

黒ボク土壌中のイオン吸着・
移動過程に関する研究

2006 年 3 月

加 藤 英 孝

目 次

第 1 章 序 論	1
1.1 はじめに	1
1.2 黒ボク土のイオン吸着特性	2
1.2.1 黒ボク土の表面電荷の起源	2
1.2.2 土壌粒子表面での電荷のつりあい	3
1.2.3 黒ボク土の荷電特性とイオン吸着	4
1.3 黒ボク土によるイオン吸着と移動速度への影響：問題の所在	7
1.3.1 吸着態陰イオンの抽出法	9
溶質の流出液中濃度の分析 対 土壌中含量の分析	
1:5 水抽出	
中性塩溶液による抽出	
0.01 mol L ⁻¹ NaOH による抽出	
1.3.2 外来性イオンの吸着に実効的に働く正電荷量と負電荷量	12
1.3.3 移動過程におけるイオン吸着の単純化	14
1.4 研究の目的	15
第 2 章 黒ボク土壌中の競争吸着を伴う陰イオンの移動	16
2.1 まえがき	16
2.2 理論	18
2.2.1 黒ボク土による電解質陰イオンの競争吸着	18
2.2.2 移動モデル	20
2.3 試料と方法	22
2.3.1 一次元浸潤実験	22
2.3.2 吸着等温線	26
2.4 結果と考察	27
2.4.1 吸着等温線	27
2.4.2 CaCl ₂ 溶液および Ca(NO ₃) ₂ 溶液の浸潤過程における陰イオンの移動	29
2.4.3 CaCl ₂ -Ca(NO ₃) ₂ 混合溶液の浸潤過程における陰イオンの移動	33
2.4.4 陰イオン吸着・輸送過程で実効的に働く正電荷	36

2.5 結論	37
第3章 黒ボク土壌中の溶質移動過程におけるイオン吸着と正味の表面電荷	38
3.1 まえがき	38
3.2 試料と方法	40
3.2.1 供試土壌	40
3.2.2 一次元浸潤実験	40
3.2.3 溶質含量の測定と正味の表面電荷の推定	42
3.3 結果と考察	42
3.3.1 CaCl_2 溶液の浸潤により生じた陽イオン・陰イオンの移動	42
3.3.2 CaCl_2 溶液混和土壌への水の浸潤により生じた陽イオン・陰イオンの移動	45
3.3.3 移動過程における正味の表面電荷および圃場条件下の溶脱との関係	49
3.4 結論	50
第4章 非定常浸潤実験を利用した黒ボク土のイオン吸着等温線の測定	52
4.1 まえがき	52
4.2 理論	54
4.3 試料と方法	56
4.3.1 不飽和浸潤実験	56
4.3.2 吸着等温線の決定	59
4.4 結果と考察	59
4.4.1 陰イオン含量分布と Cl^- 吸着等温線	59
4.4.2 得られた吸着等温線から推定した Cl^- の液相中濃度と吸着量の分布	66
4.4.3 得られた吸着等温線にもとづいて数値的に予測した Cl^- 含量分布	68
4.4.4 従来の方法との比較	69
4.5 結論	72
第5章 pH を独立変数としない変異荷電土壌の CEC, AEC の表現	73
5.1 まえがき	73
5.2 理論	75
5.3 適用例	77
5.3.1 アロフェン・イモゴライトを主体とする土壌	77
5.3.2 層状ケイ酸塩鉱物を含む土壌	82

5.4 考察	84
第 6 章 総合考察および結論	91
6.1 この研究で得られた黒ボク土壤中のイオン吸着・移動過程の描像	91
降雨等により十分に“洗脱”された土壤の状態	
施肥由来成分を含む溶液の到来によるイオン強度の上昇に伴う陽イオン・陰イオンの吸着	
水の浸入によるイオン強度の低下にともなう陽イオン・陰イオンの脱離	
6.2 農耕地からの硝酸イオンの溶脱抑制との関わりと残された問題	95
イオン移動に対する硝化の影響	
施肥成分由来の硫酸イオンの移動性と他種イオンに対する影響	
粗大孔隙を通じた不均一な水・溶質移動	
6.3 結論	98
謝辞	101
記号および略号リスト	102
引用文献	104

第1章 序論

1.1 はじめに

黒ボク土は火山放出物を主たる母材とし、風化により生成したアロフェン、イモゴライトなどの非晶質・準晶質鉱物を主要な粘土鉱物とする土壌である。黒ボク土は大部分が畑地、一部が草地と樹園地に利用され、わが国の普通畑面積の約半分を占めている(土壌保全調査事業全国協議会, 1991; 農耕地土壌分類委員会, 1995)。層状ケイ酸塩鉱物を主要な粘土鉱物とする他の土壌と比較した黒ボク土の著しい特徴は、この土壌が負電荷だけでなく正電荷も有し、そのために陽イオンだけでなく、硝酸イオン(NO_3^-)、塩化物イオン(Cl^-)などの他では吸着されない陰イオンをも吸着する能力を持つことである¹。このことは農業生産上も、また環境保全上も大きな意味を持っている。というのは、黒ボク土の土地利用の大半を占める畑地では集約的農業が行われることが多く、施肥窒素に由来する NO_3^- の溶脱による地下水汚染が懸念されているのに対し、黒ボク土(とくに下層土)の持つ陰イオン吸着能は NO_3^- の移動を抑制すると期待されるからである。

このような重要性にもかかわらず、黒ボク土壌中の吸着性イオンの移動過程に関しては、その最も基本的な特徴の描出も含めて、未解明・未着手の部分が多く残されてきた。その大きな原因は、アロフェンやイモゴライトなどの非晶質・準晶質鉱物の持つ電荷量が溶液の pH、イオン強度や吸着イオン種などに依存する(このために、これらの鉱物の持つ電荷は“変異荷電”と呼ばれる)ことにある。イオン吸着に関わる黒ボク土の陽イオン交換容量(CEC)、陰イオン交換容量(AEC)の測定は、通常、土壌を単一の陽イオン種・陰イオン種(多くの場合ともに一価イオン)で飽和することにより行われる(Wada and Okamura, 1980; Okamura and Wada, 1983)。しかし、このようなきわめて単純化された系について得られた結果から、より複雑なイオン組成を持ち、pH 変化も生じうる土壌による溶質移動過程でのイオン吸着とその移動速度への影響を予測することは一般には難しい。また陰イオンに関しては、黒ボク土壌中の吸

¹ 従来黒ボク土とされてきた土壌の中には、2:1~2:1:1 型中間種鉱物などの結晶性粘土鉱物を主体とし、交換性 Al 含量が高く強酸性のものがある(Shoji et al., 1985)。これらの土壌のうち腐植質のものは低 pH においても正電荷を発現せず(三枝ら, 1992)、 NO_3^- や Cl^- に対する吸着能も持たない。農耕地土壌分類第 3 次改訂版(農耕地土壌分類委員会, 1995)ではこれらの土壌を非アロフェン質黒ボク土とし、アロフェンやイモゴライトに富む黒ボク土と区別している。

着態イオンの簡便で信頼できる抽出・定量法が確立されていなかった。このため、土壌固有の多量の吸着態 SO_4^{2-} の存在 (Fox, 1980) は長い間事実上無視され、それが他種陰イオンの吸着・移動過程にどのような影響を与えるかについては、そのような設問自体が発見されていなかったといっている。

本研究では、野外で典型的に見られるような化学組成を持つ黒ボク土壌中における吸着性イオン、とくに Cl^- , NO_3^- など一価陰イオンの移動過程を解明し、そのモデル化を試みる。研究にあたっては、上に述べたような多くの要因が関与して複雑に見える現象が、いかに合理的に単純化してモデル化されうるかを明らかにし、それを吸着による移動の遅れの定量的予測法の開発に役立てることに重点を置いた。

1.2 黒ボク土のイオン吸着特性

1.2.1 黒ボク土の表面電荷の起源

黒ボク土の持つ表面電荷は主としてアロフェン、イモゴライトなどの非晶質・準晶質鉱物に発現する正電荷および負電荷、アルミニウム-腐植複合体(および非アロフェン質黒ボク土では 2:1~2:1:1 型中間種鉱物)に発現する負電荷による(和田, 1981)。 NO_3^- や Cl^- などの陰イオンの吸着はアロフェン、イモゴライトを主要な粘土鉱物とし、腐植含量の低い黒ボク土下層土で最も明瞭に観察される。これらの土壌では、正電荷および負電荷はそれぞれ主として表面 AlOH 基へのプロトン付加と表面 SiOH 基の解離によるものであり(飯村, 1966)、次のように模式的に表すことができる：



吸着力の比較的弱い NO_3^- , Cl^- などの電解質陰イオンはこうして正電荷を持った表面官能基 ($-\text{AlOH}_2^+$ 基) に静電的に吸着される。また Ca^{2+} , Mg^{2+} などの電解質陽イオンは負電荷を持った $-\text{SiO}^-$ 基のほか、腐植に含まれる解離したカルボキシル基等にそれぞれ吸着される。

変異荷電を持つ酸化物鉱物では、リン酸イオンなどのオキソ酸イオンや F^- が OH^- との配位子交換反応によって吸着されることが知られている (Parfitt, 1978)。たとえば HPO_4^{2-} が配位子交換により単核錯体を形成して吸着されるとき、この反応は模式的には



のように表わされる。黒ボク土は酸性シュウ酸塩溶液により抽出される“活性アルミニウム”(和田, 1981; Nanzyo et al., 1993) を多く含み、高いリン酸吸着能を示すが、これは基本的には

式[1.3]に類似した反応による．配位子交換による吸着は，しばしば“特異吸着”とも呼ばれてきたものである．なお，黒ボク土下層土の多くに吸着態陰イオンとして多量に存在する SO_4^{2-} の変異荷電表面への吸着については，プロトン付加により正電荷を持った吸着基に静電的に吸着されるとする説 (Marsh et al., 1987; Curtin and Syers, 1990; Zhang and Sparks, 1990) と，リン酸イオンと同様に配位子交換反応により吸着されるとする説 (Parfitt and Smart, 1978) とがある．

1.2.2 土壌粒子表面での電荷のつりあい

変異荷電をもつ土壌では溶液の pH やイオン強度に応じて正電荷量，負電荷量が変化する．また，土壌に吸着されたイオンは，抽出に用いられる溶液や抽出方法によっては必ずしもすべてが定量的に抽出されるわけではない．変異荷電をもつ土壌中の吸着性イオンの移動をみるには，粒子表面での電荷のつりあいを考えておくると便利である．粒子表面での電荷のつりあいは次式によって表わされる (Sposito, 1984, p. 35–42, 78–88):

$$\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_D = 0 \quad [1.4]$$

ここで， σ_0 は鉱物内部の同形置換由来の永久荷電による表面電荷密度， σ_H はプロトン選択性表面官能基 (上の $-\text{SiOH}$ 基や $-\text{AlOH}$ 基) のプロトン付加と解離によって生じた正味のプロトン表面電荷密度を表わす． σ_H の値は土壌への H^+ または OH^- の添加 (あるいは除去) により増減する (式[1.1], [1.2] の反応およびその逆反応)． σ_{IS} は配位子交換反応により“特異吸着”したリン酸イオンや 2:1 型鉱物の層間に固定された K^+ など，土壌の表面官能基と内圏表面錯体 (表面官能基と吸着イオンとの間に溶媒分子が介在しない錯体) を形成している H^+ , OH^- 以外のイオンによる正味の表面電荷密度を表わす．もし抽出に用いる中性塩溶液が“特異吸着”する他種イオンを含まなければ，これらの吸着イオンは通常，交換抽出されない． σ_{OS} は Ca^{2+} などの交換性陽イオンや $-\text{AlOH}_2^+$ 基に吸着された Cl^- , NO_3^- など，外圏表面錯体 (表面官能基と吸着イオンとの間に少なくとも一つの溶媒分子が介在する錯体) を形成して吸着されたイオンによる正味の表面電荷密度である．また， σ_D は表面錯体を形成せず拡散層に存在する吸着イオンによる表面電荷密度を表わす．外圏錯体を形成する吸着イオンや拡散層中の吸着イオンは交換性であり，通常の中性塩溶液 (例えば $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$) を用いた抽出操作により交換抽出される．したがって， $\sigma_{OS} + \sigma_D$ は土壌中の交換性イオンによる正味電荷密度に当たる． $\sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_D$ は非交換性のものも含めて，土壌に吸着された H^+ , OH^- 以外のすべてのイオンによる正味の電荷に相当する．

いま，黒ボク土に CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ などの“特異吸着”しないイオンのみを含む中性塩溶液

が浸入したとしよう．溶液中に含まれる Ca^{2+} , Cl^- および NO_3^- の一部は交換性イオンとして土壌に吸着されるであろう．これらのイオンの吸着は，溶液濃度の上昇にともなう土壌の CEC と AEC の増加によるものかも知れないし，あるいは土壌中に存在した他の交換性イオン（例えば Mg^{2+} や SO_4^{2-} の少なくとも一部）とのイオン交換によるかも知れない．いずれの場合でも，上記の塩溶液由来のイオンは外圈錯体または拡散層を形成して吸着され，内圈錯体を構成するイオン種（リン酸イオンや重金属イオン）と置き換って吸着されることはない．このとき， σ_0 の大きさは一定であり， σ_{IS} の値も事実上一定であると考えられるので，式[1.4]から

$$\sigma_{\text{H}} + \sigma_{\text{OS}} + \sigma_{\text{D}} \approx \text{const.} \quad [1.5]$$

の関係が予想される．このことは，土壌中の交換性陽イオンおよび交換性陰イオンをそれぞれ定量的に抽出できるならば，それらの含量の変化から中性塩溶液の移動過程における σ_{H} の変化が調べられることを意味する．逆に， σ_{H} の変化に関して何らかの予測がたてられるならば， $(\sigma_{\text{OS}} + \sigma_{\text{D}})$ の値，すなわち交換性陽イオン含量と陰イオン含量の差の変化も予測できることになる．後により詳しく論じるように，中性塩溶液の移動過程のように，土壌に対して酸もアルカリも加えられない場合， σ_{H} の値は事実上一定に保たれると期待される．このことは，土壌による陽イオン吸着量，陰イオン吸着量はともに変化するものの，両者の差は変化しないことを予想させる．もしそうであるならば，中性塩溶液の移動過程における CEC, AEC の変化には大きな制約条件があることになる．黒ボク土壌中の中性塩溶液の移動過程では σ_{H} の値がほぼ一定に保たれることを実験的に検証し，それをもとに黒ボク土によるイオン吸着を単純化することはこの研究の重要な課題の一つである．

1.2.3 黒ボク土の荷電特性とイオン吸着

黒ボク土のように変異荷電を持つ土壌には，“一定荷電”を持つ土壌に対して通常行われる Schollenberger 法による CEC の測定が適さないことはよく知られている（和田，1981；亀和田，1997）．これは，Schollenberger 法では土壌を pH 7 の $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CH}_3\text{COONH}_4$ で飽和した後， NH_4^+ 保持量（その値をもって CEC とする）の測定に先だってエタノール溶液による過剰 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ の洗浄除去を行うために，吸着相と平衡した溶液の状態（pH やイオン濃度）が曖昧さなく指定されないためである．これに代わって CEC や AEC の測定に用いられているのは，濃度既知の塩溶液による洗浄と遠心分離を繰り返したのち，最終平衡時における土壌中の陽イオン・陰イオン存在量から液相中相当分を差し引いて吸着量を求める方法（Schofield, 1949; Wada and Okamura, 1980）である．図 1.1 には，この方法により NH_4Cl 溶液を用いて測定された黒ボク土の CEC と AEC の例（Okamura and Wada, 1983）を示した．それによれば，黒ボ

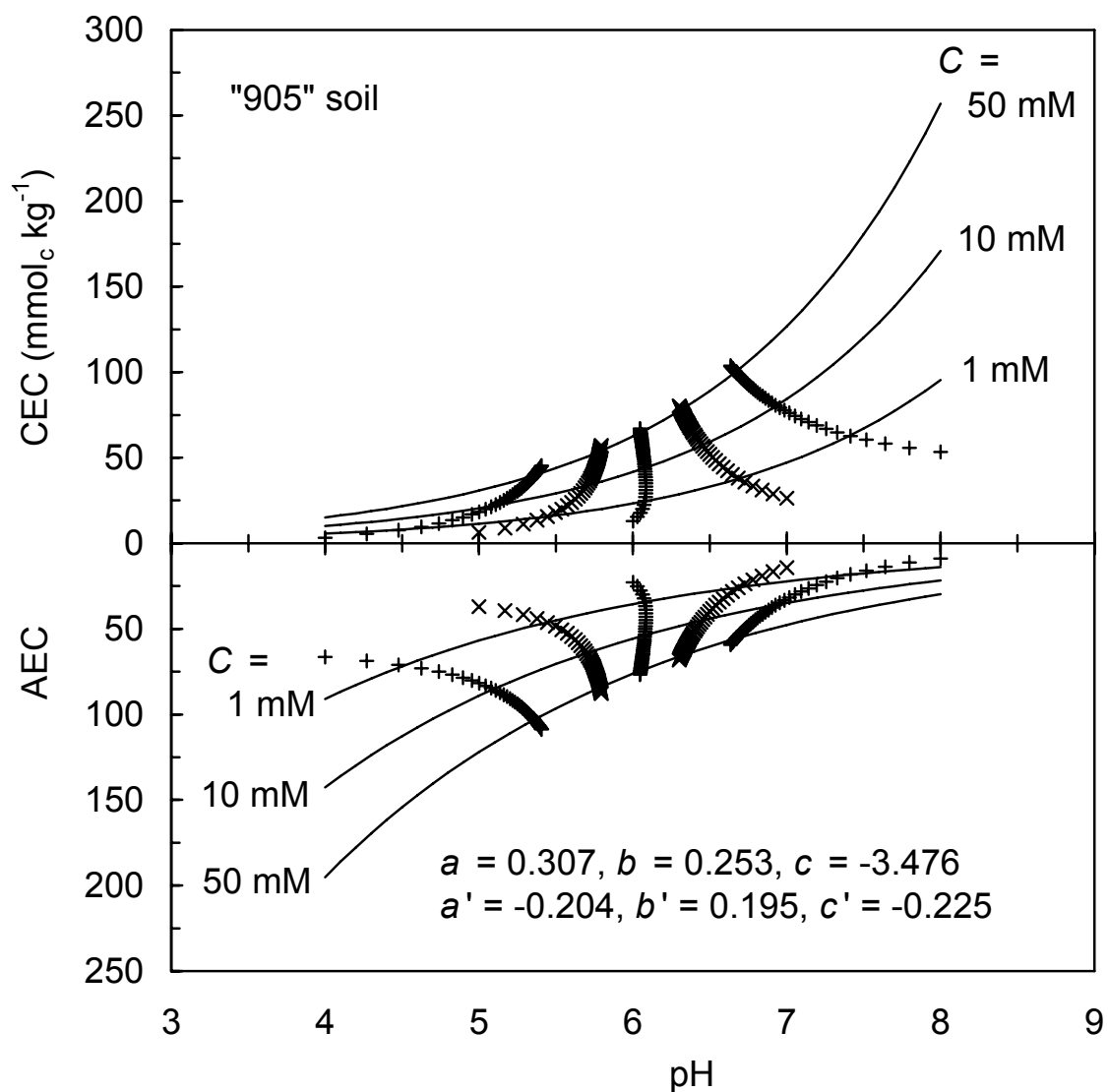


図 1.1 塩化アンモニウム溶液を用いて測定した、pH と溶液濃度 C の関数としての黒ボク土の CEC と AEC の例 (Okamura and Wada (1983) をもとに作図). +, x の記号は土壌に酸・アルカリを加えずに溶液濃度を変化させた時の CEC, AEC および pH の変化を表す. a, b, c および a', b', c' は式 [1.6], [1.7] 中の経験的な定数.

ク土の CEC, AEC の溶液 pH とイオン濃度 C に対する依存性は次の式で表わすことができる:

$$\log \text{CEC} = a \text{ pH} + b \log C + c \quad [1.6]$$

$$\log \text{AEC} = a' \text{ pH} + b' \log C + c' \quad [1.7]$$

ここで a, b, c および a', b', c' は経験的な定数. c および c' の値は使用する単位系により異なるが, 図 1.1 には CEC と AEC の単位には $\text{mol}_\text{c} \text{ kg}^{-1}$, イオン濃度 C の単位には $\text{mol}_\text{c} \text{ m}^{-3}$ をそれぞれ用いた時の a, b, c および a', b', c' の値を示してある. アロフェン, イモゴライトを主要な粘土鉱物とする黒ボク土 B 層では a, b, a' および b' の値の試料間の違いは小さく, $a = 0.25 \sim 0.34$, $b = 0.23 \sim 0.27$, $a' = -0.25 \sim -0.20$, $b' = 0.18 \sim 0.25$ の値が報告されている (Okamura and Wada, 1983).

式[1.6], [1.7]で代表される, 黒ボク土の CEC と AEC の pH や溶液濃度に対する依存性は, 陽イオン, 陰イオンについてそれぞれ単一イオン種(多くの場合, 一価陽イオンと一価陰イオン)で飽和した土壌試料について得られたものである. もう少し野外の土壌に近い条件のもとのイオン移動の解析に役立てようとする, これら Schofield (1949)の方法に基づく CEC, AEC の測定にも問題点がある. Wada and Harada (1969)によれば, アロフェン, イモゴライトを含む黒ボク土の CEC の値は測定に用いた陽イオン種(“index ion”と呼ばれる)に依存し, 得られた値の大きさは $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+ > \text{NH}_4^+, \text{Na}^+$ の順であった. 同様に, 今井・岡島(1980b)によれば, NH_4^+ 塩溶液を用いて測定した黒ボク土の AEC の大きさは陰イオン種に依存し, いずれの pH においても $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ の順であった. これらは, 変異荷電表面が一価イオンに比べ, 多価イオンに対してしばしば著しく高い親和性を持つことに起因する. わが国の黒ボク土では吸着イオンの主要部分を占めるのは Ca^{2+} と SO_4^{2-} であり, 腐植質・非腐植質を問わず, NH_4Cl 溶液を用いて pH と溶液濃度の関数として求めた AEC の値から予想されるよりもかなり多い量の吸着態 SO_4^{2-} を含んでいることが多い. このような土壌のイオン吸着能の評価を目的とする場合, NH_4Cl に代表される一価陽イオンと一価陰イオンからなる塩溶液を用いた CEC, AEC の測定が適切かどうかは疑問である.

なお, 黒ボク土のイオン吸着に関して特筆すべきは, “みかけの塩吸収”(今井・岡島, 1980a; Wada, 1984)と呼ばれる現象が観察されることである. “みかけの塩吸収”は, 比較的低濃度の土壌溶液と平衡していた土壌固相がより高濃度の溶液と接触した時に, 土壌による陽イオン吸着量と陰イオン吸着量がほぼ等量的に増加する現象である. このとき, 陽イオンと陰イオンはみかけ上対になって吸着され, 溶液中濃度が低下する(今井・岡島, 1980a). この現象は黒ボク土に限らず, 同じく変異荷電を持つ酸性土壌においても見られるが (Pearce and Sumner, 1997), 黒ボク土では式[1.1], [1.2]の反応が同時に進むことによる, SiOH 基から AlOH 基への化学量論的な H^+ の転移によると考えられている (Wada, 1984).

黒ボク土による“みかけの塩吸収”は、特異吸着しない電解質イオン種のみを溶液が含む場合には、CEC と AEC の溶液濃度依存性の直接の結果と見ることができる。ただ一種の一価陽イオンと一価陰イオンで飽和した土壌に対して、同じイオン種のみを含む中性塩を添加または除去した時に生じる、陽イオン吸着量 Q_{cat} 、陰イオン吸着量 Q_{an} 、溶液中の陽イオン濃度 C_{cat} 、陰イオン濃度 C_{an} 、およびプロトン濃度 $[H^+]$ の変化は、陽イオン・陰イオンのそれぞれに対する吸着式と物質収支式、および溶液の電気的中性を表す式からなる 5 つの式を同時に解くことにより求められる(和田, 1985)。図 1.1 にはそうして求めた、 $C_{\text{cat}} = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$, $\text{pH} = 4, 5, 6, 7$ または 8 の初期状態にある土壌への中性塩の添加(土壌中の陽イオン含量 M_{cat} と陰イオン含量 M_{an} を等量増加させる)による Q_{cat} (= CEC), Q_{an} (= AEC) および平衡 pH の変化も示してある。第 5 章で詳しく論じるように、このような単純化された系についての計算結果が示すところは、中性塩の添加(あるいは溶液濃度の上昇)により、土壌の正味電荷 q_H ($\equiv Q_{\text{an}} - Q_{\text{cat}}$) (および前述の正味のプロトン性表面電荷密度 σ_H) の値を事実上一定に保ったまま、陽イオン吸着量と陰イオン吸着量がほぼ等量的に増加するということである。“みかけの塩吸収”はより複雑な系で実験的に観察されているが、基本的にはこれに類似した現象と考えられる。もう一つの重要な点は、この時 pH は独立に変えられる変数ではなく、初期状態での q_H の値と溶液濃度の変化に応じて決まる従属変数にすぎないということである。実際、このような系では、土壌の CEC, AEC は pH を独立変数とせず、 q_H および溶液濃度 C ($\approx C_{\text{cat}} \approx C_{\text{an}}$) のみの関数として表すことができる(Katou, 2002)。

黒ボク土の持つ変異荷電については、これまでその pH 依存性のみが強調されてきたが、上述の結果は、少なくとも中性塩溶液の移動過程においては溶液濃度依存性の方がより重要であることを示唆する。土壌に対して酸もアルカリも加えられなければ、土壌の CEC, AEC はそれぞれ CEC- pH 平面上、AEC- pH 平面上を自由に变化しうるわけではなく、 q_H の値に応じて決まる平面上の事実上ただ一つの線($q_H \approx \text{一定を満たす}$)に沿って変化するに過ぎない(Katou, 2002)。CEC および AEC の溶液 pH 依存性は、 q_H (および σ_H) の値の変化が生じる場合に限り問題にすればよく、そうでない場合には考慮する必要がないとするのが、この研究での基本的な考え方である。

1.3 黒ボク土によるイオン吸着と移動速度への影響：問題の所在

黒ボク土によるイオン吸着は、水移動に伴うイオンの移動速度にどのように影響するだろうか。例えば、硝酸態窒素の溶脱による地下水汚染との関連で黒ボク土壌中の NO_3^- の移動速度を考えると、最も単純化された考えの一つは、土壌にはそれぞれある一定の陰イオン吸

着容量が存在し、 NO_3^- 負荷量がそれを超えなければ NO_3^- は土壤に吸着されて難移動性のまま留まり、負荷量が吸着容量を超えてはじめて浸透水とともにより下層へと移動するというものである。しかし、この考えは黒ボク土の CEC や AEC が溶液濃度に応じて変化することを無視している点で基本的に誤っている。土壤に加えられた吸着性イオンの水移動に対する相対的な移動速度を予測するには、これらのイオンがどのような条件の下で土壤に吸着され、移動過程での外来性イオンの吸着に働く“実効的な”吸着容量がどのように現れるかを明らかにしなければならない。

均質な土壤中の溶質フラックスは、溶液の移流によるフラックスと、分子拡散や間隙水流速が微視的には不均一なために生じる分散によるフラックスの和として表される。一次元の溶質移動では、

$$J_i = qC_i - \theta D_s \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad [1.8]$$

ここで、 J ($\text{mol}_c \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) は溶質の流束密度 (単位断面面積の土壤を横切って単位時間に運ばれる物質質量)、 q (m s^{-1}) は溶液の体積流束密度 (単位断面面積の土壤を横切って単位時間に流れる溶液の体積)、 C は液相中の溶質濃度 ($\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$)、 x は流れの向きにとった距離 (m)、 D_s は溶質の分散係数 ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$)、下付添え字 i は溶質種を表す。問題とする溶質の土壤中での生産や消費は生じないとすると、溶質に関する質量保存則を表す連続の式は

$$\frac{\partial(\theta C_i)}{\partial t} + \rho \frac{\partial Q_i}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial x}. \quad [1.9]$$

ただし、 Q は溶質の乾土あたり吸着量 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$)。式[1.8]を式[1.9]に代入し、水移動に関する連続の式

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = - \frac{\partial q}{\partial x} \quad [1.10]$$

を使うと、移流分散方程式と呼ばれる次の式が得られる：

$$\theta \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho \frac{\partial Q_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_s \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - q \frac{\partial C_i}{\partial x}. \quad [1.11]$$

式[1.11]の左辺を $\theta(\partial C_i / \partial t)$ を共通項として書き直した時に現れる項

$$R = 1 + \left(\frac{\rho}{\theta} \right) \frac{dQ_i}{dC_i} \quad [1.12]$$

は遅延係数と呼ばれ、吸着による溶質移動の水移動に対する遅れの大きさに関係する。

黒ボク土壤中を塩溶液が移動するとき、溶質の移動速度にイオン吸着特性が影響するのは、式[1.12]中の dQ_i/dC_i (あるいは $\Delta Q_i/\Delta C_i = (Q_i - Q_m)/(C_i - C_m)$), ただし Q_m および C_m は溶質 i の初期吸着量および液相中初期濃度)を通じてである。溶質移動との関連で黒ボク土の荷電特性やイオン吸着特性を測定するとすれば、その実験は、例えばあるきめられた量の中性塩を土壌に加えた場合、あるいは既知量の陽イオン・陰イオンを吸着した土壌に水を加えた場合に、上の dQ_i/dC_i (あるいは $\Delta Q_i/\Delta C_i$) がどのような値をとるかを予測可能にするものでなければならない。

土壌中による溶質吸着に関してしばしば行われる仮定の一つは、吸着量 Q_i が液相中濃度 C_i に比例(線形吸着)し、分配係数 $K_D (= Q_i/C_i)$ ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$) および遅延係数 R がそれぞれ一定値をとるというものである。このとき、

$$R = 1 + K_D (\rho/\theta). \quad [1.13]$$

式[1.13]によれば、吸着性イオンの水に対する相対速度は液相中濃度に依存しない。しかし、式[1.6], [1.7]からも容易に察せられるように、土壌中のイオンの吸着等温式は一般に非線形であり、 K_D 自体が C_i の関数となるのがふつうである。また、着目するイオン種 i が吸着基をめぐって他種イオンと競合する場合には、 K_D の値は共存するイオン種の濃度や吸着実験の際の土壌：溶液比の影響も受ける。このような理由のために、式[1.13]は過度の単純化であることが多い。

中性塩として土壌に加えられたイオン、なかでも吸着性の弱い一価陰イオンの移動速度に対する、黒ボク土の持つ変異荷電によるイオン吸着の影響はどのように現れ、またモデル化されるか。そこで問題となるのが、黒ボク土壌中の吸着態陰イオンの抽出法、外来性イオンの吸着に実効的に働く正電荷量と負電荷量の評価、および移動過程におけるイオン吸着はどのように単純化できるかということである。

1.3.1 吸着態陰イオンの抽出法

溶質の流出液中濃度の分析 対 土壌中含量の分析

実験室内の溶質移動実験では、土壌カラムに濃度既知の溶液を浸透させ、問題とする溶質のカラム流出液中の濃度を流出液量の関数として求める(得られた曲線は“破過曲線”(breakthrough curve)と呼ばれる)方法と、溶質の土壌中含量をカラム内の位置の関数として求める方法とがある。より一般的に用いられているのは前者の方法であるが、この方法は吸着性イオンの土壌中の輸送過程の研究には必ずしも適さない。第一の理由として、吸着力が強

く難移動性のイオンの挙動に関する情報は、この種の実験からは得にくい。これらのイオンはカラム末端まで到達せず、流出液中に出現しないことが多く、問題とするイオンとの間に生じるイオン交換や、その移動速度への影響についても直接の情報は得がたい。また、実験では土壌を単一イオン種で飽和したり、あるいは可溶性塩類を除去するために、“十分な量”の塩溶液(Wong et al., 1990)または脱塩水(今井・岡島, 1980a)を浸透させてカラムを前処理することが多い。しかし、黒ボク土のように難移動性の吸着態 SO_4^{2-} を多量に含み、イオン吸着量が溶液濃度に応じて変化する場合、土壌中に存在した吸着態イオンはこれらの前処理によりカラム上部から部分的にのみ除去され、カラム内の土壌の状態はこれらの吸着態イオンの含量分布やこれと平衡した溶液濃度の分布に関して、不明確かつ不均一になっている可能性が大きい。しかも、このように曖昧にしか定義されない土壌の初期状態が実験結果に及ぼす影響については、意識されないのが普通である。

このような理由から、吸着性イオンの移動過程の解明を目的として実験を行う時には、野外で通常見られる吸着態イオン組成を持つ土壌を供試する限り、土壌中の吸着態も含めた溶質含量をカラム内の位置の関数として求める方法をとった方が適当と考えられる。以下では、黒ボク土に吸着された陰イオンの抽出に用いられているいくつかの方法について、その問題点を見てみよう。

1:5 水抽出

黒ボク土では、土壌：溶液比 = 1:5 の水抽出によって、土壌採取時に液相中に存在したイオンだけが抽出されるわけではないことに注意する必要がある。黒ボク土によるイオンの総吸着量は平衡溶液の濃度によって変化する。1:5 水抽出時には土壌採取時に比べてかなり低濃度の溶液と固相(吸着相)との間で吸着平衡が生じるため、イオン吸着量も低下しており、もともと固相に吸着されていたイオンの少なくとも一部が液相に移行した状態にある。硝酸イオンや Cl^- のように吸着力の弱い一価陰イオンは、そのほぼすべてが 1:5 水抽出によって抽出されることもある(亀和田, 1994)。土壌中に存在する陰イオンのうちどの程度の割合が水抽出により抽出されるかは、問題とするイオンの土壌中含量、共存する陰イオンの種類と含量、および土壌の陰イオン吸着特性に依存し、ふつうこれらすべてが抽出時には未知である。このため、黒ボク土の 1:5 水抽出性陰イオン含量の解釈は必ずしも容易ではない。

