

## アロフェン質土壌への硫酸溶液の拡散 にともなう pH 分布予測

松川 進\*・加藤秀正\*

### pH Profile Prediction Following Sulfuric Acid Solution Diffusion into Allophanic Soil

Susumu MATSUKAWA, Hidemasa KATO\*

\* Faculty of Agriculture, Utsunomiya University

#### Abstract

Sulfuric acid solution diffusions into horizontal allophanic soil column, including less than 2 mm aggregates, were measured to estimate the acid rain influences on this soil and to calculate pH diffusion coefficient. pH profile following sulfuric acid solution diffusion into this soil for 15 days was predicted by the method of mixing cell model which were combined with chemical equilibrium equations established in batch experiments. The results obtained were summarized as follows ;

1. pH profile following diffusion for 15 days was differ from smooth distributions such as water diffusion or thermal diffusion in homogenous medium. pH was changed sharply in the range of 0.3~0.7 cm from acid solution reservoir.
2. The average soil pH diffusion coefficient obtained with sulfuric acid solution diffusion was  $7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ .
3. Effects on pH profile derived from proportion of soil that was concerned in reaction with acid solution and from degree of sulfuric ion adsorption expressed by Langmuir type adsorptive equation were analyzed. Sensitivity analysis with two parameters for pH profile gave suggestions that proportion of active soil had large influence on pH profile than that of sulfuric ion adsorption.
4. The results of simulations, with reduced proportion of active soil and sulfuric ion adsorption, for pH profile after 15 days had a sharp pH change similar to measured profile. Simulations were succeeded in error less than  $\pm \text{pH}0.1$  compared with measured value.
5. Simulation results implied that advancement of pH diffusion was restricted by the formation of new and high pH boundary conditions in the neighborhood of acid solution reservoir.

**Key words :** Allophanic soil, pH diffusion, Mixing cell model, pH prediction

#### 1. はじめに

酸性溶液の添加による土壌溶液の pH 予測モデルには、Reuss (1986) による成書や、Bloom and Grigal (1985) などの多くの研究がある。また、酸性溶液の浸透にともなう塩基性陽イオンやアルミニウムイオンの溶脱については Gaston *et al.* (1992) により測定値と計算値

の比較が行われている。そして、一連の研究は永久荷電を主要荷電とする粘土を成分に持つ土壌を対象としており、変異荷電を主体とする土壌についての研究は見あたらない。

一方、日本においては篠崎 (1983) や佐藤・大岸 (1990) により、溶出液のイオン濃度変化についての定性的研究が行われた。また、日本の畑地に広く分布する火

\* 宇都宮大学農学部 〒321-8505 宇都宮市峰町 350

キーワード：アロフェン質土壌, pH 拡散, ミキシングセルモデル, pH 予測

山灰土壌への影響については、Nakagawa and Ishiguro (1994) や松川ら (1996) により土壌粒子の分散により透水性が低下することや、酸性溶液の種類により透水性変化が異なることが明らかにされた。

さらに、松川ら (1998 a) はアロフェン質土壌に酸性溶液を繰り返し添加した場合について、化学平衡式を簡便化して pH 変化の予測を試みた。しかし、pH の測定条件は遠沈管内の土壌と酸性溶液を 18 時間振とうしたバッチ法であり、土壌と酸性溶液との反応を人為的に促進したものであった。

そこで、酸性溶液とアロフェン質土壌との反応をより実態に近似するため、硫酸溶液が拡散移動する条件について pH 測定値と計算値の比較を試みた。このため、Nye and Ameloko (1986) による pH の拡散係数の算出と、バッチ法に用いた化学平衡式、および Appelo and Willemsen (1987) の Mixing Cell モデルを適用した。

実験中に団粒が崩壊しない土壌カラムへの酸性溶液の拡散移動と、人為的に反応を促進させたバッチ法では、反応に関与する土壌の割合や反応の速さが異なると考えられる。そこで、バッチ法で用いた化学平衡式を拡散移動に適用するために、酸性溶液との反応に関与する土壌割合などを補正して比較検討することとした。

## 2. pH の拡散係数測定法

### 1) 測定装置と測定法

pH の拡散係数測定装置を図-1 に示した。装置はアクリル管土壌カラム (内径 3 cm, 長さ 10 cm, 肉厚 0.5 cm), サポートスクリーンを接着した酸性溶液供給カラム

ム、および、供給カラム内の pH を一定に維持するために酸性溶液を微量 (約 9 mL/h) 循環させる 2 段タイプのペリスタポンプより構成した。肉厚を 0.5 cm としたのは、土壌カラムと供給カラムの接触面積を大きくし、2 つのカラムを接着した場合の気密性を増すためである。また、サポートスクリーンはスリット状の開孔部があり、硫酸溶液と土壌が直接接触できる構造となっている。

