



第 59 回土壌物理学会シンポジウム総合討論 土壌および帯水層中における吸着・微生物群集とモデリング

柏木淳一・塚本康貴（シンポジウム事務局）

Discussion at the 59th symposium :
Modeling of adsorption processes and microflora in soil and water logging zone

Junichi KASHIWAGI and Yasutaka TSUKAMOTO

本稿では、4名の講師による講演の後に行われた総合討論（座長:石黒宗秀氏）の様態を、今後の学会活動の資料として掲載する。なお、討論の概略の記録を目的としたため、事務局の判断により、発言内容の一部を省略または要約させて頂いたことをご了承願いたい。

石黒（座長）：

それではディスカッションを始める。まず南條さんへ、火山灰自体はアパタイト（リン酸塩鉱物）が多いためリン酸が豊富だが、火山灰が火山灰土壌になると吸着によりリンが使えないということか。

南條（東北大学）：

アパタイトの生物による利用のしやすさは pH に大きく関係している。酸を放出する能力の強い微生物や、植物でも有機酸を放出する能力のあるものは、アパタイトを使いやすいが、そういう能力のない植物や微生物はほとんどアパタイトを使えない。火山灰は弱酸性でアロフェンとかイモゴライトが生成しやすくなる。これによりアパタイトは減少し、リンはどんどんアロフェンやイモゴライトに吸着された状態になっていく。そうなるとほとんどの生物はゆっくりとしか使えないという状態になる。ただし、キレート能力を持つ有機酸を放出して利用できる生物も存在する。リン酸を強く吸着する活性アルミニウム、鉄がある土壌でも、植物がたくさん生えているが、そこでは吸着したリン酸等を、菌糸を広くのばして吸収できると思われる菌根菌が働いている。

石黒（座長）：

自然の土壌において、何がリンの給源になるのか。

南條（東北大学）：

アパタイト、生物遺体、吸着リンの3つが考えられるが特定しにくい。土壌の種類ごとにリンの含量を見ていると、花崗岩質土壌はアパタイトが多い。また火山灰土壌はリンの量が多い。意外と少ないのは結晶性の粘土鉱物の多い沖積土で、全リンとしては多くないが、リンの濃度は少し高い状態である。全リンは多いが使えない火山灰土壌、全リンは少ないが使える低地土壌と言えよう。

石黒（座長）：

ビビアナイトは還元状態から酸化状態になると消失するが、写真のような乾燥状態のビビアナイトはどの様に取り出せたのか。

南條（東北大学）：

水があると還元剤と酸化剤の間の電子のやり取りがスムーズになるから酸化還元反応がどんどん進む。しかし、乾燥させると還元状態を維持できる。一番難しいのは、非晶質硫化鉄。根の表面にできてはいる黒い沈殿が、すぐに酸化して白くなってしまふ。この場合は、急速に凍結乾燥すると酸素による酸化を遅らせて、黒い状態を2、3日維持できる。つまり、空気中で還元状態を長く維持するためには、なるべく早く乾燥させ、湿度の低いところに保存するのが効果的である。

石黒（座長）：

ビビアナイトの析出は、化学肥料の多投により、リン酸が高濃度となった結果生じた現象か。

南條（東北大学）：

沈殿反応だから、熱力学定数によって評価できる。潜水保温実験でビビアナイトが析出する溶液中の濃度は中性付近で 0.1 mmol PL^{-1} 程度である。

石黒（座長）：

次に福土さんの土壌鉱物への微量元素吸着量の予測に関して。初めに分配係数 (K_d) について、吸着する元素が低濃度で、他の溶液条件が一定であれば、 K_d の適合性が良いということだった。元素が微量で K_d が一定になる場合は、ラングミュアの吸着理論により粘土鉱物の吸着サイトが一種類だけであるという理解でよいか。

福土（金沢大学）：

ラングミュアであれ表面錯体モデルであれ、ある一定条件を仮定し、濃度を下げたとき K_d に一致してくる。その条件において、 K_d を説明するのは単一のサイトなのか、サイトが複合したなものなのか、モデルにおいて関連づけることは可能である。

