

pH 電荷曲線に対する吸着イオン種を考慮した変異荷電モデルの適合 Optimization of a variable charge model to the pH-dependent charge curves considering adsorbed ionic species

三口貴久代¹・取出伸夫¹

¹三重大学大学院生物資源学研究所

要旨(Abstract)

土の pH 緩衝作用を与える変異荷電モデルのパラメータを, 吸着イオン種の異なる CEC と AEC の pH 電荷曲線の実測値を用いて決定した. 脱プロトン化反応基とプロトン化反応基をそれぞれ 3 個として平衡定数を等間隔に固定して, 3 個のそれぞれの反応基量を推定したところ, 吸着イオン種の異なる 12 種類の pH 電荷曲線によく適合した.

キーワード: 変異荷電, 吸着イオン種, CEC, AEC, PHREEQC

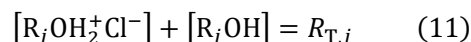
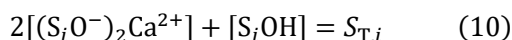
Key words: Variable charge, Adsorbed ionic species, CEC, AEC, PHREEQC

1. はじめに

土中の炭素窒素循環過程では, CO_2 や NO_3^- は pH を低下させ, NH_4^+ は pH を上昇させる. 一方, 粘土鉱物や有機物の pH 依存荷電は pH 緩衝能を与える. pH 緩衝能の特性を与える CEC と AEC の pH 荷電曲線は, 脱プロトン・プロトン化反応基を定義した変異荷電モデル (Variable charge model, VCM) により表現できる. しかし, pH 荷電曲線の文献データは, 測定の際の吸着イオン種が異なる. そこで本研究では, 吸着イオン種を考慮した VCM により文献データの再解析を行った.

2. 変異荷電モデル (VCM)

PHREEQC の surface species を用いた VCM は, Table 1 の(1)式の脱プロトン化反応基と(6)式のプロトン化反応基を定義し (S_i は脱プロトン化反応基, R_j はプロトン化反応基), 生じた負電荷に交換性陽イオン, 正電荷に交換性陰イオンが吸着すると仮定する. イオン交換の半反応を(2), (3), (7)式で与え, 交換性 NH_4^+ の反応式を(4)式, 交換性 Ca^{2+} を(5)式, 交換性 Cl^- を(8)式で与えた. また, i, j 個目の表面反応基における総荷電物容量 $S_{T,i}$ と $R_{T,j}$ ($\text{mol}_c \text{ kg}_{\text{soil}}^{-1}$) は, 次式で表される.



複数の反応基が存在するとき, 交換性陽イオンの総和が CEC, 交換性陰イオンの総和が AEC である.

Fig. 1 は, 1 個の反応基における交換性 NH_4^+ と, 交換性 Ca^{2+} の pH 電荷曲線である ($S_1 = 1, K_1^- = -4$). pH 電荷曲線は, イオン種により電荷の発現 pH が異なり, 1 価の NH_4^+ より 2 価の Ca^{2+} の傾きは大きい. CEC が変化する pH の幅は, 1 価の NH_4^+ は 4 程度, 2 価の Ca^{2+} は 3 程度である. また, 溶液濃度が高いと pH 低へ, 濃度が低いと pH 高へシフトし, 1 価の NH_4^+ より 2 価の Ca^{2+} のほうがシフト幅は狭い.

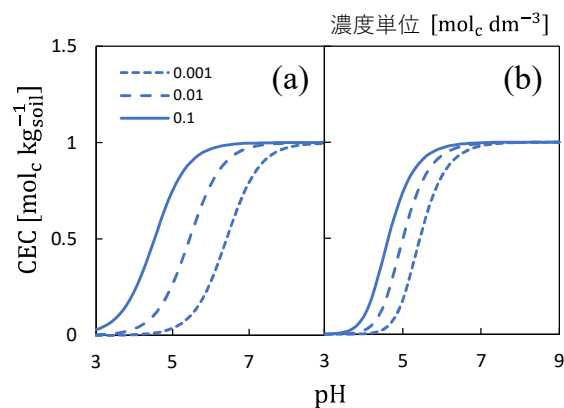


Fig.1 3 種類の溶液濃度による pH 電荷曲線
(a) 交換性 NH_4^+ (b) 交換性 Ca^{2+}

3.適合方法と結果

脱プロトン化・プロトン化反応基は、滑らかな pH 電荷曲線を目標に、それぞれ 3 個を採用して、最適化プログラム PEST を用いて pH 電荷曲線の計算値を実測値に適合させ VCM のパラメータを推定した。3 個の反応基による CEC 推定では VCM パラメータ数は合計 6 個になるが、 $\log K_i^-$ を等間隔に固定して、推定パラメータの個数を S_{T_i} の 3 個とした (Table 2)。同様に AEC も $\log K_j^+$ を等間隔に固定して R_{T_j} の 3 個を推定した。この反応基量のみの推定を 12 種類