また、2 段タイプのペリスタポンプを全く同一流量にセットすることは困難で流量に微量な差が生じた。このため、流量がやや大きい方を供給側にし、排水量より過剰な供給量を空気抜きから排除し、供給カラムと土壌カラムに過剰な水圧が作用しないようにした。また、空気抜きは拡散開始時に、短時間で供給カラムを酸性溶液で満たすためにも用いた。

土壌は松川ら (1998 a) と同様、宇都宮大学農学部附属農場牧草畑の深さ 40 cm から 60 cm より採土した関東ローム下層土 (軽埴土, 真比重 2.72, 有機物含有率 0.02 g/g) を用いた。含水比を約 0.6 に調整後、0.2 cm の篩通過分をアクリル管に乾燥密度  $0.5 \text{ g/cm}^3$  で充填した。

土壌充填後に土壌カラムを立て、蒸留水を用い毛管上昇により 24 時間毛管飽和の処理を行った。毛管飽和後、土壌カラム管の上部にアクリル円盤をテープで密着した。そして、土壌カラムを反転し、カラムの他端にはサポートスクリーンを接着した酸性溶液供給カラムをテープで密着した。その後ビニール袋に入れて蒸発を防止し、48 時間水平に静置し水分量の均一化を行った。

供給カラムにゴム栓をし、空気抜き孔から 0.5 mol 硫酸試薬を 1/100 に希釈 (pH2 相当) した硫酸溶液を洗浄

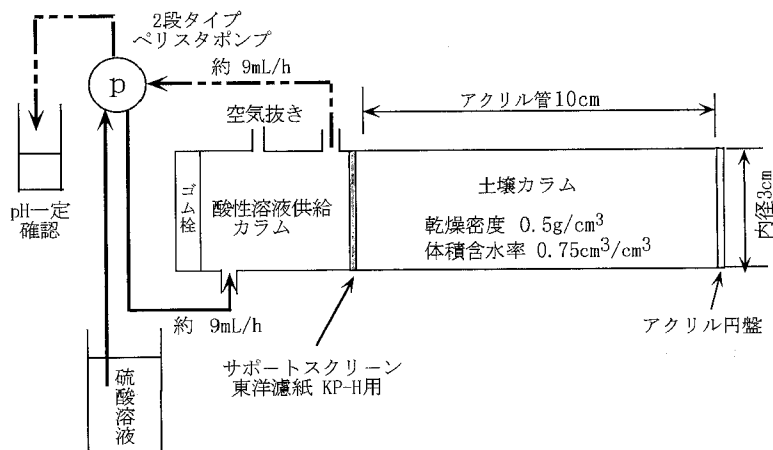


図-1 pH 拡散係数測定装置

Fig. 1 Apparatus used for measuring the pH diffusion coefficient.

びんで瞬時に供給し、同時にペリスタポンプを稼働させ拡散開始時刻とした。拡散時間は10～15日程度とし、温度は20°C±1.5°Cのほぼ一定の条件とした。

所定の拡散時間経過後、ゴム栓を静かに抜き供給カラム内の酸性溶液を排除する。次いで、サポートスクリーン、アクリル円盤と土壌カラムの接着テープ接合部をナイフで切り離し、カラム内径と同一の柄付きゴム栓で試料に定規を当てて0.2cmずつ、計2cm分（個数にして10個）押し出し、スパチラで切り取り遠沈管に入れた。また、含水比は残り8cm分の試料を用いて測定し、乾燥密度とともに体積含水率の算出に用いた。なお、乾燥密度が0.5g/cm<sup>3</sup>と小さいため試料の押し出しに伴う抵抗は少なく、比較的スムーズに行えたが、試料の厚みには±0.02～0.03cm程度の誤差が含まれていると考えられる。

土壌試料が少量のため土壌溶液を直接採取できないので、遠心分離（1万回転で約10分間）によって得た分離液をシリンジで吸引し、新電元工業製pHメータ（pH BOY-P2）でpHを測定した。使用したpHメータの測定精度は±pH0.1である。

なお、硫酸溶液の拡散にともなうpH分布測定は、pHが変化する範囲を把握するための予備実験（試料押し出

し厚さ0.5cm）1回と、押し出し厚さ0.2cmについて2回行った。しかし、予備実験は0.5cm間隔のpH分布測定であるので、細かなpH分布は得られていない。

### 2) pHの拡散係数算出法

pHと距離の関係をプロットし、グラフソフト（カレイダグラフ、株式会社ヒューリンクス）のスムーズ曲線を用い、ΔpH=0.1ごとの拡散距離を補間した。拡散係数はBruce and Klute（1962）の水分拡散係数の算出やNye and Ameloko（1986）の方法と同様、(1)式より算出した。

$$D(\text{pH}) = -\frac{1}{2t} \frac{\Delta x}{\Delta \text{pH}} \sum_{\text{pH}_i}^{\text{pH}_f} x \Delta \text{pH} \quad (1)$$