中性塩溶液による抽出

外圏錯体や拡散層を形成して吸着された Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- などの交換性イオンは、中性塩溶液を用いた繰返し抽出により原理的には完全に抽出できる。この方法は陽イオンに対しては確立された方法であるが、吸着態陰イオンの定量に関しては問題がある。黒ボク土に含まれる

陰イオンを内圏錯体を形成しない陰イオンのみを含む中性塩(例えば KCl)溶液で抽出すると、脱離・抽出される吸着態 SO_4^{2-} の量が抽出塩溶液の濃度に応じて増加するのが観察される。これらの SO_4^{2-} は交換性であり、吸着性陰イオンの土壤中の動態を知ろうとするならば、定量的に抽出すべきものである。しかし、 SO_4^{2-} は Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンに比べ、固相に対してはるかに強い親和性をもつので、これを塩溶液で完全に交換抽出するにはこれらの陰イオンを SO_4^{2-} に対して大過剰に加えなければならない。抽出した陰イオンをイオンクロマトグラフィーで分析するにはこれはいささか不都合である。また、前述のように SO_4^{2-} の吸着に関しては、土壤に静電的に吸着されるとの説のほか、リン酸イオンと同様に配位子交換により内圏錯体を形成して吸着されるとの説もある(Parfitt, 1978)。施肥により強酸性化し、多量の吸着態 SO_4^{2-} を含む鹿児島県の火山灰茶園下層土(黒ボク, 黒ニガおよびアカホヤ)では、 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ と $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ による繰返し抽出では抽出されない吸着態 SO_4^{2-} が $19\sim 55 \text{ mmol kg}^{-1}$ ほど存在することが認められた(内村ら, 未発表)。また、吸着態 SO_4^{2-} は土壤の初期状態や塩溶液の濃度によっては、 CaCl_2 など中性塩溶液の浸入過程で固相からの著しい脱離が生じる場合がある(内村・加藤, 1993; 内村ら, 1995)。このような場合には SO_4^{2-} を含めた吸着性陰イオンの移動過程を明らかにする必要がある、中性塩溶液による抽出はこれに適するとはいいがたい。

0.01 mol L⁻¹ NaOH による抽出

吸着態 SO_4^{2-} を含む土壤中の吸着性陰イオンを定量的に抽出するための一つの方法は、 OH^- 、リン酸イオンなどそれ自体が配位子交換により吸着される陰イオンを含む溶液を用いることである。吸着態 SO_4^{2-} の抽出に広く用いられている $500 \text{ mg-P L}^{-1} \text{ Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 溶液(Tabatabai, 1996)はその例である。吸着性陰イオンの定量のために、加藤・Clothier (1991)は土壤:溶液比 = 1:100 の $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ による抽出を考案した。この方法は黒ボク土の持つ正電荷がすべて pH 依存性であることを利用したもので、外圏錯体や拡散層を形成して吸着した交換性陰イオンは OH^- による $-\text{AlOH}_2^+$ 基の中和により、また、内圏錯体を形成して吸着した陰イオン(たとえば SO_4^{2-} の一部)は OH^- との配位子交換により、それぞれ液相中へ脱離するとの考えにもとづいている。抽出された陰イオンの含量は液相中に存在した量と吸着態陰イオン含量の和に相当する。この方法では土壤に吸着された Cl^- , NO_3^- および SO_4^{2-} のイオンクロマトグラフィーによる同時分析が容易にできる。

この方法は多腐植質黒ボク土や、施肥により強酸性化した火山灰茶園土壤中の陰イオン移動に関する研究(小財・加藤, 1993, 1994; 内村・加藤, 1993; 内村ら, 1995)において、簡便で信頼できる吸着性陰イオンの抽出法として用いられている。また、亀和田(1994)は 0.01 mol L^{-1}

NaOH を抽出剤として栃木県下の黒ボク土壌中の陰イオン含量分布を測定し、これらの土壌とくに下層土では 1:5 水抽出では抽出されない吸着態 SO_4^{2-} が多量に存在することを認めた。麓ら (1996) は SO_4^{2-} 含量の高いつくば黒ボク土について、土壌：溶液比 = 1:50 の 0.01 mol L^{-1} NaH_2PO_4 により抽出される SO_4^{2-} 含量と土壌：溶液比 = 1:100 の 0.01 mol L^{-1} NaOH により抽出される SO_4^{2-} 含量とがほぼ等しかったと報告している。

この研究では、土壌：溶液比 = の 0.01 mol L^{-1} NaOH により黒ボク土壌中の主要な陰イオン (Cl^- , NO_3^- および SO_4^{2-}) はすべて定量的に抽出されると考え、これを陰イオンの抽出剤として用いた。

1.3.2 外来性イオンの吸着に実効的に働く正電荷量と負電荷量

変異正電荷および変異負電荷の両方を持つ黒ボク土壌に加えられた吸着性イオンの水移動に対する相対的な移動速度を予測するには、すでに述べたように、式[1.12]中の dQ_i/dC_i (あるいは $\Delta Q_i/\Delta C_i$) が溶液濃度・組成の変化とともにどのような値をとるかを知らなければならない。変異荷電土壌の陽イオン・陰イオンに対する吸着能は、前述の Schofield (1949) の方法や Wada and Okamura (1980) の方法により、ただ一種の陽イオンおよび陰イオン (通常はともに一価イオン) で飽和した土壌について測定した CEC および AEC の値から評価したり (今井・岡島, 1980b; Wong et al., 1990; Ishiguro et al., 1992), あるいは土壌固有の他種イオンを共存させたまま行うバッチ吸着実験 (問題とするイオンの吸着量は溶液中濃度の低下から求める) により評価する (Kinjo and Pratt, 1971a) ことが多い。しかし、これらの方法は、土壌に加えられたイオンの移動過程で実効的に働くイオン吸着能を推定し、外来性イオンの水移動に対する相対速度の予測に用いるにはいくつかの問題点がある。

その第一は、土壌を単一の陽イオン種・陰イオン種で飽和後、イオン吸着容量を測定することが、野外条件に近い吸着態イオン組成を持つ土壌による外来性イオン吸着能の評価に適しているかどうかという疑問である。陰イオン吸着能の大きい黒ボク土下層土は同時に、多量の吸着態 SO_4^{2-} を含んでいることが多い (Fox, 1980; 亀和田, 1994)。AEC の測定に際して、吸着態 SO_4^{2-} のうち交換性のものは、吸着容量測定のための“指標”イオンとして用いられる陰イオン (例えば Cl^-) とのイオン交換により可能な限り除去される。ところが、 SO_4^{2-} は Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンに比べて陰イオン吸着基に対する親和性ははるかに強いので、野外でよくみられる溶液濃度や土壌：溶液比の条件の下では、これらの一価陰イオンとのイオン交換による脱離が著しく進むとは考えにくい。すなわち、通常の土壌条件では Cl^- , NO_3^- などの陰イオンは、与えられた pH, 溶液濃度のもとで潜在的には SO_4^{2-} との交換により吸着しう

る陰イオン交換基の、当座は一部のみを使って吸着されるにすぎない。このことは一価陰イオンを含む塩溶液による洗浄（およびそれに伴う交換性 SO_4^{2-} の除去）を繰返したのち求めた AEC の値が、塩溶液の移動過程における問題とする陰イオンの吸着量を過大評価してしまう（Wong et al., 1990）ことを意味する。Matsue and Wada (1985) は変異荷電と一定荷電の両方を有し、交換性 Al 含量の高い土壌の CEC 測定について、濃厚塩溶液による飽和操作は、野外条件下では起きにくい難交換性 Al とのイオン交換による“指標”イオンの吸着を引き起こすため、結果として、野外条件下で交換性 Al 以外の陽イオンの吸着に働く CEC の過大評価につながると指摘している。これは、AEC 測定の際の難交換性 SO_4^{2-} の脱離と類似の現象である。彼らは野外条件下で実効的に働く CEC の測定のために、 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ SrCl}_2$ による繰返し洗浄後、土壌に保持された Sr^{2+} を定量する方法を提案している。しかし、これに準じた方法を AEC 測定に適用し、一価陰イオン吸着量と溶液濃度の関係を求めようとすると、比較的低濃度の溶液であっても、繰返し洗浄により程度の差こそあれ、吸着態 SO_4^{2-} の脱離とそれに伴う“指標”陰イオン吸着量の増加が不可避免的に生じると予想されること、しかも SO_4^{2-} 脱離量は土壌：溶液比や洗浄回数などの実験条件の影響を受け、その大きさをあらかじめ予測することが難しいなどの問題がある。

第二の問題点は、pH の関数として求めた AEC の値から、問題とする陰イオンの吸着量を予測することの難しさである。図 1.1 に示した計算結果にも見られるように、変異荷電土壌では一般に、吸着イオンの交換が生じなければ、固相と平衡した溶液の pH は溶液濃度が増すにつれて、pH が溶液のイオン強度によらない“point of zero salt effect” (PZSE) と呼ばれる点 (Sposito, 1984, p. 35–42, 78–88) に近づこうとする。一方、吸着態 SO_4^{2-} が Cl^- など一価陰イオンとの交換により脱離する際には液相中への H^+ の放出を伴う (Wong et al., 1990) ことが知られている。このようにイオン交換を契機に H^+ または OH^- が放出される場合には、溶液濃度の変化による pH 変化はこれら二つの要因が重なり合ったものである。また、すでに述べたように、黒ボク土の CEC, AEC の値は pH や溶液濃度だけでなく、測定に用いた“指標”イオン種にも依存する (Wada and Harada, 1969; 今井・岡島, 1980b)。したがって、野外条件に近い吸着態イオン組成を持ち、多量の吸着態 SO_4^{2-} を含む黒ボク土による一価陰イオン吸着量を、pH の関数として求めた AEC の値から予測するには、溶液の pH, 陰イオン組成、濃度に対する陰イオン総吸着量の依存性と、考えられる陰イオン交換反応の選択係数のすべてを知り、さらに、溶液組成の変化に伴う pH 変化を予測する必要がある。しかし、変異荷電土壌中の一価陰イオンと SO_4^{2-} の間のイオン交換やそれに伴う H^+ 収支の詳細は明らかにされておらず、土壌に加えられた Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンに対する実効的な吸着能をこの方法により予

測するのは、現在のところ困難である。

1.3.3 移動過程におけるイオン吸着の単純化

それでは黒ボク土によるイオン吸着はどのように単純化・モデル化され、土壌に加えられたイオンの移動過程で実効的に働くイオン吸着能はどのようにして評価できるだろうか。

黒ボク土によるイオン吸着の単純化のための一つのかぎは、陰イオンの吸着に関して溶液 pH ではなく、土壌の正味のプロトン性表面電荷密度 σ_H (式[1.4], [1.5])あるいは土壌の正味電荷 q_H に着目することである。黒ボク土の CEC, AEC の値は吸着イオン種、溶液濃度、pH のいずれにも依存するが、このことは現実の土壌においても CEC, AEC の値が制約なく自由に変動することを意味するわけではない。すでに論じたように、中性塩溶液の移動過程のように土壌に対して酸もアルカリも加えられない場合、土壌中の陽イオン吸着量と陰イオン吸着量はともに溶液濃度の変化に応じて変化するものの、両者の差 $Q_{cat} - Q_{an}$ ($= -q_H$)および σ_H の値は事実上一定に保たれると予想される。この時 pH は独立に変えられる変数ではなく、 q_H の値と溶液濃度に依存する従属変数にすぎない。このことからすると、塩溶液の移動過程に適用可能な陰イオンの吸着等温線は $\sigma_H =$ 一定の条件のもとで求めるべきであり、吸着実験の際に H^+ や OH^- を加えるなどして pH を調整すべきではなく、pH の値は成りゆきにまかせるべきだということになる。もし σ_H の値が固定されれば、陰イオン吸着量はもはや明示的な pH の関数として表わす必要はなく、溶液濃度・組成のみの関数として扱うことができる。

単純化のためのもう一つのくふうは、吸着相のイオン組成や土壌：溶液比が溶質移動時のそれらに可能な限り近い条件の下で吸着実験を行い、その条件下でのみ妥当な吸着パラメータの値を求めてイオン吸着をモデル化することである。土壌に加えられた Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンは、溶液濃度の上昇に伴う AEC (あるいは陰イオン総吸着量)の増加、または土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} とのイオン交換により吸着される。前述のように、土壌固有の SO_4^{2-} は Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンに比べて吸着基に対する親和性ははるかに強いので、塩溶液の移動過程では SO_4^{2-} の脱離を伴うこれら一価陰イオンの吸着が著しく進むとは考えがたい。もし、 SO_4^{2-} の脱離が無視できる程度にしか生じないのであれば、移動過程における Cl^- , NO_3^- の吸着は土壌固有の SO_4^{2-} とのイオン交換を考慮することなく定式化できることになり、黒ボク土によるこれら一価陰イオンの吸着モデルはきわめて単純化されたものになりうる。中性塩溶液の移動過程における変異荷電土壌中の吸着態 SO_4^{2-} の挙動はこれまでほとんど解明されておらず、 SO_4^{2-} の脱離がどの程度生じるかについては実験的に明らかにする必要がある。

1.4 研究の目的

本研究では野外条件に近い吸着態イオン組成を持ち、変異正電荷および変異負電荷の両方を有する黒ボク土壤中の外来性イオンの吸着・移動過程を解明し、そのモデル化を通じて、異なる条件の下での吸着によるイオン移動の遅れの定量的予測を可能にすることを目的とする。このために、黒ボク土下層土への CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, および $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液の浸潤過程における Cl^- , NO_3^- の吸着・移動機構を解明・モデル化し、これらの一価陰イオンの吸着・移動に対する土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} の影響を明らかにする。次に、黒ボク土への中性塩溶液や水の浸潤により生じる各種陽イオン・陰イオンの輸送過程では、陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量のほぼ等量的な変化が生じ、土壌の正味電荷が事実上一定に保たれることを実験的に例証する。また、これらの実験結果にもとづき、土壌に加えられた外来性イオンの移動過程で実効的に働くイオン吸着能を、非定常不飽和浸潤実験により求める方法を開発し、その理論的根拠と適用例を示す。さらに、土壌に酸もアルカリも加えられなければ、黒ボク土など変異荷電土壌の陽イオン交換容量および陰イオン交換容量は、pH が明示的な独立変数としては現れない、土壌の正味電荷と溶液濃度のみの関数として表現できることを理論および数値例によって示す。最後に、本研究で得られた黒ボク土壤中の陰イオンの吸着・移動過程に関する知見の、野外条件下における NO_3^- の溶脱との関わりについて考察し、今後解明すべき課題を明らかにする。

第2章 黒ボク土壌中の競争吸着を伴う陰イオンの移動²

要約 アロフェンや他の結晶化度の低い物質を含む黒ボク土は変異表面電荷を持ち、 Cl^- や NO_3^- など他の土壌では吸着されがたい陰イオンをも吸着する。ここでの目的は、黒ボク土壌中の非定常水移動過程における、溶液組成依存性の吸着による陰イオン移動の遅れを予測することである。濃度 ($0.00462\sim 0.115 \text{ mol L}^{-1}$) の異なる CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{CaCl}_2\text{--Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液を用いて、観音台下層土(腐植質普通黒ボク土; Hydric Hapludand)を充填したカラムへの一次元浸潤実験を行った。土壌による Cl^- および NO_3^- の吸着は非線形であり、また、両陰イオンは吸着基をめぐる競争するため、観察された陰イオン移動の水移動に対する遅れの程度は、侵入する溶液の濃度および組成により異なった。硝酸イオンは Cl^- に比べ吸着基への親和性が小さく (選択係数 $K_v = 0.51$)、 Cl^- が共存すると移動距離が増した。塩化物イオンや NO_3^- の吸着量は、同時に生じた土壌からの SO_4^{2-} の脱離量よりはるかに多かった。このことは、 SO_4^{2-} が土壌によってきわめて強く吸着されているために、侵入する陰イオンとのイオン交換は限られた程度しか進まなかったことを示す。このため、一価陰イオンの吸着は主として、バルク溶液のイオン強度の上昇に応じた土壌の陰イオン交換容量の増加によるものであった。一価陰イオンの総吸着量が Langmuir 型の吸着式に従い、選択係数 K_v を通じて Cl^- および NO_3^- の吸着に割り当てられるとした、競争吸着を伴う陰イオン輸送の近似理論を組み立てた。別に行った、定常状態での浸透実験から求めた吸着パラメータの値を用いることにより、実験的に求めた陰イオン含量分布はこの理論によって十分に記述された。

2.1 まえがき

アロフェン、イモゴライトや他の結晶化度の低い物質を主要な粘土鉱物として含む黒ボク土は変異表面電荷を持ち、 Cl^- や NO_3^- など他の土壌では吸着されがたい陰イオンをも吸着す

² 本章の内容は Katou, H., Clothier, B. E., and Green, S. R. 1996. Anion transport involving competitive adsorption during transient water flow in an Andisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1368–1375 に発表した。

る．環太平洋諸国の黒ボク土地帯では集約的な農業生産が行われていることを考えれば，不飽和（間隙が水で飽和されていない）黒ボク土壤中の陰イオンの移動過程は農業・環境の両面から重要な関心事である．

黒ボク土の正電荷と負電荷はそれぞれ表面 AlOH 基のプロトン付加および表面 SiOH 基の解離による（飯村, 1966）．このため，そのイオン吸着特性は，“一定電荷”と呼ばれる電荷を持つ，層状ケイ酸塩鉱物を主体とする他の土壌とは以下の点で顕著に異なっている．第一に，陽イオン交換容量（CEC）および陰イオン交換容量（AEC）は平衡溶液の pH およびイオン強度に依存する（Okamura and Wada, 1983）．溶液が 2 種類以上の電解質陰イオンを含む場合には，陰イオン種間に吸着基をめぐる競争が生じるだけでなく，陰イオン総吸着量が陰イオン組成にも依存する（Kinjo and Pratt, 1971）．第二に，通常の土壌 pH では正電荷を持つ -AlOH_2^+ 基と負電荷を持つ -SiO^- 基の両方が存在するため，電解質陽イオンと陰イオンが同時に吸着される（飯村, 1966）．希薄な電解質溶液と平衡していた黒ボク土がより濃度の大きい溶液と接触すると，陽イオン吸着量と陰イオン吸着量がほぼ等量的に増加する．“塩吸収”として知られるこの現象は，表面 SiOH 基から表面 AlOH 基への化学量論的な H^+ の転移を伴う（Wada, 1984）．最後に，かなりの大きさの AEC を持つ黒ボク土下層土は，水にはわずかししか溶出しない吸着態 SO_4^{2-} をしばしば多量に含んでいる（Fox, 1980; 亀和田, 1994）．しかし，それらが土壌に加えられた陰イオンの吸着や移動にどう影響するかについてはほとんど報告がない．

変異電荷を持つ土壌中の溶質移動過程の解明の難しさは，溶質吸着量が溶液や吸着相の組成に加えてバルク溶液の pH やイオン強度にも依存することによる．飽和定常流条件下で黒ボク土を用いた $\text{CaCl}_2\text{-SrBr}_2$ 置換実験を行い，Ishiguro ら（1992）はカラム流出液中への Sr^{2+} や Br^- の出現の遅れが，Wada and Okamura（1980）の繰返し洗浄法で求めた土壌の CEC, AEC の値から予想されるものと同程度であることを認めた．しかし，彼らの実験は Ca^{2+} および Cl^- で飽和した土壌を用いて pH および電解質濃度一定条件の下で行われたもので，結果として彼らが扱ったものは一定電荷土壌中のイオン輸送と本質的に異ならない．Wong ら（1990）は，かなりの量の吸着態 SO_4^{2-} を含む土壌では NO_3^- 輸送の遅れの原因となる実効的な正電荷量の測定が難しいと述べている．

ここでは，濃度の異なる CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{CaCl}_2\text{-Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液を不飽和黒ボク土に一次的に浸潤させた時に生じる，陰イオンの移動過程を明らかにする．実験は，かなりの量の吸着態 SO_4^{2-} を含む土壌を用いて，溶液の pH とイオン強度，陰イオン総吸着量が時間や距離とともに変化しうる条件の下で行った．これらの実験条件は野外の不飽和土壌で見られるものにより近い．一価陰イオンの総吸着量が液相中の陰イオン濃度のみに依存し， pH が

明示的な変数としては現れない，競争吸着を伴う陰イオン移動の近似理論を組み立てた．実験的に求めた陰イオン含量分布を，この理論による予測結果と比較した．

2.2 理 論

2.2.1 黒ボク土による電解質陰イオンの競争吸着

変異電荷を持つ土壌によって吸着されたイオンは，内圏表面錯体または外圏表面錯体を形成するか，あるいは拡散層内に分布して，プロトン選択性表面官能基の持つ正味電荷とつり合っている (Sposito, 1984, p. 78–81)．野外で典型的に見られるような化学組成を持つ黒ボク土はきわめて複雑な系であり，精巧な吸着モデルを適用することが可能とは現在のところ思われない．代わりに，ここでは経験的な方法によって，不飽和条件下の水移動の間に生じる黒ボク土による電解質陰イオンの吸着を記述しよう．

いま， Ca^{2+} と SO_4^{2-} を主要な吸着イオンとする黒ボク土が，イオン強度の小さい(例えば $< 1 \text{ mmol L}^{-1}$)土壌溶液と平衡しているとしよう．二価イオンの変異荷電表面に対する強い親和性のため，吸着イオンはかなりの量であるかも知れない．この土壌に Ca^{2+} と一価陰イオン(Cl^- , NO_3^-)とを含む電解質溶液が接触すると，これらの外来性の陽イオン・陰イオンの両方が吸着されよう．陰イオンの吸着は土壌溶液のpHやイオン強度の変化によるものかも知れないし，土壌固有の SO_4^{2-} との陰イオン交換によるものかも知れない．ここで，陰イオン吸着を記述するにあたって，次のような単純化のための仮定をおこう：(i) 土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} はきわめて強く吸着されているので， SO_4^{2-} との陰イオン交換を通じた一価陰イオンの吸着は無視できる，(ii) 中性塩溶液の移動過程では土壌の正味のプロトン性表面電荷密度 (Sposito, 1984, p. 78–81) σ_H が事実上一定に保たれるために，陰イオン吸着量はみかけ上，pHの関数として表す必要がない，(iii) 塩溶液由来の一価陰イオンの総吸着量($\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$)は液相中のこれらの陰イオンの総濃度に依存し，Langmuir型の式に従う，および(iv) 吸着基をめぐる一価陰イオン種間の競争は陰イオン交換反応に対する条件付き平衡定数によって表される．

陰イオン吸着のpHに対する依存性を形式上無視したのは， H^+ または OH^- の添加により正味のプロトン性表面電荷の大きさが変えられない限り，変異電荷を持つ土壌ではpHと電解質濃度はたがいに独立ではないとの考えにもとづく．この場合，ひとたび σ_H の値が与えられると，陰イオン吸着量は液相中の陰イオン濃度のみの関数になる．加藤・内村(1993)は，観音台黒ボク土への $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ の浸潤過程では土壌による陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量の差がカラム内を通じてほぼ一定であることを見出した．彼らはこのことから，土壌の σ_H の値が一定のまま陽イオンと陰イオンの同時移動が生じたと結論している．

上述の仮定に従えば，2 種の一価陰イオンを含む混合溶液からの一価陰イオンの総吸着量 Q_T ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$) は次式によって表される：

$$Q_T = Q_i + Q_j = \frac{Q_{\max, T} K (C_i + C_j)}{1 + K (C_i + C_j)} \quad [2.1]$$

ここで， Q は陰イオンの単位質量土壌当たり吸着量 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$)， C は陰イオンの液相中濃度 ($\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$)， K は経験的な定数 ($\text{m}^3 \text{ mol}_c^{-1}$)，下付添え字 i および j は陰イオン種を表す．ここでさらに，混合溶液からの一価陰イオンの合計最大吸着量 $Q_{\max, T}$ ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$) は，ただ一種の陰イオン種を含む溶液からの個々の陰イオンの最大吸着量 $Q_{\max, i}$ ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$) および $Q_{\max, j}$ ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$)，これらの陰イオンの液相中モル分率 $n_i [= C_i / (C_i + C_j)]$ および $n_j [= C_j / (C_i + C_j)]$ との間に次の関係があると仮定する：

$$Q_{\max, T} = n_i Q_{\max, i} + n_j Q_{\max, j} \quad [2.2]$$

式[2.2]は $n_i = 1$ のとき $Q_{\max, T} = Q_{\max, i}$ ， $n_j = 1$ のとき $Q_{\max, T} = Q_{\max, j}$ であり，その間で $Q_{\max, T}$ は溶液の陰イオン組成とともに線形に変化することを示す．一価陰イオン間のイオン交換に対する Vanselow 選択係数 $K_{V, ij}$ は

$$K_{V, ij} = \frac{X_i}{X_j} \frac{f_j C_j}{f_i C_i} = \frac{Q_i C_j}{Q_j C_i} \quad [2.3]$$

によって与えられる．ここで， X は吸着相中のモル分率， f は液相中の活量係数を表す．式[2.3]では， $X_i/X_j = Q_i/Q_j$ および $f_i = f_j$ の関係を利用した．式[2.1]~[2.3]から，混合溶液からの陰イオン種 i の吸着量

$$Q_i = \left(1 + \frac{C_j}{K_{V, ij} C_i} \right)^{-1} \left[\frac{K (C_i Q_{\max, i} + C_j Q_{\max, j})}{1 + K (C_i + C_j)} \right] \quad [2.4]$$

が得られる．溶液が事実上ただ一種の陰イオンを含み，他の陰イオン種の濃度はすべて無視できるほど小さい場合には，式[2.4]は通常 Langmuir の式に帰し，

$$Q_i = \frac{Q_{\max, i} K C_i}{1 + K C_i} \quad [2.5]$$

ここでの Langmuir 型の式の使用には，電解質陽イオンと陰イオンとがほぼ等量的に吸着される際には，表面の静電気学的性質の変化 (Barrow, 1985) はわずかなものでしかないと考えが暗黙裡に含まれている．また，ここで述べた陰イオン吸着モデルは，競合するイオン種に対

して同一の K の値があてがわれている点で、既存の競争吸着に対する Langmuir の式 (Harter and Baker, 1977) とは異なる。

2.2.2 移動モデル

均質な土壌カラムへの水の一次元的な水平浸潤は次の式で表される：

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] \quad [2.6]$$

初期条件および境界条件は

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_n, & x &\geq 0, & t &= 0, \\ \theta &= \theta_s, & x &= 0, & t &> 0, \\ \theta &= \theta_n, & x &\rightarrow \infty, & t &> 0 \end{aligned} \quad [2.7]$$

ただし、 θ は土壌の体積含水率 ($\text{m}^3 \text{m}^{-3}$)、 t は時間 (s)、 x はカラム入口からの距離 (m)。 θ_n および θ_s はそれぞれ初期含水率および浸潤開始後のカラム入口における体積含水率を表す。土壌水分拡散係数 $D(\theta)$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) は指数関数型の次式 (Brutsaert, 1979) で表されると仮定する：

$$D(\theta) = \frac{\gamma S^2}{(\theta_s - \theta_n)^2} \exp \left[\frac{\beta(\theta - \theta_n)}{\theta_s - \theta_n} \right] \quad [2.8]$$

ここで、 γ および β は $D(\theta)$ の形状に関係し、一方の値が決まれば他方の値も決まる定数。また、 S は sorptivity ($\text{m s}^{-1/2}$) と呼ばれ、次の式から求められる (Philip, 1969)：

$$S = \int_{\theta_n}^{\theta_s} x d\theta / t^{1/2} \quad [2.9]$$

2 種類の吸着性陰イオン種 i および j を含む混合溶液の浸潤過程における陰イオン種 i の移動は次の式により記述される：

$$\theta \frac{\partial C_i}{\partial t} + \rho \frac{dQ_i}{dC_i} \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_s \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - q \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad [2.10]$$

対応する初期条件および境界条件は

$$\begin{aligned} C_i &= C_{in}, & C_j &= C_{jn}, & x &\geq 0, & t &= 0, \\ C_i &= C_{i0}, & C_j &= C_{j0}, & x &= 0, & t &> 0, \\ C_i &= C_{in}, & C_j &= C_{jn}, & x &\rightarrow \infty, & t &> 0 \end{aligned} \quad [2.11]$$

ここで、 ρ は土壌のかさ密度 (kg m^{-3})、 q は水の流束密度 (m s^{-1})。溶質の分散係数 D_s ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

は次式で与えられると仮定する：

$$D_s = \tau D_m + \alpha |q/\theta| \quad [2.12]$$

ここで、 D_m は自由溶液中の分子拡散係数($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)、 τ は間隙の屈曲度を表す係数、 α は dispersivity (m)．式[2.10]で

$$\frac{dQ_i}{dC_i} = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial C_i} \right)_{C_j} + \left(\frac{\partial Q_i}{\partial C_j} \right)_{C_i} \frac{dC_j}{dC_i} \quad [2.13]$$

であることに注意しよう．式[2.13]の右辺第2項は吸着性陰イオン種 i の吸着・移動に対する共存陰イオン種 j の影響を表す．陰イオンの競争吸着の記述に式[2.4]を用い、 $K_{V,ij}$ を定数とみなすと

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_i}{\partial C_i} = & \left(1 + \frac{C_j}{K_{V,ij} C_i} \right)^{-1} \frac{K}{1 + K(C_i + C_j)} \\ & \times \left\{ Q_{\max,i} + (C_i Q_{\max,i} + C_j Q_{\max,j}) \times \left[\frac{C_j}{C_i(K_{V,ij} C_i + C_j)} - \frac{K}{1 + K(C_i + C_j)} \right] \right\} \end{aligned} \quad [2.14]$$

および

$$\begin{aligned} \frac{\partial Q_i}{\partial C_j} = & \left(1 + \frac{C_j}{K_{V,ij} C_i} \right)^{-1} \frac{K}{1 + K(C_i + C_j)} \\ & \times \left\{ Q_{\max,j} - (C_i Q_{\max,i} + C_j Q_{\max,j}) \times \left[\frac{1}{K_{V,ij} C_i + C_j} + \frac{K}{1 + K(C_i + C_j)} \right] \right\} \end{aligned} \quad [2.15]$$

が得られる．浸入する塩溶液がただ一種の電解質陰イオン(Cl^- または NO_3^-)を含む場合($C_j \approx 0$)には、一価陰イオンの吸着は式[2.5]によって記述され、浸潤過程における体積含水率 $\theta(x, t)$ および陰イオンの液相中濃度 $C_i(x, t)$ は式[2.6]および式[2.10]を同時に数値的に解くことにより得られる．単位質量土壌当たりの陰イオン吸着量 $Q_i(x, t)$ および陰イオン含量 $M_i(x, t)$ ($\text{mol}_e \text{kg}^{-1}$)は式[2.5]および

$$M_i = Q_i + (\theta/\rho) C_i \quad [2.16]$$

の関係から求められる．塩溶液が Cl^- と NO_3^- をともに含み、これらの陰イオンに対する $K_{V,ij}$ の値が既知の場合には、陰イオン吸着は式[2.4]によって記述される($i = \text{Cl}^-$, $j = \text{NO}_3^-$ および $i = \text{NO}_3^-$, $j = \text{Cl}^-$)．式[2.11]を初期および境界条件として、式[2.10]を Cl^- と NO_3^- のそれぞれについて書き、陰イオン移動を表すこれら二つの式を水分移動を表す式[2.6]と同時に解けば、 $\theta(x,$

t), $C_{Cl}(x, t)$ および $C_{NO_3}(x, t)$ が得られる. 陰イオン吸着量 $Q_{Cl}(x, t)$ および $Q_{NO_3}(x, t)$ と陰イオン含量 $M_{Cl}(x, t)$ および $M_{NO_3}(x, t)$ は式[2.4]と式[2.16]からそれぞれ求められる.

2.3 試料と方法

実験には農業環境技術研究所畑圃場から採取した観音台黒ボク土下層土(腐植質普通黒ボク土(農耕地土壌分類委員会, 1995); Hydric Hapludand (Soil Survey Staff, 1992)) 風乾土を用いた. 表 2.1 に供試土壌の性質を示した. より詳しい化学的および鉱物学的性質は農業技術研究所化学部資料第 3 号(農業技術研究所化学部, 1984)に記載されている. それによれば, 観音台黒ボク土下層土の深さ 30~150 cm 部分の粘土画分はアロフェンおよび他の非晶質物質を主要成分(> 80 %)とする. また, この深さの土壌は, $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ による繰返し洗浄後測定した AEC が pH 5 で $8.2\sim 12.2 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, pH 7 で $0.5\sim 2.7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ とかなりの大きさの陰イオン吸着能を有する(農業技術研究所化学部, 1984). この研究で用いた下層土は, 電解質濃度の低い($< 1 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$)液相と平衡した Ca^{2+} および SO_4^{2-} を主要な吸着態イオン(それぞれ $52 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ および $89 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$)として含んでいた. 土壌は 1 mm の篩を通した後, 他の前処理を行わずに使用した.