石黒（座長）：

実測値が K_d だけで直線関係になっていたとしても多数のサイトがあるかもしれない、ということか。

福士 (金沢大学):

状況によって吸着サイトが変化することは、表面錯体モデルを用いて説明できている。

溝口 (東京大学):

福島でセシウムが含まれている大量の土を、裏込め材として利用することが検討されている。そういった利用の可能性、あるいは可能だとしたら注意すべきことに関してコメントを頂きたい。佐藤先生から。

佐藤 (北海道大学):

裏込め材に使うという話について、私は使えると思っており検討委員会で意見を提案している。土木材料として使うときは、分級して必ず改良剤を入れる必要があり、そのままの土を使うことはできない。現在、大手ゼネコンは、裏込め材や盛土材とかに利用するために改良材を試しているが、それを公表していない。一番注意すべき事は、セメント系の改良剤で高アルカリになり、セシウムを固定していた粘土が溶けて少し出る可能性がある。そのため、改良剤を入れたときにセシウムがどんな動きをするのか知っておかなければならない。ただそれが出て、別の粘土鉱物がセシウムを固定するので大丈夫だと思う。改良剤を入れるときに、どんな反応が起こるのかまだ判っていない事が多いので調べる必要がある。

西村 (東京大学):

例えば粘土鉱物で、シリカ四面体の場合、カリウムとかアンモニウムとか六員環に選択的に入るというのが、トリプルレイヤーモデルなんかでうまく表現ができるのか。もうひとつは、固体の誘電率だと思うが、その誘電率で選択係数とか K 値がかなり説明できると言っていた。どうしてか教えていただきたい。

福士 (金沢大学):

セシウムは代表的であるが、構造端面の pH 依存電荷ではなく永久電荷をもつものに選択的に取り込まれやすい。吸着のメカニズムが異なるので、違うモデルを使う方がよい。意外とシンプルなイオン交換モデルを使って、セシウム脱離をそれなりに説明できるというのを確かめている。溶存種が水に取り込まれているほうが安定なのか、それとも鉱物に溶けたほうが安定なのかという尺度で誘電率を利用できる。誘電率の高いものというのは、水に溶けている溶存種から水を追い出して自分のほうにとけこみやすいという性質が強くなっている。70年代くらいに James and Healy (1972) が既に検討していて、自分はそれを応用している。

小杉 (北海道大学):

佐藤先生の発表の最後のほうで、鉱物がたくさんあるときの pH のモデルについて、それぞれの鉱物の反応を考え、それを足し合わせるといって形でモデルができるということを紹介されていたと思う。福士先生のほうで表面錯体モデルについて、同じように鉱物が複数あるような系についての吸着量のモデルが原理的には可能だと思う。1成分のものについてただ足し合わせるだけで計算することに問題はないのか。

福士 (金沢大学):

やはり大事なポイントであるので、既にコンポーネントアディティビティの理論が検討されている (Davis et al., 1998)。例えばフェリハイドライトのようなものがあるとする。それは比表面積が非常に大きく、また親和性が強いので、仮に混合物だとしても、ある条件ではそれがある元素の吸着を支配するというように考えている。

つまり、1対1で混じっていたとしても親和性がオーダーで違ってくると、ある単一の鉱物が支配しがちになるのではと考えている。結局足し合わせで説明できることにはなるが、そういったケースが考えられる。

石黒 (座長):

リン酸の吸着をモデル化するのは容易でないように思われるが、使っておられるトリプルレイヤーモデルでは、大体確立されていると考えて良いか。

福士 (金沢大学):

ヒ酸イオンとリン酸イオンというのは、化学的に比較的類似した挙動をしている。共同研究者の兼松さん (元 UC デービス) は、鉄酸化物に対しヒ酸とリン酸の両方で実験をたくさんやり、ほとんど同じような表面錯体モデルでうまく解析できている (Kanematsu et al., 2010)。どんな錯体を仮定したかという点、先ほど南條さんがお話しされた、バイデンテート型で、pH によって H^+ がついたり離れたりする。そういう分光学的に認められたのと同じようなもので、説明できると結論を出している。