ここで、 $t$ : 拡散時間,  $\text{pH}_i$ : 初期pH,  $\text{pH}_f$ : 境界 ( $x=0$ ) のpH (供給硫酸溶液のpH),  $\Delta x$ : ΔpH=0.1ごとの拡散距離差である。

### 3. pH分布計算の手順

#### 1) 化学平衡式

化学平衡式は松川ら（1998a）と同様、表-1のように組成した。すなわち、アルミニウムの溶解と加水分解、全塩基性陽イオン交換、炭酸塩平衡、硫酸イオン吸着と

表-1 バッチ法のpH計算に用いた化学平衡式

Table 1 Chemical equations, equilibrium constants and conditions used in batch measurements

1. アルミニウムの溶解と加水分解	
(1) $(\text{Al}^{3+}) = 4.296 \times 10^3 (\text{H}^+)^{1.9217}$	実測
(2) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	$\log K = -5.02$ (Wolt 1994)
(3) $\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K = -9.30$ (Wolt 1994)
2. 塩基性陽イオン交換	
(4) $2\text{Al}^{3+} + 3\text{ExCa} = 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{ExAl}$	
$\text{Ca}^{2+}$ は塩基性陽イオン濃度	$\log K$ 仮定
$\text{ExCa}$ は当量分率=0.25, ただし $\text{ExCa} + \text{ExAl} = 1$	
3. 炭酸塩平衡	
(5) $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$\log K = -7.82$ (Wolt 1994)
4. 硫酸イオン吸着とイオンペア	
(6) $\text{SO}_4^{2-} (\text{mol/g}) = \frac{K_{\max} [\text{SO}_4^{2-}]}{K_{1/2} + [\text{SO}_4^{2-}]}$	実測
$K_{\max} = 1.644 \times 10^{-4}, K_{1/2} = 5.282 \times 10^{-4}$	
(7) $\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{AlSO}_4^+$	$\log K = 3.20$ (Wolt 1994)
5. 電気的中性条件	
(8) $\sum \text{C}_i + \text{Z}_i^+ = \sum \text{C}_i - \text{Z}_i^-$	
6. 質量保存則	
(9) $\text{SO}_4^{2-}$ : 混合前=混合後 (溶液中 $(\text{SO}_4^{2-} + \text{AlSO}_4^+) +$ 吸着 $\text{SO}_4^{2-}$ )	
(10) $\text{Ca}^{2+}$ : 混合前=混合後 (溶液中 $\text{Ca}^{2+} +$ 交換態 $\text{Ca}^{2+}$ )	

イオンペア種、電気的中性条件、および塩基性陽イオンと硫酸イオンの質量保存則である。

## 2) Mixing Cell の諸元

化学平衡式に示した各イオンの移動を溶質拡散式で解くには、イオンの数だけ微分方程式が必要となり、大変煩雑となる。また、多種イオン間の化学平衡を表す項を微分方程式中に導入することも困難となる。そこで、拡散係数が一定の場合について Appelo and Willemssen (1987) が示した拡散移動についての Mixing Cell モデルを適用し、Mixing Cell の諸元を (2), (3) 式より決定した。

$$f = 1 - 2D \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2} \quad (2)$$

$$C_i = fC_i^{-1} + 0.5(1-f)(C_i^{-1} + C_i^{-2}) \quad (3)$$

ここで、 $f$ : セル溶液の最適混合因子 ( $0 < f < 1$ )、 $D$ : 拡散係数 ( $\text{cm}^2/\text{d}$ )、 $\Delta t$ : 混合の生じる時間間隔 ( $\text{d}$ )、 $\Delta x$ : セル幅 ( $\text{cm}$ )、 $C$ : セル溶液濃度 ( $\text{mol/L}$ )、 $j$ : 現在の時刻、 $j-1$ : 前時刻、 $i$ : セル番号、である。すなわち、土壌カラムを  $\Delta x$  の幅に分割した場合、 $\Delta t$  時間で (3) 式に従って各セルの溶液が完全に混合されると定義される。なお、今回用いたセル幅  $\Delta x$  は、試料に  $0.2 \text{ cm}$  以下の団粒を含む土壌を用いたので、最大団粒と同一とし、 $\Delta x = 0.2 \text{ cm}$  とした。