2.3.1 一次元浸潤実験

蒸留水を加えて含水比を 0.285 kg kg^{-1} に調整した土壌を内径 2.0 cm, 長さ 21.0 cm の解体可能なアクリル製カラムに充填し(充填後のかさ密度 $\rho = 0.782 (\pm 0.009) \text{ Mg m}^{-3}$, $\theta_n = 0.223 (\pm 0.009) \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$, 飽和透水係数 $K_s = 1.1 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$), 表 2.2 に示した塩溶液を用いて一次元水平浸潤実験を行った. これらの塩溶液は陰イオン組成(Cl^- , NO_3^- のいずれかまたは両方を含む)および全電解質濃度レベル($9.23\sim 9.56$, $46.2\sim 49.5$ および $231 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$)が異なる. 塩溶液はマリOTTびんを用いてカラム基部から供給した. 浸潤実験終了後, カラムはただちに解体し, 土壌試料を秤量後 105°C で炉乾して水分含量を求めた. 浸潤塩溶液が NO_3^- を含む場合には炉乾は避け, 土壌試料は迅速に風乾した. この場合, 土壌試料の含水比は別に測定した風乾土含水比を使って求めた. 図 2.1 にはこうして求めた, 個々のカラムの浸潤実験終了時の水分分布を示した. 横軸にはカラム入口からの距離 x の代わりに, Boltzmann 変数 $\lambda [= x t^{-1/2}]$ ($\text{m s}^{-1/2}$)をとってある. ここで行ったような均質な土壌中への水の水平浸潤では, $\theta(\lambda)$ は単一の曲線となることが知られている. 得られた $\theta(\lambda)$ 曲線から土壌カラムの sorptivity S は $0.799 (\pm 0.021) \text{ m s}^{-1/2}$ と計算された. 図 2.1 中の λ^* は “plane of separation” (Smiles and Philip, 1978) と呼ばれ, 浸入塩溶液由来の水と, それに前方へ押されて移動する, カラム内にもともと存在

表 2.1 観音台黒ボク土下層土の性質

粒径組成 (%)		
粗砂 (0.2 ~ 2 mm)		1.1
細砂 (0.02 ~ 0.2 mm)		17.9
シルト (2 ~ 20 μm)		48.0
粘土 (< 2 μm)		33.0
土壌粒子の密度 (Mg m^{-3})		2.77
全炭素含量 (g kg^{-1})		19
pH		
H_2O (1:2.5)		6.0
0.01 M CaCl_2 (1:2.5)		5.7
交換性陽イオン ($\text{mmol}_\text{c kg}^{-1}$)		
Ca^{2+}		52.0
Mg^{2+}		12.2
K^{+}		4.2
Na^{+}		3.3
0.01 M NaOH 抽出性陰イオン ($\text{mmol}_\text{c kg}^{-1}$)		
Cl^{-}		0.4
NO_3^{-}		0.9
SO_4^{2-}		88.7
PO_4		n.d.†

† n.d. = 検出されず.

表 2.2 一次元浸潤実験の要約

	カラム	かさ密度	時間	Sorptivity	Plane of separation
浸潤させた塩溶液	No.	ρ	t	S	λ^*
		Mg m^{-3}	s	—— $\text{mm s}^{-1/2}$ ——	
蒸留水	1	0.777	2100	0.754	1.275
蒸留水	2	0.774	6300	0.826	1.382
0.00462 M CaCl_2	4	0.798	7080	0.815	1.348
0.0231 M CaCl_2	3	0.786	7080	0.807	1.349
0.115 M CaCl_2	5	0.771	7320	0.788	1.295
0.0247 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	6	0.772	7260	0.804	1.325
0.00231 M CaCl_2 –0.00247 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ †	8	0.793	7320	0.789	1.312
0.0115 M CaCl_2 –0.0124 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ †	7	0.782	7590	0.807	1.335

† 混合溶液.

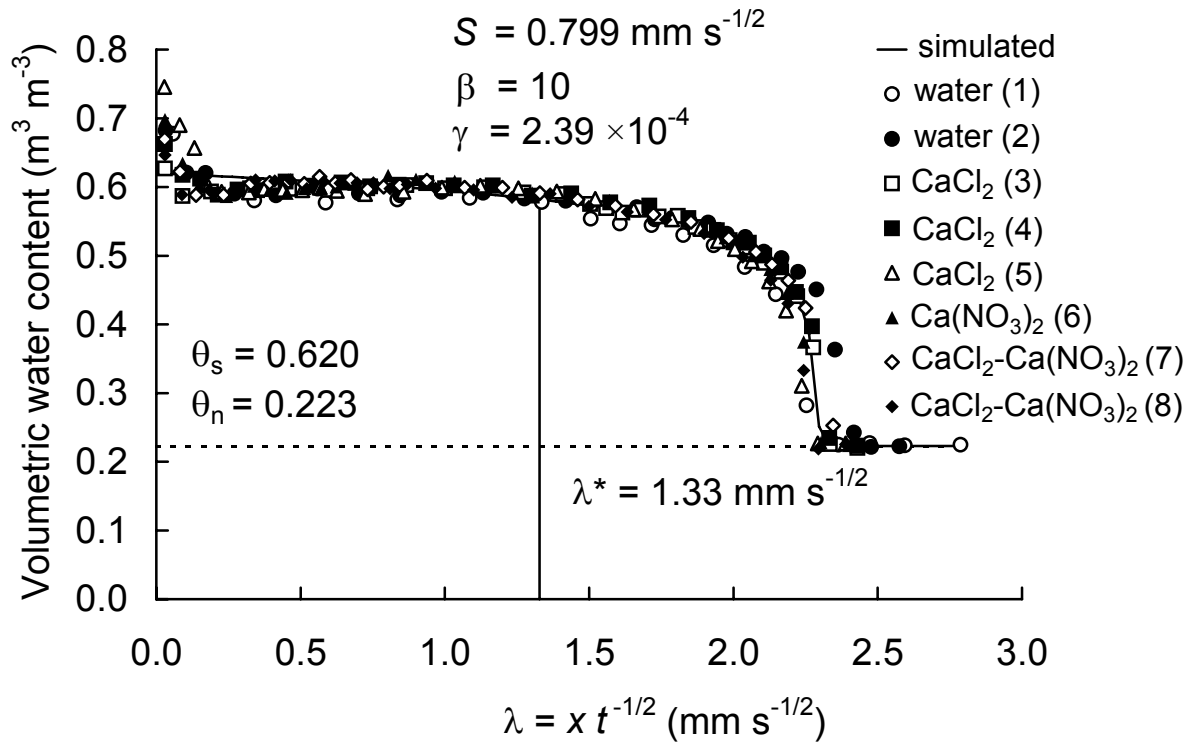


図 2.1 観音台黒ボク土下層土カラムへの塩溶液の浸潤過程における水分分布. λ^* = plane of separation; θ_s = カラム入口での体積含水率; θ_n = 初期体積含水率; S = sorptivity; β および γ = 式[2.8]中のたがいに依存する定数; x = カラム入口からの距離; t = 時間. 括弧内の数字はカラム番号を表す.

した水とを分かつ概念上の面を表す．その位置は次の関係

$$\int_{\theta_n}^{\theta_s} \lambda d\theta = \int_0^{\lambda^*} \theta d\lambda \quad [2.17]$$

から求められる．この実験では $\lambda^* = 1.33 (\pm 0.03) \text{ m s}^{-1/2}$ であった．式[2.8]中の相互に依存する定数 β および γ は，Clothier and White (1981) によっていくつかの値の組み合わせが表として与えられている．実験的に得られた $\theta(\lambda)$ 曲線は， $\beta = 10$ および $\gamma = 2.39 \times 10^{-4}$ ， $\theta_n = 0.223$ ， $\theta_s = 0.620$ として式[2.7]の初期・境界条件の下で式[2.6]を数値的に解くことにより十分に再現された．

土壌中の陰イオン含量は水分含量測定後の試料について測定した．乾土 1 g 相当の土壌に 100 mL の $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液を加えて 15 分間振とうし，遠心分離後，上澄液中の Cl^- ， NO_3^- および SO_4^{2-} をイオンクロマトグラフィーにより定量した．この方法で抽出される陰イオンは，(i) 正電荷を持つ表面 $-\text{AlOH}_2^+$ 基が OH^- によって中和されることにより脱離する交換性陰イオン，(ii) OH^- との配位子交換反応により脱離する，内圏錯体を形成して吸着した非交換性陰イオン，および (iii) 液相中に存在した陰イオンからなる．したがって， $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 抽出性の陰イオンは式[2.16]の M_i に相当する．塩溶液として浸潤させた Cl^- および NO_3^- の回収率はそれぞれ $98.5 (\pm 2.4) \%$ および $99.1 (\pm 1.2) \%$ であった．

2.3.2 吸着等温線

塩化物イオンおよび NO_3^- に対する吸着等温線は，Clothier et al. (1988) が用いた湛水条件下の定常飽和浸透実験による方法と同様の方法により求めた．バッチ平衡法ではなくこの方法を採用したのは，前者では吸着性イオンの移動遅延の原因となる実効的な電荷の大きさを過大評価する可能性がある (Clothier et al., 1988; Wong et al., 1990) ためである．内径 2.0 cm，長さ 4.9 cm の鉛直カラムに土壌を充填し，上部からマリOTTびんを用いて，一次元浸潤実験で用いたものと同じ組成・濃度を持つ塩溶液 5.7~7.4 pore volume 相当量 ($51.4\sim 65.5 \text{ cm}^3$) を浸透させた．浸透実験終了後，カラムは上部表面の余剰溶液をただちに捨てて解体した．土壌の水分含量および陰イオン含量は水平浸潤実験と同様の方法により測定した．土壌による陰イオン吸着量は，カラム解体時の陰イオンの液相中濃度が流入塩溶液中の濃度と等しかつたと仮定して， $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 抽出性陰イオン含量から液相中含量を差し引く (式[2.16]) ことにより求めた．

吸着パラメータ K ， $Q_{\text{max,Cl}}$ および $Q_{\text{max,NO}_3}$ の値を求めるにあたっては，Langmuir の式の線形化表現 (Sposito, 1984, p.26-28) を用いた．土壌溶液が Cl^- と NO_3^- を含むとき，式[2.1]および

[2.2]から

$$Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{NO}_3} = \frac{[n_{\text{Cl}}Q_{\text{max,Cl}} + (1 - n_{\text{Cl}})Q_{\text{max,NO}_3}]K(C_{\text{Cl}} + C_{\text{NO}_3})}{1 + K(C_{\text{Cl}} + C_{\text{NO}_3})} \quad [2.18]$$

ここでは $n_{\text{Cl}} + n_{\text{NO}_3} = 1$ の関係を使った．両辺に $[1 + K(C_{\text{Cl}} + C_{\text{NO}_3})]/(C_{\text{Cl}} + C_{\text{NO}_3})$ を乗じて整理すると，式[2.18]を線形化した表現

$$K_{\text{D,T}} = -K(Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{NO}_3}) + K(Q_{\text{max,Cl}} - Q_{\text{max,NO}_3})n_{\text{Cl}} + KQ_{\text{max,NO}_3} \quad [2.19]$$

が得られる．ここで， $K_{\text{D,T}} [= (Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{NO}_3})/(C_{\text{Cl}} + C_{\text{NO}_3})]$ は全一価陰イオンに対する分配係数 ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$)． $(Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{NO}_3})$ および n_{Cl} を独立変数とした線形回帰分析から係数 $-K$ ， $K(Q_{\text{max,Cl}} - Q_{\text{max,NO}_3})$ ，および $KQ_{\text{max,NO}_3}$ の値を求め，これらから吸着パラメータ K ， $Q_{\text{max,Cl}}$ ，および $Q_{\text{max,NO}_3}$ の値を求めた． NO_3^- - Cl^- 間のイオン交換反応に対する選択係数 K_V は

$$K_V = Q_{\text{NO}_3} C_{\text{Cl}} / (Q_{\text{Cl}} C_{\text{NO}_3}) \quad [2.20]$$

により与えられる． K_V の値は混合溶液からの Cl^- 吸着量および NO_3^- 吸着量から求めた．

2.4 結果と考察

2.4.1 吸着等温線

観音台下層土による CaCl_2 ， $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ および CaCl_2 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液からの Cl^- ， NO_3^- および $(\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-)$ の吸着は，土壤から認めうる程度の SO_4^{2-} 脱離が生じない限り，式[2.19]によりそれぞれ十分に記述された．図 2.2 には分配係数 $K_D [= Q_{\text{Cl}}/C_{\text{Cl}}$ ， $Q_{\text{NO}_3}/C_{\text{NO}_3}$ ，または $(Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{NO}_3})/(C_{\text{Cl}} + C_{\text{NO}_3})$] を $Q (= Q_{\text{Cl}}$ ， Q_{NO_3} ，または $Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{NO}_3})$ に対してプロットしてある．カラム上部から採取した試料では，浸透溶液の濃度に応じてかなりの量 ($2.6 \sim 36.1 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) の SO_4^{2-} の脱離が生じ，他の試料に比べ多量の一価陰イオンの吸着が認められた．これらの結果は，カラム上部に限れば，無視できない程度の Cl^- - SO_4^{2-} 交換や NO_3^- - SO_4^{2-} 交換が生じたことを示唆する．これらのデータは回帰分析には含めず，図中にも示さなかった．これらを除く 11 試料から得られた吸着データについて行った回帰分析から，吸着パラメータの推定値 (\pm 標準誤差) $K = 0.0230 (\pm 0.0008) \text{ m}^3 \text{ mol}_c^{-1}$ ， $Q_{\text{max,Cl}} = 0.0516 (\pm 0.0038) \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ ，および $Q_{\text{max,NO}_3} = 0.0329 (\pm 0.0021) \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ が得られた ($r^2 = 0.991^{***}$)．図 2.2 中の実線は $n_{\text{Cl}} = 0, 0.483$ および 1 のとき予想される，全一価陰イオン吸着に対する K_D - Q 関係 [= $(Q_{\text{Cl}} + Q_{\text{NO}_3})$ に対する $K_{\text{D,T}}$ のプロット] を表す．これらは上で推定した吸着パラメータの値を式[2.19]に代入して得られたもので，一価陰イオン総吸着量に関する実験結果とよく一致した．

図 2.2 中の黒塗りの記号は CaCl_2 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液からの Cl^- 吸着と NO_3^- 吸着を表す．こ

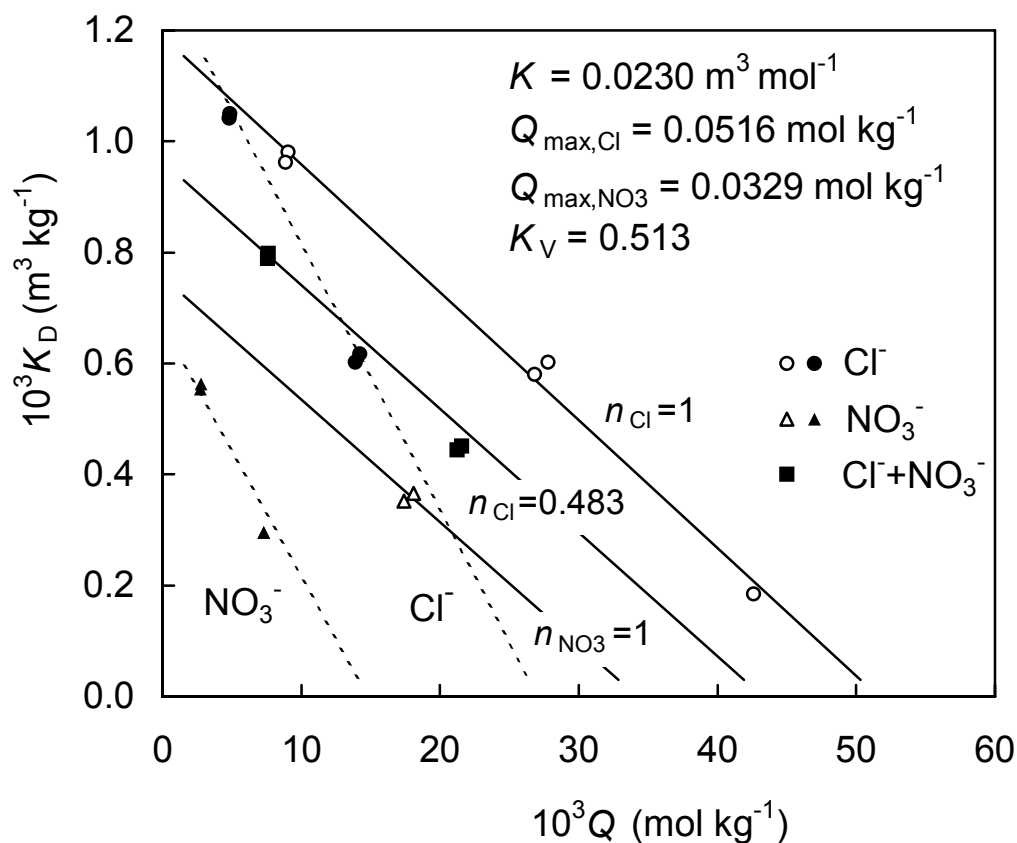


図 2.2 観音台下層土による陰イオン吸着に対する分配係数 K_D vs. 吸着量 Q プロット.
 NO_3^- - Cl^- 間の交換選択係数 K_V は混合溶液からの NO_3^- 吸着量および Cl^- 吸着量(黒塗りの記号)から求めた. 実線および点線はそれぞれ, 式[2.19]および式[2.21a], [2.21b]による理論的な関係を表す. K = 経験的な定数; n = 液相中のモル分率.

これらのデータから NO_3^- -Cl $^-$ 交換の選択係数 K_V は 0.513 (± 0.023) と推定された．式[2.18], [2.20]から, Cl $^-$ 吸着および NO_3^- 吸着に対する線形化表現

$$K_D = \frac{Q_{\text{Cl}}}{C_{\text{Cl}}} = \left(\frac{K}{n_{\text{Cl}}} \right) \times \left[\frac{n_{\text{Cl}} Q_{\text{max,Cl}} + (1 - n_{\text{Cl}}) Q_{\text{max,NO}_3}}{1 + K_V (1 - n_{\text{Cl}}) / n_{\text{Cl}}} - Q_{\text{Cl}} \right] \quad [2.21a]$$

および

$$K_D = \frac{Q_{\text{NO}_3}}{C_{\text{NO}_3}} = \left(\frac{K}{n_{\text{NO}_3}} \right) \times \left\{ \frac{K_V [(1 - n_{\text{NO}_3}) Q_{\text{max,Cl}} + n_{\text{NO}_3} Q_{\text{max,NO}_3}]}{(1 - n_{\text{NO}_3}) / n_{\text{NO}_3} + K_V} - Q_{\text{NO}_3} \right\} \quad [2.21b]$$

が得られる．式[2.21a], [2.21b]はそれぞれ $n_{\text{Cl}} = 1$ および $n_{\text{NO}_3} = 1$ ($n_{\text{Cl}} = 0$) のとき式[2.19]と同一になる．図 2.2 中の点線は $K_V = 0.513$ として式[2.21a]および[2.21b]から求めた, 混合溶液 ($n_{\text{Cl}} = 0.483$) に対する理論的な K_D - Q 関係 ($K_D = Q_{\text{Cl}}/C_{\text{Cl}}$ または $Q_{\text{NO}_3}/C_{\text{NO}_3}$, $Q = Q_{\text{Cl}}$ または Q_{NO_3}) を表す．ここで述べた陰イオン吸着モデルにより混合溶液からの Cl $^-$ 吸着および NO_3^- 吸着が首尾よく記述されること, また, 溶液中に Cl $^-$ が共存すると NO_3^- に対する K_D が明らかに低下することが分かる．これらの結果は NO_3^- は Cl $^-$ に比べ吸着基に対する親和性が小さく, 吸着基をめぐる競争する Cl $^-$ の NO_3^- 吸着に対する影響が無視できないことを示している．

2.4.2 CaCl $_2$ 溶液および Ca(NO $_3$) $_2$ 溶液の浸潤過程における陰イオンの移動

図 2.3 は観音台下層土カラムへの 0.00462 mol L $^{-1}$ CaCl $_2$ 溶液, 0.0231 mol L $^{-1}$ CaCl $_2$ 溶液, および 0.0247 mol L $^{-1}$ Ca(NO $_3$) $_2$ 溶液の浸潤過程における陰イオン含量の分布を表す．すでに述べたように, 0.01 mol L $^{-1}$ NaOH 抽出性の陰イオン含量 M は吸着態陰イオン含量と液相中に存在した陰イオンの含量との和にあたる．もし土壤による吸着がなかったならば, 侵入する溶質の前線は plane of separation, x^* ($= \lambda^* t^{1/2}$), に位置し (Smiles and Philip, 1978), これらのカラムでは $x^* = 11.3$ cm にあったはずである．観察された Cl $^-$ 前線および NO_3^- 前線はいずれの場合も x^* よりもカラム入口側にあり, これらの陰イオンの移動が土壤による吸着のために水の移動に比べて遅れたことがわかる．0.0231 mol L $^{-1}$ CaCl $_2$ の浸潤過程を例にとると, 含水比が 0.79 kg kg $^{-1}$ ($\theta = 0.62$ m 3 m $^{-3}$) のとき, 液相中に存在しえた Cl $^-$ の量はたかだか 36 mmol $_c$ kg $^{-1}$ である．しかし, Cl $^-$ 前線後方の Cl $^-$ 含量は約 60 mmol $_c$ kg $^{-1}$ に達したことから, 差し引きおよそ 24 mmol $_c$ kg $^{-1}$ またはそれ以上の Cl $^-$ が固相に吸着されたと推定される．定常飽和浸透実験から求めた吸着パラメータ K , $Q_{\text{max,Cl}}$ および $Q_{\text{max,NO}_3}$ の値とともに式[2.5], [2.16]を用いると, Cl $^-$ および NO_3^- の土壤による吸着量 Q ならびに液相中濃度 C を土壤の水分含量および陰イオン含量 M の測定値から求めることができる．図 2.3 には推定した Q および C の分布も示した．これらの結

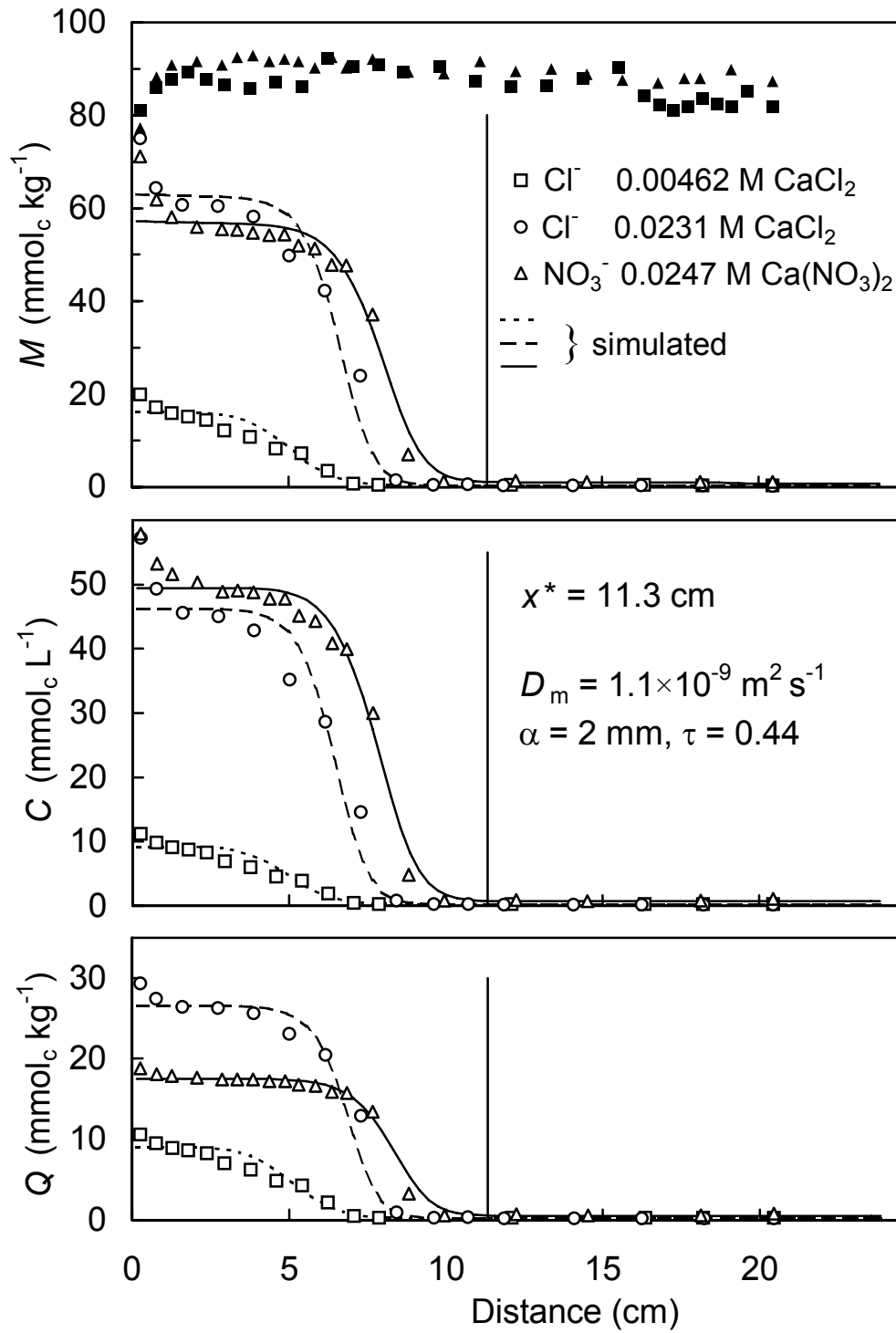


図 2.3 観音台下層土カラムへの 0.00462 M CaCl_2 , 0.0231 M CaCl_2 および 0.0247 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の浸潤過程で生じた陰イオンの移動. 陰イオンの液相中濃度 C および土壤による吸着量 Q は土壤中の陰イオン含量 M から式 [2.5], [2.16] を使って推定した. $x^* = \text{plane of separation}$, $D_m =$ 自由溶液中の分子拡散係数, $\alpha = \text{dispersivity}$, $\tau =$ 屈曲度を表す係数. 黒塗りの記号は土壤固有の SO_4^{2-} を表す.

果は、浸潤させた塩溶液中の濃度 C_0 や、観察された Cl^- 前線および NO_3^- 前線の x^* に対する相対的な位置と概してよく対応するものであった。

図 2.4 には $0.115 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液の浸潤過程における陰イオン含量の分布を、推定した Cl^- の液相中濃度および土壌による吸着量の分布とともに示した。浸入溶液の濃度が小さい時ほど吸着による Cl^- 移動の遅れの程度が大きいことが図 2.3 および図 2.4 から明らかである。これは、式[2.5]のように液相中濃度が上昇するにつれて K_D の値が小さくなる場合には予想されることである。吸着による Cl^- 移動の遅れは、溶液濃度の最も高い $0.115 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液の浸潤過程においても認められ、観察された Cl^- の移動前線は x^* の約 0.8 倍の位置にあった。

図 2.3 および図 2.4 中の黒塗り記号は土壌固有の SO_4^{2-} を表す。カラム入口部分を除いて SO_4^{2-} 含量はカラム内ではほぼ一定であり、同時に起きた Cl^- 吸着や NO_3^- 吸着に比べて SO_4^{2-} 脱離がわずかな量しか生じなかったことを示している。この結果は、土壌固有の SO_4^{2-} がきわめて強く吸着されていたために、浸入塩溶液由来の Cl^- 、 NO_3^- との陰イオン交換はごく限られた程度にしか進まなかったことを示唆する。すなわち、観察された Cl^- 吸着および NO_3^- 吸着の大部分は、 SO_4^{2-} との陰イオン交換ではなく、土壌による陰イオン総吸着量(あるいは AEC)の増加によるものであった。われわれは、この AEC の増加はバルク溶液のイオン強度の上昇によってもたらされたと考える。われわれの陰イオン吸着モデルでは、イオン強度の上昇にともなう AEC の増加は、 SO_4^{2-} 吸着量が一定のまま、一価陰イオン総吸着量が溶液中の一価陰イオンの総濃度に依存して Langmuir 型の吸着式(式[2.1]および[2.5])に従うとすることにより表されている。

SO_4^{2-} の脱離が認められたカラム入口付近の土壌では、式[2.5]および[2.16]は C_0 より大きい、異常な液相中濃度 C の推定値を与える傾向があった。このことは、この部分では吸着量 Q が過小評価されていることを意味する。式[2.4]、[2.5]で使った吸着パラメータの値は、認めうるほどの SO_4^{2-} 脱離が生じなかった土壌試料から得られたものである。上の Q の過小評価は、カラム入口付近ではイオン強度依存性の AEC の増加に加えて、 Cl^- - SO_4^{2-} 間および NO_3^- - SO_4^{2-} 間の“消極的”交換を通じた一価陰イオンの吸着も生じたことによる可能性が大きい。一価陰イオンの吸着に実効的に働く正電荷量の測定(Wong et al., 1990)に際してこの“消極的”交換が持つ意味については、あとで論じる。

図 2.3 と図 2.4 には、式[2.6]と式[2.10]を同時に数値的に解いて得られた、陰イオンの土壌中含量 M 、液相中濃度 C および固相吸着量 Q の計算値も示してある。数値解を得るにあたっては、 $D(\theta)$ と D_s の計算には予測子-修正子法を、 dC/dx の計算には刻み幅 $\Delta x = 3 \text{ mm}$ の中心差分近似を用いた。式[2.12]中の D_m の値(CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ とともに $D_m = 1.1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)は、水溶

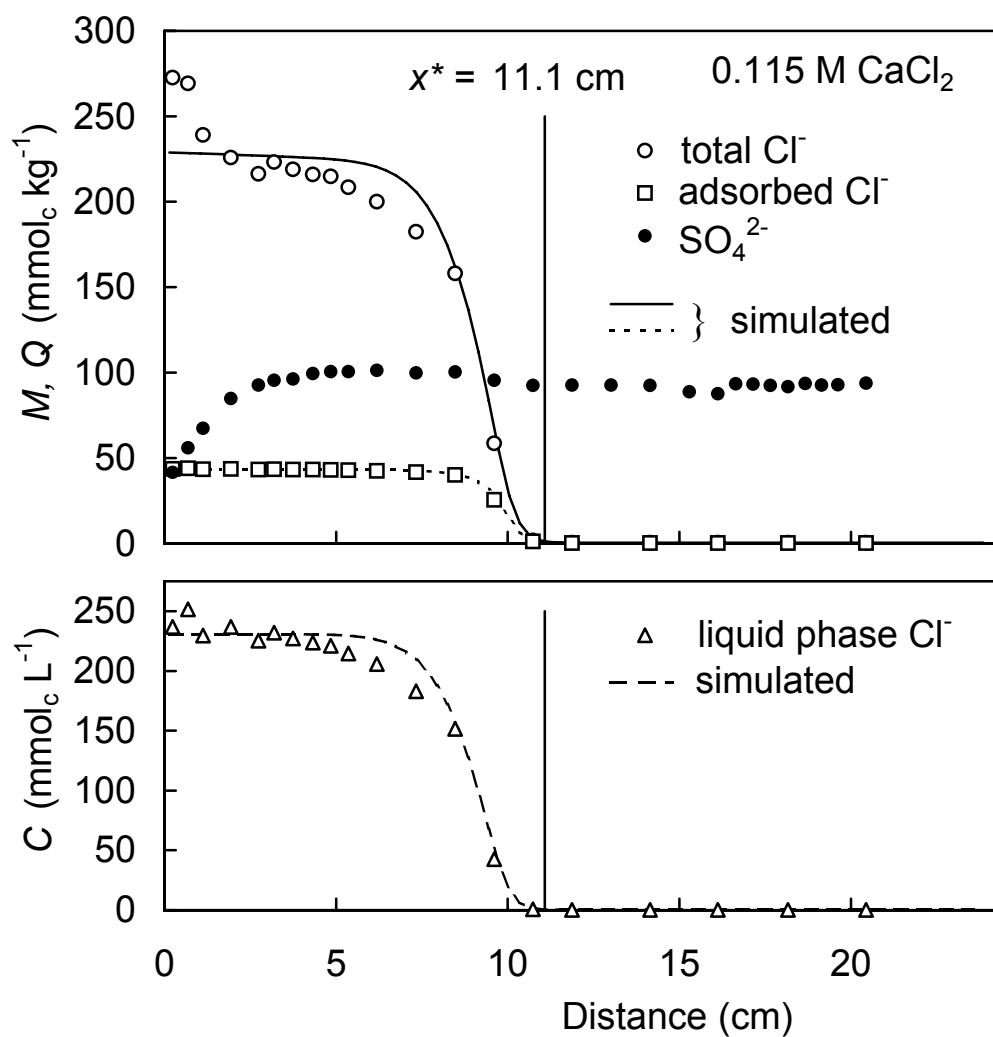


図 2.4 観音台下層土カラムへの 0.115 M CaCl_2 溶液の浸潤過程で生じた陰イオンの移動. 陰イオンの液相中濃度 C および土壌による吸着量 Q は土壌中の陰イオン含量 M から式 [2.5], [2.16] を使って推定した. $x^* = \text{plane of separation}$.

液中の Ca^{2+} , Cl^- および NO_3^- の拡散係数の値から Kemper (1986) の方法により求めた. 間隙の屈曲度を表す係数 τ および dispersivity α については, 充填した細砂に対して得られた値 $\tau = 0.44$ および $\alpha = 2 \text{ mm}$ (Clothier et al., 1988; Clothier et al., 1991) が, この研究で用いた細粒質の黒ボク土下層土にも適用できると仮定した. また, 土壌の陰イオン初期含量の測定値に基づき, Cl^- については $C_{in} = 0.2 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$, NO_3^- については $C_{in} = 0.7 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ とした. 数値解法により得られた M, C および Q の分布は, 実測した M の分布, およびそれをもとに推定した C および Q の分布とよく一致した.

2.4.3 $\text{CaCl}_2\text{--Ca(NO}_3)_2$ 混合溶液の浸潤過程における陰イオンの移動

図 2.5 および図 2.6 には $0.0115 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2\text{--}0.0124 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ 混合溶液および $0.00231 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2\text{--}0.00247 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ 混合溶液の浸潤過程における陰イオン含量の分布をそれぞれ示した. 実測した陰イオン含量 $M_{\text{Cl}}, M_{\text{NO}_3}$ および水分含量の分布から, 2 つの吸着式 ($i = \text{Cl}^-, j = \text{NO}_3^-$ および $i = \text{NO}_3^-, j = \text{Cl}^-$ に対する式[2.4]) と 2 つの物質収支式 (Cl^- および NO_3^- に対する式[2.16]) を同時に解くことにより, 陰イオンの液相中濃度 $C_{\text{Cl}}, C_{\text{NO}_3}$ および土壌による吸着量 $Q_{\text{Cl}}, Q_{\text{NO}_3}$ を推定した. 式[2.4]では, $i = \text{Cl}^-, j = \text{NO}_3^-$ のとき $K_{V,ij} = 1/K_V$, $i = \text{NO}_3^-, j = \text{Cl}^-$ のとき $K_{V,ij} = K_V$ とした. 図 2.5 および図 2.6 には推定した $C_{\text{Cl}}, C_{\text{NO}_3}, Q_{\text{Cl}}$, および Q_{NO_3} の分布も示してある. 混合溶液の浸潤過程では, Cl^- , NO_3^- がともに侵入した領域では Cl^- 含量の方が NO_3^- 含量よりも高かった. これは Cl^- が NO_3^- に優先して吸着されたことを示している. 結果として, NO_3^- 前線は Cl^- 前線に先んじて移動し, 両前線の間には NO_3^- の集積が観察された. $0.0115 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2\text{--}0.0124 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ 混合溶液の浸潤過程では, 溶液の NO_3^- 濃度が小さいにもかかわらず, NO_3^- 前線は $0.0247 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ 溶液の浸潤過程でのそれ(図 2.3)とほぼ同じ位置にあった. このように溶液中に Cl^- が共存することにより NO_3^- の移動距離が増したのは, これらのイオン間の競争吸着の直接の結果である.