の pH 電荷曲線の実測値に対して行った。

Fig.2(a)はNH₄Cl溶液中の黒ボク土 905 (Wada et al., 1980), Fig.2(b)はCaCl₂溶液中の黒ボク土 Tsukuba (Ishiguro et al., 1992) の pH 電荷曲線の実測値と計算値である。Table 2 は VCM パラメータ値である。1 価と 2 価の交換性陽イオンに対しても、平衡定数を固定して実測値に適合することができた。吸着イオン種を考慮して VCM のパラメータを決定できれば、異なるイオン種や混合溶液の pH 電荷曲線を推定できる。また、pH 緩衝作用の働く条件の土中の複数のイオンの移動の予測が可能となる。

Table 1 反応基と吸着イオンの反応一覧 (網掛部：半反応)

反応	反応式	平衡定数
(1) 脱プロトン化反応	$S_iOH \rightleftharpoons S_iO^- + H^+$	K_i^-
(2) NH ₄ ⁺ 交換吸着	$NH_4^+ + S_iO^- \rightleftharpoons S_iO^-NH_4^+$	$K_{NH_4} = 10^{0.6}$
(3) Ca ²⁺ 交換吸着	$Ca^{2+} + 2S_iO^- \rightleftharpoons (S_iO^-)_2Ca^{2+}$	$K_{Ca} = 10^{0.8}$
(4) (1)式+(2)式	$S_iOH_i + NH_4^+ \rightleftharpoons S_iO^-NH_4^+ + H^+$	$K_{i-NH_4} = K_i^- K_{NH_4}$
(5) (1)式×2+(3)式	$2S_iOH_i + Ca^{2+} \rightleftharpoons (S_iO^-)_2Ca^{2+} + 2H^+$	$K_{i-Ca} = (K_i^-)^2 K_{Ca}$
(6) プロトン化反応	$R_jOH + H^+ \rightleftharpoons R_jOH_2^+$	K_j^+
(7) Cl ⁻ 交換吸着	$Cl^- + R_jOH_2^+ \rightleftharpoons R_jOH_2^+Cl^-$	$K_{Cl} = 10^0$
(8) (6)式+(7)式	$R_jOH + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons R_jOH_2^+Cl^-$	$K_{j-Cl} = K_j^+ K_{Cl}$

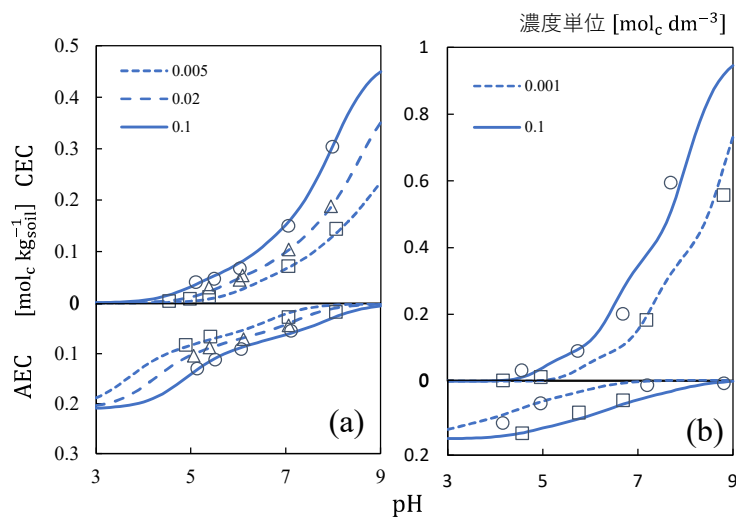


Fig.2 VCM による異なる溶液濃度のCECとAECの pH 電荷曲線 (a) NH₄Cl溶液 905 (b) CaCl₂溶液 Tsukuba

Table 2 VCM パラメータの適合値

反応基固有の平衡定数 log 値		
$\log K_1^-$	-4.5	$\log K_1^+$ 9
$\log K_2^-$	-6	$\log K_2^+$ 7.5
$\log K_3^-$	-7.5	$\log K_3^+$ 6
単位 [mol _c kg _{soil} ⁻¹]		
	905	Tsukuba
$S_{T,1}$	0.06	0.055
$S_{T,2}$	0.0837	0.425
$S_{T,3}$	0.353	0.326
$R_{T,1}$	0.0631	0.0446
$R_{T,2}$	0.0267	0.0674
$R_{T,3}$	0.121	0.0446