## 3) 計算の手順

硫酸溶液の拡散にともなう pH 分布測定値から、(1) 式を用いて pH の拡散係数を求める。次いで、(2) 式より Mixing Cell の最適混合因子  $f$  を決定する。

化学平衡式より初期濃度を算出し、各セルにメモリーする。 $\Delta t$  時間後の各セルの溶液を (3) 式に従い混合し、混合後の平衡濃度を表-1 の化学平衡式より計算する。これを所定の時間まで繰り返した。

## 4. pH 測定結果とイオン濃度計算結果

### 1) 土壌カラム中の pH 分布

水平拡散溶液として用いた硫酸溶液は市販の  $0.5 \text{ M}$ -硫酸試薬を  $1/100$  に希釈し pH 2 を作成したが、pH BOY-P2 で測定すると pH 1.9 であった。土壌カラム中の pH 測定も pH BOY-P2 を用いるので、供給硫酸溶液の pH を 1.9 として扱った。この硫酸溶液を拡散した後の pH 分布を図-2 に示した。図中で横軸の距離のプロット位置は、土壌厚さを予備実験 (No. 1) では  $0.5 \text{ cm}$ 、他は  $0.2 \text{ cm}$  ごとに pH を測定したので、それぞれの厚みの中央を距離とした。pH 測定間隔が粗い No. 1 を除き、拡散距離  $0.3 \text{ cm} \sim 0.5 \text{ cm}$  の間では、前後の距離に比較して pH がかなり低下していた。この分布は水分拡散に見られるような水分分布や、粒径  $0.02 \text{ cm}$  以下の loamy

sand を用いた Nye and Ameloko (1986) の滑らかな pH 分布とは異なるものであった。

なお、pH 分布が滑らかにならない原因については、後述の「4) pH 分布の計算結果」で、考察を加えた。

### 2) pH の拡散係数

図-2 に示した測定 No. 3 の pH 分布測定値にスムーズ曲線を当てはめたものを図-3 に示した。この曲線より  $\Delta \text{pH} = 0.1$  ごとに拡散距離 ( $x \text{ cm}$ ) を補間した。pH 0.1 ごとに pH と距離  $x \text{ (cm)}$  との関係 (1) 式に適用し、pH の拡散係数を算出し図-4 に示した。ただし、滑らかでない分布についても拡散係数が求められると仮定した。

図-4 から pH の拡散係数は  $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  のオーダーで、Nye and Ameloko (1986) が loamy sand について求めたオーダーと一致したが、pH と拡散係数の関係は逆

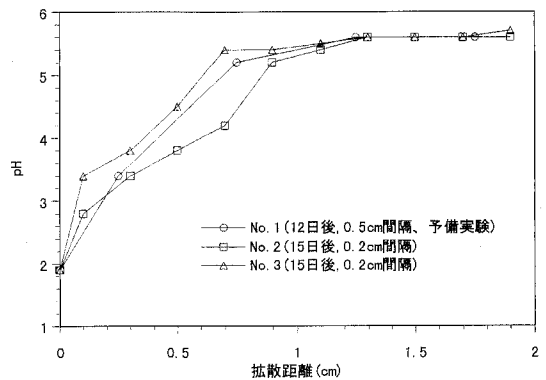


図-2 pH 1.9 硫酸溶液拡散後の pH 分布

Fig. 2 pH profiles following pH 1.9 sulfuric acid solution diffusion into allophanic soil.

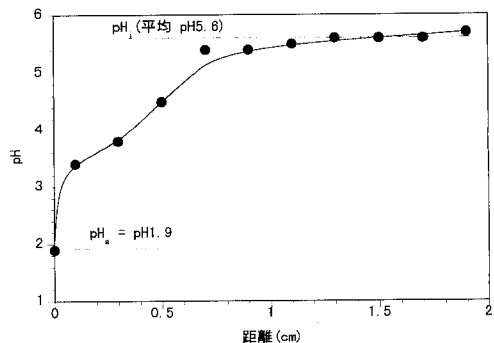


図-3 pH 1.9 硫酸溶液 15 日拡散後の pH 分布

Fig. 3 pH profile following pH 1.9 sulfuric acid solution for 15 days into allophanic soil.

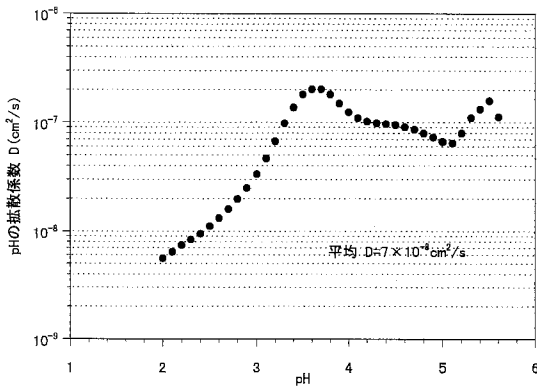


図-4 pH と pH の拡散係数との関係

Fig. 4 Relation between pH diffusion coefficient (D) and pH.