それにもかかわらず, 混合溶液の浸潤過程における全一価陰イオン ($\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$) の土壌中含量, 液相中濃度および土壌による吸着量は, これらの溶液と全電解質濃度がほぼ等しく, CaCl_2 または $\text{Ca(NO}_3)_2$ のみを含む溶液の浸潤過程におけるそれら(図 2.3)とよく似たカラム内分布を示した. この分布の類似性は, 一価陰イオン総吸着量が溶液中の一価陰イオン総濃度に依存し, これが陰イオン交換反応の選択係数 K_V を通じて Cl^- 吸着と NO_3^- 吸着とに割り当てられるとする, われわれの仮説を支持する.

式[2.6]と陰イオン移動を表す 2 つの式 ($i = \text{Cl}^-, j = \text{NO}_3^-$ および $i = \text{NO}_3^-, j = \text{Cl}^-$ に対する式[2.10]) を同時に数値的に解いて得られた Cl^- および NO_3^- に対する M, C および Q の分布は,

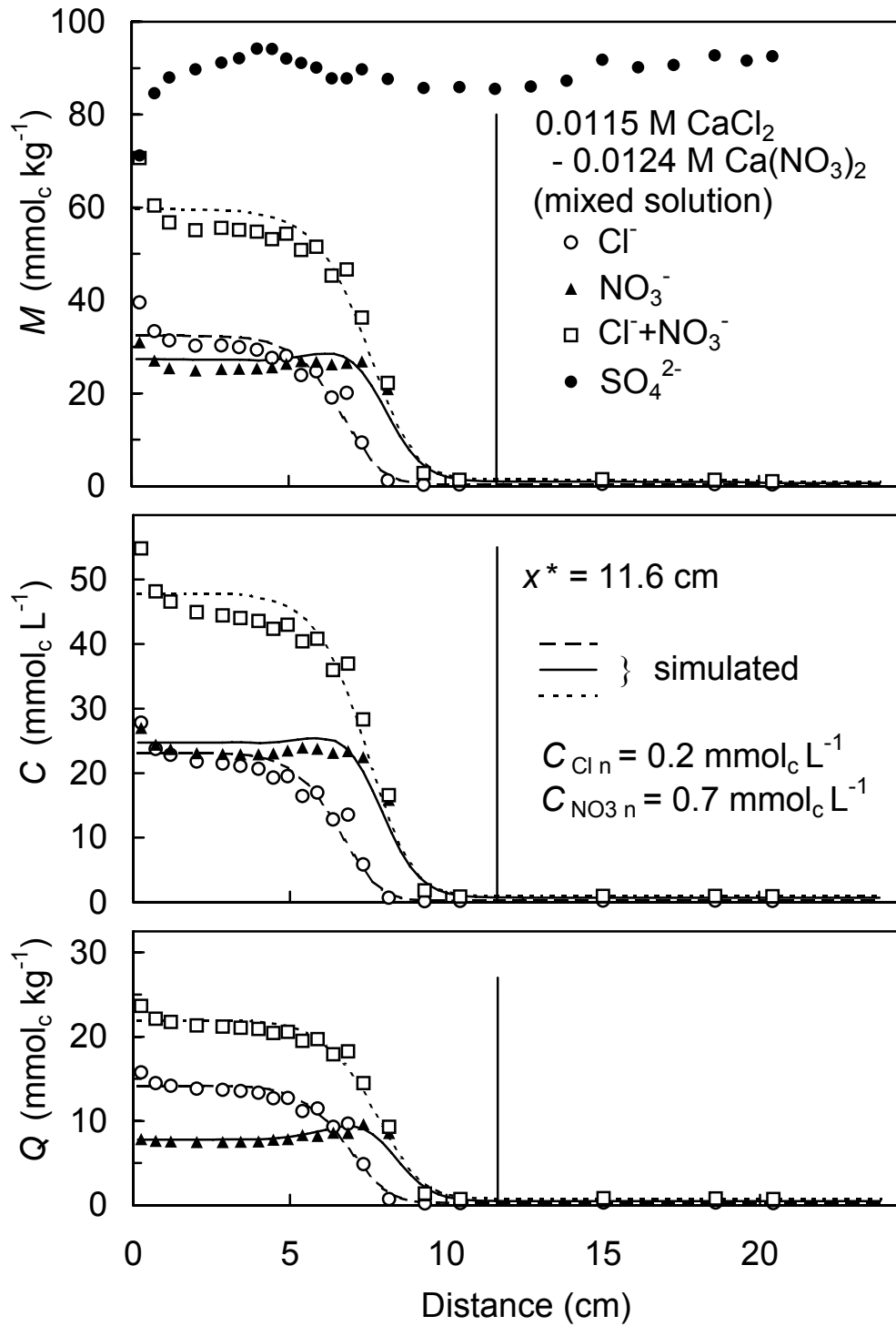


図 2.5 観音台下層土カラムへの 0.0115 M CaCl_2 –0.0124 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液の浸潤過程で生じた陰イオンの移動. 陰イオンの液相中濃度 C および土壌による吸着量 Q は土壌中の陰イオン含量 M から式[2.4], [2.16]を使って推定した. $x^* = \text{plane of separation}$.

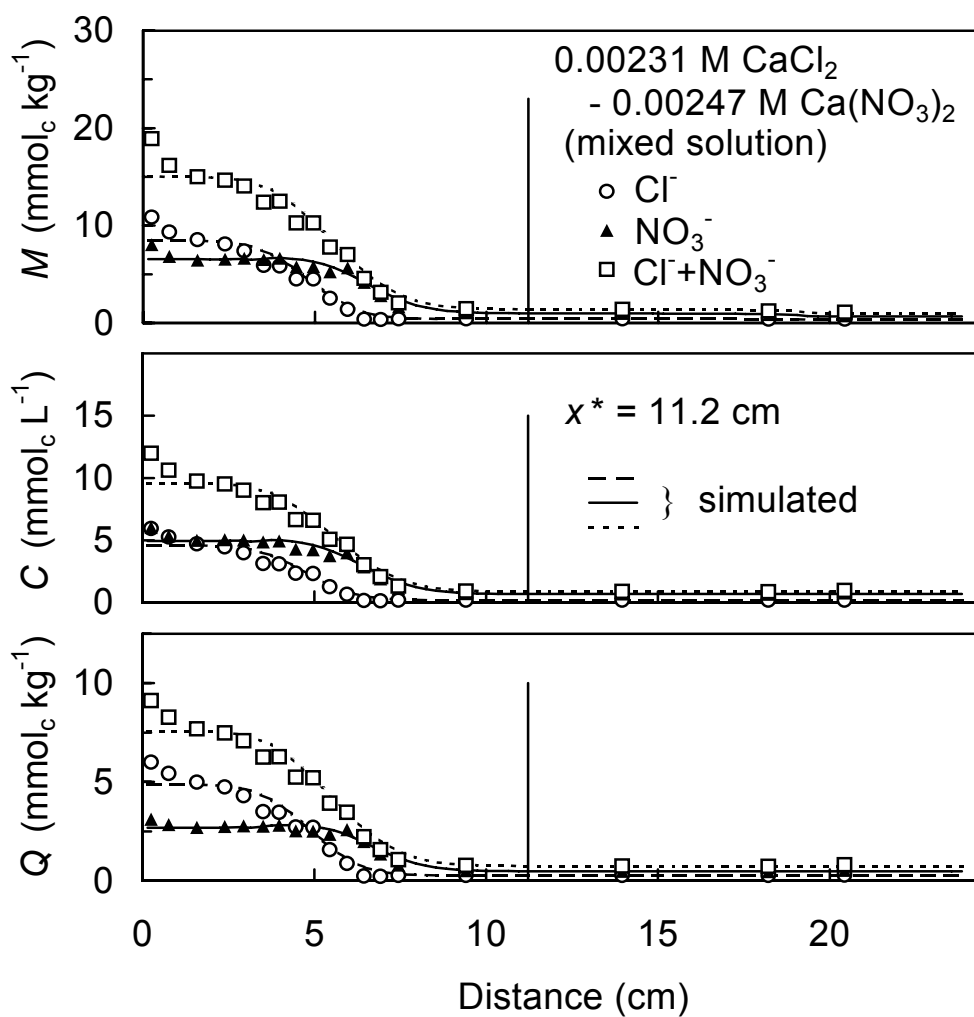


図 2.6 観音台下層土カラムへの 0.00231 M CaCl_2 -0.00247 M $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液の浸潤過程で生じた陰イオンの移動. 陰イオンの液相中濃度 C および土壌による吸着量 Q は土壌中の陰イオン含量 M から式[2.4], [2.16]を使って推定した. x^* = plane of separation.

実験的に得られた M の分布, および推定した C および Q の分布とよく一致した. 数値解によると, $0.0115 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ – $0.0124 \text{ mol L}^{-1} \text{ Ca(NO}_3)_2$ 混合溶液の浸潤過程では Q_{NO_3} は NO_3^- 前線と Cl^- 前線の間で極大に達した. NO_3^- は Cl^- に先行して移動・吸着し, その後あとから来る Cl^- との交換により一部が液相中に放出されたものと考えられる.

2.4.4 陰イオン吸着・輸送過程で実効的に働く正電荷

この研究で得られた結果は, 黒ボク土への塩溶液の浸潤による陰イオンの吸着–輸送過程には 2 つの段階があることを示唆する. 最初の段階では, バルク溶液のイオン強度の上昇に応じて AEC (あるいは陰イオン総吸着量) が増加する. 侵入する一価陰イオン (Cl^- , NO_3^-) の吸着はほぼ完全にこの AEC の増加によるものであり, 土壌固有の SO_4^{2-} の脱離は無視できる. 加藤・内村 (1993) は, この陰イオン総吸着量の増加は同時に生じる侵入陽イオン (Ca^{2+}) の吸着とつりあっているため, 土壌の正味のプロトン性表面電荷密度はほぼ一定のまま保たれることを見出した. この段階での一価陰イオンの吸着は Langmuir 型の式 (式 [2.4], [2.5]) によって首尾よく記述できる. 第二の段階は, Cl^- – SO_4^{2-} 間や NO_3^- – SO_4^{2-} 間に生じる “消極的” なイオン交換 (侵入イオンに比べ, すでに存在する吸着イオンの吸着基に対する親和性 (交換選択性) が大きいために, みかけ上徐々にしか進まないイオン交換) を通じた一価陰イオンの吸着がその特徴である. 一価陰イオンの吸着に対する “消極的” 陰イオン交換の寄与は, (i) 初期状態での土壌溶液のイオン強度がすでに十分高かったために, 第一の段階での AEC の増加が抑制される場合, あるいは (ii) 土壌固有の SO_4^{2-} 含量と比較して多量の一価陰イオンを含む塩溶液が連続的に土壌に供給される場合に大きくなると予想される. ここで行った実験では, しかしながら, SO_4^{2-} の脱離を伴う Cl^- や NO_3^- の吸着はカラム入口近くで観察されたに過ぎなかった. カラム入口付近では, SO_4^{2-} 脱離を無視した陰イオン吸着モデル (式 [2.4], [2.5]) から予測されるより多量の一価陰イオンの吸着が生じた. 第二の段階での陰イオン吸着に適用可能な吸着モデルは, イオン強度依存性の AEC の変化に加えて, SO_4^{2-} との陰イオン交換を明示的に考慮しなければならない. これは今後の研究課題である.

陰イオンの吸着–輸送過程に含まれるこれら 2 つの段階を区別すれば, なぜバッチ平衡法による AEC の測定が, 酸性土壌における NO_3^- 移動の遅れに実効的に働く正電荷量を過大評価する (Wong et al., 1990) のかを説明することが可能になる. バッチ法による AEC の測定では, 土壌固有の SO_4^{2-} の脱離とそれに伴う一価陰イオンの吸着が不可避免的に生じる. しかしながら, 固相表面に対する SO_4^{2-} の高い親和性のために, 輸送過程ではこの陰イオン交換は限られた程度しか進まない. 結果的に, 土壌溶液の初期電解質濃度が十分低いかぎり, 一価陰イオンの

吸着は大部分が AEC の増加によるものであり、第二の段階の寄与は重要なものではなくなる。このような条件の下では、侵入する一価陰イオンの水に対する相対的な移動距離を決めるのは AEC の大きさそのものではなく、溶液濃度の上昇に応じた AEC 増加の大きさである。測定された AEC が一価陰イオンの吸着に実効的に働く正電荷の量を過大評価するのはこのためである。

この研究の結果でもう一つ強調されるべきことは、黒ボク土壤中の NO_3^- 移動の水移動に対する相対速度を予測しようとするれば、吸着基をめぐって競合する他の陰イオン種の濃度も同時に知る必要があることである。これらの陰イオンの濃度とイオン交換選択係数の値が分かれば、ここで述べた陰イオンの競争吸着-輸送モデルを NO_3^- の相対速度の推定に用いることができる。

2.5 結論

正電荷を持つ黒ボク土への CaCl_2 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, および CaCl_2 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液の一次元浸潤過程における陰イオンの移動について研究を行った。土壌による Cl^- , NO_3^- の吸着は非線形であり、またこれらの陰イオンは吸着基をめぐって競争するため、水移動に対する陰イオンの相対的な移動距離は溶液の濃度と組成により異なった。 Cl^- , NO_3^- 吸着の大部分はバルク溶液のイオン強度の上昇に応じた土壌の AEC の増加によるものであり、土壌固有の SO_4^{2-} との陰イオン交換の寄与は重要ではなかった。一価陰イオンの総吸着量が Langmuir 型の吸着式に従い、陰イオン交換選択係数を通じて Cl^- および NO_3^- の吸着に割り当てられるとした、競争吸着を伴う陰イオン輸送の近似理論を組み立てた。実験的に得られた陰イオン含量分布は、この理論により首尾よく記述された。

第3章 黒ボク土壤中の溶質移動過程におけるイオン吸着と正味の表面電荷

要約 黒ボク土に代表される変異荷電土壤の陽イオン交換容量・陰イオン交換容量が溶液の pH と濃度に依存することは広く知られているが、溶質移動過程において電解質イオンの吸着量がどのように変化し、イオンの移動速度にどう影響するかについては、十分な関心が払われてきたとは言いがたい。これらのイオンの吸着・脱離はバルク溶液のイオン強度の変化に応じたイオン総吸着量の変化によるものかも知れないし、土壤中に存在したイオンと溶液として侵入したイオンとの間のイオン交換によるものかも知れない。この研究の目的は、黒ボク土壤中の溶質移動過程におけるイオン吸着と正味の表面電荷の変化を、二つの対照的な土壤溶液濃度および浸入溶液濃度条件の下で明らかにすることである。観音台下層土 (Hydric Hapludand) を用いて、(i) 蒸留水を混和した土壤への CaCl_2 溶液の一次元浸潤実験、および (ii) CaCl_2 溶液を混和した土壤への蒸留水浸潤実験を行った。0.025 mol L⁻¹ CaCl_2 溶液の浸潤過程では、侵入 Ca^{2+} とのイオン交換による土壤中の Mg^{2+} の置換・脱離が著しく進行したのに対し、侵入 Cl^- による SO_4^{2-} の置換はわずかな程度しか進まなかった。そのような違いにもかかわらず、土壤中の総陽イオン含量と総陰イオン含量との差から推定した土壤の正味の表面電荷はカラム内を通じてほぼ一定であり、陽イオン前線と陰イオン前線はともに、浸入溶液に由来する水の前線の 0.65 倍の位置にあった。土壤による陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量との差は、 CaCl_2 溶液を混和した土壤への蒸留水の浸潤過程においても実質的に一定に保たれた。土壤の正味の表面電荷がほぼ一定に保たれたのは、溶液の移動によるプロトンの輸送が無視できる量であったことによる。これらの結果は、溶質移動過程での黒ボク土によるイオン吸着は液相中のイオン濃度のみの関数として都合よく表しうることを強く示唆する。

3.1 まえがき

黒ボク土の陽イオン交換容量 (CEC) と陰イオン交換容量 (AEC) の大きさが pH と溶液濃度 (あるいはイオン強度) に依存する (Okamura and Wada, 1983) ことは広く知られているが、溶質

移動過程で表面電荷の大きさおよび陽イオン・陰イオン吸着量がどのように変化し、イオンの移動速度にどのように影響するかについては、十分な関心が払われてきたとはいいがたい。変異荷電を持つ黒ボク土では、これらのイオンの吸着・脱離はバルク溶液のイオン強度の変化に応じた CEC と AEC (あるいは陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量) の変化によるものかも知れないし、土壌中に存在したイオンと溶液として侵入したイオンとの間のイオン交換によるものかも知れない (Katou et al., 1996)。吸着性イオンの液相－吸着相間の分配に関わるこれらの過程をよりよく理解することは、硝酸イオンなどの電解質イオンの土壌中での移動速度の信頼性ある予測を行ううえで不可欠である。

変異荷電土壌中の電解質イオンの移動過程では、一般に、溶液の pH とイオン強度の両方が時間と距離によって変化しうる。第 1 章で論じたように、溶液 pH の変化は吸着性イオンに関する物質収支および溶液の電気的中性条件からくる制約によるものであり (和田, 1985)、土壌への中性塩溶液の浸入によっても生じうる。結果的に、塩溶液の通過に伴う陽イオン総吸着量・陰イオン総吸着量の変化は、pH 一定の条件の下での CEC, AEC の溶液濃度依存性から予想されるものとはずいぶん異なったものになりうる。

これに関連して黒ボク土のイオン吸着で見られる注目すべき現象は、“みかけの塩吸収” である。“みかけの塩吸収” は正電荷と負電荷を同時に発現する土壌で見られ、希薄な電解質溶液と平衡していた土壌がより濃厚な溶液と接触したときに、液相中から陽イオンと陰イオンがほぼ等量的に除去される現象である (Thomas, 1960; 今井・岡島, 1980; Wada, 1984; Pearce and Sumner, 1997)。この観察結果と、黒ボク土下層土への CaCl_2 溶液および $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液の浸潤過程における Cl^- , NO_3^- 吸着の大部分は土壌の AEC あるいは陰イオン総吸着量の増加によるものであるとの Katou et al. (1996) による観察結果を組み合わせると、次の二つの重要な予想が得られる：(i) もし Cl^- , NO_3^- のような吸着性の弱いイオンの吸着が AEC の増加によるものならば、随伴する陽イオンも CEC の増加によって同時に吸着される。吸着されたイオンは土壌への水の浸入によりイオン強度が低下すると容易に脱離する、(ii) もしイオン強度の変化によってもたらされる CEC と AEC の増加(または減少)が等量的ならば、このことが溶液 pH の変化にかなり強い制約を与える。

ここでは、二つの対照的な初期土壌溶液濃度と浸入溶液濃度の組み合わせの下で、黒ボク土への蒸留水および CaCl_2 溶液の一次元不飽和浸潤過程におけるイオン吸着・移動と正味の表面電荷の変化を明らかにする。ここで示されるのは、溶液のイオン強度が増加する場合であれ、減少する場合であれ、陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量との差は(したがって土壌の正味電荷も)事実上一定に保たれ、その結果、陽イオンと陰イオンは全体として見れば同一

速度で移動することである。また、溶液のイオン強度が低下すると、CEC と AEC の同時的な減少によって、土壌にいったん吸着された陽イオン・陰イオンの脱離が容易に生じていることも示そう。これらの結果が示唆するのは、黒ボク土によるイオン吸着は pH と液相中のイオン濃度の関数としてよりも、液相中イオン濃度のみの関数としてはるかに都合よく表しうる (Katou et al., 1996) ことである。

3.2 試料と方法

3.2.1 供試土壌

実験には、観音台黒ボク土下層土(腐植質普通黒ボク土; Hydric Hapludand)の風乾細土(<1 mm)を用いた。この土壌はアロフェンおよび他の非晶質物質を主要な粘土鉱物とし(農業技術研究所化学部, 1984), 電解質濃度の低い(< 1 mmol L⁻¹)液相と平衡した Ca²⁺および SO₄²⁻を主要な吸着態イオン(それぞれ 5.2 cmol_c kg⁻¹および 8.9 cmol_c kg⁻¹)として含む。土壌のより詳しい性質は表 2.1 に示してある。

3.2.2 一次元浸潤実験

蒸留水を混和した土壌への中性塩溶液の浸入, および中性塩溶液を混和した土壌への蒸留水の浸入という, 二つの対照的な初期土壌溶液濃度と浸入溶液濃度の組み合わせの下で一次元水平浸潤実験を行った(表 3.1)。風乾土 100 g (含水比約 0.14 kg kg⁻¹)に, 初期含水比 $w_n \approx 0.29$ kg kg⁻¹になるよう, (i)蒸留水または(ii) 0.05 mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液, 0.1 mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液のいずれかを加えてポリエチレン袋の中で十分に混合した。塩溶液を混和した場合には, 吸着相と溶液相との間で吸着平衡が達成されるよう, 土壌は一晩放置した。つぎにこの土壌を内径 2.1 cm の解体可能なアクリル製カラムに充填し(かさ密度 $\rho = 0.800 (\pm 0.008)$ Mg m⁻³, 初期体積含水率 $\theta_n = 0.229 (\pm 0.005)$ m³ m⁻³), (i)蒸留水混和土壌を充填したカラムには 0.025 mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液を, (ii) CaCl₂ 溶液混和土壌を充填したカラムには蒸留水を, マリオットびんを用いてカラム基部に供給した。浸潤実験終了後, カラムをただちに解体し, 土壌試料は秤量後迅速に風乾した。浸潤終了時の含水比は別に測定した風乾土の含水比を使って計算した。時間 t (s) 経過後の体積含水率分布 $\theta(x)$ から, 浸入溶液に由来する水の前線の位置“plane of separation” x^* (m) (Smiles and Philip, 1978) を, 次の関係

$$\int_{\theta_n}^{\theta_s} x d\theta = \int_0^{x^*} \theta dx \quad [3.1]$$

から各カラムについて求めた。ただし, x はカラム入口からの距離(m), θ_s はカラム入口での

表 3.1 一次元不飽和浸潤実験の要約

土壌に混和 した溶液	カラムに浸潤 させた溶液	カラム No.	かさ密度 ρ Mg m ⁻³	時間 t s	plane of separation x^* cm
蒸留水	0.025 M CaCl ₂	KS1	0.810	6390	10.7
0.05 M CaCl ₂	蒸留水	LKS7	0.799	12240	12.3
0.1 M CaCl ₂	蒸留水	LKS3	0.790	11040	12.1

体積含水率 ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$).

3.2.3 溶質含量の測定と正味の表面電荷の推定

土壌中の陽イオン含量と陰イオン含量は水分含量測定後の試料について測定した. 陽イオンは $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 溶液(土壌 : 溶液比 = 1:25)で3回抽出後, 原子吸光分析法により Ca^{2+} および Mg^{2+} を, 炎光分析法により K^+ を定量した. 土壌中の陰イオン含量は Katou et al. (1996) の方法により測定した. 乾土 1 g 相当の土壌に 100 mL の $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液を加えて振とうし, 遠心分離後, 上澄液中の Cl^- , NO_3^- および SO_4^{2-} をイオンクロマトグラフィーにより定量した.

土壌の正味の表面電荷は陽イオン含量と陰イオン含量の値から推定した. 抽出された陽イオンは, NH_4^+ とのイオン交換により脱離した交換性陽イオン, および液相中に存在した陽イオンからなる. 他方, $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ により抽出された陰イオンは, 正電荷が OH^- によって中和されることにより脱離した交換性陰イオン, OH^- との配位子交換により脱離した非交換性(内圏錯体を形成)陰イオン, および液相中に存在した陰イオンからなる (Katou et al., 1996). NH_4Cl 抽出性陽イオン含量と NaOH 抽出性陰イオン含量をそれぞれ ΣM_{cat} および ΣM_{an} ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$) で表すと, これらの間には次式の関係がある:

$$(\Sigma M_{\text{cat}} - \Sigma M_{\text{an}}) + M_{\text{IS}^+} = -(\Gamma_0 + \Gamma_{\text{H}}) \quad [3.2]$$

ここで, M_{IS^+} は内圏錯体を形成して吸着した陽イオン量 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$), Γ_0 は乾土あたりの同型置換由来の永久表面電荷 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$), Γ_{H} は乾土あたりの正味のプロトン性表面電荷 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$). 電解質イオンのみを含む中性塩溶液の移動過程では M_{IS^+} の値は一定と考えられるので, 正味の表面電荷 ($\Gamma_0 + \Gamma_{\text{H}}$) の変化 (Γ_0 の値は一定なので, Γ_{H} の変化に等しい) は $(\Sigma M_{\text{cat}} - \Sigma M_{\text{an}})$ の変化に等しいと見なせる. ここでは, 溶質移動過程における正味の表面電荷の変化を, カラム入口からの距離の関数として測定した $(\Sigma M_{\text{cat}} - \Sigma M_{\text{an}})$ の値から推定した.

3.3 結果と考察

3.3.1 CaCl_2 溶液の浸潤により生じた陽イオン・陰イオンの移動

図 3.1 は蒸留水を混和した観音台下層土への $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液の一次元浸潤過程における水分含量および陽イオン・陰イオン含量の分布を示す(カラム KS1). 体積含水率 $\theta(x)$ の分布から式[3.1]を使って求めた plane of separation は $x^* = 10.7 \text{ cm}$ にあった. また, 初期状態での土壌の Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ および SO_4^{2-} 含量はそれぞれ $45.8 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, $11.9 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$, $3.7 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ および $88.6 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ であった. $0.025 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液浸潤後 ($t = 6390 \text{ s}$) の Cl^-

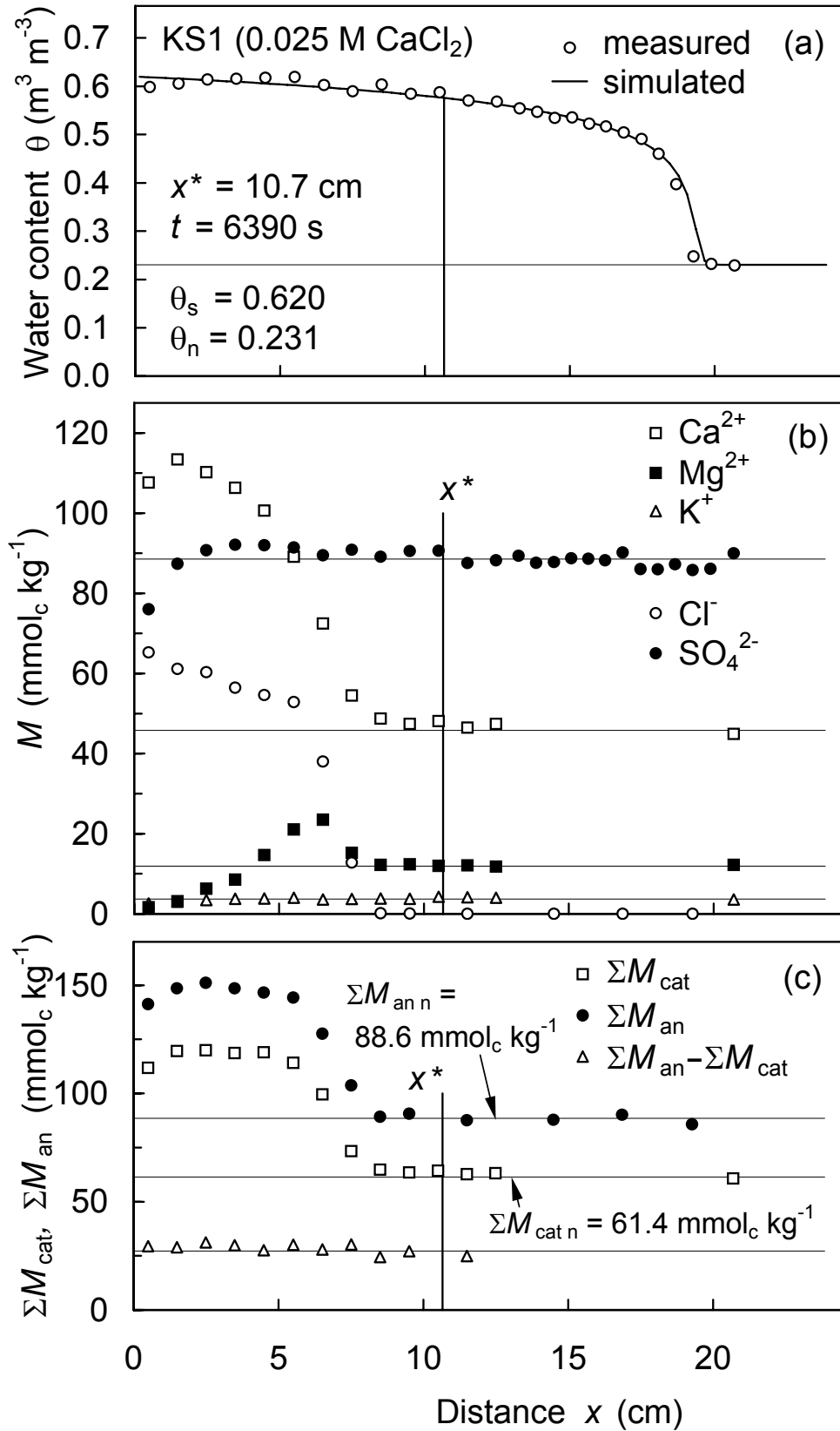


図 3.1 観音台下層土カラムへの 0.025 M CaCl_2 の浸潤過程における水分含量およびイオン含量の分布. M = 乾土当たりイオン含量; ΣM_{cat} = 全陽イオン含量; ΣM_{an} = 全陰イオン含量; x^* = plane of separation. 下付添字 n は土壌の初期状態を表す.

