CEC・AEC の測定にもとづく黒ボク土表土における Ca²⁺および Cl⁻の移流速度の予測 Predicting Convective Velocity of Ca²⁺ and Cl⁻ Transport in an Andisol Topsoil Based on the Measurement of Ion Exchange Capacities

家田 浩之*, 加藤 英孝**, 塩沢 昌* Hiroyuki IEDA, Hidetaka KATOU, Sho SHIOZAWA

はじめに

黒ボク土は溶液濃度・pH 依存性の変異荷電を持ち,溶質移動に対して土粒子表面へのイオン吸着の影響が現れる. $CaCl_2$ 溶液で飽和させた黒ボク土表土カラムで濃度置換実験を行うと,カラムに与える $CaCl_2$ 溶液濃度の変化による流出液中の Ca^{2+} と Cl の濃度変化は同時に生じた(家田・塩沢, 2003).流出液濃度の変化は平均間隙流速から予測される時間よりも遅れて現れ,浸透させる $CaCl_2$ 溶液の濃度が低くなるほど遅れは大きくなった。また、濃度低下に伴って流出液の pH は上昇した.ここでは,変異荷電土壌におけるイオンの移流速度を,溶液濃度と pH の関数として測定した土壌の陽イオン交換容量(CEC)と陰イオン交換容量(AEC)から予測することを試みた.求めた CEC・AEC を表す関数を使って,溶液濃度の変化に伴う pH の変化を考慮した Ca^{2+} および Cl 吸着量の変化と遅延係数を予測し,これらを濃度置換実験で得られた実測値と比較した.

黒ボク土表土の CEC と AEC

宇都宮大学農場黒ボク土表土の CEC と AEC を Wada and Okamura (1980)の方法に準じた繰り返し平衡法により測定した . 乾土 2 g 相当の風乾細土(<2~mm)を ,適量の HCl または NaOH を添加した $1~\text{mol}_c\,\text{L}^{-1}\,\text{CaCl}_2$ 溶液で $5~\text{回洗浄後}~0.002 \sim 0.2~\text{mol}_c\,\text{L}^{-1}\,\text{の同溶液}~25~\text{mL}$ で 5~回洗浄して平衡させた~. 試料中の陽イオンは $1~\text{M}~\text{KNO}_3$ で抽出後原子吸光法により ,また陰イオンは 0.01~M~NaOH で抽出後イオンクロマトグラフィーにより定量した . Ca^{2+} および CI^- 吸着量(それぞれ CEC および AEC に相

当) は液相中存在量を差し引いて求めた . Fig. 1 にその結果を示す .CEC と AEC は以下の式により pH と溶液濃度の関数として表された:

$$\log Q_{\text{cat}} = 0.20 \text{ pH} + 0.076 \log C + 1.45$$
 (1)

 $\log Q_{\rm an} = -0.32~{
m pH} + 0.48~{
m log}~C + 3.51$ (2) ここで $Q_{\rm cat}$ と $Q_{\rm an}$ はそれぞれ CEC と AEC (mmol_c ${
m kg}^{-1}$), C は溶液濃度 (mol_c ${
m L}^{-1}$).

遅延係数

遅延係数 R は平均間隙水流速 v_w $(cm s^{-1})$ に対する溶質の移流速度 v_s $(cm s^{-1})$ の比 (v_w/v_s) であり,水移動に対する溶質移動の遅れの大きさを表す.濃度置換実験では Ca^{2+} と CI^- の濃度変化曲線からそれぞれの v_s を決定し,溶液フラックス

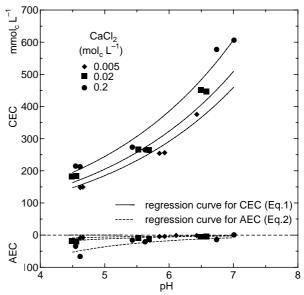


Fig. 1. CEC and AEC of the Utsunomiya Andisol topsoil.