の結果となった。すなわち、Nye and Ameloko (1986) は pH 5.5 付近で拡散係数が最小となり、これより pH が低下、あるいは増加すると、拡散係数が大きくなる結果を得ている。

このことについては次のような原因が考えられる。

(1) 測定データが 0.2 cm 間隔と粗く、滑らかな曲線補間ではないこと。

(2) 硫酸溶液供給カラムと土壌カラムの間のサポートスクリーンを介して、硫酸溶液と土壌とが直接接触できる構造としたが、 $pH_s$  ( $x=0$  cm の pH) を供給硫酸溶液の pH と等しいとみなしたこと。

(3)  $pH_s$  を供給硫酸溶液の pH と見なしたために、図-3 に示したように pH 1.9~3.4 の間では(1)式中の、 $\Delta x/\Delta pH$  が小さくなり拡散係数が小さな値となった。

(4) 低 pH 区間では表-1 のアルミニウムの溶解、アルミニウムイオンと塩基性陽イオン交換や硫酸アルミニウムの生成が大きくなり、結果的に緩衝機能が増し、pH の拡散抑制機能が発現した。

### 3) 混合因子

拡散係数が一定である場合の Appelo and Willemsen (1987) の Mixing Cell の混合因子算出に必要な拡散係数には、平均値  $D=7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  ( $=6.048 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$ ) を用いた。セル幅  $\Delta x$  を団粒の最大径 0.2 cm としたので、 $\Delta t$  の大きさは 2 cm の試料長 (セル数にして 10 個) 全てが 15 日後に混合すればよい。すなわち、15 日後の計算回数セル個数 10 個と同じ 10 回であればよいから、 $\Delta t=1.5 \text{ d}$  となる。従って、最適混合因子は、 $\Delta t=1.5 \text{ d}$ 、 $\Delta x=0.2 \text{ cm}$ 、 $D=6.048 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{d}$  を用い、(2)式より  $f=0.5464$  とした。

### 4) pH 分布の計算結果

遠沈管に pH 2 硫酸溶液を繰り返し添加した場合 (バッチ法) の pH 変化を松川ら (1998a) の方法で計算し、測定値とともに図-5 に示した。この計算は表-1 で唯一の未知数である塩基性陽イオン交換の平衡定数 ( $\log K$ ) を試算的に与え、測定値との適合が最も良い値を見出す手法によった。 $\log K=5.9$  とした場合、計算誤差はほぼ  $\pm \text{pH} 0.2$  程度で、松川ら (1998a) の計算した pH 3 硫酸溶液の場合と同様な精度であった。

硫酸溶液の浸透や拡散による場合では、溶液と土壌の反応を人為的に促進させたバッチ法で求めた硫酸イオン吸着曲線や、塩基性陽イオン交換に関する土壌割合などが異なることが考えられる。例えば、松川ら (1998b) は火山灰土壌の薄層に硝酸溶液と硫酸溶液を浸透させ、両者の排水溶液の pH を比較した。その結果、硫酸溶液を浸透した場合の排水液の pH は、浸透させた硫酸溶液とほぼ同一の pH となった。この原因の 1 つとして硫酸溶液では土壌粒子が分散しないため、硫酸溶液と土壌粒子との反応が団粒表面に限定されるためと推定した。

そこで、図-5 に示した pH 2 硫酸溶液の繰り返し添加処理 (バッチ法) に用いた化学平衡式の中で、Langmuir 型硫酸吸着曲線 (表-1 の (6) 式) の  $K_{1/2}$  の値と、溶液との反応に関する土壌の割合とがそれぞれ pH 分布に与える影響評価を行った。なお、1セル当たりの土壌量は、乾燥密度  $0.5 \text{ g}/\text{cm}^3$ 、セル体積  $1.414 \text{ cm}^3$  であるので、 $0.707 \text{ g}/\text{セル}$  である。また、1セル当たりの水分量は、体積含水量が  $0.75 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  であるので、 $1.06 \text{ cm}^3/\text{セル}$  であった。

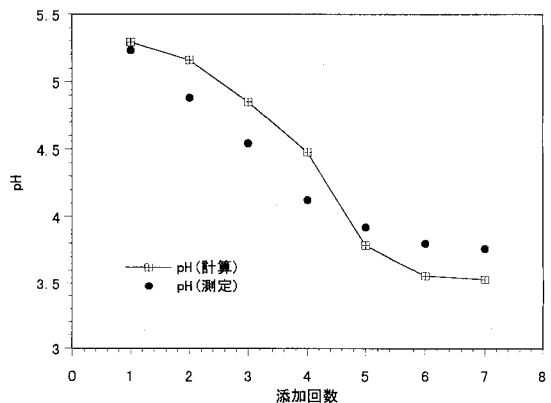


図-5 pH 2 硫酸溶液添加時の pH 測定値と計算値 (バッチ法)

Fig. 5 Measured and predicted pH with addition of pH 2 sulfuric acid solution by batch experiments.