の前線は $x \approx 7.0 \text{ cm}$ にあった．これは CaCl_2 溶液に由来する水の前線の位置 x^* のほぼ 0.65 倍にあたる．水移動に対するこの Cl^- 移動の遅れは土壌の Cl^- 吸着によるものである． Cl^- の吸着は， Cl^- 前線後方での Cl^- 含量 ($= 53 \sim 65 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) が吸着がないとした時に予想される含量 ($\approx 38 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) より明らかに大きかったことから確かめられる．侵入した Cl^- とのイオン交換による土壌固有の SO_4^{2-} の脱離は，カラム入口付近でのみ，限られた程度に生じたに過ぎなかった．この結果は，第 2 章で論じたように，吸着性の弱い一価陰イオンの観音台下層土による吸着は，主として液相のイオン強度の上昇に伴う土壌の AEC (あるいは陰イオン総吸着量) の増加によるものであったことを示す．

塩化物イオンとは対照的に，浸入 CaCl_2 溶液に由来する Ca^{2+} は土壌中に存在した Mg^{2+} をイオン交換により効率的に置換し，溶質前線部分 ($x = 4.5 \sim 8.0 \text{ cm}$) には置換された Mg^{2+} の集積が観察された．溶液浸潤過程における Ca^{2+} の吸着は， Mg^{2+} とのイオン交換に加えて，液相のイオン強度の上昇に伴う土壌の CEC (あるいは陽イオン総吸着量) の増加によるものであったと考えられる．もし，土壌による陽イオン総吸着量の増加がなければ，吸着される陽イオンと等量の陽イオンがイオン交換によって液相中に放出されるので，液相の全電解質濃度は変わらない．したがって，この場合には，全体としてみた陽イオンの移動速度は，土壌による陽イオン吸着・交換がない場合と違いがないはずである．図 3.1 (b) に示した全陽イオンの前線は x^* に比べて明らかに遅れており， CaCl_2 溶液の浸潤に伴って陽イオン総吸着量の増加があったことを示している．

図 3.1 (c) には土壌中の全陽イオン含量 ΣM_{cat} ($= \text{Ca}^{2+}$, Mg^{2+} および K^+ 含量の合計) と全陰イオン含量 ΣM_{an} ($= \text{Cl}^-$ および SO_4^{2-} 含量の合計) を，カラム入口からの距離 x に対してプロットしてある．侵入 Cl^- による土壌中の SO_4^{2-} の置換と侵入 Ca^{2+} による Mg^{2+} の置換とでは進行の程度に著しい違いがあったにもかかわらず，全陽イオンの前線と全陰イオンの前線はほぼ同じ位置 ($\approx 0.65 x^*$) にあった．また，全陰イオン含量と全陽イオン含量の差 ($\Sigma M_{\text{an}} - \Sigma M_{\text{cat}}$) はカラム内を通じてほぼ一定 ($\approx 27 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) であった．($\Sigma M_{\text{an}} - \Sigma M_{\text{cat}}$) の値が事実上一定であったことは， CaCl_2 溶液の浸潤により，土壌の正味の表面電荷が実質的に一定に保たれたまま，陰イオン総吸着量 (あるいは AEC) と陽イオン総吸着量 (あるいは CEC) のほぼ等量的な増加が生じたことを意味する (式[3.2])．これらの結果はまた，変異荷電を持つ黒ボク土壌中の全陽イオンの前線と全陰イオンの前線の水移動に対する遅れの程度を決めるのは，CEC や AEC そのものではなく，イオン強度の上昇に伴う CEC と AEC の増加の大きさであることを示している．後でより詳しく論じるように，一般に，中性塩溶液の浸潤過程では陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量の変化はほぼ等量的であり，両者の前線は実質的に同一速度で移動する

と考えられる。

3.3.2 CaCl₂ 溶液混和土壌への水の浸潤により生じた陽イオン・陰イオンの移動

図 3.2 および図 3.3 にはそれぞれ、0.05 mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液混和土壌(カラム LKS7)および 0.1 mol L⁻¹ CaCl₂ 溶液混和土壌(カラム LKS3)への蒸留水の浸潤により生じた陽イオン・陰イオンの移動を示した。これらの土壌の Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻および SO₄²⁻の初期(浸潤前)含量は、カラム LKS7 ではそれぞれ 70.0 mmol_c kg⁻¹, 11.8 mmol_c kg⁻¹, 15.1 mmol_c kg⁻¹ および 95.0 mmol_c kg⁻¹, 同 LKS3 ではそれぞれ 83.6 mmol_c kg⁻¹, 13.1 mmol_c kg⁻¹, 29.6 mmol_c kg⁻¹ および 94.0 mmol_c kg⁻¹ であった。土壌中の Cl⁻は事実上そのすべてが混和塩溶液に由来したのに対し、Ca²⁺は 53.9~54.8 mmol_c kg⁻¹ が土壌固有の Ca²⁺によるものであった。供試土壌の液相の電解質濃度はきわめて低かった(<1 mmol_c L⁻¹)ことから、土壌固有の Ca²⁺, Mg²⁺および SO₄²⁻は、塩溶液混和前にはそのほぼすべてが吸着態として存在したと考えられる。

蒸留水の浸潤により、これらのカラムの“plane of separation” x^* の後方の領域($0 < x < x^*$)では Ca²⁺と Cl⁻の著しい除去が観察された。また、土壌中の陽イオン・陰イオンの移動過程には、個々のイオンの固相表面に対する親和性、およびその結果としての液相-固相間の分配を反映した違いが明瞭に見られた。吸着性の弱い Cl⁻はカラム入口付近の土壌からはほぼ完全に除去された。ただし、Cl⁻除去の“前線”(Cl⁻含量変化の中心) x' は、カラム LKS7 では $x' \approx 5.8$ cm に、同 LKS3 では $x' \approx 7.1$ cm にあり、いずれも浸入蒸留水に由来する水の前線 x^* (それぞれ $x^* = 12.3$ cm および 12.1 cm) より明らかに遅れて移動した。この移動の遅れは、CaCl₂ 溶液として土壌に加えられた Cl⁻の少なからぬ部分が固相に吸着されていたことを示唆する。また、カラム LKS3 に比べて Cl⁻混和量の少なかったカラム LKS7 で x' がより後方にあったこと、両カラムとも 0.025 M CaCl₂ 溶液の浸潤過程(カラム KS1)に比べて距離による Cl⁻含量の変化が緩やかであったことは、黒ボク土下層土による Cl⁻吸着が非線形であり、液相中の Cl⁻濃度が低い時ほど水移動に対する遅れが大きいとの結果(Katou et al., 1996)と符合する。

塩化物イオンは CaCl₂ 溶液混和時に液相中に残存したものだけでなく、いったん固相に吸着されたものも、蒸留水の浸入によって土壌から容易に除去されたのに対し、土壌からの SO₄²⁻の除去は、カラム入口最近傍部分でわずかに生じたのを除いてほとんど認められなかった。この結果は、土壌固有の SO₄²⁻は吸着基に対する親和性がきわめて大きく、CaCl₂ 溶液混和後もそのほぼすべてが吸着態として残ったこと、および吸着態 SO₄²⁻の水による脱離がきわめて進みにくかったことを示す。このことはまた、CaCl₂ 溶液混和時に Cl⁻の一部が土壌に吸着されたとすれば、第 2 章で論じたように、それは SO₄²⁻との陰イオン交換ではなく、イオン

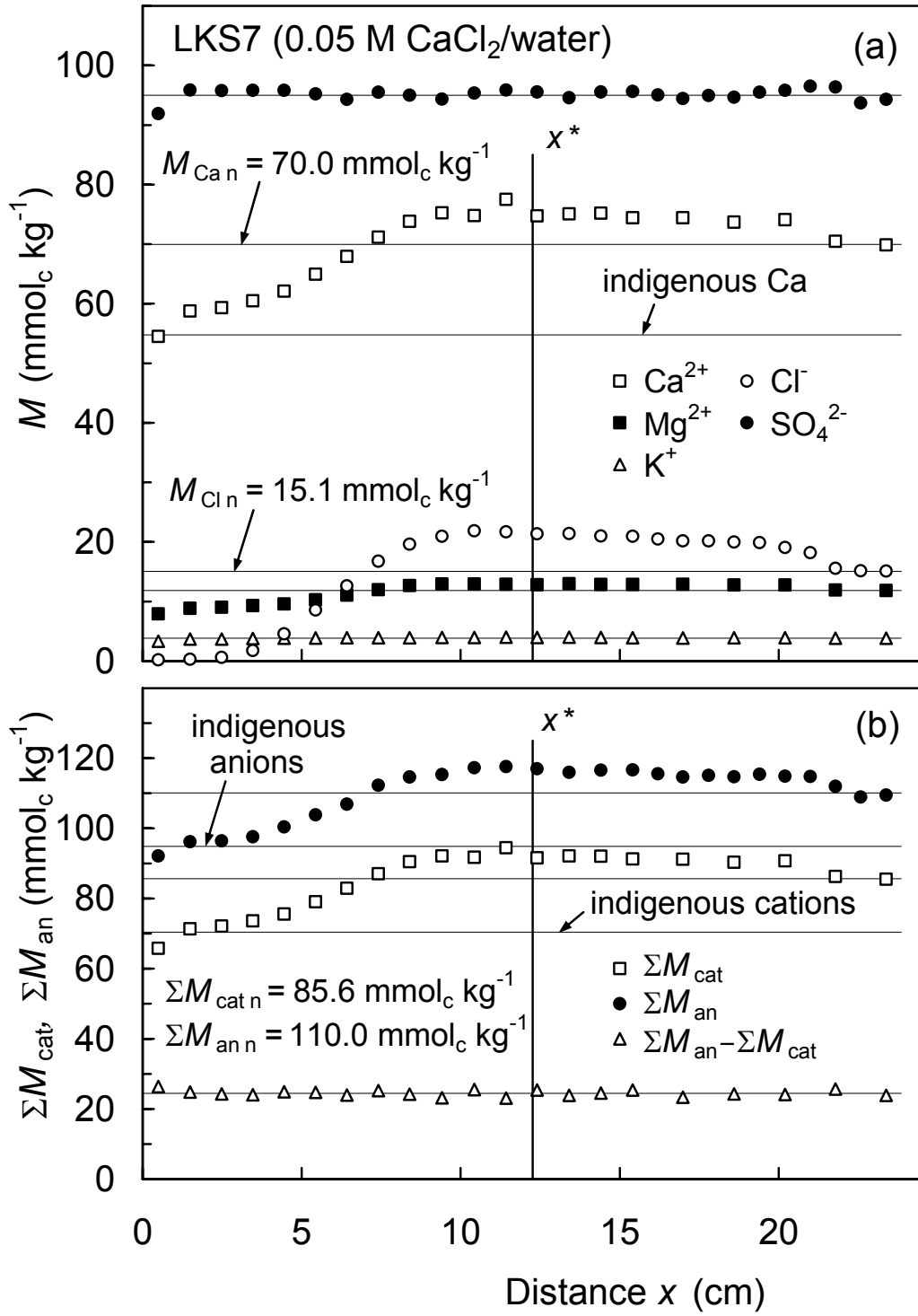


図 3.2 0.05 M CaCl_2 を混和した観音台下層土カラムへの水の浸潤過程における陽イオンおよび陰イオン含量の分布. M = 乾土当たりイオン含量; ΣM_{cat} = 全陽イオン含量; ΣM_{an} = 全陰イオン含量. 下付添字 n は浸潤前の土壌の初期状態を表す.

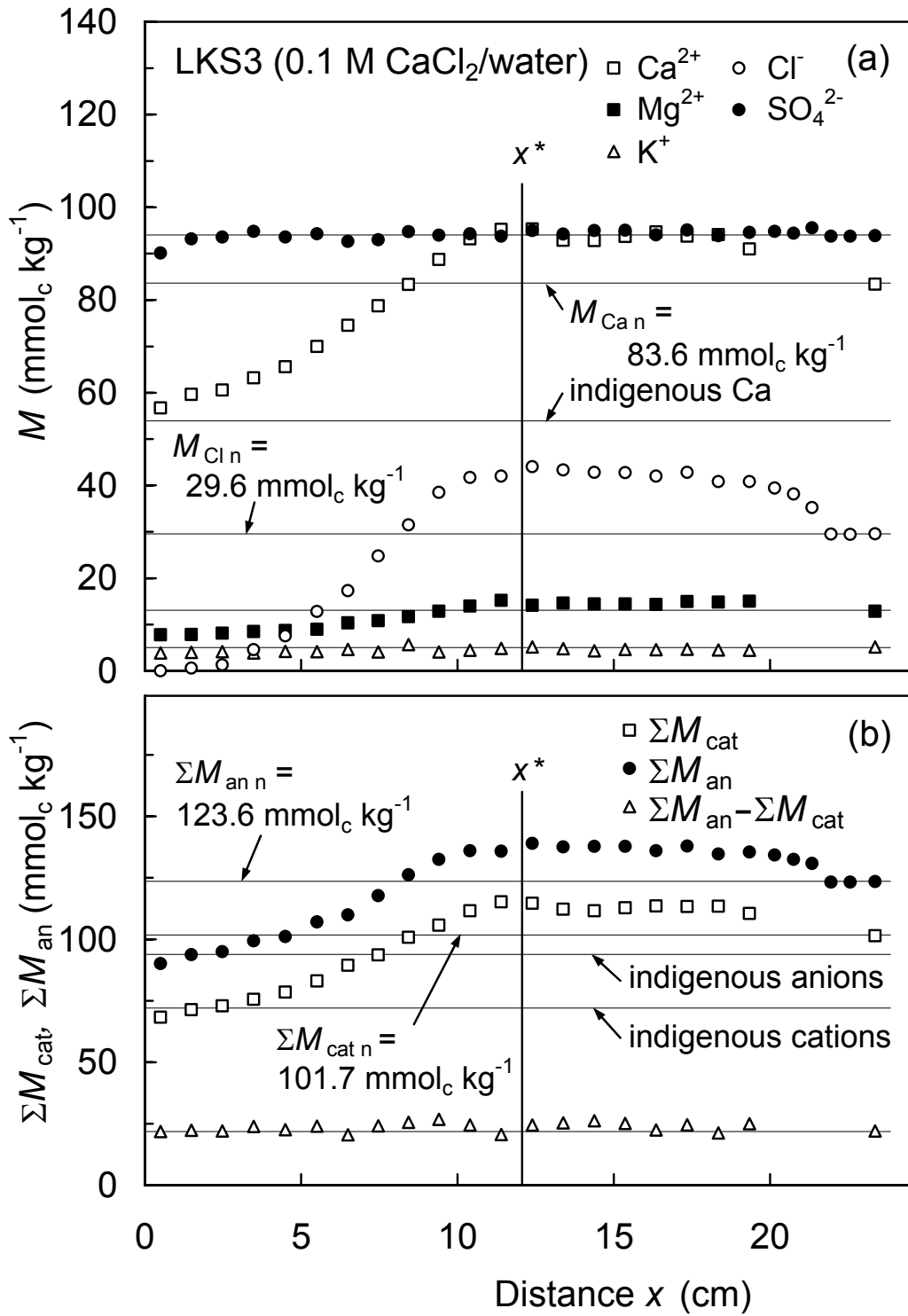


図 3.3 0.1 M CaCl_2 を混和した観音台下層土カラムへの水の浸潤過程における陽イオンおよび陰イオン含量の分布. M = 乾土当たりイオン含量; ΣM_{cat} = 全陽イオン含量; ΣM_{an} = 全陰イオン含量. 下付添字 n は浸潤前の土壌の初期状態を表す.

強度の高い溶液との接触による土壌の陰イオン総吸着量の増加を通じたものであったことを強く示唆する。

塩溶液として土壌に混和された Ca^{2+} は、 Cl^- と同様、一部は固相に吸着され、それ以外は液相中に残存したと推定される。 CaCl_2 溶液の浸潤過程と同様に、この外来性 Ca^{2+} の吸着は、イオン強度の高い溶液との接触による土壌の陽イオン総吸着量の増加、および土壌由来の吸着態 Mg^{2+} とのイオン交換を通じたものであったと考えられる。蒸留水の浸潤により、LKS7, LKS3 両カラムとも、“plane of separation”の後方の領域では Ca^{2+} の土壌からの除去が進んだ。しかし、 Cl^- とは対照的に、 Ca^{2+} の脱離は徹底的には進まず、液相中の主たる随伴イオンである Cl^- が土壌から失われてしまうと(カラム入口付近)、 Ca^{2+} 含量は塩溶液混和前の値(図 3.2 (a) および図 3.3 (a) 中の“indigenous Ca”)に近づく傾向があった。カラム内含量分布からみた Ca^{2+} 除去“前線”の位置 x' はカラム LKS7 では $x' \approx 5.8 \text{ cm}$ 、同 LKS3 では $x' \approx 6.8 \text{ cm}$ であり、前述の Cl^- 除去前線の位置とそれぞれほぼ一致した。

含量の大きさにこそ違いはあるものの、 Mg^{2+} は Ca^{2+} と類似したカラム内含量分布を示した。土壌固有の吸着態 Mg^{2+} の一部は、 CaCl_2 溶液混和時に Ca^{2+} とのイオン交換により液相中に放出されたと推定される。蒸留水の浸潤は、液相中の Mg^{2+} の除去だけでなく、吸着態として残っていた Mg^{2+} の一部の脱離も引き起こしたと考えられる。その結果、“plane of separation”の後方では、 Ca^{2+} について見られたのと同様の土壌からの Mg^{2+} の除去が進んだ。しかし、LKS7, LKS3 両カラムとも、カラム入口最近傍部分の Mg^{2+} 含量は約 $7.8 \sim 7.9 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ まで低下したに過ぎず、 Cl^- のような蒸留水の浸潤による徹底的な脱離・除去は見られなかった。

CaCl_2 溶液混和土壌への水の浸潤過程においても、全陰イオン含量と全陽イオン含量の差 ($\Sigma M_{\text{an}} - \Sigma M_{\text{cat}}$) は実質上一定(カラム LKS7 および LKS3 ではそれぞれ約 $24 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ および $22 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$) に保たれ、浸潤前の値 ($= \Sigma M_{\text{an n}} - \Sigma M_{\text{cat n}}$) にほぼ等しかった(図 3.2 (b) および図 3.3 (b))。第 4 章で詳しく述べるように、カラム内の $x > x^*$ 部分のイオン含量を乾土当たり溶液体積に対してプロットすると、得られた直線の傾きと切片から、浸潤前のイオンの液相中濃度と固相吸着量を推定できる。この方法による Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- および SO_4^{2-} の初期(浸潤前)吸着量の推定値は、カラム LKS7 ではそれぞれ $66.7 (\pm 0.5) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 、 $11.1 (\pm 0.1) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 、 $11.1 (\pm 0.2) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ および $94.8 (\pm 0.9) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ であった。またカラム LKS3 での Cl^- および SO_4^{2-} の初期吸着量は、それぞれ $20.2 (\pm 0.3) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ および $93.6 (\pm 0.6) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ と推定された。図 3.2 (a) および図 3.3 (a) に示した Cl^- 含量分布は、塩溶液混和時にいったん吸着された Cl^- は蒸留水の浸入により容易に脱離し、カラム入口付近では吸着量がほぼ 0 になったことを示している。同様に、カラム LKS7 の“plane of separation”後方の Ca^{2+} および Mg^{2+} 含量は、

蒸留水の浸入が進むにつれていずれも初期吸着量の推定値よりも低下し、 CaCl_2 溶液混和によりいったん増加した Ca^{2+} 吸着量および土壌由来の Mg^{2+} 吸着量の両者が、イオン強度の小さい溶液の侵入によって減少したことを示している。カラム LKS7, LKS3 とともに全陰イオン含量と全陽イオン含量の差 ($\Sigma M_{\text{an}} - \Sigma M_{\text{cat}}$) がカラム内で事実上一定であったことから、これらのカラムでは液相のイオン強度の減少に伴って陽イオンの脱離(主として Ca^{2+} および Mg^{2+}) と陰イオンの脱離(事実上すべてが Cl^-) がほぼ等量的に生じ、その結果、土壌の正味の表面電荷が実質的に一定に保たれたまま(式[3.2])、各種イオンの除去が進行したと考えられる。すなわち、土壌による陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量は、塩溶液混和により一時的にほぼ等量的に増加したのち、蒸留水浸入によるイオン強度の低下に伴って今度はほぼ等量的に減少したと考えられる。

3.3.3 移動過程における正味の表面電荷および圃場条件下の溶脱との関係

この研究で得られた陽イオンおよび陰イオン含量分布は、バルク溶液のイオン強度の変化に応じて陽イオン総吸着量や陰イオン総吸着量は変化するものの、土壌の正味の表面電荷はイオン移動過程を通じて実質的に一定に保たれることを示している。陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量の変化がほぼ等量的であるのは、移動溶液によって輸送される H^+ の量が無視できる程度であることによる。式[3.2]の Γ_{H} に認めうるほどの変化が生じるためには、それに対応する量の H^+ の転移が固相表面と溶液の間で起きなければならない。例えばカラム LKS7 の場合、単位断面積の土壌を横切って移動した溶液の量は $7.5 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2}$ (カラム入口での値) またはそれ以下であった。移動した溶液の pH を 5.5、かさ密度 $\rho = 800 \text{ kg m}^{-3}$ とすると、溶液によって輸送された H^+ の量は $2.4 \times 10^{-4} \text{ mol}_c \text{ m}^{-2}$ またはそれ以下であり、意味ある大きさの Γ_{H} の変化、例えば $\Delta\Gamma_{\text{H}} = 5 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ 、をたかだか 0.059 mm の厚さの土壌に生じさせるに過ぎない(あるいはカラム入口から 12 cm ($\approx x^*$) までの土壌にならせば、たかだか $\Delta\Gamma_{\text{H}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ の変化)。この程度の大きさの Γ_{H} の変化は実験的に検出するには小さすぎ、溶質移動過程では重要性を持たない。このため、移動する溶液が強酸性または強アルカリ性でない限り、あるいは配位子交換反応等によるイオンの吸着・脱離により無視できない量の H^+ または OH^- が固相から放出されない限り、変異荷電を持つ黒ボク土の正味の表面電荷は溶質移動過程では事実上一定に保たれる可能性がきわめて大きい。溶液のイオン強度の上昇時に観察される“みかけの塩吸収”(Imai and Okajima, 1980) は、正味の表面電荷がほぼ一定に保たれることの直接的な結果である。また、溶液のイオン強度の低下時に起きる陽イオンと陰イオンの同時かつほぼ等量的な脱離は、これと対をなす現象である。

正味の表面電荷がほぼ一定に保たれるという観察結果は、黒ボク土によるイオン吸着の記述に関して重要な意味を持つ。従来、土壌の CEC と AEC は溶液の pH および濃度(またはイオン強度)の関数として表されてきた (Okamura and Wada, 1983)。しかし、ここで得られた結果が示唆するところは、土壌に酸もアルカリも加えられない場合、イオン強度が変化すると、土壌の正味の表面電荷(あるいは $AEC - CEC$) がほぼ一定に保たれるように溶液 pH も変化するということである。第 5 章でより詳しく論じるように、このような条件の下では、溶液 pH は独立変数ではなく、イオン強度と土壌の正味電荷に依存する従属変数とみるべきである。この場合、正味の表面電荷の値が与えられれば、CEC と AEC は溶液のイオン強度のみの関数として扱うことができる。このことは黒ボク土壌中のイオン吸着・移動過程のモデル化を大いに単純化する。なぜならば、Katou et al. (1996) が行ったように、イオン吸着量を液相中イオン濃度のみの関数として表すことが可能になるからである。

土壌の正味の表面電荷(あるいは陰イオン総吸着量と陽イオン総吸着量の差)がほぼ一定に保たれることは、溶液濃度の低下にともなう電解質イオンの脱離・移動に対しても制約を与える。図 3.2(b) および図 3.3(b) を見ると、蒸留水の浸入による“plane of separation”の後方の領域からの Ca^{2+} と Mg^{2+} の除去は徹底的なものではなく、脱離が進むにつれて、全陽イオン含量は塩溶液混和前の土壌中の全陽イオン含量(図中の“indigenous cations”)に近づく傾向があった。このことは、カラム入口付近の土壌から Cl^- がほぼ完全に除去されたこととはきわめて対照的である。陽イオンの脱離をさらに引き起こすには、正味の表面電荷を一定に保つために、それに見合う量の SO_4^{2-} の脱離が生じなければならないが、それは土壌固有の SO_4^{2-} の固相表面に対する高い親和性のために実質的に妨げられている。したがって、吸着性の弱い Cl^- が脱離しつくしてしまうと、それ以上の Ca^{2+} と Mg^{2+} の脱離は抑制される。このような吸着 SO_4^{2-} による陽イオンの脱離の抑制は、多くの変異荷電土壌について観察されている、共存陰イオン種による陽イオン吸着の誘起・増強 (Bolan et al., 1999) の一種と見なせる。陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量の点では、水による溶脱を受けた土壌は、吸着態陽イオンの大部分が二価イオンで吸着態陰イオンはもっぱら SO_4^{2-} が占める、塩溶液混和前の状態に戻ったといえる。この過程は吸着媒としての土壌の再生プロセスとみることができる。というのは、これにより土壌は、イオン強度のより高い溶液と接触した時に、溶液中の吸着性の弱い一価陰イオンを吸着する能力を再び持つにいたるからである。

3.4 結論

黒ボク土への水および $CaCl_2$ 溶液の不飽和一次元浸潤過程におけるイオン吸着と正味の表

面電荷の変化を，二つの対照的な浸入溶液濃度と初期溶液濃度の組み合わせの下で調べた．カラム内の全陽イオン含量と全陰イオン含量の分布から，バルク溶液濃度が上昇する場合でも低下する場合でも，イオン移動過程では土壌の正味の表面電荷は事実上一定に保たれることが明らかになった．陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量がほぼ等量的に変化したのは，移動溶液によって輸送されるプロトンの量が無視できる程度であったことによる．このような条件の下では，溶液 pH は土壌の正味電荷と溶液濃度に依存する従属変数と見るべきであり，黒ボク土によるイオン吸着は液相中のイオン濃度のみの関数として表すことができる．

第4章 非定常浸潤実験を利用した黒ボク土のイオン吸着等温線の測定³

要約 変異荷電土壌中の溶質移動過程では、イオン吸着量がバッチ吸着実験から予想されるより小さいことがよくある。バッチ吸着実験で侵入イオンに対する実効的なイオン吸着容量が過大評価されるのは、本来強い吸着性を持ち、容易には脱離しないはずの土壌固有の吸着態イオンが過度に脱離するためである可能性が大きい。ここでは、非定常不飽和浸潤実験を利用することにより、土壌固有のイオンの脱離をほとんど引き起こさずに、吸着性の弱い外来性イオンの平衡吸着量を求めるための方法を提案する。提案する方法では、あらかじめ濃度の異なる塩溶液を混和して吸着平衡に達せさせた土壌をカラムに充填し、水を浸潤させる。このとき、カラム内の“plane of separation”と呼ばれる面の前方には、水の浸潤前に土壌中に存在した溶液が濃度・組成不変のまま押されて集積する。この領域について土壌中の溶質含量を含水比に対してプロットすれば直線関係が得られ、その切片から水の浸潤前の溶質の固相吸着量が、傾きから平衡溶液濃度が求められる。この方法の利点は、溶質移動時と類似した条件の下で吸着等温線を求められること、および定常浸透カラム実験による方法と異なり、吸着平衡に達しているか否かに関する不確かさがないことである。提案する方法は、主としてイオン交換容量の増加によって吸着性の弱いイオンの吸着が生じる、変異荷電土壌に最も適している。

4.1 まえがき

吸着性溶質の土壌中の移動速度を予測するには、溶質の土壌による吸着量と液相中濃度の間の関係を知る必要がある。この関係(吸着等温線と呼ばれる)を求めることは、溶液 pH およびイオン強度依存性の電荷を持つ変異荷電土壌では必ずしも簡単ではない。野外で見られるような吸着相組成を持つ土壌ではとくにそうである。例えば、Wong et al. (1990)は、かな

³ 本章の内容は Katou, H., Uchimura, K., and Clothier, B. E. 2001. An unsaturated transient flow method for determining solute adsorption by variable-charge soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 283–290 に発表した。

りの量の吸着態 SO_4^{2-} を含む Andisols (わが国の黒ボク土に相当)や風化の進んだ熱帯土壌では、 NO_3^- の吸着と移動の遅れの原因となる実効的な正電荷量の測定が難しいと述べている。このことは、単一イオン種で飽和され、イオン交換容量も一定に保たれた土壌とは対照的である。後者では、従来法によるバッチ吸着実験で得られた交換等温線を用いて吸着性イオンの移動を予測することができる (Bond and Phillips, 1990a, 1990b; Ishiguro et al., 1992)。

変異荷電土壌では、塩溶液との接触による電解質イオンの吸着は、バルク溶液のイオン強度の上昇に応じた陽イオン交換容量 (CEC) と陰イオン交換容量 (AEC) の増加によるものかも知れないし、土壌固有の吸着態イオンとのイオン交換の結果かも知れない。Katou et al. (1996) は、もし土壌溶液の初期電解質濃度が十分に低ければ、黒ボク土への塩溶液の浸入過程における一価陰イオン (Cl^- および NO_3^-) 吸着の大部分は土壌の AEC の増加によるものであり、一価陰イオンとの交換による土壌固有の SO_4^{2-} の脱離は限られた程度しか進まないことを示した。このような場合、吸着性の強い土壌固有イオンの脱離が過度に生じるバッチ法は、輸送過程における侵入陰イオンの吸着量を過大評価する可能性がきわめて大きい (Wong et al., 1990; Katou et al., 1996)。

溶質移動過程における溶質の吸着量を評価するために用いられてきたもう一つの方法は、カラムを用いた浸透置換実験による方法である。この方法を用いれば、土壌の持つ実効的な吸着容量のよりよい推定値が得られることが多い (Wong et al., 1990)。しかし、観察される溶質吸着量が浸透させた溶液の量によって敏感に変化する場合には、この方法にも重大な難点がある。溶質吸着量が浸透溶液量に依存するのは、局所的吸着平衡が達せられていないせいかも知れないし (Valocchi, 1985)、あるいはたんに“消極的”イオン交換 (Bolt, 1982) のためかも知れない。いずれにせよ、このような場合には浸透置換実験による吸着等温線の測定は簡単ではなくなる。

原理的には、土壌中の吸着性イオンの移動に関係のある、適切な吸着等温線を得るには、土壌中に存在するイオンと侵入するイオンの間の交換選択係数に加えて、土壌の CEC と AEC, 溶液 pH, 溶液相および吸着相のイオン組成の間の複雑な相互依存関係を知ればよい。しかし、これは容易に実行できるものではない。というのは、多くの野外土壌では SO_4^{2-} が主要な吸着態陰イオンである (亀和田, 1994) にもかかわらず、 SO_4^{2-} を用いた AEC の測定 (今井・岡島, 1980b; Kamewada and Takahashi, 1996) は例外的であり、変異荷電土壌中の陰イオン交換選択係数にいたっては実験データがさらに見当たらないからである。変異荷電土壌による溶質吸着量を測定するための簡単で信頼できる方法の開発が必要であるのは、このような理由による。

ここでは、土壌固有イオンの脱離をほとんど引き起こさずに吸着性の弱いイオンの変異荷

電土壌による吸着量を求めるための、非定常不飽和浸潤実験を利用した新しい方法を提案する。この方法は、均質な不飽和土壌への浸潤過程では、浸入する水によって既存の土壌溶液がピストンの的に置換される (Smiles and Philip, 1978; Clothier et al., 1988; Bond and Phillips, 1990a) ことを利用する。塩溶液を混和した土壌を充填したカラムに水を水平浸潤させ、置換された土壌溶液が押されて集積する“plane of separation” (Smiles and Philip, 1978) の前方の領域での溶質含量 vs. 水分含量プロットから、水の浸潤前の土壌による溶質吸着量と平衡溶液濃度とを求める。これにより、比較的低水分含量の土壌中での吸着等温線を、溶液を抽出することなく求めることができる。ここでは、この方法を黒ボク土による CF の吸着に適用し、得られた結果を従来から用いられてきたバッチ法および湛水定常浸透実験による結果と比較した。さらに、得られた吸着等温線を数値モデルに組み込むことによって、実験的に観察された陰イオン移動を再現できるかどうかを試した。

4.2 理 論

吸着性の化学種に関して吸着相と液相の間で平衡が達せられている、初期体積含水率 θ_n の均質な土壌カラムに水が水平浸潤するとしよう。水の浸潤後に予想される典型的な水分含量および溶質含量の分布を図 4.1 に示した。吸着性溶質の土壌中含量 M ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$) は吸着相中の含量と液相中の含量の和に等しいので、

$$M_i = Q_i + (\theta/\rho) C_i \quad [4.1]$$

ただし、 Q は溶質の単位質量土壌当たり吸着量 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$)、 C は液相中濃度 ($\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$)、 θ は土壌の体積含水率 ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$)、 ρ はかさ密度 (kg m^{-3})、下付添え字 i は溶質種を表す。

粒団径の小さい (例えば 0.35~2 mm 未満) 均質な不飽和土壌への浸潤過程では、既存の土壌溶液は浸入する水に押されて、“plane of separation” x^* (m) と呼ばれる面より前方の領域に集積することが知られている (Smiles and Philip, 1978; Clothier et al., 1988; Bond and Phillips, 1990a)。この面は浸入する水の前線に相当し、その位置は物質収支式

$$\int_{\theta_n}^{\theta_s} x d\theta = \int_0^{x^*} \theta dx \quad [4.2]$$

から求められる (Smiles and Philip, 1978)。ただし、 x はカラム入口からの距離 (m)、 θ_s は浸潤開始後のカラム入口における体積含水率。もし、浸入する水による置換が完全であり、溶質分散の影響が無視できるならば、カラム内の $x > x^*$ の領域の溶液は、浸入する水に押されて集積した、もともと土壌中に存在した溶液のみに由来する。これがわれわれの方法のかぎである。というのは、水の浸潤前に土壌中で吸着平衡が達せられているならば、 $x > x^*$ の領域の

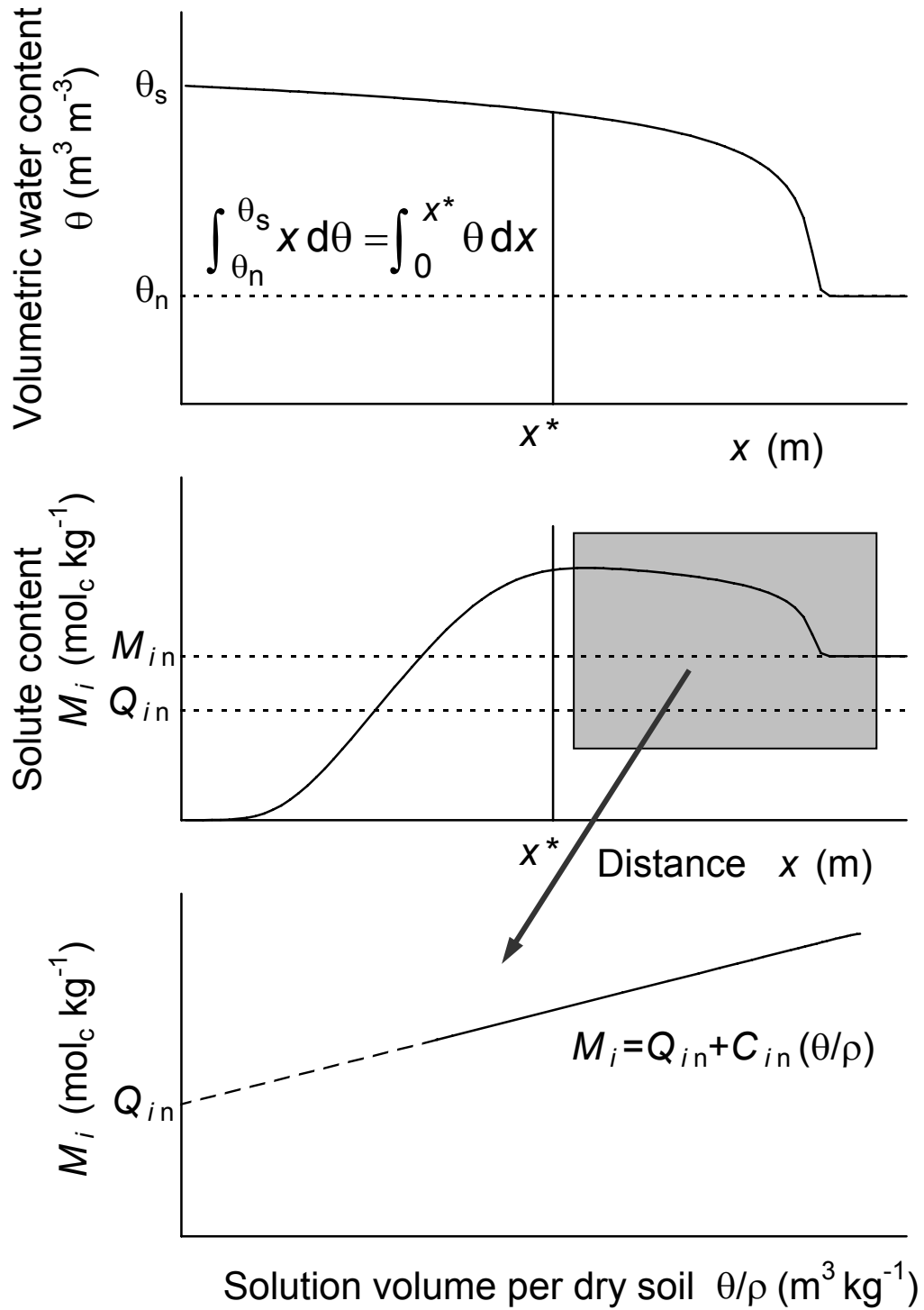


図 4.1 不飽和非定常浸潤実験による溶質吸着量測定の様式図。溶質 i の液相中初期濃度 C_{in} および土壌による初期吸着量 Q_{in} は $x > x^*$ 部分の M_i vs. (θ/ρ) プロットから求められる。 θ_s = カラム入口での体積含水率; θ_n = 初期体積含水率; M_{in} = 溶質の初期含量; ρ = 土壌のかさ密度; x^* = plane of separation.

