

アロフェン質火山灰土の硫酸イオン吸着等温線 Adsorption Isotherm of Sulfate on an Allophanic Andisol

○石黒宗秀*・服部保誠**

Munehide Ishiguro and Yasunobu Hattori

1. はじめに

SO₄²⁻は、酸性降水物や肥料・土壌改良剤等として土壌中に入る。また、アロフェン質火山灰土に吸着し、凝集の促進や硝酸イオンの移動促進などの影響を及ぼすことが知られている。しかしながら、アロフェン質火山灰土への SO₄²⁻吸着が、内圏錯体か外圏錯体か、化学結合か静電的吸着かは明確になっていない。本研究では、バッチ法でアロフェン質火山灰土の SO₄²⁻吸着等温線を求め、SO₄²⁻の吸着メカニズムを考察する。

2. 吸着理論

大井ら（講座 p.358-360、農業土木学会誌 68（1）2000 年）が記しているように、吸着エネルギーが一定の吸着サイトに対する吸着等温線は、次のラングミュアの式で近似される。

$$= CK / (1+CK) \quad (1)$$

ここで、 θ は吸着物質の吸着率、C は吸着物質の溶液濃度、K は定数である。近似的に、

$$\ln K = -\epsilon / (kT) \quad (2)$$

ここで、 ϵ は吸着物質の吸着エネルギー、k はボルツマン定数、T は絶対温度であるから、 $\ln K$ はこの吸着サイトの無次元吸着エネルギーである。

土壌が、 $\ln K_1$ と $\ln K_2$ の 2 種類の吸着エネルギーの吸着サイトを等量持つとすると、濃度 C の対数値を横軸にした吸着等温線は、図 1 のような 2 段の曲線となる。

3. 吸着実験

吸着実験には、茨城県つくば市の農業環境技術研究所畑圃場の 4Bw1 層から採取したアロフェン質火山灰土を用いた。この土壌の粒度は、粗砂 1.7%、細砂 11.2%、シルト 37.5%、粘土 49.5% で、土壌の分類は Heavy Clay、有機炭素は 1.16% である。

バッチ法による硫酸イオンの吸着量測定は、次の手順で行った。

土壌約 0.5 g を遠沈管に入れ、遠心分離洗浄操作により、30ml の 1MNaNO₃ 溶液で平衡状態にする。その際、1mMNaOH を適量添加して、pH を 8 程度にする。その後、上澄液を捨てる。

HNO₃ 溶液を用いて、所定 pH（4.0、5.0、6.0、7.0）に平衡させる。その際、NO₃ 濃度を低くするために、遠心分離洗浄操作を 6 回繰り返す。その後、上澄液を捨てる。

所定濃度の Na₂SO₄ 溶液と H₂SO₄ 溶液を加えて良く振とうし、pH を所定の値（4.0、5.0、6.0、7.0）にする。遠沈管に加えた SO₄²⁻溶液の体積と濃度から、加えた SO₄²⁻量を求める。

上澄液の SO₄²⁻濃度を、イオンクロマトグラフで測定する。

加えた SO₄²⁻量、上澄液の SO₄²⁻濃度と土壌溶液体積、土壌の質量から、所定 pH における種々 SO₄²⁻濃度の SO₄²⁻吸着量を求める。

*岡山大学環境理工学部 Okayama Univ., Faculty of Environmental Science & Technology, **天理教教会本部 Tenrikyo Church Headquarters. 硫酸イオン・吸着・吸着等温線・ラングミュアの式・アロフェン質火山灰土