図-6は反応に関与する土壌割合が0.2の時、 $K_{1/2}$ に乗ずる係数を変えた場合の15日経過後のpH分布を比較したものである。硫酸吸着が少なくなる(乗ずる係数が大きくなる)と、位置が0.3cmのセルのpHが低下し、上に凸の滑らかな分布とならないことが分かる。

同様に図-7は、 $K_{1/2}$ に乗ずる係数を50とし、反応に関与する土壌割合を変えた場合の15日後のpH分布を示した。図-6と同様な変化を示すが、反応に関与する土壌割合を変化させた場合、位置が0.3~0.5cmのセルのpH低下が大きく、反応に関与する土壌粒子割合がpH分布に与える影響が大きいと判断できる。

図-8は $K_{1/2}$ に乗ずる係数を50、反応に関与する土壌割合を0.15とした場合のpH分布計算値と測定値を示

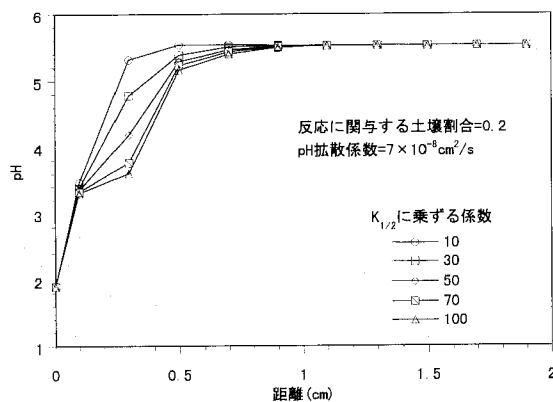


図-6 硫酸吸着式の $K_{1/2}$ に乗ずる係数によるpH分布比較

Fig. 6 Effects of multiplier for  $K_{1/2}$  on the pH profile.

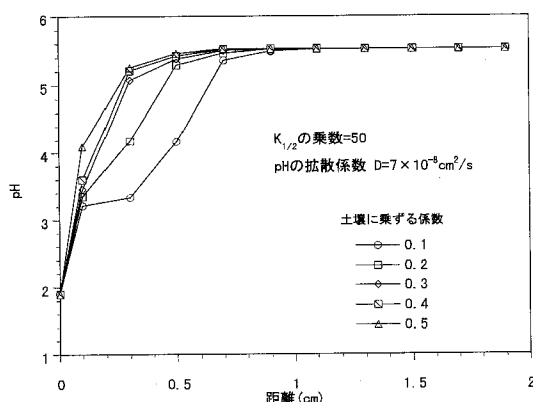


図-7 土壌に乗ずる係数によるpH分布比較

Fig. 7 Effects of multiplier of soil weight on the pH profile.

した。すなわち、硫酸の吸着量がバッチ法の条件の約1/50、塩基性陽イオン交換などに関与する土壌割合が0.15の場合に相当する。位置が0.5cmのセルでの一致は劣るが、pHの測定値と計算値の誤差は±pH 0.1程度であった。

これらを総合すると、pHが上に凸な滑らかな分布にならない原因として、つぎのように整理することができる。

(1) 酸性溶液との反応に関与する土壌割合の低下により、塩基性陽イオン交換や硫酸イオン吸着による緩衝機能が抑制されると滑らかな分布から変位する。

(2) 今回用いた関東ローム下層土は初期含水比が0.6と比較的乾燥していたため、団粒がやや堅固であったと考えられる。また、硫酸溶液の拡散測定前に、下からの毛管飽和处理を行ったため、団粒のスレーキング(土の理工学性実験ガイド編集委員会, 1983)が少なかった。このため、酸性溶液と土壌の反応が団粒表面付近に限定された可能性が高かった。

#### 5) pHの時間変化

図-9は0.1, 0.3, 0.5cmセルのpHの経時変化を示したものである。0.1cmのセルのpHは6日までは急激に低下するが、それ以降の変化は少なく、図-5に示したバッチ法のpH変化と類似している。なお、硫酸溶液を15日間拡散した場合にpHの低下が明らかに確認できるのは、図-3より0.5cm~0.7cmの位置までである。