石黒 (座長):

南條さんの発表だと、酸性だとモノデンテートになっていたのではないかと。

南條 (東北大学):

多分、数式モデルでは原子の正確な配置とは関係なく、計算できるのではないかと思う。私はゲータイトに対するリン酸イオンの pH を変えた赤外線吸収スペクトルと、鉄ゲルに pH を変えてリン酸イオンを反応させたスペクトルを解析した。アルカリ側では少し形は違うがほとんど同じで、酸性側は鉄ゲルであると、ピークの分裂の幅がだんだん小さくなり、リン酸鉄のような構造が多くなっていくのではないかと申しあげた。私の実験結果ではそれ以上は言えない。先ほど佐藤先生ともお話ししたが、そのような状態は、リン酸鉄と水酸化鉄の混合物という解釈もできるのではないかと考えた。表面付近から内部に向かうにつれ、リン酸鉄の濃度が低下していくモデル、二種類の固相の混じり方を考慮したモデルなどが必要になるのではと感じた。原子の配置については、放射光を使って原子間距離を測ったり、さらには新しい分析技術を使いながら改善していけば良いと思っている。数字だけ合わせるモデルの他に、その様な分析技術が必要である。

福士 (金沢大学):

計算モデルは比較的感度が高いものであると考えている。いくつかのモデルは、表面錯体の化学反応式をどう仮定してもできてしまうが、トリプルレイヤーモデルはそうでもない、ということが実感としてある。鉄リン酸塩のケースに関しては、吸着等温線を書いた場合、決して吸着が頭打ちにならないという現象がみられる。これがどのように説明されるかという点、表面沈殿、つまり鉄から溶出した鉄の成分とリンを利用して、三次元的に表面に溜まっていくというモデルで説明される。最近、放射光を使ってその現象を説明する文献が出てきている。

南條 (東北大学):

先ほどの吸収スペクトルの結果とも一致するか。

福士 (金沢大学):

可能性は高い。しかし私のモデルでは等温線を超える条件は吸着とはならないため、扱っていない。低いところだけ使ってモデリングしている。高いところは将来の

課題だ。

石黒（座長）

吸着ではない、ということだが、何が起きていると思うか。

福士（金沢大学）：

三次元な表面沈殿であると一般的に言われている。普通の沈殿現象より低い飽和度で生成する。しかしできているのは沈殿物であると考えている。

石黒（座長）

つまり沈殿のモデルで説明できる、ということか。

福士（金沢大学）：

ピュアな沈殿ではなく、表面を利用した沈殿なので少し変わってくる。1990年のイエローブック（Dzombak and Morel, 1990）でも解説されている。

佐藤（北海道大学）：

モデルで扱える沈殿は熱力学なので、水の中で自由に会って沈殿を起こすものであるが、先ほど福士さんとお話しされていたのは、固体表面との相互作用によって起こる沈殿現象だ。表面とバルク水中では状況が異なるため、バルク水中では沈殿が起こる濃度に達していないのに、表面ではその濃度で沈殿することはよく知られている。固体表面で起こる反応と速度をモデルの中で扱えるようにすればできるようになると思う。なぜこのような話になったかという、南條さんの話では、ビビアナイトは還元的な二価鉄で溶解度が結構高いが、三価鉄のリン酸塩は溶解度が低く酸化したら吸着するということがあった。低温ではできない鉱物かもしれないが、水和物でストレンジャイト（ $\text{Fe}(\text{PO}_4)2\text{H}_2\text{O}$ ）のような沈殿ができていられるかもしれないと考えた。もしかしたら X 線で検出できないような結晶ではないものが沈殿しているのかもしれない。これは透過電子顕微鏡観察（TEM）をやらないと説明できないのではないかと、というような話をしてきた。X 線で検出できない鉱物で熱力学的にも不飽和だが、TEM で調べたら、鉄鉱物の界面のところになノ粒子が沈殿しているという論文を以前発表したことがある。そんな感じで鉄リン酸塩鉱物ができているのではないかと、という印象を持った。