^{*} 東京大学大学院農学生命科学研究科 Graduate School of Agricultual and Life Sciences, The University of Tokyo 農業環境技術研究所 National Institute for Agro-Environmental Sciences

キーワード 変異荷電, CEC, AEC, 遅延係数, 吸着等温線

と体積含水率から v_w を求めてRを計算した.

土壌による溶質の吸着が生じるとき, R は次のように表される:

$$R = 1 + (\theta/\rho)(\Delta Q/\Delta C) \tag{3}$$

ここで, θ は体積含水率 $(m^3\ m^{-3})$, ρ は乾燥密度 $(kg\ m^{-3})$,C は溶液濃度 $(mol_c\ m^{-3})$,Q は乾土当たり溶質吸着量 $(mol_c\ kg^{-1})$ で,単一イオン種で飽和された土壌では CEC および AEC に相当する.溶液濃度変化にともなうイオン吸着量の変化の予測

一般に,変異荷電土壌において Q/C を求めるためには,溶液濃度の変化に伴う pH の変化を考慮しなくてはならない.ここでの濃度置換実験のように酸・アルカリが添加されない場合には,溶液濃度の変化に伴う CEC と AEC の変化はほぼ等量的であり,その条件を満たすように pH が変化すると近似できる.この場合,溶液濃度の変化に伴う吸着量の変化 dQ/dC は溶液濃度のみの関数として表される.これにより,任意の初期条件 (C_0, pH_0) からの溶液濃度変化 C に対する吸着量の変化 Q を求めることができる(Katou, 2002).

濃度置換実験において $CaCl_2$ 濃度が $0.2 \, mol_c$ L^{-1} の時の条件(流出液 pH=5.7)を初期値として,濃度置換実験に対応する C に伴う Q_{cat} と Q_{an} を計算した(Fig.~2). 溶液濃度の低下により CEC と AEC はほぼ等量的に低下するが,それに伴い pH は 5.70 から 6.18 まで上昇する. pH 変化の予測結果は,濃度置換実験における pH の変化とほどよく一致した.溶液濃度の変化による pH 変化を無視した場合,予測される CEC・AEC の変化は,Fig.~2 に示したものよりも大きい.

Q/Cの計算結果を(3)式に代入して,濃度 置換実験に対応する R を予測した(Fig. 3).得ら れた R の値 (R_p) は,濃度置換実験の結果 (R_r) を よく再現した.ただし, R_p は R_r よりも $0.05\sim0.10$ 大きく,その差は高濃度ほど大きい.

結論

溶液濃度変化に伴う CEC と AEC の変化が等量的であると仮定して pH 変化を考慮すれば, pH および溶液濃度の関数として求めた CEC・AEC をもとに,単一イオン種で飽和した変異荷電土壌中の溶質の遅延係数を予測できる.CaCl2飽和黒ボク土カラムでの濃度置換実験に対する遅延係数の予測値は実測値とほどよく一致した.引用文献 家田浩之・塩沢 昌 2003. 平成 15年度農業土木学会大会講演要旨集, p. 328–329; Katou, H. 2002. Soil Sci. Soc. Am. J. 66: 1218–1224; Wada, K., and Okamura, Y. 1980. J. Soil Sci. 31: 307–314.

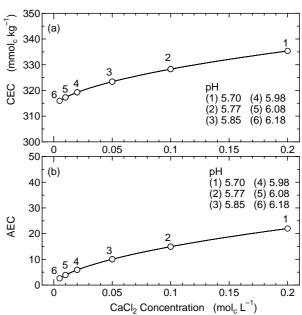


Fig. 2. Predicted changes in CEC, AEC and pH during displacement experiments.

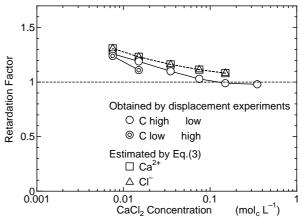


Fig. 3. Comparison of Retardation factors obtained by displacement experiments and those estimated by Eq.(3).