
多成分化学物質移動予測プログラムHP1を用いて、
石灰溶液の移動を試算した







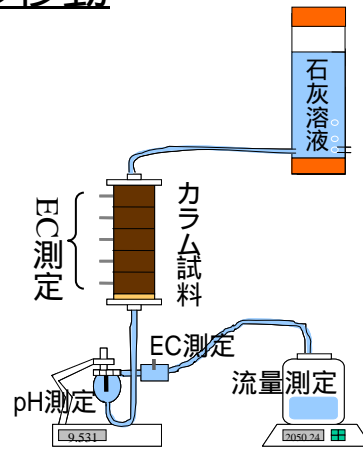
本研究の目的

- 変異荷電による土の緩衝能のモデル化
 化学反応データベースPHREEQCを用いて、
 仮定したモデルによる：
 変異荷電のpH・土性依存性を試算した
 土のpH緩衝作用を試算した
- 土の緩衝能モデルによる関東ローム中の石灰溶液の移動予測
 多成分化学物質移動予測プログラムHP1を用いて、
 石灰溶液の移動を試算した

Soil1における石灰溶液の移動

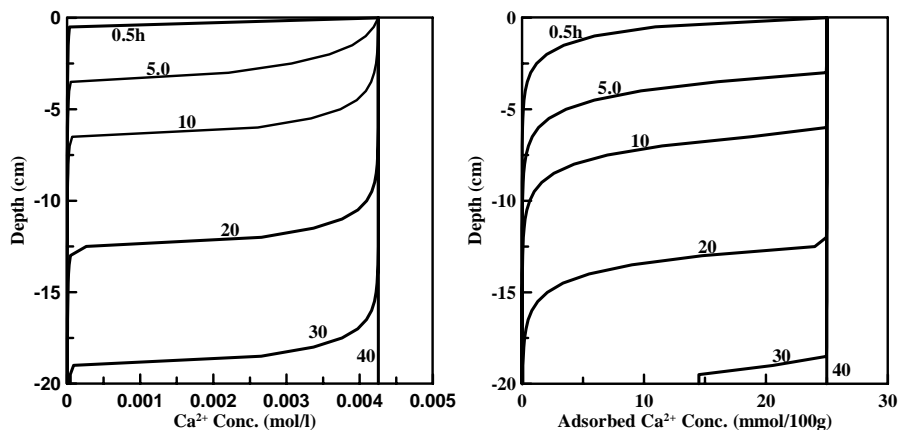
条件設定:

- 内径4.5cm,長さ20cmカラム
- 仮定したSoil1試料用い
- 乾燥密度 $\rho_b=0.53\text{g/cm}^3$
- 4.3mmol/lの石灰溶液
- 水分フラックス-20cm/h



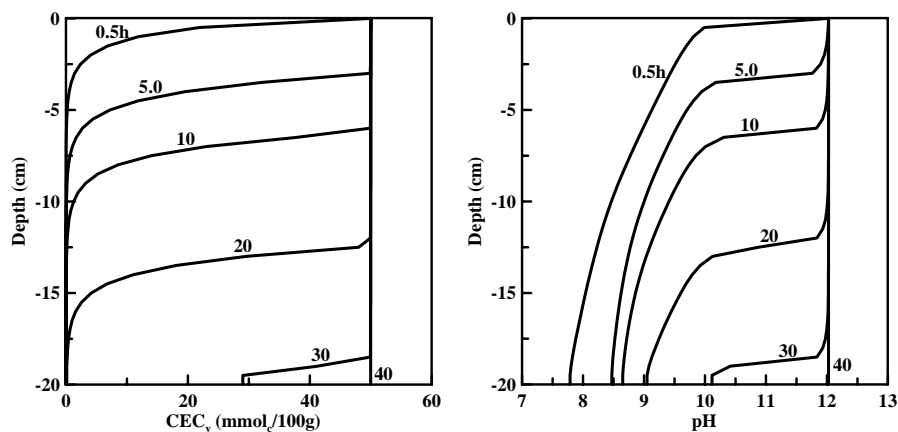
プログラムHP1を用いて,緩衝能モデルによる石灰溶液の移動予測を試算した

石灰溶液の土中の移動



石灰溶液の浸透に伴い, Ca^{2+} 濃度前線が下方に移動し, Ca^{2+} 吸着濃度が増加する

石灰溶液の土中の移動



- CEC_v が増加しながらpHが増加する
- 約30~40h間に全層がアルカリ化された

まとめ

- 発生した負・正荷電のpH依存性を再現でき
- アルカリ・酸緩衝の土性依存性を再現でき
- 緩衝結果の解析すると2種類以上反応基が必要
- 仮定モデルより土中アルカリ溶液の移動予測可能

今後の課題

- 土性パラメータの検討
- 多種イオン含む溶液との反応の検討
- 多種反応基存在場合の検討