坂井（三重大学）：

話された実験やシミュレーションでは、土壌水分が飽和状態だったが、不飽和ではどうなるのか。何か別の反応がおこったりするのか。例えば、酸素との反応など。

佐藤（北海道大学）：

溶質移動が水分不飽和の場合は、飽和と比べて複雑になる。しかし、鉱物表面を覆う水に溶けているものと鉱物の反応は理論が適用できる。その水の表面に接する酸素の影響は分圧が判れば計算できるが、土壌溶液中の分圧の予測が難しい。溶質の移動と反応速度の両方が状態変化に影響する。また、不飽和の場合は気相構造の影響を受けるので、それもモデルに組み入れる必要がある。

石黒（座長）：

それでは次に、Bethke さんの講演の質問に移る。講演の概略は、次のようであった。帯水層中で、硫酸還元菌とメタン菌が棲み分けしており、これは細菌の増殖速度モデルを用いて説明できた。細菌は電子移動のエネルギーを使い活動し、そのメカニズムをモデルに適用し、熱力学的に明瞭に現象を表現した。棲みわけ・共生がモデルで表現できたが、モデル式には 2 種類の細菌同士の直接的なインターアクションがなかった。一方、鉄還元

菌と硫酸還元菌では、反応速度の比がきれいな整数倍の関係にあることが示されていた。直接的なインターアクションがモデルに組み入れられていないのに、なぜこのように反応速度に明瞭な対応関係が出るのか。

Bethke（Aqueous Solutions LLC）：

鉄還元菌は、 Fe^{2+} を生成し、硫酸還元菌は FeS を生成する。お互いの活動によって、助け合っている。反応速度式そのものに相互作用はない。鉄還元菌が Fe^{2+} を生成することで、それを利用して硫酸還元菌が FeS を生成することができる。いわば物質収支のつり合いで明瞭な対応関係ができていくということになる。

足立（筑波大学）：

佐藤さんと福士さんがやられていたことは、基本的に物理化学因子は平衡定数で考えてよい、つまり時間因子などは入っていないという理解でいいか。

佐藤（北海道大学）：

私のケースでは、鉱物の溶解に時間因子を入れている。溶解度積や、pH などの条件によって、溶解速度が変わる。鉱物の溶解速度式では、速度定数があり、pH の影響や飽和濃度に近づくほど遅くなることを取り入れている。最初の私の説明で鉱物の溶解は pH を緩衝すると申し上げた。溶解しやすいような場合はそういう速度論を入れている。本当は沈殿生成も緩衝するので、入れる必要があるが、私の計算では、飽和濃度になったら沈殿が生じるとしている。セメント鉱物などは我々の実験範囲において結構すぐに沈殿が生成するので、これでいいと考えている。一方、土壌鉱物の溶解は遅いので、これには速度論は入っていない。

足立（筑波大学）：

微生物の話をする、結局時間因子をどうとらえているのかで、大きく異なるように思える。

佐藤（北海道大学）：

微生物はそんな難しいことをやるわけではない。例えば電子をもらってエネルギーを得ているような微生物は、積極的に電子をもらおうとするので、無機化学的な速度で酸化還元が起きるのではなくてかなり加速する。Bethke さんの計算モデルでは、その微生物による酸化還元速度論を扱っている。

足立（筑波大学）：

要は、佐藤さんの話にもあったが、こんなところに微生物は生きている。結局化学反応的なことではなく、もっと利己的なものあって、それで生物が生きていく。そういうことが生物を扱う場合にはちょっと違う視点からの時間因子を考えていく必要があるのではと、思っている。

佐藤（北海道大学）：

以前、地球化学モデリングでは無機物しか扱えなかったが、ここ 10 年くらい経過してバクテリアの代謝とかも組み込めるようになった。Bethke さんは、微生物に特化して計算を行っている。私の系において、微生物反応が pH の緩衝作用に大きく関わるのであれば、考慮する必要があるし、実際に組み入れることができる。