溶液の組成は移動過程では変化せず、浸潤前の土壌溶液の組成に等しいはずだからである。このことは、 $x > x^*$ の領域では土壌による溶質吸着量も変化しないことを意味する。それゆえ、この領域($x > x^*$)で見られる乾土当たり溶質含量の距離による変化はすべて、浸潤前から存在した土壌溶液の集積によって水分含量(あるいは乾土当たり溶液体積)が変化したことだけによるものである(式[4.1])。したがって、 $x > x^*$ の領域について、任意の吸着性溶質 i の土壌中含量 M を単位質量土壌当たり溶液体積(θ/ρ) ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)に対してプロットすれば、直線関係

$$M_i = Q_m + (\theta/\rho) C_m \quad [4.3]$$

が得られ、その傾きから初期状態(水の浸潤前)における土壌中の平衡溶液濃度 C_n ($\text{mol}_e \text{m}^{-3}$) が、また切片から浸潤前の溶質吸着量 Q_n ($\text{mol}_e \text{kg}^{-1}$) が求められる。土壌に混和する塩溶液の濃度を変え、初期溶質含量 M_n ($\text{mol}_e \text{kg}^{-1}$) が異なる(したがって C_n と Q_n の値も異なる)一続きのカラム実験を行えば、吸着等温線を組み立てることができる。この方法による C_n および Q_n の推定は土壌に加えた溶質だけでなく、土壌中にもともと存在した溶質に対しても適用できる。望む場合には、こうして推定した C_n および Q_n の値から、土壌中の任意の吸着性陽イオンまたは陰イオンの組み合わせについて交換選択係数を求めることもできる。

4.3 試料と方法

実験には、第2章と同じく、観音台黒ボク土下層土(表層腐植質黒ボク土; Hydric Hapludand)の風乾細土(<1 mm) (Katou et al., 1996)を用いた。この土壌の主要な粘土鉱物はアロフェンおよび他の非晶質物質であり(農業技術研究所化学部, 1984)、 Ca^{2+} および SO_4^{2-} を主要な吸着態イオンとして含む。土壌のいくつかの性質を表4.1に示した(より詳しい性質は表2.1を参照)。

4.3.1 不飽和浸潤実験

含水比約 0.14 kg kg^{-1} の風乾土 100 g に表4.2に掲げた塩溶液のうちの一つを混和し、初期含水比 $w_n \approx 0.29 \text{ kg kg}^{-1}$ になるよう調製した。初期含水比が大き過ぎると、水浸潤時に $x > x^*$ の領域で十分な大きさの水分含量変化が得られず、逆に初期含水比が小さ過ぎると、 x^* の位置が浸潤前線に近づきすぎてこの領域から十分な数の土壌試料が得られない(図4.1)。上の w_n の値はこれらを考慮して選んだ。土壌に混和すべき塩溶液の濃度は、求めようとする吸着等温線が扱うべき溶液濃度の範囲、および混和されたイオンに対する土壌の吸着能により異なる。これは、まず見当をつけてみた任意の形の吸着式と式[4.1]とから決めることもできるし、あるいは単純に試行錯誤で選ぶこともできる。塩溶液を混和した土壌は吸着相と溶液相との間の吸着平衡が達成されるよう、ポリエチレン袋の中で十分に混合して一晩放置した。

表 4.1 観音台黒ボク土下層土の性質†

粒径組成 (%)	
粗砂 (0.2 ~ 2 mm)	1.1
細砂 (0.02 ~ 0.2 mm)	17.9
シルト (2 ~ 20 μm)	48.0
粘土 (< 2 μm)	33.0
全炭素含量 (g kg^{-1})	19
pH	
H ₂ O (1:2.5)	6.0
0.01 M CaCl ₂ (1:2.5)	5.7
交換性陽イオン ($\text{mmol}_\text{c kg}^{-1}$)	
Ca ²⁺	52.0
Mg ²⁺	12.2
K ⁺	4.2
Na ⁺	3.3
0.01 M NaOH 抽出性陰イオン ($\text{mmol}_\text{c kg}^{-1}$)	
Cl ⁻	0.4
NO ₃ ⁻	0.9
SO ₄ ²⁻	88.7
PO ₄	n.d.‡

† Katou et al. (1996) を改変.

‡ n.d. = 検出されず.

表 4.2 一次元不飽和浸潤実験の要約

土壌に混和 した塩溶液	カラム No.	かさ密 度	時間	Sorptivity	Plane of separation	M vs. (θ/ρ) プロットからの推定値				混和した Cl^- の量
						Cl^-		SO_4^{2-}		
						C_n	Q_n	C_n	Q_n	
		ρ	t	S	x^*					
		Mg m^{-3}	s	$\text{mm s}^{-1/2}$	cm	$\text{mmol}_c \text{ L}^{-1}$	$\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$	$\text{mmol}_c \text{ L}^{-1}$	—— $\text{mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ ——	
0.05 M CaCl_2	LKS7	0.799	12240	0.677	12.3	14.0 (± 0.3)	11.1 (± 0.2)	0.6 (± 1.5)	94.8 (± 0.9)	15.2
0.1 M CaCl_2	LKS3	0.790	11040	0.717	12.1	31.6 (± 0.5)	20.2 (± 0.3)	1.6 (± 1.0)	93.6 (± 0.6)	29.7
0.1 M CaCl_2	LKS4	0.799	9900	0.823	13.1	38.6 (± 1.3)	23.3 (± 0.8)	0.3 (± 0.8)	90.4 (± 0.5)	32.5
0.2 M CaCl_2	LKS5	0.780	6570	0.740	9.7	111.9 (± 0.8)	31.8 (± 0.5)	3.8 (± 1.1)	89.2 (± 0.6)	65.4
0.2 M CaCl_2	LKS6	0.789	10080	0.786	12.7	93.4 (± 1.7)	32.1 (± 1.0)	2.6 (± 1.0)	96.0 (± 0.6)	56.3

つぎに、この土壌をかさ密度 $\rho = 0.791 (\pm 0.007) \text{ Mg m}^{-3}$ 、初期体積含水率 $\theta_n = 0.225 (\pm 0.008) \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ となるよう、内径 2.1 cm の解体可能なアクリル製カラムに充填した。実験装置は、土壌水分拡散係数を室内で求める際に用いられるもの (Klute and Dirksen, 1986) と基本的に同一である。マリOTTびんを用いてカラム基部に蒸留水を供給することにより、一次元水平浸潤実験を行った。浸潤実験終了後、カラムをただちに解体し、土壌試料は秤量後迅速に風乾した。実験終了時の土壌試料の含水比は別に測定した風乾土の含水比を使って求めた。時間 t (s) 経過後の体積含水率の分布 $\theta(x)$ から、次式 (Philip, 1969)

$$S = \int_{\theta_n}^{\theta_s} x d\theta / t^{1/2} \quad [4.4]$$

で与えられる sorptivity S ($\text{m s}^{-1/2}$) および式 [4.2] で定義した x^* を各カラムについて求めた。

土壌中の陰イオン含量は Katou et al. (1996) の方法により測定した。乾土 1 g 相当の土壌に 100 mL の $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液を加えて 15 分間振とうし、遠心分離後、上澄液中の Cl^- , NO_3^- および SO_4^{2-} をイオンクロマトグラフィーにより定量した。この方法で抽出される陰イオンは吸着態陰イオンおよび液相中に存在した陰イオンからなり、式 [4.1] の M_i に相当する。

4.3.2 吸着等温線の決定

水分含量および陰イオン含量測定後、それぞれのカラムについて、 $x > x^*$ の領域から得られた土壌試料の陰イオン含量 $M(x)$ を乾土当たり溶液体積 (θ/ρ) に対してプロットした。 (θ/ρ) を独立変数とした線形回帰分析 (式 [4.3]) から、初期状態 (浸潤前) における溶液中濃度 C_n と乾土当たり吸着量 Q_n とを Cl^- および SO_4^{2-} について求めた。 x^* の近傍での Cl^- 含量は溶質分散のために低下する傾向があった。これらのデータは回帰分析からは除いた。 Cl^- の吸着等温線は、混和塩溶液濃度の異なる不飽和浸潤実験から得られた C_n と Q_n の値の組み合わせから求めた。

4.4 結果と考察

4.4.1 陰イオン含量分布と Cl^- 吸着等温線

図 4.2 は $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液を混和した観音台下層土 (カラム LKS3) への水の浸潤実験終了時の水分含量および陰イオン含量の分布を示す。時間 $t = 11040 \text{ s}$ 経過後の plane of separation は $x^* = 12.1 \text{ cm}$ の位置にあった。土壌の初期 Cl^- 含量は $29.6 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ であり、そのほぼすべてが混和した CaCl_2 溶液に由来するものであった。土壌固有の SO_4^{2-} 含量は $94.0 \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ であった。水の浸潤により、 Cl^- はカラム入口付近の土壌からほぼ完全に除かれ、 x^* の前方で浸潤前線より後方の領域に集積した。とはいえ、除去される Cl^- の“前線”は非吸着性溶質に対

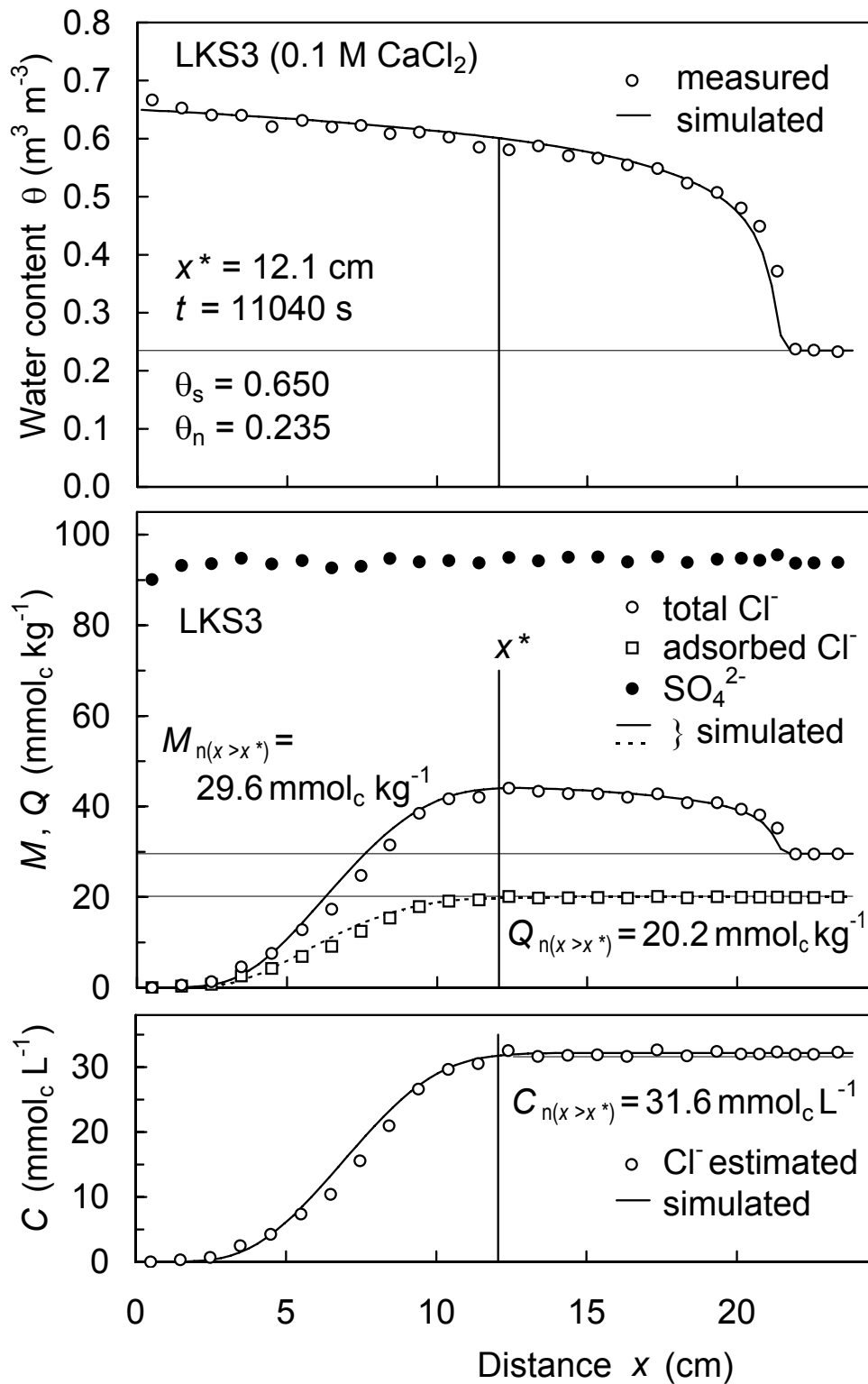


図 4.2 0.1 M CaCl_2 を混和した観音台下層土カラムへの水の浸潤により生じた水分含量および陰イオン含量の分布. $Q_{n(x>x^*)}$ および $C_{n(x>x^*)}$ はそれぞれ, $x > x^*$ の領域での陰イオン含量 M vs. (θ/ρ) プロットから推定した Cl^- の初期吸着量および初期液相中濃度. 液相中濃度 C および固相吸着量 Q の推定値および数値モデルによる計算値は, 推定した Cl^- 吸着等温線 ($K = 0.0238 \text{ m}^3 \text{mol}_c^{-1}$, $Q_{\max} = 0.0461 \text{ mol}_c \text{kg}^{-1}$ とした式[4.5]) にもとづく. $x^* = \text{plane of separation}$; $M_{n(x>x^*)} = \text{初期 } \text{Cl}^- \text{ 含量}$.

して予想される置換前線の位置にあたる x^* よりも後方にあった．このことは，混和した Cl^- のいくらかは土壤に吸着されていたことを示唆する．

図 4.3 は同じカラムについて，領域 $x > x^*$ での Cl^- 含量を乾土当たり溶液体積 (θ/ρ) に対してプロットしたものである．提案した理論による予想通り，プロットは直線になった．この領域から得られた Cl^- 含量および水分含量のデータについて行った線形回帰分析から，推定値 (\pm 標準誤差) $C_n = 31.6 (\pm 0.5) \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ および $Q_n = 20.2 (\pm 0.3) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ が得られた ($r^2 = 0.997^{***}$)．これらの結果は，土壤固有の Cl^- 含量が無視できる程度の大きさであった，観音台下層土に $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液を混和した時，加えた Cl^- の約 $2/3$ が土壤に吸着されたことを示す (表 4.2)．いったん吸着された Cl^- は，しかし，他種の陰イオンとの交換がないにもかかわらず，水の浸入によって容易に脱離した．この水による溶脱の受けやすさは，変異荷電土壤中の吸着性の弱い陰イオンに特徴的なものである．

対照的に，土壤固有の SO_4^{2-} の移動は水の浸潤過程ではほとんど認められなかった． $x > x^*$ の領域での SO_4^{2-} 含量 vs. (θ/ρ) プロットから， SO_4^{2-} に対しては $C_n = 1.6 (\pm 1.0) \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ および $Q_n = 93.6 (\pm 0.6) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ の推定値が得られた (図 4.3)．この結果は，高濃度の CaCl_2 溶液を混和した後も土壤固有の SO_4^{2-} はそのほぼすべてが吸着態のまま残ったことを示す．このことは，土壤固有の SO_4^{2-} は Cl^- に比べ，固相に対する親和性ははるかに高いとの観察結果を裏づける．このために，土壤による Cl^- 吸着の大部分は， SO_4^{2-} との陰イオン交換によるものではなく，バルク溶液のイオン強度の上昇に応じた AEC (あるいは陰イオン総吸着量) の増加によるもの (Katou et al., 1996) であった．

図 4.4 と図 4.5 には， $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液 (カラム LKS6) および $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液 (カラム LKS6) を混和した観音台下層土への水の浸潤によって生じた陰イオン含量の分布をそれぞれ示した．両カラムとも，浸入する水により Cl^- はカラム入口近くの土壤からほぼ完全に除去された．しかし，より多量の Cl^- を土壤に加えたカラム LKS6 の方が， Cl^- の“除去前線”の位置は x^* に近かった．この x^* に対する Cl^- “除去前線”の遅れの違いは，土壤による Cl^- 吸着が非線形であり，液相中 Cl^- 濃度が小さい時ほど遅れの程度が大きい (Katou et al., 1996) ことによる．これらのカラムにおいても， $x > x^*$ の領域での Cl^- 含量 vs. (θ/ρ) プロットは直線となり (図 4.6)，カラム LKS6 については $C_n = 93.4 (\pm 1.7) \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ および $Q_n = 32.1 (\pm 1.0) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ の推定値が，カラム LKS7 については $C_n = 14.0 (\pm 0.3) \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ および $Q_n = 11.1 (\pm 0.2) \text{ mmol}_c \text{ kg}^{-1}$ の推定値が得られた．図 4.4 および図 4.6 から， $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液の混和によって生じた土壤固有の SO_4^{2-} の脱離は無視できる程度の量であったこと，また土壤固有の SO_4^{2-} は水による溶脱をきわめて受けにくかったことが分かる．

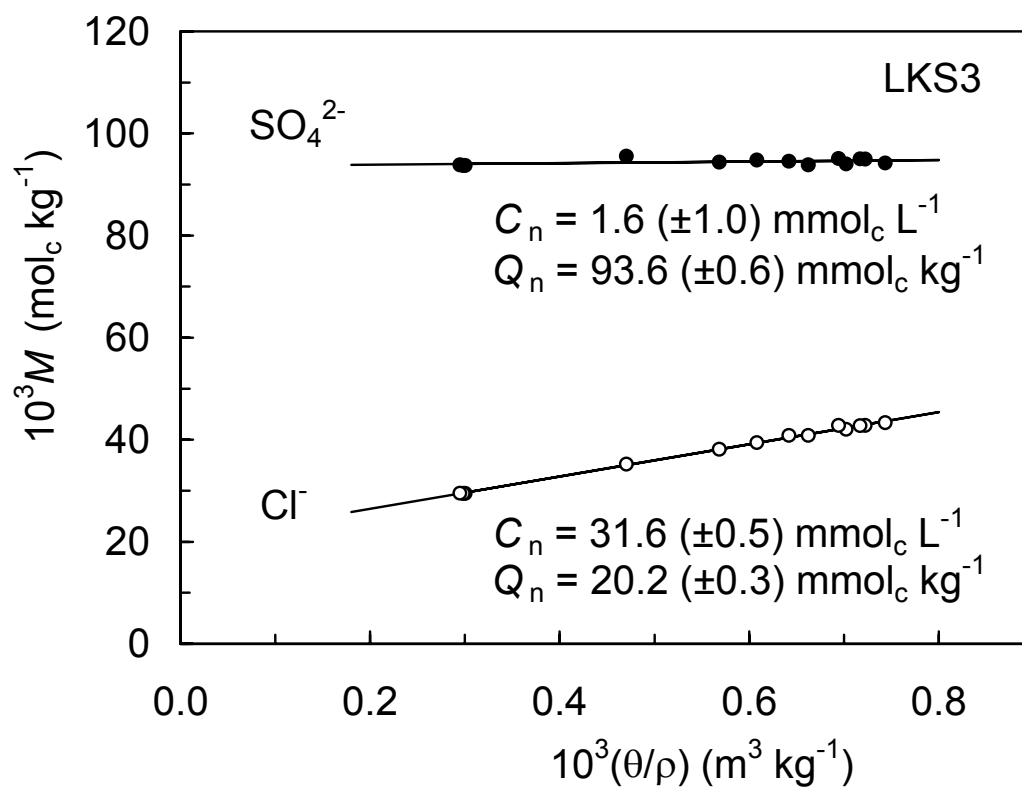


図 4.3 0.1 M CaCl_2 を混和したカラム LKS3 の $x > x^*$ 領域での、乾土当たり溶液体積 (θ/ρ) に対する陰イオン含量 M のプロット.

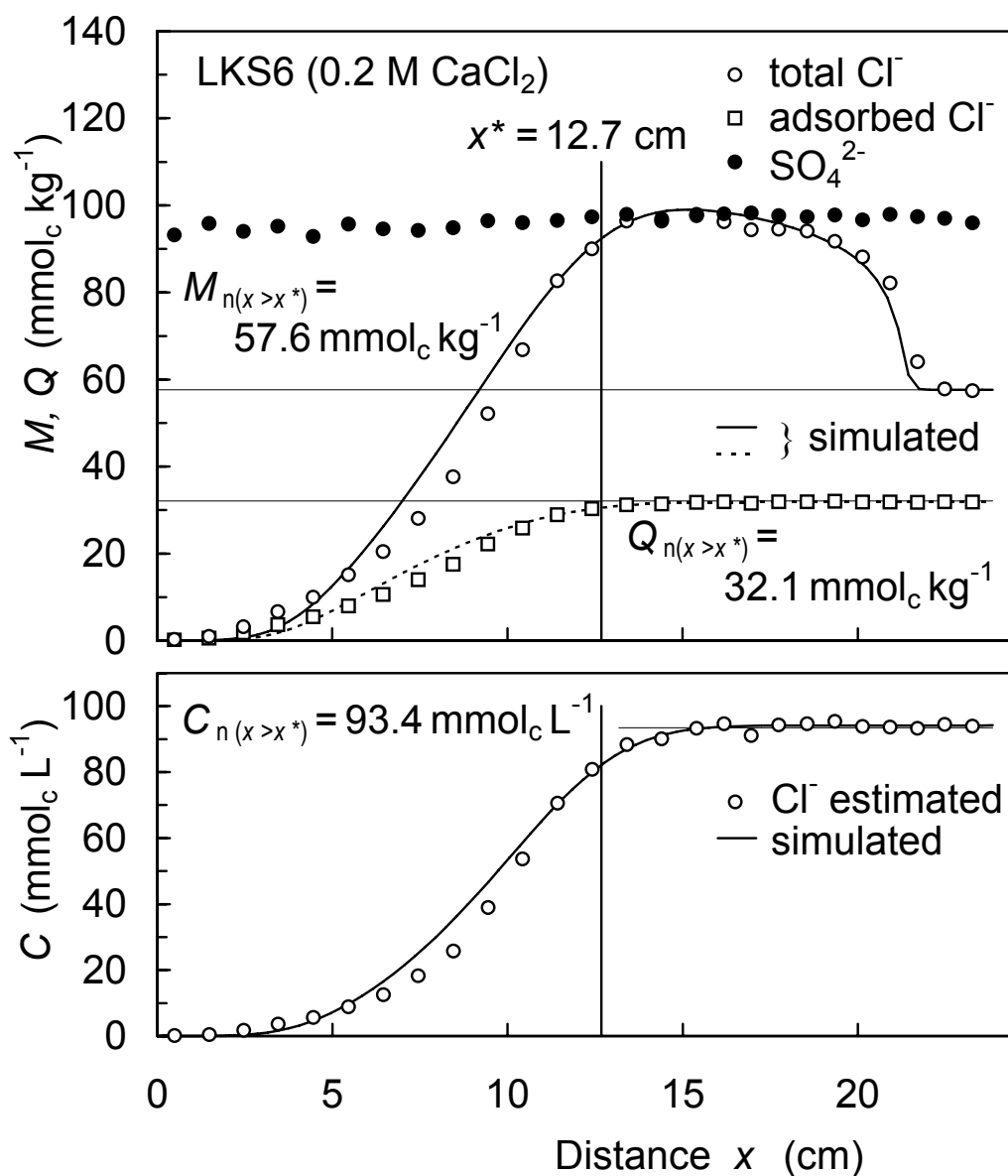


図 4.4 0.2 M CaCl_2 を混和した観音台下層土カラムへの水の浸潤により生じた陰イオン含量 M の分布. 液相中濃度 C と固相吸着量 Q の推定値および数値モデルによる計算値は, 非定常浸潤実験から推定した Cl^- 吸着等温線にもとづく.

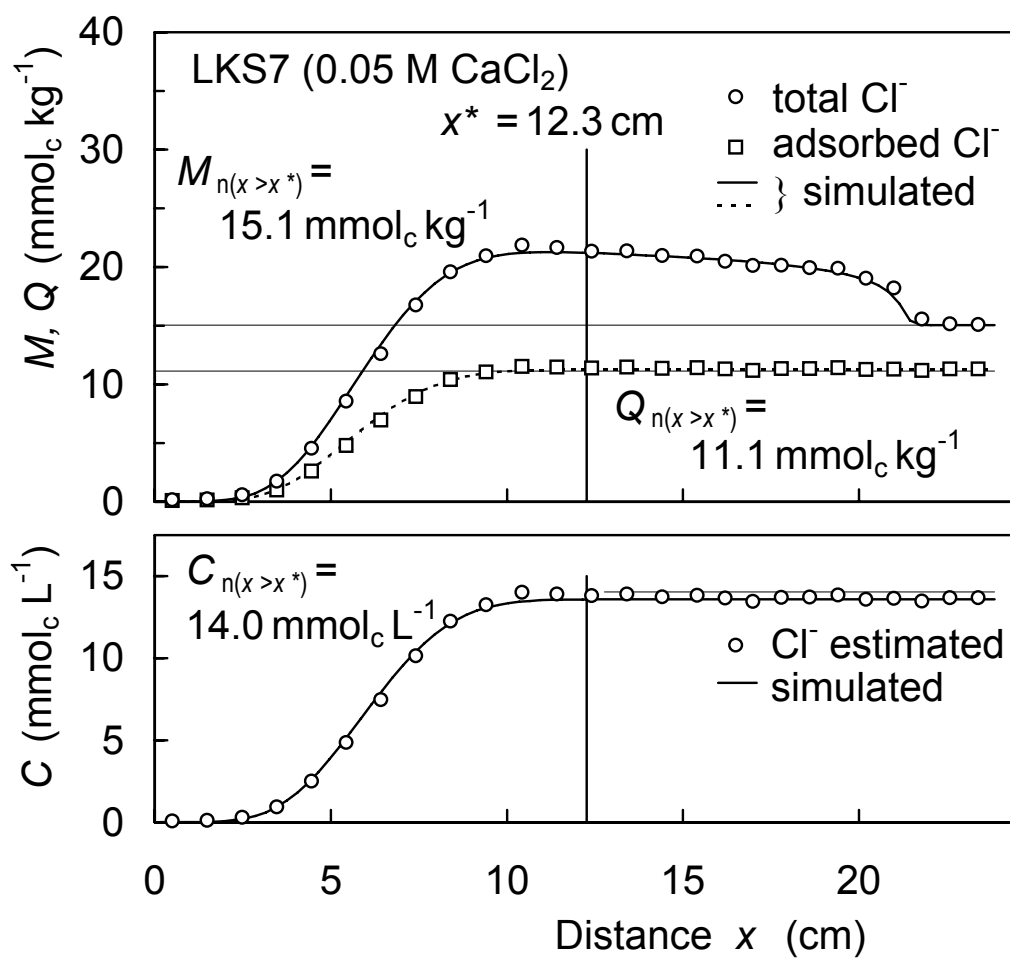


図 4.5 0.05 M CaCl_2 を混和した観音台下層土カラムへの水の浸潤により生じた陰イオン含量 M の分布. 液相中濃度 C と固相吸着量 Q の推定値および数値モデルによる計算値は, 非定常浸潤実験から推定した Cl^- 吸着等温線にもとづく.

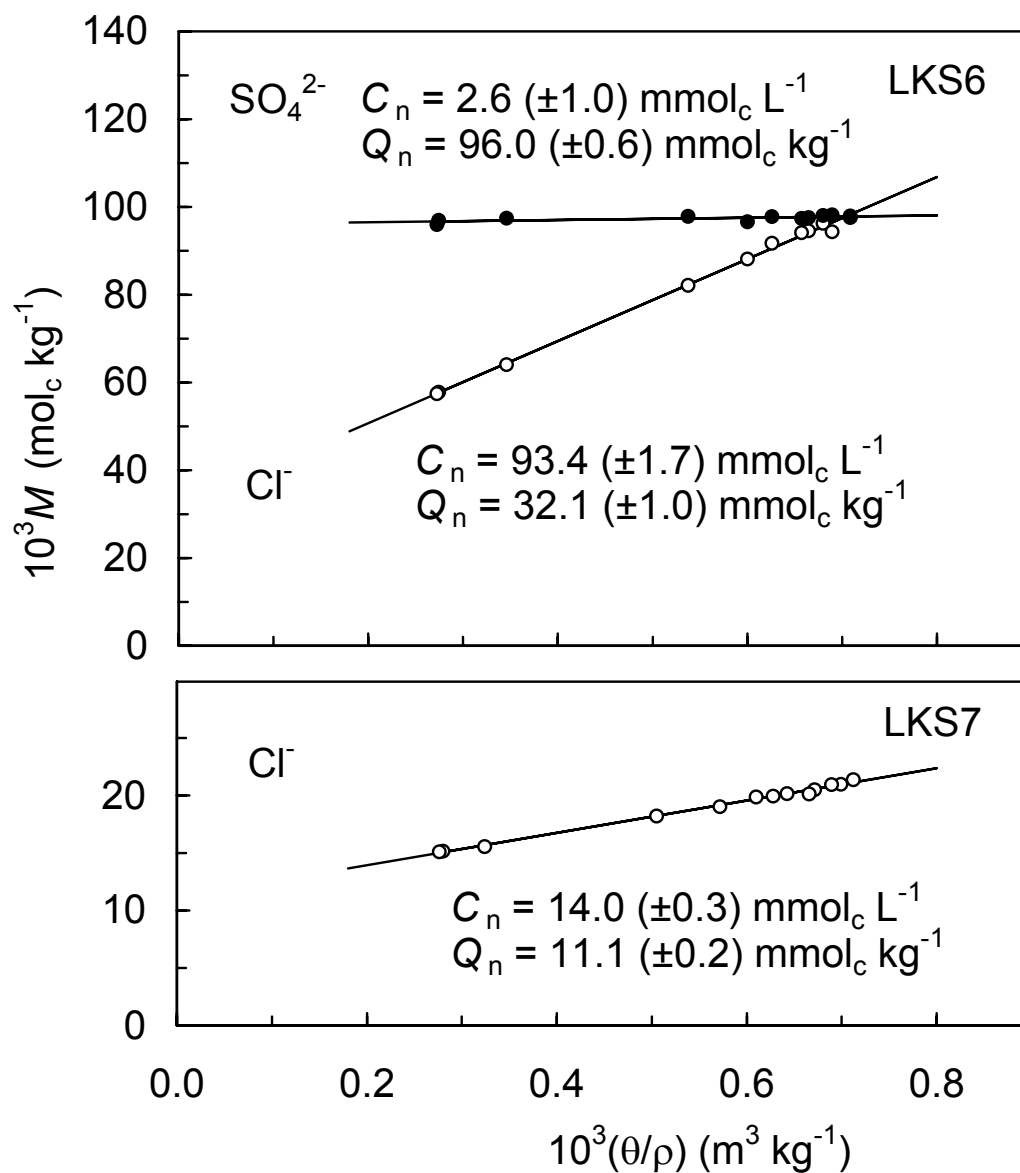


図 4.6 0.2 M CaCl_2 を混和したカラム LKS6 および 0.05 M CaCl_2 を混和したカラム LKS7 の $x > x^*$ 領域での、乾土当たり溶液体積 (θ/ρ) に対する陰イオン含量 M のプロット.