このようにpHの変化が生じる範囲が狭いのは次のように考えることもできる。すなわち、表-1に示した塩基性陽イオン交換や硫酸イオン吸着による緩衝機能などが関与すること。次に、図-9に示したように0.1cmのセ

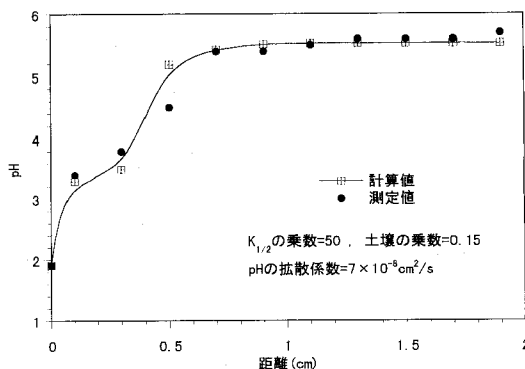


図-8 pH 1.9硫酸溶液15日拡散後のpH測定値と計算値比較

Fig. 8 Measured and predicted pH profile following pH 1.9 sulfuric acid solution for 15 days.

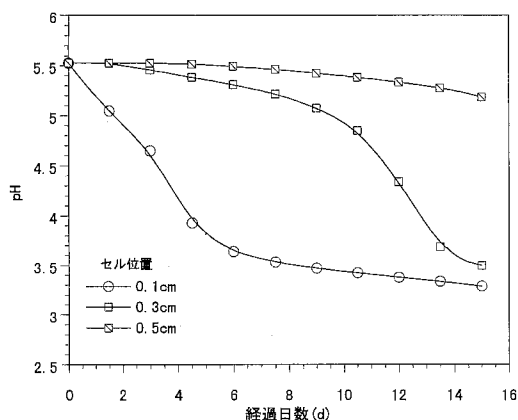


図-9 いくつかのセルの pH 経時変化

Fig. 9 pH change for some cells with time.

ルの pH が経過日数とともに変化が少なくなり、しかも供給硫酸溶液の pH 1.9 より高い pH 3.4 付近に維持される。すなわち、初期の境界値より pH の高い境界条件が新たに土壤中に生じて pH の勾配が減少し、pH の拡散を抑制していると考えられる。

バッチ法に適用した化学反応式中、硫酸吸着と反応に関与する土壤割合を補正項と見なし Mixing Cell モデルを用いて pH 分布を計算した。その結果、pH が必ずしも滑らかな曲線分布を示さないことを測定値と計算値により示した。滑らかな pH 分布を得た Nye and Ameloko (1986) は  $1\text{ g/cm}^3$  で充填した  $0.02\text{ cm}$  以下の loamy sand 使用しているので、酸性溶液との反応の程度を規定すると考えられる試料の最大団粒径や団粒化の程度、土性による緩衝機能の相違などが反映したと考えられる。

しかしこれらは、アロフェン質土壤に簡便化した化学平衡式を適用した場合の考察であり、今後詳細な化学平衡式を組成する必要である。

#### 6) アルミニウムイオン濃度分布

実験では土壤試料が少量で濃度測定が不可能であるため、計算結果のみを示す。

図-10 にアルミニウムイオン種の 15 日経過後の分布を示した。pH が約 4.5 以下に低下すると  $\text{Al}^{3+}$  濃度は急激に上昇するので、 $\text{Al}^{3+}$  濃度が高いのは  $0.3\text{ cm}$  のセルまでである。また、硫酸溶液の供給源に近い  $0.3\text{ cm}$  のセルまでは  $\text{AlSO}_4^+$  の濃度が  $\text{Al}^{3+}$  濃度より高い。従ってその分  $\text{Al}^{3+}$  濃度が低下し、 $\text{Al}^{3+}$  の加水分解 (表-1 の (2), (3) 式) による  $\text{H}^+$  の放出が少なくなり、 $\text{AlSO}_4^+$  の生成には pH の低下を抑制する機能のあることも理解できる。

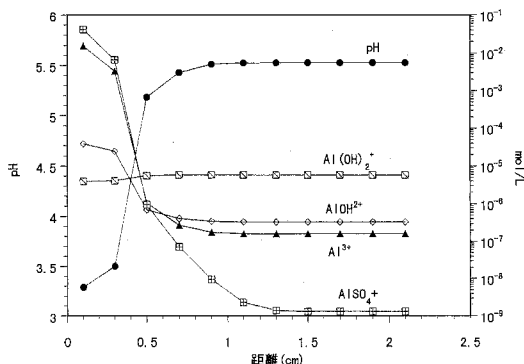


図-10 pH 1.9 硫酸溶液 15 日拡散後のアルミニウムイオン種の分布

Fig. 10 Profiles of aliminum ion species after 15 days.