4. 実験結果と考察

吸着実験結果を、図2および図3に示す。

図2は、100mol_c/l までの平衡溶液濃度の結果を示した硫酸イオンの吸着等温線である。アロフェン質火山灰土が pH 依存性荷電を持つため、負荷電を持つ硫酸イオンの吸着量は、低 pH になるほど大きくなっている。図中の太い実線は、 $K=60$ と置いたときのラングミュアの式 ((1) 式) を当てはめた結果であり、細線は、 $K_1=60$ とそれより小さな K_2 の2種類に対応する吸着サイトを持つと仮定して吸着量を計算した結果である。ここで、pH4 の $K_2=0.1$ 、pH5 の $K_2=0.06$ 、pH6 の $K_2=0.04$ 、pH7 の $K_2=0.03$ として計算した。このように、どの pH においても、吸着等温線は、平衡溶液濃度 0.5mmol_c/l の周辺で階段状となり、異なる吸着エネルギーを持つ吸着サイトの存在が示唆される。(2) 式を用いて K_1 と K_2 から、吸着エネルギーの差 $=kT \ln(K_1/K_2)$ を求めると、pH4 で 6.4kT、pH5 で 6.9kT、pH6 で 7.3kT、pH7 で 7.6kT となる。化学吸着のエネルギーは、20kT 以上だから、吸着エネルギーの大きなサイトにおける硫酸イオンの吸着エネルギーは、化学吸着のそれより小さいことが示唆される。図2において階段状の吸着等温線になったのは、低濃度で吸着エネルギーの大きい内圏錯体が形成されたためと推測される。

図3は、1700mmol_c/l の平衡濃度までの測定吸着量を示した吸着等温線である。平衡溶液濃度が 50mmol_c/l 程度以上で、溶液 pH による差がほとんどなくなっている。つまり、その濃度以上では、pH 依存性荷電表面に影響されない吸着メカニズムが生じていると考えられる。硫酸ナトリウムの飽和濃度は、約 3000mmol_c/l であり、吸着等温線は、その濃度に向かって急上昇している。50mmol_c/l における吸着量は、どの pH も約 0.5mol_c/kg であった。測定比表面積から、このときの硫酸イオン 1 個当たりの占める表面積は、1.4nm² である。硫酸イオンの直径が 0.92nm だから、この吸着量でほぼ硫酸イオンは粘土粒子表面

を覆い、これ以後は硫酸ナトリウムが表面に沈殿を形成したのではないかと考えられる。

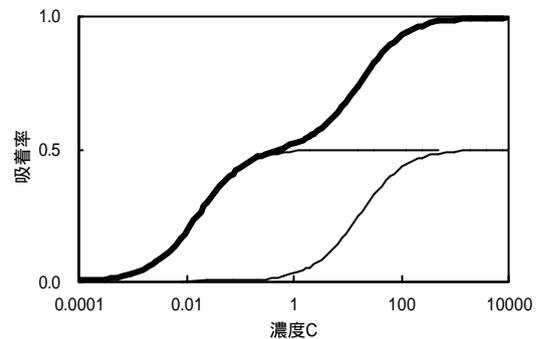


図1 ラングミュアの式(1)による吸着等温線。 $K_1=60$ 、 $K_2=0.6$ 。Adsorption isotherm calculated with Langmuir equation (1).

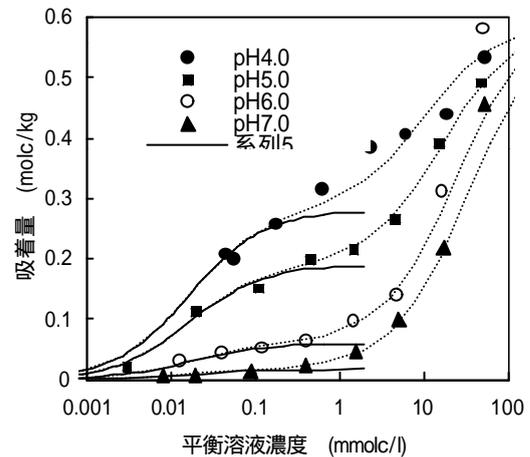


図2 硫酸イオン吸着等温線の実測値と計算値。Measured and calculated adsorption isotherms of sulfate ion.

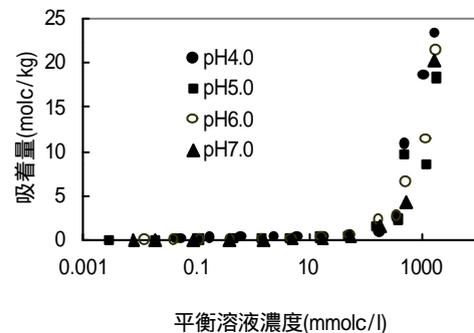


図3 実測硫酸イオン吸着等温線。Measured adsorption isotherms of sulfate ion.