表 4.2 に示した 5 つのカラム実験から得られた Cl^- に対する C_n および Q_n の推定値を使って、 Cl^- の吸着等温線を求めた。原理上は $Q-C$ 関係を記述するのにどのような形の吸着式を用いてもよいが、ここでは Langmuir の式を用いた：

$$Q = \frac{Q_{\max} K C}{1 + K C} \quad [4.5]$$

ここで、 Q_{\max} は乾土当たり最大吸着量 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$)、 K は経験的な定数 ($\text{m}^3 \text{ mol}_c^{-1}$)。この式を線形化して表すと (Sposito, 1984, p. 26–28)

$$K_D = -K(Q - Q_{\max}) \quad [4.6]$$

ただし、 $K_D (= Q/C)$ は分配係数 ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$)。図 4.7 には、水の浸潤前の $Q (= Q_n)$ に対する $K_D (= Q_n/C_n)$ のプロットを Cl^- について示してある。 Q を独立変数とした線形回帰分析により求めた係数 $-K$ および KQ_{\max} から、吸着パラメータの値は $K = 0.0238 (\pm 0.0031) \text{ m}^3 \text{ mol}_c^{-1}$ および $Q_{\max} = 0.0461 (\pm 0.0094) \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ と推定された。

表 4.2 には、 SO_4^{2-} に対する C_n および Q_n の推定値も示してある。ただし、このような推定値から、混和したイオン種以外の、土壤中にもともと存在したイオン種に対する吸着等温線を求めることはできない。というのは、もし加えたイオン種(この場合には Cl^-) との間のイオン交換による脱離が生じれば、 Q_n の減少と C_n の増加をもたらす、その結果、土壤中に存在したイオン種に対する Q_n と C_n の値は負の相関を示すようになるだろうからである。逆に、 SO_4^{2-} に対する Q_n と C_n の間にほとんど相関が認められなかった ($r^2 = 0.046$) のは、 Cl^- 吸着の大部分が土壌固有の SO_4^{2-} との陰イオン交換によるものではなかったことを示すもう一つの証拠でもある。 C_n の推定値の相対誤差が大きいのは、ほとんどすべての SO_4^{2-} が吸着態として存在したことによる。この結果は、不飽和非定常浸潤実験による方法は吸着性の強い溶質にはあまり適さないことを示唆する。というのは、そのような溶質では $M_n \approx Q_n \gg (\theta_n/\rho) C_n$ であり、 C_n の推定値は溶質含量測定の際のわずかな実験誤差の影響を敏感に受けると予想されるからである。

4.4.2 得られた吸着等温線から推定した Cl^- の液相中濃度と吸着量の分布

上で推定した吸着等温式 ($K = 0.0238 \text{ m}^3 \text{ mol}_c^{-1}$, $Q_{\max} = 0.0461 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ とした式 [4.5]) と Cl^- に関する物質収支式 (式 [4.1]) を使って、実測した水分含量分布 $\theta(x)$ および Cl^- 含量分布 $M(x)$ から、 Cl^- の液相中濃度 $C(x)$ および土壌による吸着量 $Q(x)$ の分布を推定した。図 4.2, 図 4.4 および図 4.5 には推定した $C(x)$ および $Q(x)$ の分布も示してある。理論的に予想されたように、

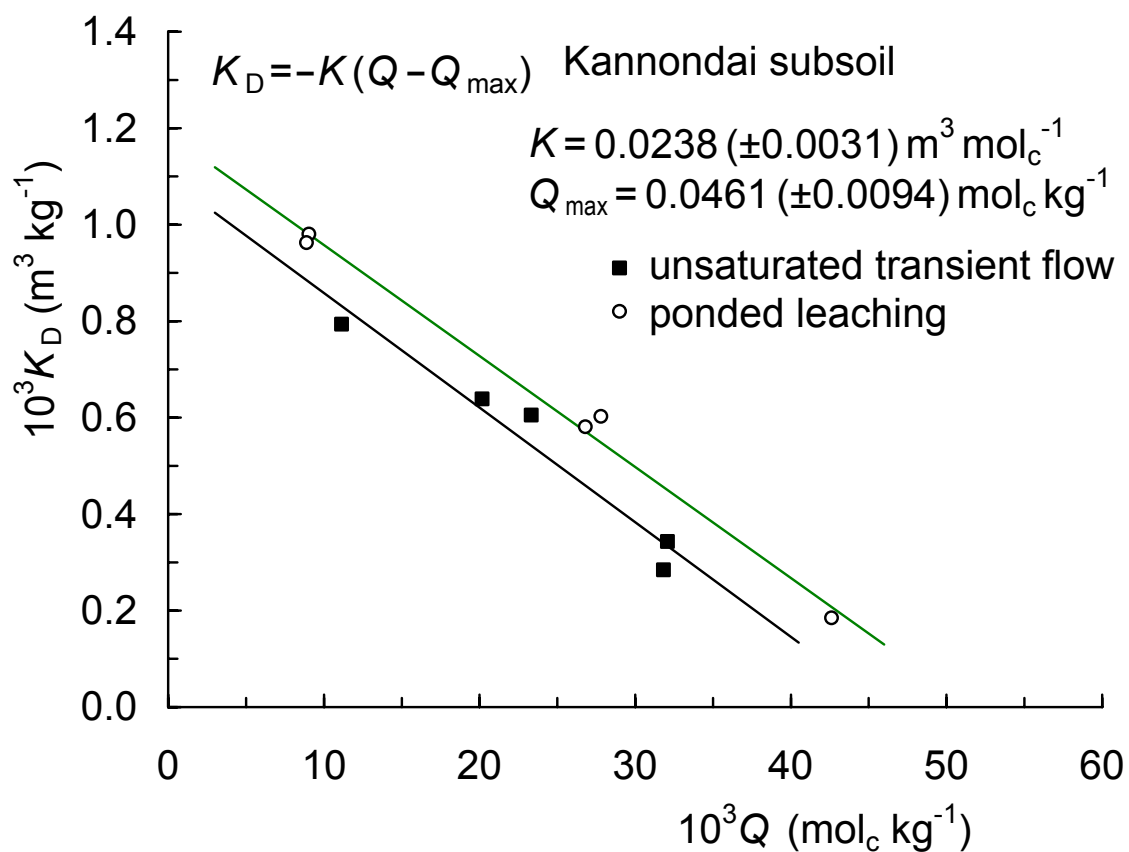


図4.7 非定常浸潤実験から求めたCl⁻に対する吸着等温線と湛水定常浸透実験から求めた吸着等温線の比較. K_D = 分配係数; Q = 土壌による Cl⁻吸着量; K = 経験的な定数; Q_{\max} = Langmuir の式に現れる Cl⁻の最大吸着量.

$x > x^*$ の領域での Cl⁻吸着量は実質的に一定であった。水の浸入によって引き起こされた $0 < x < x^*$ の領域での Cl⁻の脱離は、バルク溶液のイオン強度の低下に応じた AEC（あるいは陰イオン総吸着量）の減少によるものである。

4.4.3 得られた吸着等温線にもとづいて数値的に予測した Cl⁻含量分布

非定常浸潤実験を利用した吸着等温線測定の長所の一つは、 $x > x^*$ の領域での M vs. (θ/ρ) プロットから推定した吸着等温線が $0 < x < x^*$ の領域での溶質含量分布を再現できるかどうか、試すことができることである。図 4.2, 図 4.4 および図 4.5 には、上で得られた吸着パラメータ K と Q_{\max} の値を用いて Katou et al. (1996) の陰イオン移動モデルにより数値的に予測した $M(x)$, $C(x)$ および $Q(x)$ の分布も、比較のために示してある。数値シミュレーションでは、水分移動を表す式

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(\theta) \frac{\partial \theta}{\partial x} \right] \quad [4.7]$$

を初期条件・境界条件

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_n, & x &\geq 0, & t &= 0, \\ \theta &= \theta_s, & x &= 0, & t &> 0, \\ \theta &= \theta_n, & x &\rightarrow \infty, & t &> 0 \end{aligned} \quad [4.8]$$

のもとで、また溶質移動を表す式

$$\left(\theta + \rho \frac{dQ}{dC} \right) \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D_s \frac{\partial C}{\partial x} \right) - q \frac{\partial C}{\partial x} \quad [4.9]$$

を初期条件・境界条件

$$\begin{aligned} C &= C_n, & x &\geq 0, & t &= 0, \\ C &= C_0, & x &= 0, & t &> 0, \\ C &= C_n, & x &\rightarrow \infty, & t &> 0 \end{aligned} \quad [4.10]$$

のもとで同時に解いて $\theta(x, t)$ および $C(x, t)$ を求め、これらの値から式[4.1]と式[4.5]を使って $Q(x, t)$ および $M(x, t)$ を計算した。数値解を得るにあたって、土壌水分拡散係数 $D(\theta)$ ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) は Brutsaert (1979) による指数関数型の形をとると仮定した。関数 $D(\theta)$ に現れる相互に依存しあう 2 つの定数を $\beta = 8$ および $\gamma = 1.434 \times 10^{-3}$ とし、式[4.8]のもとで式[4.7]を数値的に解くことにより、実験的に得られた体積含水率の分布 $\theta(x)$ は十分に再現された。溶質分散係数 D_s (m^2

s⁻¹)については、充填した細砂に対して得られた屈曲度係数 $\tau = 0.44$ および dispersivity $\alpha = 2$ mm (Clothier et al., 1988; Clothier et al., 1991)が観音台下層土に対しても適用できる (Katou et al., 1996)と仮定した. 式[4.10]の C_n の値は, 数値シミュレーションでの CI の初期含量 M_n が, $x > x^*$ の領域について M vs. (θ/ρ) プロットによる C_n と Q_n の推定値から求めた初期含量の値 $M_{n(x>x^*)}$ と等しくなるように選んだ. $M = M_{n(x>x^*)}$, $\theta = \theta_n$ とし, C について式[4.1], [4.5]を解くことにより, 数値シミュレーションで用いるべき C_n の値は, カラム LKS3, LKS6 および LKS7 でそれぞれ $C_n = 32.2 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$, $94.1 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ および $13.6 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ と求められた. 式[4.10]の C_0 の値は $0.01 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$ とした. 数値的に得られた $M(x)$, $C(x)$ および $Q(x)$ の分布は, 各カラムとも, 実測した CI 含量分布 $M(x)$ の分布および推定した $C(x)$, $Q(x)$ の分布とそれぞれよく一致した. これらの結果は, 推定した CI 吸着等温線が不飽和条件下での観音台下層土における CI 移動過程を記述するのに適切なものであったことを示している.

より詳細に検討すると, 数値的に得られた $M(x)$ と実測した $M(x)$ の一致は, 最も濃い CaCl_2 溶液を土壤に混和したカラム LKS6 でやや悪いようにみえる. これは, Langmuir の式では十分に表現し得ない CI の非線形吸着の影響によるものかも知れないし, また侵入する水と土壤中に存在した溶液の間の密度の違いの影響 (Mansell et al., 1998) によるものかも知れない. しかし, ここで強調すべきことは, カラム内の $0 < x < x^*$ の領域で水分移動に関して物理的非平衡が生じたとしても, 非定常浸潤実験による方法では, 水の浸潤前に達成された吸着平衡が乱されることのない, $x > x^*$ の領域での M vs. (θ/ρ) プロットから吸着等温線を求めるので, 得られた吸着等温線はその影響を受けないということである.

4.4.4 従来の方法との比較

表 4.3 には Schofield (1949) の方法を改変した繰返し洗浄法により測定した, 観音台下層土による CI 吸着を示した. 乾土 2 g 相当の土壤を 50 cm^3 容の遠沈管にとり, 25 cm^3 の 1 mol L^{-1} NaCl および 0.5 mol L^{-1} CaCl_2 によりそれぞれ 5 回洗浄・遠心分離したのち, 0.005 mol L^{-1} CaCl_2 , 0.025 mol L^{-1} CaCl_2 または 0.125 mol L^{-1} CaCl_2 により 5 回洗浄・遠心分離して平衡に達せさせた. 最終の平衡・遠心分離後に土壤に残っている陰イオンを 0.01 mol L^{-1} NaOH で抽出し, 液相に含まれる分を差し引いて土壤による吸着量を求めた. 表 4.3 中の非交換性 SO_4^{2-} は, CaCl_2 溶液による洗浄では置き換えられず, 0.01 mol L^{-1} NaOH によって抽出された SO_4^{2-} である. 土壤中の移動過程で生じるとは予想しがたい, CI とのイオン交換による土壤固有の SO_4^{2-} の脱離を徹底的に引き起こすために, 繰返し洗浄法はカラム実験で観察される CI 吸着や分配係数 K_D をはなはだ過大評価することが明らかである. 仮に濃厚 NaCl 溶液および CaCl_2 溶液に

表 4.3 CaCl₂ 溶液を用いた繰返し洗浄法により測定した観音台下層土による Cl⁻ 吸着.

液相中の Cl ⁻ 濃度	平衡 pH	Cl ⁻ 吸着量	非交換性 SO ₄ ²⁻ †	Cl ⁻ に対する 分配係数 K_D
mmol _c L ⁻¹		mmol _c kg ⁻¹		L kg ⁻¹
10.2	5.22	62.5	11.4	6.13
50.8	5.38	87.0	11.6	1.71
250	5.54	109	10.8	0.436

† 0.01 mol_c L⁻¹ NaOH により抽出.

よる洗浄を省略(すなわち、濃度の低い CaCl_2 溶液のみにより洗浄)すれば、交換性 SO_4^{2-} の一部は土壤中に残り、 Cl^- 吸着量も低下するであろう。しかし、その場合、 SO_4^{2-} の脱離(および Cl^- 吸着の過大評価)の程度は、 Cl^- - SO_4^{2-} 間の交換選択係数のほか、洗浄回数のような実験条件にも依存し、予測するのが難しい。そのような SO_4^{2-} の過剰な脱離は、ここで提案した非定常浸潤実験を利用した方法では生じない。

図 4.7 には、湛水定常浸透実験により得られた Cl^- 吸着データ (Katou et al., 1996) も比較のために示してある。この方法では、5.7~7.4 pore volume の CaCl_2 溶液をカラム上部から浸透させたのちカラムを解体し、 0.01 mol L^{-1} NaOH 抽出性の土壤中 Cl^- 含量から液相相当分を差し引いて Cl^- 吸着量を求めた。湛水定常浸透実験により得られた Cl^- 吸着等温線 ($K = 0.0230 \text{ m}^3 \text{ mol}_c^{-1}$, $Q_{\max} = 0.0516 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$) は、非定常浸潤実験によるものに比べ、図中ではわずかに上方にあった。二つの方法による吸着等温線のかなりよい一致は、しかし、むしろ幸運なものだったとわれわれは考える。湛水浸透実験では、 SO_4^{2-} 脱離がほとんど認められなかった土壤試料からのデータのみを使って吸着等温線を求めた。すでに述べたように、 SO_4^{2-} の脱離は Cl^- 吸着量の増加を伴うが、それがどの程度進むかを予測することは容易ではない。湛水浸透実験は吸着実験というより、本質的にはむしろカラム移動実験であり、吸着平衡が実際に達せられているかどうか、先験的には分からない。

この研究で開発した不飽和非定常浸潤実験による方法は、土壤と塩溶液を混合することにより吸着平衡が達せられているという点で、実際にはバッチ法の変種ということができる。したがって、この方法にはこれまで用いられてきたカラム浸透実験のような、吸着平衡に達しているかどうかに関する不確かさがない。また、従来のバッチ法では、強く吸着した土壤固有のイオンの脱離という、現実には起きにくい現象がよく見られるが、われわれの方法では、これは溶液混和時の土壤：溶液比を大きくとることによって最小限に抑えられている。溶質吸着量と平衡溶液濃度は、土壤中に存在した溶液が浸入する水によってピストンの置換されて集積することを利用して、式[4.3]から同時に推定される。このため、水と非混和性の高密度の液体を用いる (Phillips and Bond, 1989; Bond and Phillips, 1990a) などの、比較的低水分含量の土壤から溶液を抽出するために生じる実験上の煩雑さは回避されている。不飽和非定常浸潤実験による方法の短所の一つは、吸着性の強い溶質では溶液濃度の推定値の誤差が比較的大きいために、それらには適さないということである。また、実験条件設定の意図に反して、加えたイオンと土壤中にもともと存在したイオンの間のイオン交換が顕著に進む場合にも、吸着等温線を求めるのはそれほど単純ではなくなる。提案した方法は、吸着の大部分がイオン交換容量の増加を通じて生じる、変異荷電土壤中の吸着力の弱いイオンに対する

吸着等温線の測定に最も適している.

4.5 結論

野外で溶質移動が生じる時と類似した吸着態イオン組成を持つ土壌による溶質吸着等温線を, 実験室内で求めるための方法を開発した. この方法では, あらかじめ塩溶液を混和して吸着平衡に達せさせた土壌をカラムに充填し, 水を水平浸潤させる. 浸潤前の溶質吸着量および平衡溶液濃度は, 土壌中に存在した溶液が濃度・組成不変のまま押されて集積する, カラム内の“plane of separation”の前方の領域での溶質含量 vs. 水分含量プロットから得られる. 濃度の異なる塩溶液を混和した一続きのカラム実験を行えば, 吸着等温線が求められる. この方法には吸着平衡に達しているかどうかに関する不確かさがなく, また, 土壌溶液を抽出することなく比較的低水分含量での吸着平衡を測定できること, 推定した吸着等温線が, 独立に測定した“plane of separation”の後方の溶質含量分布を再現できるかどうかを試すこともできることなどの長所がある. 非定常浸潤実験を利用したこの方法では, 強く吸着した土壌固有イオンの脱離が最小限に抑えられるため, 主としてイオン交換容量の増加によって吸着される, 変異荷電土壌中の吸着力の弱いイオンに対する吸着等温線の測定に最も適している.

第5章 pHを独立変数としない変異荷電 土壌のCEC, AECの表現⁴

要約 変異荷電土壌の陽イオン交換容量(CEC)と陰イオン交換容量(AEC)は、溶液のpHと電解質濃度の関数として表されることが多い。CECとAECをそのように表現した場合、土壌中のイオン移動を予測しようとする、pHの時間的・空間的な変化を正確に計算しなければならないという困難が生じる。ここでは、pHが明示的には現れない、CECとAECの新しい数式的な表現法を提案する。この数式的表現の基礎になっているのは、 H^+ または OH^- が加えられない限り、全電解質濃度 C の変化に伴う陽イオン総吸着量 Q_{cat} (=CEC)の変化と陰イオン総吸着量 Q_{an} (=AEC)の変化はほぼ等量的であるという概念である。これは、土壌の正味の表面電荷が事実上一定に保たれることを意味し、そのことから、溶液の電解質濃度の変化に伴う H^+ 濃度の変化 $d[H^+]/dC$ と、 $[H^+]$ および C に関する Q_{cat} および Q_{an} の偏導関数との関係を表す式が導かれる。その関係を使うと、CECとAECがそれぞれ、 $Q_{cat} = k_{cat} [H^+]^{-a_{cat}} C^{b_{cat}}$ および $Q_{an} = k_{an} [H^+]^{-a_{an}} C^{b_{an}}$ と表される場合には、一価イオンで飽和された土壌の C の変化に伴う Q_{cat} (または Q_{an})の変化は、pHを変数として含まない常微分方程式によって表現できる。この方程式を解くことによって得られた Q_{cat} と C の関係は、従来の方法により、pH依存性の吸着量、物質収支および電気的中性を表す式を同時に解いて求めたものとよく一致した。この方法の利点は、ひとたび吸着パラメータの値を知れば、土壌中の電解質イオンの移動を予測するに際して H^+ の移動を表す式を解く必要がないことである。

5.1 まえがき

変異荷電土壌の表面電荷は、溶液のイオン組成に応じて変化する(Parfitt, 1980; Bolan et al., 1999)。かなりの量のアロフェン、イモゴライトや他の酸化物・水酸化物鉱物を含む土壌では、正味の表面電荷は正、負、零のいずれにもなり得て、陽イオン吸着量と陰イオン吸着量はバ

⁴ 本章の内容は Katou, H. 2002. A pH-dependence implicit formulation of cation- and anion-exchange capacities of variable-charge soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1218–1224 に発表した。

ルク溶液の pH やイオン強度に依存する (van Raij and Peech, 1972; Ilton Morais et al., 1976; Okamura and Wada, 1983; Charlet and Sposito, 1989). これらの土壌中の電解質イオンの移動速度を予測するには, 変異荷電表面による吸着の影響を適切に考慮しなければならない (Wong et al., 1990; Bellini et al., 1996; Katou et al., 1996, 2001).

変異荷電土壌の CEC と AEC は, 水移動に対する電解質イオンの移動の遅れと線形関係にあると考える研究者もあり (Wong et al., 1990; Bellini et al., 1996), 溶液 pH と電解質濃度の関数として表されることが多い. 例えば, Okamura and Wada (1983) は, NH_4^+ と Cl^- を“指標イオン”として測定した Andisols (黒ボク土に相当) や Ultisols の CEC と AEC は, 次の形の回帰式で表現できることを見出した:

$$\log \text{CEC} = a \text{ pH} + b \log C + c \quad [5.1]$$

$$\log \text{AEC} = a' \text{ pH} + b' \log C + c' \quad [5.2]$$

ここで C は液相中のイオン濃度, a, b, c, a', b' および c' は経験的な定数. Ishiguro et al. (1992) は pH および電解質濃度一定の飽和定常流条件の下で黒ボク土を用いた $\text{CaCl}_2\text{--SrBr}_2$ 置換実験を行い, 流出液中への Sr^{2+} や Br^- の出現の遅れが, カラム実験と同一の pH および電解質濃度条件で測定した土壌の CEC, AEC の値から予想されるものとよく一致することを認めた.

しかし, pH および電解質濃度一定という条件が満たされることは, 野外ではまれである. より現実的な状況では, 電解質濃度が変動し, pH も制御されない. pH の値が“point of zero salt effect” (PZSE) に等しくない限り, 変異荷電土壌ではバルク溶液のイオン強度を変えると pH も変化する (Sposito, 1984, p. 81–88). このような条件では, CEC と AEC の変化を予測するには, 同時に起きる pH の変化も予測しなければならない. ただ一種の一価陽イオンと一価陰イオンで飽和した土壌では, 中性塩の添加または除去によって生じる pH, 陽イオン吸着量および陰イオン吸着量の変化は, 陽イオン・陰イオンの吸着と物質収支, および溶液の電氣的中性に関する以下の式を同時に解くことにより求められる (和田, 1985):

$$Q_{\text{cat}} = f(C_{\text{cat}}, [\text{H}^+]) \quad [5.3]$$

$$Q_{\text{an}} = g(C_{\text{an}}, [\text{H}^+]) \quad [5.4]$$

$$M_{\text{cat}} = Q_{\text{cat}} + (\theta/\rho) C_{\text{cat}} \quad [5.5]$$

$$M_{\text{an}} = Q_{\text{an}} + (\theta/\rho) C_{\text{an}} \quad [5.6]$$

$$C_{\text{cat}} + [\text{H}^+] = C_{\text{an}} + [\text{OH}^-] \quad [5.7]$$

ここで, Q_{cat} および Q_{an} は乾土当たり交換性陽イオン吸着量および陰イオン吸着量 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$) であり, それぞれ CEC および AEC に等しい. また, C_{cat} および C_{an} は液相中の電解質陽イオ

ンおよび陰イオン濃度 ($\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$), M_{cat} および M_{an} は乾土当たり陽イオン含量および陰イオン含量 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$), θ は体積含水率 ($\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$), ρ は土壌のかさ密度 (kg m^{-3}), f および g は任意の形の関数を表す.

この方法をとった時に生じる困難は, イオン強度が変動しうる条件の下での電解質イオンの移動を予測するには, pH の時間的・空間的な変化を正確に計算しなければならないということである. これは, 変異荷電土壌による電解質イオンの吸着量は H^+ 濃度のわずかな変化にもきわめて敏感に応答するため, 電解質イオンの移動を表す式に加えて H^+ の移動を表す式も同時に解かなければならないことによる. さらに, その場合, $dQ_{\text{cat}}/dC_{\text{cat}}$, $dQ_{\text{an}}/dC_{\text{an}}$ および遅延係数 $R [= 1 + (\rho/\theta) dQ_i/dC_i$, ただし i はイオン種] (van Genuchten and Cleary, 1982) の計算は簡単ではなく, 多くの計算労力を要する.

ここでは, これまでの方法とは異なり, pH が明示的には現れない CEC と AEC の新しい数式的な表現法を提案する. この数式的表現の基礎になっているのは, H^+ または OH^- が加えられない限り, 土壌の正味の表面電荷 q_{H} は事実上一定に保たれるという概念である. この考えに基づくと, 溶液の電解質濃度 C の変化に伴う H^+ 濃度の変化を, $[\text{H}^+]$ および C に関する CEC と AEC の偏導関数に関係づける式が導かれる. その関係を使えば, CEC と AEC が式[5.1]および式[5.2]により表される場合には, ただ一種の陽イオン・陰イオンで飽和された土壌の C の変化に伴う CEC (または AEC) の変化は, pH を変数として含まない常微分方程式によって表現できる. 土壌に中性塩を加えたときに生じる CEC の変化は, この方程式を解くことによって予測できる. ここでは, 得られた予測結果を, 従来の方法により CEC と AEC を溶液の pH と電解質濃度の明示的な関数として表現して求めたものと比較した. CEC と AEC の pH 依存性を明示的には表さない新しい方法の利点は, 経験的な吸着パラメータの値を知れば, 土壌中の電解質イオンの移動を予測するに際して H^+ の移動を表す式を解く必要がないことである.

5.2 理論

ただ一種の一価陽イオンと陰イオンで飽和された変異荷電土壌に, それと同種の陽イオン・陰イオンからなる中性塩が加えられる (あるいは中性塩が取り除かれる) としよう. 液相中の電解質濃度の変化に伴う陽イオン吸着量と陰イオン吸着量の変化は次の式で表される:

$$\frac{dQ_{\text{cat}}}{dC_{\text{cat}}} = \left(\frac{\partial Q_{\text{cat}}}{\partial C_{\text{cat}}} \right)_{[\text{H}^+]} + \left(\frac{\partial Q_{\text{cat}}}{\partial [\text{H}^+]} \right)_{C_{\text{cat}}} \frac{d[\text{H}^+]}{dC_{\text{cat}}} \quad [5.8]$$

$$\frac{dQ_{an}}{dC_{an}} = \left(\frac{\partial Q_{an}}{\partial C_{an}} \right)_{[H^+]} + \left(\frac{\partial Q_{an}}{\partial [H^+]} \right)_{C_{an}} \frac{d[H^+]}{dC_{an}} \quad [5.9]$$

式[5.8]および式[5.9]の右辺第2項は、中性塩の添加または除去により引き起こされた pH の変化によるイオン吸着量の変化を表す。ここで、土壤に H^+ または OH^- が加えられない限り、陽イオン吸着量の変化と陰イオン吸着量の変化はほぼ等量的であると仮定すると、

$$dQ_{cat}/dC_{cat} \approx dQ_{an}/dC_{an} \quad [5.10]$$

この仮定は、もし例えば Q_{cat} の増加量が Q_{an} の増加量より大きい場合には液相中の H^+ 濃度の上昇をもたらすが、液相に放出された H^+ はそのほぼすべてが潜在的な陰イオン吸着基へのプロトン付加に消費され、その結果、正味の表面電荷 $q_H (= Q_{an} - Q_{cat})$ は事実上一定に保たれる、との考えにもとづいている。Wada (1984) はこのような表面 SiOH 基から表面 AlOH 基への化学量論的な H^+ の転移を、黒ボク土でみられる“みかけの塩吸収”のメカニズムと考えている。

式[5.8]および[5.9]を式[5.10]に代入し、 $C_{cat} \gg [H^+]$ および $C_{an} \gg [OH^-]$ であるために $C_{cat} \approx C_{an} \approx C$ とおいてよいとすると、電解質濃度の変化に伴う H^+ 濃度の変化に対するよい近似として、次の式が得られる：

$$\frac{d[H^+]}{dC} = - \left[\left(\frac{\partial Q_{cat}}{\partial C} \right)_{[H^+]} - \left(\frac{\partial Q_{an}}{\partial C} \right)_{[H^+]} \right] / \left[\left(\frac{\partial Q_{cat}}{\partial [H^+]} \right)_C - \left(\frac{\partial Q_{an}}{\partial [H^+]} \right)_C \right] \quad [5.11]$$

溶液の pH および電解質濃度による CEC と AEC の変化がそれぞれ、式[5.1]と式[5.2]によって表される場合には、

$$Q_{cat} (= CEC) = k_{cat} [H^+]^{-a_{cat}} C^{b_{cat}} \quad [5.12]$$

$$Q_{an} (= AEC) = k_{an} [H^+]^{-a_{an}} C^{b_{an}} \quad [5.13]$$

と書くことができる。ここで k_{cat} , a_{cat} , b_{cat} , a_{an} , b_{an} および k_{an} は経験的な定数。また、 H^+ の活量係数は 1 と仮定した。このとき、式[5.11]右辺の偏導関数は以下の式によって与えられる：

$$\left(\frac{\partial Q_{cat}}{\partial C} \right)_{[H^+]} = (b_{cat}/C) Q_{cat} \quad [5.14]$$

$$\left(\frac{\partial Q_{an}}{\partial C} \right)_{[H^+]} = (b_{an}/C) Q_{an} \quad [5.15]$$

$$\left(\frac{\partial Q_{cat}}{\partial [H^+]} \right)_C = -(a_{cat}/[H^+]) Q_{cat} \quad [5.16]$$

$$\left(\frac{\partial Q_{an}}{\partial [H^+]} \right)_C = - \left(a_{an} / [H^+] \right) Q_{an} \quad [5.17]$$

式[5.14]~[5.17]の関係を使い，式[5.8]および式[5.9]に式[5.11]を代入すると，

$$\frac{dQ_{cat}}{dC} = \left(\frac{Q_{cat} + q_H}{C} \right) \left[b_{an} - \left(\frac{a_{an}}{a_{cat}} \right) b_{cat} \right] / \left[1 - \left(\frac{a_{an}}{a_{cat}} \right) \left(1 + \frac{q_H}{Q_{cat}} \right) \right] \quad [5.18]$$

および

$$\frac{dQ_{an}}{dC} = \left(\frac{Q_{an}}{C} \right) \left[b_{an} - \left(\frac{a_{an}}{a_{cat}} \right) b_{cat} \right] / \left[1 - \left(\frac{a_{an}}{a_{cat}} \right) \left(\frac{Q_{an}}{Q_{an} - q_H} \right) \right] \quad [5.19]$$

が得られる．ただし， $q_H = Q_{an} - Q_{cat}$ の関係を使った．式[5.18]と式[5.19]は同一であり，土壤に H^+ も OH^- も加えられない時の電解質濃度の変化に伴う Q_{cat} (= CEC) および Q_{an} (= AEC) の変化を表す．ここで注意すべきことは， q_H は定数として扱われており，また，これらの式には pH が明示的には現れないことである．適当な初期条件の下で式[5.18]および式[5.19]を解けば，電解質濃度 C の関数として Q_{cat} および Q_{an} を求めることができ，同時に生じる pH の変化については知る必要がない．

5.3 適用例

変異荷電土壤中を移動する中性塩溶液からの電解質イオンの吸着に関する吸着等温線は，電解質濃度の変化に応じて溶液 pH が変化するときの $Q_{cat}-C_{cat}$ の関係および $Q_{an}-C_{an}$ の関係を記述するものでなければならない．ここでは，対照的な表面荷電特性を持つ土壤について，初期 pH の異なる土壤に中性塩をしだいに加えていった場合にどのような陽イオン吸着等温線が得られるかを，式[5.18]を解くことにより予測しよう．予測した陽イオン吸着等温線は，CEC と AEC を溶液の pH および電解質濃度の明示的な関数として表し，式[5.5]~[5.7]，[5.12] および[5.13]を連立して解くことに得られたものと比較する．例として取り上げる 2 つの土壤は Okamura and Wada (1983) による公表データから採った．彼らはこれらの土壤を NH_4^+ および Cl^- で飽和した後，さまざまな pH および NH_4Cl 濃度のもとで CEC と AEC を測定している．

5.3.1 アロフェンおよびイモゴライトを主体とする土壤

Okamura and Wada (1983) の“905”土壤は黒ボク土の B 層から採取されたもので，アロフェンとイモゴライトを主要な粘土鉱物として含んでいる．土壤の全炭素含量は 13 g kg^{-1} ，粘土

含量は $0.14 \sim 0.44 \text{ kg kg}^{-1}$ 、粘土鉱物の Si/Al モル比は約 0.5 であり、平衡溶液の pH によって正味の表面電荷は正にも負にもなりうる。彼らは CEC と AEC の単位として $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ を、溶液濃度 C の単位として $\text{mol}_c \text{ L}^{-1}$ を用い、式[5.1]および[5.2]中の係数が $a = 0.307$, $b = 0.253$, $c = -0.717$, $a' = -0.204$, $b' = 0.195$ および $c' = 2.36$ であったと報告している。これらを式[5.12]および[5.13]で使うべき係数に直すと、 $a_{\text{cat}} = 0.307$, $b_{\text{cat}} = 0.253$, $k_{\text{cat}} = 10^{3a-3b+c-2} = 0.00279$, $a_{\text{an}} = -0.204$, $b_{\text{an}} = 0.195$ および $k_{\text{an}} = 10^{3a'-3b'+c'-2} = 0.146$ が得られる。図 5.1 の実線は、式[5.12]および[5.13]からいくつかの電解質濃度について計算した、pH の関数としてのこの土壤の CEC ($= Q_{\text{cat}}$) と AEC ($= Q_{\text{an}}$) を表す。

図 5.1 中の記号は、CEC と AEC の pH 依存性を明示的に表現した式(式[5.5]~[5.7], [5.12] および[5.13])を連立して解くことにより予測した、“905”土壤への中性塩添加による pH, 陽イオン吸着量 Q_{cat} および陰イオン吸着量 Q_{an} の変化を表す。計算にあたっては、初期状態における土壤溶液の陽イオン濃度を $C_{\text{cat}} = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$ 、初期 pH は 4, 5, 6, 7 または 8 と仮定した。土壤の体積含水率とかさ密度はそれぞれ、 $\theta = 0.6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ および $\rho = 800 \text{ kg m}^{-3}$ とした。簡単のために、土壤は中性塩を構成する一価陽イオンと一価陰イオンにより飽和されており、イオン交換は考慮する必要がないと仮定した。塩添加前の C_{an} , Q_{cat} , Q_{an} , M_{cat} および M_{an} の値は、 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-8} \text{ mol}_c^2 \text{ m}^{-6}$ として式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]から求めた。表 5.1 には、こうして得られた土壤の初期状態での値を示してある。中性塩の添加を模擬するために、 M_{cat} および M_{an} をともに $0.0025 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ だけ増加させ、式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を同時に解いて、再平衡後の C_{cat} , C_{an} , Q_{cat} , Q_{an} および $[\text{H}^+]$ の値を求めた。つぎに M_{cat} および M_{an} をさらに $0.0025 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ 増加させ、同様の計算を繰り返した。計算は塩の積算添加量(すなわち、 M_{cat} および M_{an} の初期値からの増加量)が $0.1 \text{ mol}_c \text{ kg}^{-1}$ に達するまで行った。図 5.1 から、塩添加の結果として液相の電解質濃度が増すにつれ、陽イオン吸着量・陰イオン吸着量が増加するだけでなく、溶液 pH も変化することが分かる。この結果は、変異荷電土壤中のイオン移動の遅れを予測するに際して、pH 一定条件の下で測定した CEC と AEC の値を用いることへの疑問を投げかける。

図 5.2 は上に述べた計算によって得られた、電解質陽イオン濃度 C_{cat} ($\approx C_{\text{an}}$) の上昇に伴う正味の表面電荷 $q_{\text{H}} (= Q_{\text{an}} - Q_{\text{cat}})$ の変化を表す。初期 pH によらず、陽イオン吸着量の増加と陰イオン吸着量の増加はほぼ等量的であり、正味の表面電荷は実質的に一定に保たれている。これらの結果は、式[5.18]および[5.19]を導くにあたっておいた、 $dQ_{\text{cat}}/dC_{\text{cat}} \approx dQ_{\text{an}}/dC_{\text{an}}$ との仮定を確証するものである。 H^+ または OH^- が加えられない限り、変異荷電土壤の Q_{cat} および Q_{an} は、最も高い電解質濃度(例えば図 5.1 では $C = 50 \text{ mmol}_c \text{ L}^{-1}$)に対する CEC vs. pH 曲線お

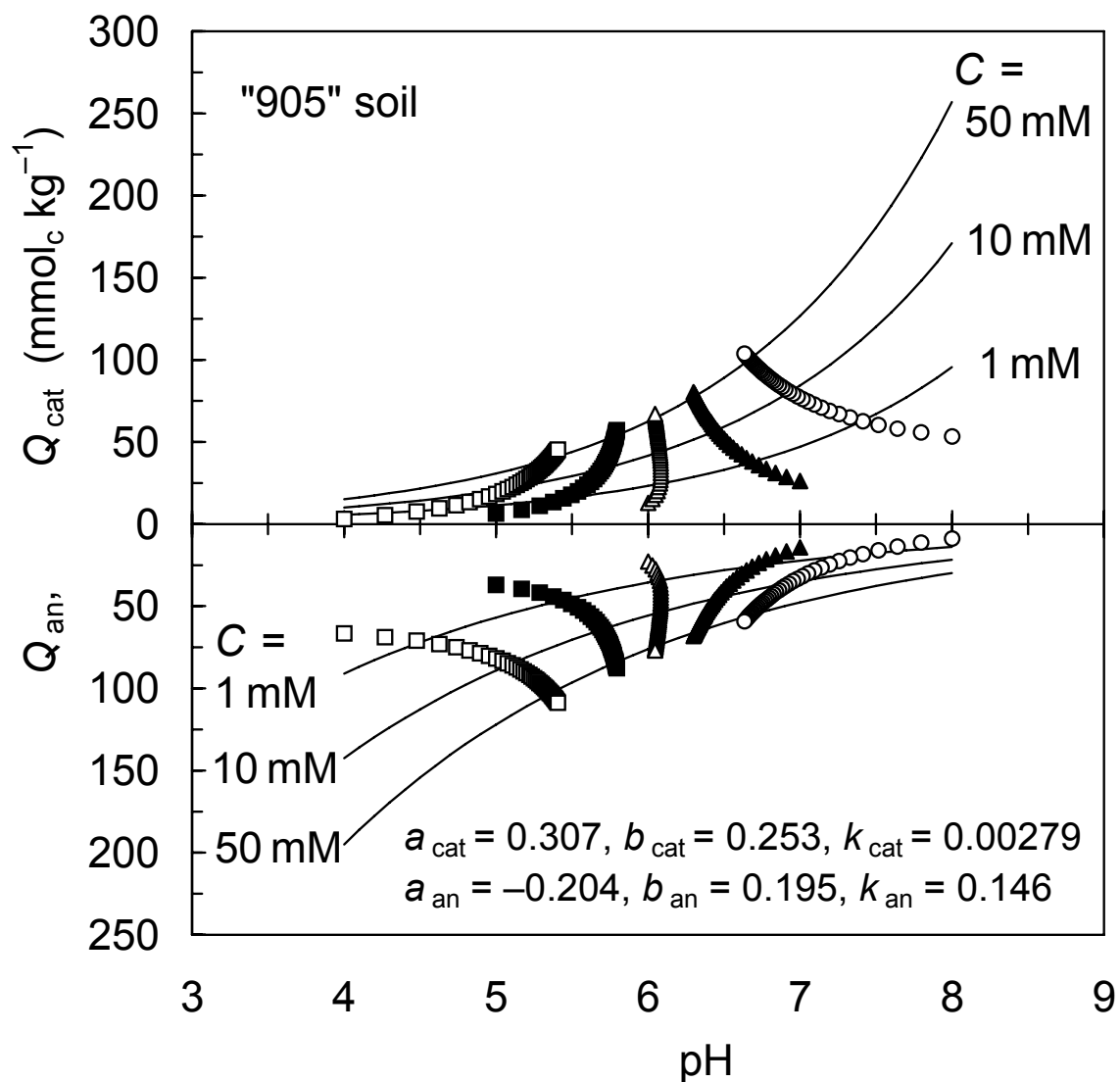


図 5.1 式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を連立して解くことにより求めた, “905”土壌への中性塩添加による pH, 陽イオン吸着量 Q_{cat} および陰イオン吸着量 Q_{an} の変化. 初期状態では土壌溶液の陽イオン濃度 $C_{\text{cat}} = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$, 初期 pH は 4, 5, 6, 7 または 8. 実線は溶液の電解質濃度 C を一定に保ったときの pH の関数としての Q_{cat} (= CEC) および Q_{an} (= AEC) を表す.