足立（筑波大学）：

反応場を作り上げたのは微生物だという理解でいいか。

佐藤（北海道大学）：

反応場で速度論的に微生物がコントロールするので、多分微生物がいなかったら進まないような場合も微生物がいるおかげで進む。Bethke さんは帯水層中にゲーサイ

トがある場合の微生物と溶質のモデルに速度論を導入して扱った。今の地球化学モデリングでは微生物だけでなく、そういう鉱物も全部扱えるので、土壌中においても、今後そういうことをやっていかないと、土壌の中の間隙水組成でさえ説明できないのではと思う。

足立 (筑波大学) :

Bethke さんの講演で、最初の実験は数日程度の時間スケールで、後半の研究は長期間で長距離の帯水層中のものであった。最初の研究がどのように後半の異なるスケールの研究に展開されたのか。前半の実験は熱力学を基礎にした非常にシンプルなモデルであった。

Bethke (Aqueous Solutions LLC) :

最初の実験は、単一相の単純なもので、有効エネルギーと細菌の活動の関係を扱った。後半は、複雑な自然の帯水層中における長期間の研究である。後半の研究には、前半の結果を明確には適用していない。モデルの関数については、どちらにもよく適用できている。熱力学的な物理量を適用しているが、後者では、単純な熱力学的概念のみで解釈できず、生態学的な視点が重要なことを示した。

石黒 (座長) :

佐藤さんの pH モデルは、微生物が入っていなかったが、これは必要なかただけなのか。かなり影響しそうだが。

佐藤 (北海道大学) :

実際のフィールドで pH の変化に対して大きな緩衝作用をもたらしたのは、有機物であった。それが効いていて、微生物による緩衝作用を考慮に入れなくても説明できていたということだけで、微生物の作用が無かったかどうかはわからない。

足立 (筑波大学) :

そういう状況だったらどうしますか。

佐藤 (北海道大学) :

pH よりも酸化還元に微生物が関与している。酸化還元と物質の動態のモデル化のためには、微生物と、その代謝の速度を入れる必要がある。

石黒 (座長) :

最後に研究に関する将来展望をお願いします。

南條 (東北大学) :

私は観察を中心に研究して来たので、分析技術の進歩に期待している。放射光を使う分析に関して、今は軽い元素を扱えないこともないそうだが、そういう装置はまだあまり多くないので、軽い元素もできるようになったら、さらに進歩するのではないかと期待している。そういうふうになればさつき佐藤先生が言われたように非常に小さい結晶とそうでないものとの混合物をどんな風に扱ったらいいかについて、実態とそれを扱う数式の発展がなされるのではないと思う。

福士 (金沢大学) :

理学系なので面白いと思ったことをやっているのだが、鉱物に残された吸着などの情報とか鉱物の生成状態から、それがそうなったときの水を復元するということが最近興味を持っている。具体的には地球外に水があるということが最近いろんなところで言われていて、例えば 2, 3 年前には土星の衛星に水の存在が示されており、火星においても 40 億年前は地球みたいに水があったということが確実になっている。水があるというのは当たり前になってきていて、次はその水がどのような pH で

どのような酸化還元状態でどのような塩濃度だったかということが理解できると、果たしてそこから生命が生まれるのか、生命の起源に迫れるのではないかと思っている。その解明に関してやっていきたいと考えている。

佐藤 (北海道大学) :