## 5. まとめ

pH 2 硫酸溶液を繰り返し添加した場合 (バッチ法) の pH 変化予測に用いた化学平衡式を準用し、硫酸溶液の拡散にともなうアロフェン質土壤カラム中の pH 分布を Mixing Cell モデルと結合し予測した。

1) 最大団粒径  $0.2\text{ cm}$  のアロフェン質土壤では、硫酸溶液拡散後の pH 分布は滑らかな分布を呈さず、pH が急変する箇所が存在した。

2) pH の拡散係数の平均値は  $7 \times 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$  であった。

3) バッチ法で用いた化学平衡式中、溶液との反応に関与する土壤割合と硫酸吸着量を減少させ感度分析を行った。その結果、反応に関与する土壤割合変化の影響が大きいことが示唆された。すなわち、酸性溶液との反応が団粒表面等に限定されると、滑らかな pH 分布から変位することが示唆された。

4) 反応に関与する土壤割合と硫酸吸着を低下させると pH が急変する箇所が得られ、測定値と  $\pm\text{pH}0.1$  程度の誤差で計算可能であった。

バッチ法での土壤と溶液の反応と比較し、拡散移動では硫酸吸着が  $1/50$ 、反応に関与する土壤割合が  $0.15$  の場合、測定値と計算値の適合が良好であった。

5) pH の変化の及ぶ範囲が少ない原因の 1 つに、初期の境界条件に比較し pH の高い境界条件が、拡散により新たに土壤中に生成することが示唆された。

Mixing Cell モデルと化学平衡式を組み合わせ、硫酸溶液の拡散にともなう pH 変化の計算を試み、その有効性が確認された。しかし、拡散溶液供給境界値の pH ( $\text{pH}_0$ ) の明確化、土壤カラム中の pH 測定間隔の狭小

化, 化学平衡式の詳述化などが今後必要である。

なお, 本研究の一部は文部省科学研究費(基盤研究(C)(2), 課題番号 08660286)の補助を受けて行った。記して謝する。

### 引用文献

- Appelo, C.A.J. and Willemsen, A. (1987): Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, I. A combined geochemical/mixing cell model. *J. Hydrol.*, **94**: 313~330.
- Bloom, P.R. and Grigal, D.F. (1985): Modeling soil response to acidic deposition in nonsulfate adsorbing soils. *J. Environ. Qual.*, **14** (4): 489~495.
- Bruce, R.R. and Klute, A. (1965): The measurement of soil moisture diffusivity. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **26**: 458~462.
- Gaston, L.A. Mansell, R.S. and Selim, H.M. (1992): Predicting removal of major soil cations and anions during acid infiltration: Model evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**: 944~950.
- 松川 進・富田平四郎・鈴木 敬 (1996): 酸性溶液が土壌の透水性と塩類溶脱に及ぼす影響, 土壌の物理性, **73**: 53~58.
- 松川 進・加藤秀正・富田平四郎・鈴木 敬 (1998a): 酸性溶液を繰り返し添加した時の土壌溶液濃度と pH, 土壌の物理性, **77**: 11~18.
- 松川 進・富田平四郎・鈴木 敬・加藤秀正 (1998b): アロフェン土壌における酸性溶液浸透時の土粒子分散, 透水係数, pHの関係, 土壌の物理性, **77**: 3~9.
- Nakagawa, T. and Ishiguro, M. (1994): Hydraulic conductivity of allophenic Andisol as affected by solution pH. *J. Environ. Qual.*, **23**: 208~210.
- Nye, P.H. and Ameloko, A.A. (1986): A comparison of measured and theoretical soil acidity diffusion coefficients over a wide range of pH. *J. Soil Sci.*, **37**: 191~196.
- Reuss, J.O. (1980): Acidic deposition and the acidification of soils and waters. p. 93~109, Springer-Verlag., New York.
- 佐藤一男・大岸 弘 (1990): 酸性降下物に対する土壌中和能の簡易測定法, 環境科学会誌, **3** (1): 37~47.
- 篠崎光夫 (1983): 酸性雨による土壌塩基の溶脱について, 環境技術, **12** (12): 821~827.
- 土の理工学性実験ガイド編集委員会 (1983): 土の理工学性実験ガイド, p123~124, 農業土木学会, 東京.
- Wolt, J.D. (1994): Soil solution chemistry. p. 158~161, John Wiley & Sons Inc., New York.

受稿年月日: 1998年 3月 16日

受理年月日: 1998年 7月 28日