福士さんが理学の話がされたが、私は工学なので工学的な視点から考えていることを話したい。土壌汚染に関して土壌汚染対策法というのができて、いろいろな対策を打たなければいけないということが明らかになり、汚染土壌の不溶化が注目されてきた。九大の和田信一郎先生が不溶化をテクノロジーにしないといけなくてというふうにおっしゃっていて、理屈も判らないがとりあえずトライ&エラーによって今のところやっている現状に警鐘を鳴らしている。私自身は不溶化を設計できるようにしたいといけなくて思っていて。たとえば 1 m^3 の汚染土壌に不溶化剤を何グラム入れなければならないかという理屈があつてしかるべきだと思う。見積りを計上する時に、こういう理屈だからこれだけ経費がいるというふうになっていかなければならないが、今は世の中あまりそうっていない。理屈がわからないと、たとえば検証までの間は上手く行っても、そのあとダメになる可能性も大きい。皆が常に設計できるテクノロジーにしていけないと将来の安全が保障されない。今日お話ししたようなツールを使って示していくことで、良いテクノロジーが確立できると考える。データベースは大勢で使って検証しないと良いものにならない。現在、いろいろなデータベースが公開されているので、世界中の数十種類のデータベースを使える。しかし、どれが適切なか判断が難しい。私の場合、フランスの地質調査所が出しているものがセメント鉱物に一番特化しているのでそれを使っている。地球科学モデリングは非常に良いツールなので、皆さんで試して検証していくことをお願いしたい。物理的な視点で移動現象も扱えるので、先ほどあつた不飽和帯はどうするのかといった課題に対しても、皆さんで取り組んでもらいたい。

Bethke (Aqueous Solutions LLC) :

熱力学的に物質や微生物の動態を研究してきたが、更にいろんな分野の多くの研究者が、この分野の研究に取り組んで行って欲しいと思う。特に土壌科学の分野では、窒素循環の研究あたりは、今後実りある素晴らしい成果が出るものと期待している。

未回答の質問への回答

橋本 (東京農工大学) :

SEMED のきれいな写真は、薄片を作成して撮影したのか。

南條 (東北大学) :

平面的な画像は土塊を樹脂包埋し、切断面を鏡面状に研磨した試料を測定したもので、試料の作成作業は専門業者に外注した。

小林 (東京農工大学) :

陰イオンの中でもホウ酸の吸着現象について何か知っていることを教えていただきたい。

福士 (金沢大学) :

福士圭介 (2008) に少し取り上げている。また、MgO がホウ素のよい収着材になると聞いたことがある。

粟生田 (新潟大学) :

現在、様々な土壌 pH 測定方法がある。どのようにし

たら正しい土壌 pH を測定し、定義できるのか。

佐藤（北海道大学）：

どの測定法にもそれぞれの理屈があるので、測定しているものは意味のあるものだと思う。“正しい土壌 pH”というのが、どんな観点で正しいのかあるいは間違っているのかをはじめに明らかにしないと、ご質問にはお答えできない。ご存知のように pH は水素イオンの活量指数なので、水素イオンの活量が、ビーカーの中の水と土壌間隙中の水で同じであれば、通常のビーカーの中の水で測定をして、それが正しく測定できている方法であれば、“正しい”と言える。しかし水素イオンの活量を考える時に、水の状態も異なる事が予想される土壌間隙水では、何をもって“正しい”と判断すればいいかという情報もないし、土壌間隙の大きさや周囲の鉱物の表面特性によっても変動するような水で“正しい”pH を考えること自体があまり意味のないことかもしれない。

ちなみに私のスラグを使った現場実験では、上記のように土壌間隙の pH を規定するのが難しいので、井戸の水の pH（通常のビーカーの水と同じと考えて差し支えないもの）、つまり高い pH の水が土壌カラムで緩衝作用を受けて流れ出た通常の水の pH を測定しているし、モデルでもそのように設定している。

引用文献

- Davis J.A., Coston, J.A., Kent, D.B. and Fuller, C.C. (1998): Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages. *Environmental Science and Technology*, 32: 2820–2828.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990): *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley & Sons, New York.
- 福士圭介 (2008): 酸化物による無機陰イオンの吸着 — 吸着実験による巨視的吸着挙動とその場分光分析による微視的表面錯体構造. *粘土科学*, 47: 121–158.
- James, R.O. and Healy, T.W. (1972): Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface — III. A thermodynamic model of adsorption. *Journal of Colloid Interface Science*, 40: 65–81.
- Kanematsu, M., Young T.M., Fukushi, K., Green, P.G. and Darby, J.L. (2010): Extended triple layer modeling of arsenate and phosphate adsorption on a goethite-based granular porous adsorbent. *Environmental Science and Technology*, 44: 3388–3394.