表 5.1 pH を変数として含まずに CEC を表現する式(式[5.18]), および CEC と AEC の pH 依存性を明示的に表した式(式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13])を解くにあたって選んだ初期条件 (“905”土壌)†.

初期 pH	M_{cat}	M_{an}	q_{H}	C_{cat}	$[\text{H}^+]$	Q_{cat}
	————— $\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$ —————			————— $\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$ —————		$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
4	0.00323	0.0666	0.0633	0.1	0.1	0.00316
	0.00694	0.0703	0.0634	0.6	0.0418	0.00649
5	0.00647	0.0371	0.0306	0.1	0.01	0.00640
	0.0108	0.0414	0.0306	0.35	0.00550	0.0106
6	0.0130	0.0228	0.00977	0.1	0.001	0.0130
7	0.0264	0.0143	-0.0121	0.1	0.0001	0.0263
8	0.0534	0.0089	-0.0445	0.1	0.00001	0.0533

† イタリック体の数字は初期条件が $C_{\text{cat}} \gg [\text{H}^+]$ を満たさないもの.

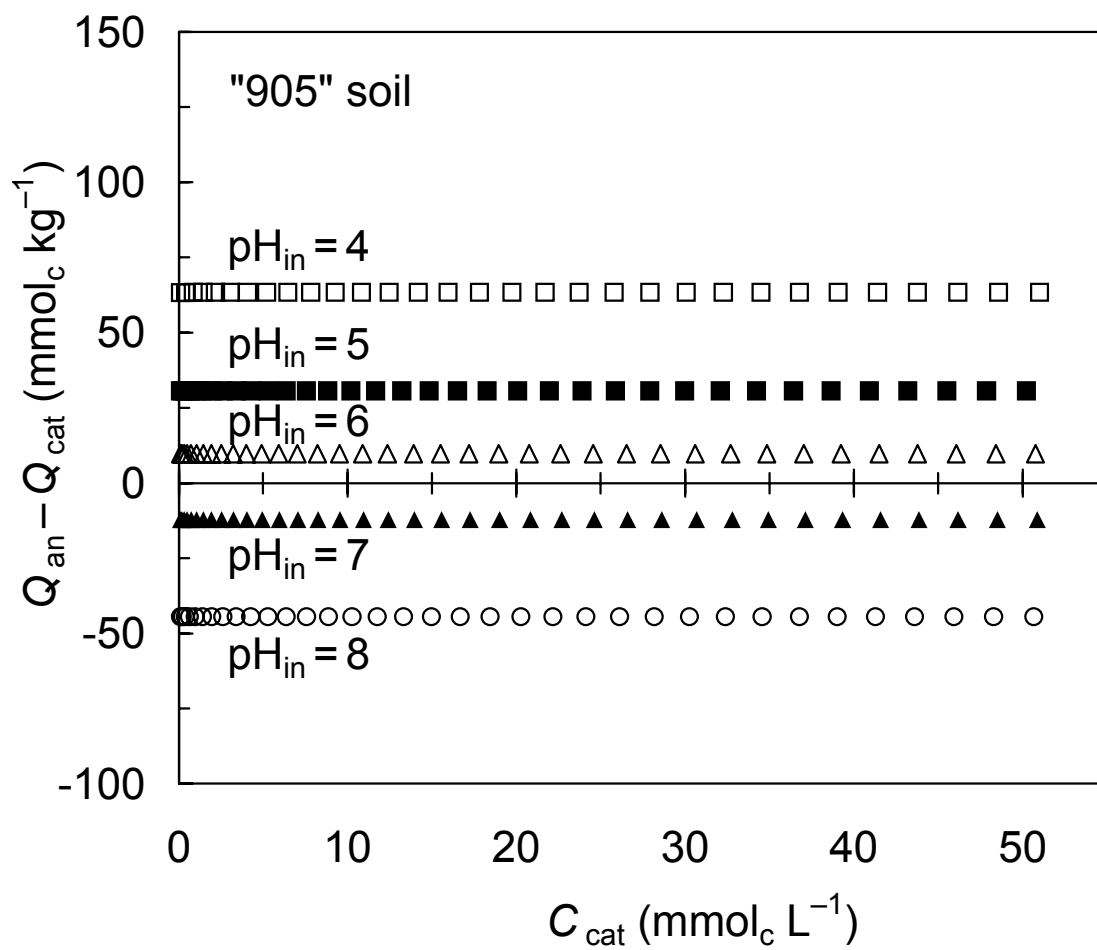


図 5.2 “905”土壌への中性塩添加による電解質陽イオン濃度 C_{cat} の変化に伴う正味の表面電荷 $q_H (= Q_{an} - Q_{cat})$ の変化. pH_{in} は初期状態 ($C_{cat} = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$) での pH.

よび AEC vs. pH 曲線で囲まれた領域全体にわたって自由に変化しうるわけではない。そうではなく、それらは、図 5.1 では記号の連続として表された、 $q_H \approx$ 一定の線に沿って変化するに過ぎない。pH を独立変数として含まない式[5.18]および[5.19]が記述しようとするのは、これらの線に沿った、電解質濃度の変化に伴う Q_{cat} および Q_{an} の変化である。

図 5.3 には、表 5.1 に掲げた初期条件の下で式[5.18]を数値的に解くことにより得られた陽イオン吸着等温線を、式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を上述の方法で解き、 Q_{cat} を C_{cat} に対してプロットすることにより得られたものと比較して示してある。式[5.18]を解くにあたり、 C は C_{cat} に等しいとみなした。式[5.18]から得られた吸着等温線は、条件 $C_{cat} \gg [H^+]$ が満たされている限り、pH 依存性を明示的に表した式を連立して解いて求めたものときわめてよく一致した。表 5.1 にイタリック体で示した初期条件および図 5.3 に破線で示した吸着等温線は、上の条件が十分に満たされていなかったものである。これらについては、式[5.18]から得られた吸着等温線と式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]から得られた吸着等温線との一致がやや悪かった。これは、式[5.11]を導くに際においた $C_{cat} \approx C_{an} \approx C$ との近似が精度よいものではなくなったことによる。このような場合、式[5.18]はもはや C_{cat} の変化に伴う Q_{cat} の変化を表すよい近似式とは言えず、 C_{cat} の値が小さいときに生まれた誤差は、 C_{cat} が増加して $C_{cat} \gg [H^+]$ の条件が満たされた後にもなお集積する傾向があった。ここで、式[5.18]を解くにあたって、 C の初期値は(したがって Q_{cat} の初期値も)任意に選んでよいことを思い出そう。そこで、初期状態で $C_{cat} \gg [H^+]$ が満たされていなかった場合(すなわち、 $C_{cat} = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$ における初期 pH の値が 4 または 5 の場合)には、それに代わる、式[5.18]を解くための初期条件を得るために、 C_{cat} に任意に指定した値を与え、 $(M_{an} - M_{cat})$ の値を一定に保ちながら式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を解くことにより、 M_{cat} , $[H^+]$, C_{an} , Q_{cat} および Q_{an} の値を求めた。表 5.1 には、こうして $C_{cat} > 10 [H^+]$ を満たすように選んだ初期条件も掲げてある。 q_H は定数であるので、計算では C (C_{cat} に等しいとみなす)と Q_{cat} だけが変数として現れることに注意しよう。これらの初期条件の下で式[5.18]を解いて得られた吸着等温線は、pH 依存性を明示的に表した式から得られたものときわめてよく一致した(図 5.3)。

5.3.2 層状ケイ酸塩鉱物を含む土壌

例として取り上げたもう一つの土壌は、Okamura and Wada (1983) の“H-1”土壌である。この土壌は Ultisol の B 層から採取されたもので、カオリナイトおよびバーミキュライト-クロライト中間種鉱物を主要な粘土鉱物として含む。土壌の全炭素含量は 6 g kg^{-1} 、粘土含量は 0.32 kg kg^{-1} であり、“905”土壌とは対照的に、この土壌の正味の表面電荷は pH 4~8 の範囲で

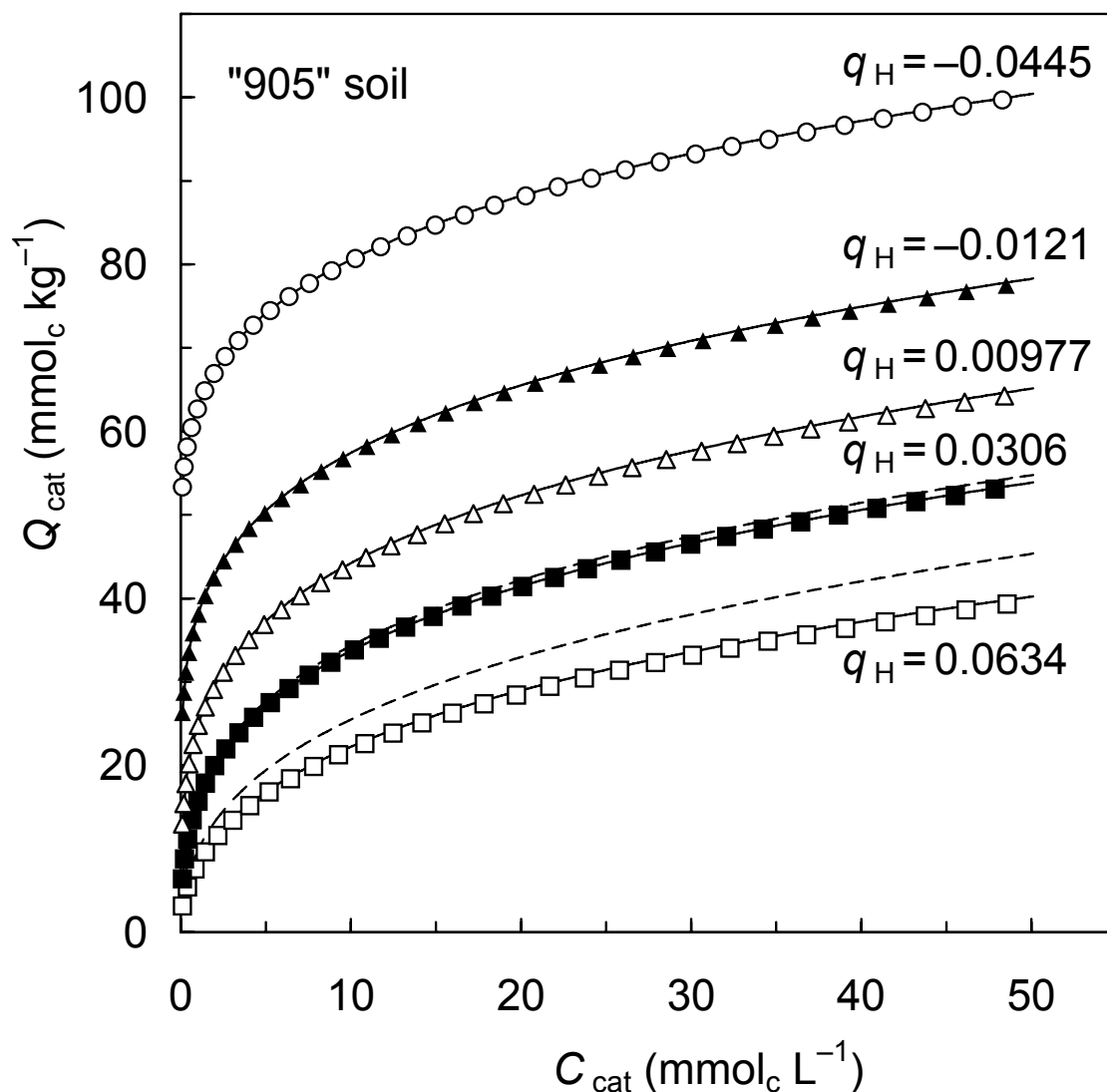


図 5.3 pH を独立変数として含まない式[5.18]を解いて求めた“905”土壌の陽イオン吸着等温線(実線)と, CEC と AEC を pH および電解質濃度の関数として表し, 式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を連立して解いて求めた吸着等温線(記号)の比較. 破線は, $C_{\text{cat}} \gg [\text{H}^+]$ がつねには満たされない条件の下で式[5.18]を解いて得られた吸着等温線. q_H = 土壌の正味の表面電荷 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$).

はつねに負の値をとる．式[5.1]および[5.2]中の係数は $a = 0.094$, $b = 0.078$, $c = 0.471$, $a' = -0.253$, $b' = 0.136$ および $c' = 1.81$ と報告されているので，式[5.12]および[5.13]で用いるべき値としては $a_{\text{cat}} = 0.094$, $b_{\text{cat}} = 0.078$, $k_{\text{cat}} = 10^{3a-3b+c-2} = 0.0330$, $a_{\text{an}} = -0.253$, $b_{\text{an}} = 0.136$ および $k_{\text{an}} = 10^{3a'-3b'+c'-2} = 0.0440$ が得られる．図 5.4 中の実線は，電解質濃度一定条件下での pH の関数としての土壌の CEC と AEC を表す．

図 5.4 中の記号は，式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を連立して解くことにより予測した，“H-1”土壌への中性塩添加による pH, Q_{cat} および Q_{an} の変化を表す．土壌は一価陽イオンと一価陰イオンで飽和されており，初期状態では $C_{\text{cat}} = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$ ，初期 pH は 4, 5, 6, 7 または 8 であったと仮定した．この土壌は間隙率が低めであることを考慮して，体積含水率とかさ密度はそれぞれ $\theta = 0.48 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$ および $\rho = 1200 \text{ kg m}^{-3}$ とした．これらの初期条件は表 5.2 に示してある．さまざまな量の中性塩を加えた後の C_{cat} , C_{an} , Q_{cat} , Q_{an} および $[\text{H}^+]$ の値は，“905”土壌について述べたのと同じ方法により計算した．図 5.4 から，層状ケイ酸塩主体のこの土壌では中性塩添加は pH を低下させる傾向のあることが分かる．それにもかかわらず，電解質濃度上昇のために， Q_{cat} (= CEC) および Q_{an} (= AEC) の両者に増加がみられる．図 5.5 はこの計算によって得られた， C_{cat} の増加に伴う正味の表面電荷 $q_{\text{H}} (= Q_{\text{an}} - Q_{\text{cat}})$ の変化を表す．“905”土壌とは表面荷電特性に著しい違いがあるにもかかわらず，“H-1”土壌においても電解質濃度の変化に応じた Q_{cat} と Q_{an} の増加はほぼ等量的であり，その結果，正味の表面電荷は事実上一定に保たれていることが分かる．

図 5.6 は，表 5.2 に掲げた初期条件の下で式[5.18]を数値的に解いて得られた陽イオン吸着等温線を，式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を連立して解くことにより得られた吸着等温線と比較したものである．式[5.18]から得られた吸着等温線は pH 依存性を明示的に表した式を解いて求めたものときわめてよく一致した．初期条件 $C_{\text{cat}} = [\text{H}^+] = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$ に対する吸着等温線では両者の一致がやや悪かったが，この場合も， $C_{\text{cat}} > 10 [\text{H}^+]$ を満たすように初期条件を選び直せば，満足すべき結果が得られた．

5.4 考察

変異荷電土壌の CEC と AEC がバルク溶液の pH およびイオン強度に依存することがよく知られているのに比べると，溶液濃度の変化によって引き起こされる pH の変化には注意が払われてこなかった．この研究で焦点を当てて解析の対象としたのは，これまで関心と知識の欠如していたこの部分である．

変異荷電土壌では， H^+ または OH^- が加えられない限り，溶液濃度が上昇すると CEC と AEC

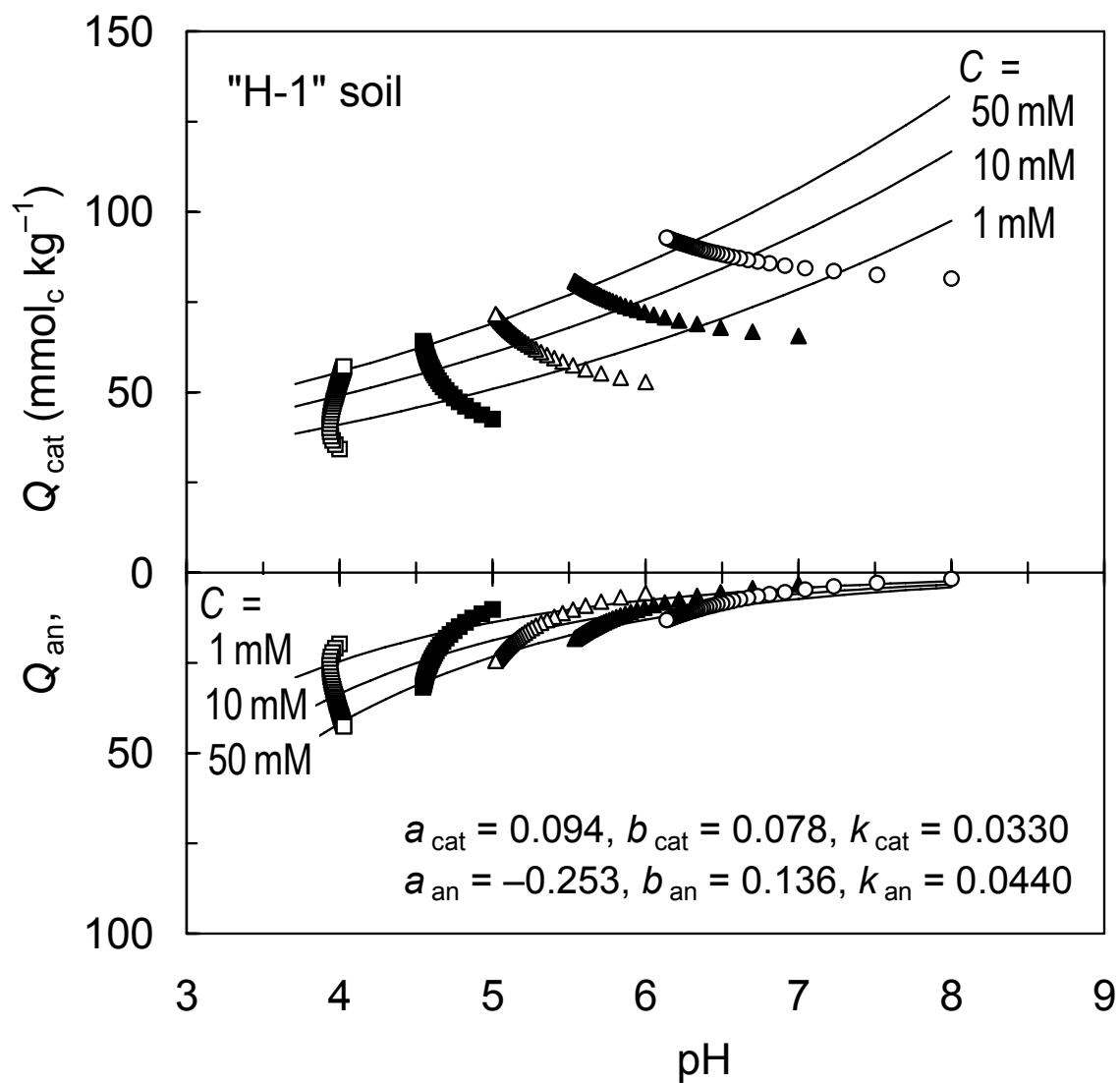


図 5.4 式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を連立して解くことにより求めた, “H-1”土壌への中性塩添加による pH, 陽イオン吸着量 Q_{cat} および陰イオン吸着量 Q_{an} の変化. 初期状態では土壌溶液の陽イオン濃度 $C_{\text{cat}} = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$, 初期 pH は 4, 5, 6, 7 または 8. 実線は溶液の電解質濃度 C を一定に保ったときの pH の関数としての Q_{cat} (= CEC) および Q_{an} (= AEC) を表す.

表 5.2 pH を変数として含まずに CEC を表現する式(式[5.18]), および CEC と AEC の pH 依存性を明示的に表した式(式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13])を解くにあたって選んだ初期条件 (“H-1”土壌)†.

初期 pH	M_{cat}	M_{an}	q_{H}	C_{cat}	$[\text{H}^+]$	Q_{cat}
	————— $\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$ —————			————— $\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$ —————		$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
4	0.0343	0.0198	-0.0146	0.1	0.1	0.0343
	0.0419	0.0274	-0.0146	1.35	0.116	0.0414
5	0.0426	0.0102	-0.0324	0.1	0.01	0.0426
	0.0456	0.0132	-0.0324	0.35	0.0141	0.0454
6	0.0529	0.00565	-0.0472	0.1	0.001	0.0528
7	0.0657	0.00317	-0.0625	0.1	0.0001	0.0656
8	0.0815	0.00178	-0.0797	0.1	0.00001	0.0815

† イタリック体の数字は初期条件が $C_{\text{cat}} \gg [\text{H}^+]$ を満たさないもの.

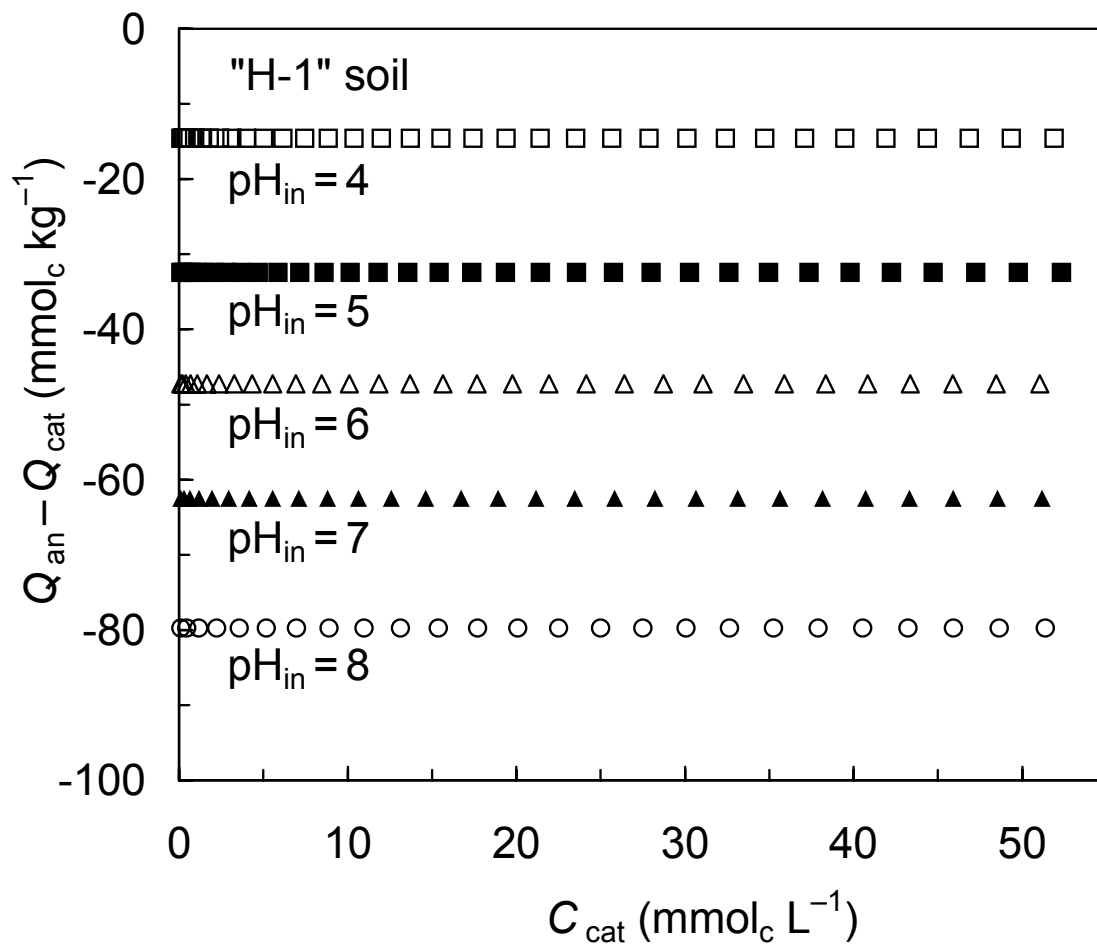


図 5.5 “H-1”土壌への中性塩添加による電解質陽イオン濃度 C_{cat} の変化に伴う正味の表面電荷 $q_{\text{H}} (= Q_{\text{an}} - Q_{\text{cat}})$ の変化. pH_{in} は初期状態 ($C_{\text{cat}} = 0.1 \text{ mol}_c \text{ m}^{-3}$) での pH.

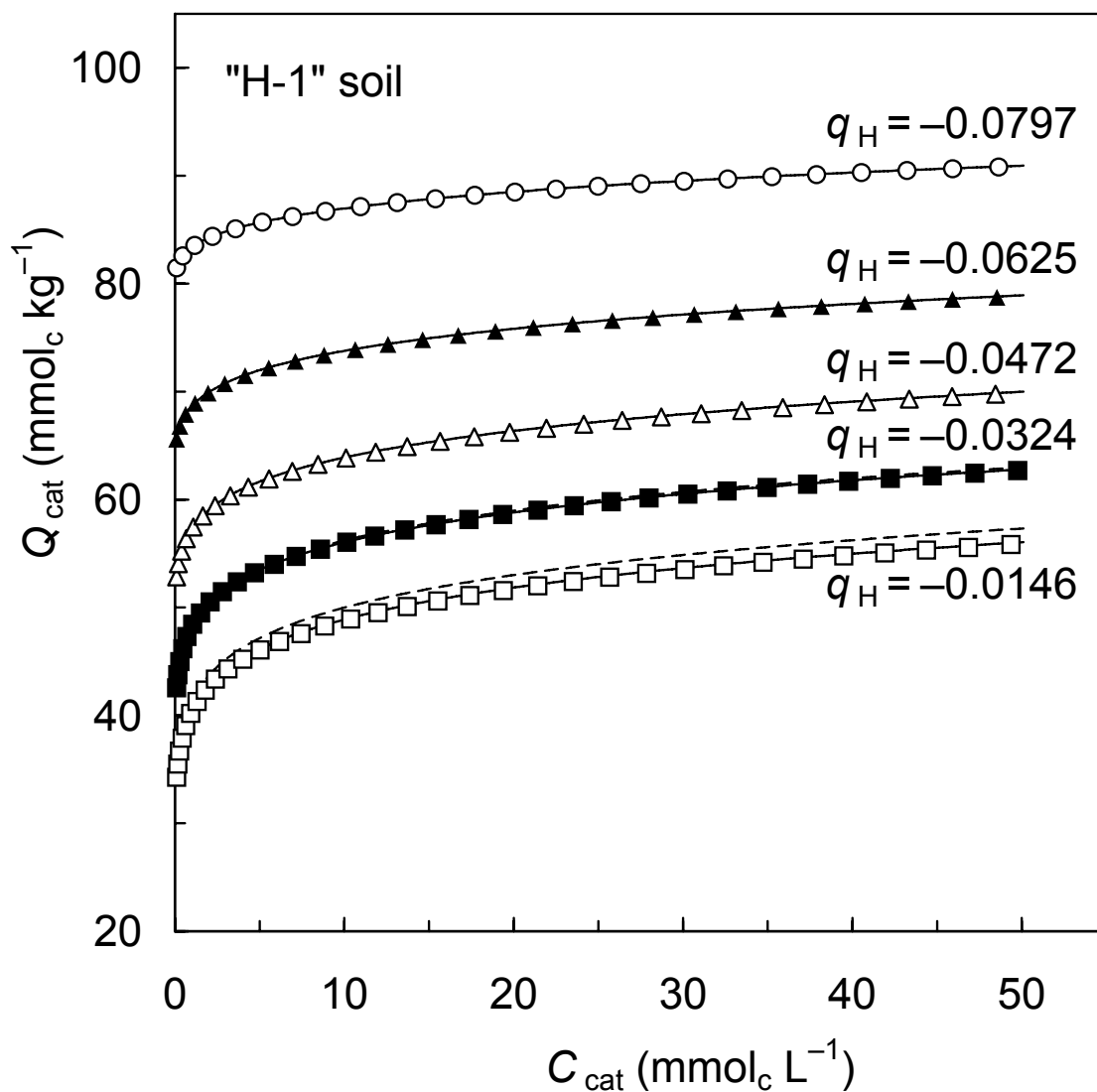


図 5.6 式[5.18]を解いて求めた“H-1”土壌の陽イオン吸着等温線(実線)と、式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を連立して解いて求めた吸着等温線(記号)の比較. 破線は $C_{cat} \gg [H^+]$ がつねには満たされない条件の下で式[5.18]を解いて得られた吸着等温線. q_H = 土壌の正味の表面電荷 ($\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$).

の増加がほぼ等量的になるように pH が変化する(図 5.1 および図 5.4)．“みかけの塩吸着”(Thomas, 1960; Imai and Okajima, 1980; Wada, 1984; Pearce and Sumner, 1997)として知られる現象は、このとき生じる陽イオン吸着量と陰イオン吸着量の増加によるものである．もし、土壌が特異吸着しない電解質イオンによって飽和されていれば、このような中性塩の添加あるいは除去による土壌の正味の表面電荷の変化は無視できる程度のものであり、CEC と AEC は電解質濃度のみの関数とみなすことができる．この研究で導いた、pH 依存性を明示的に表現しない式[5.18]および[5.19]は、このような条件の下での電解質濃度の変化に伴う CEC と AEC の変化を記述しようとするものである．式[5.11]を誘導する際に仮定した、 $C \approx C_{\text{cat}} \approx C_{\text{an}}$ がよい近似である場合(例とした土壌では $C_{\text{cat}} \gg [\text{H}^+]$ の場合)には、式[5.18]を解いて予測した陽イオン吸着等温線は、CEC と AEC を pH と溶液濃度の明示的な関数として表し、式[5.5]~[5.7], [5.12]および[5.13]を連立して解くことにより得られた吸着等温線ときわめてよく一致した．従来の方法と比べた、pH 依存性を明示的に表さない CEC, AEC の表現法の利点は、ひとたび式[5.12]および[5.13]中の経験的な吸着パラメータの値を知れば、電解質濃度の変化に伴う陽イオン吸着量および陰イオン吸着量の変化を、同時に生じる溶液 pH の変化を知ることなく計算でき、そのため、土壌中の電解質イオンの移動を予測するにあたって H^+ の移動を表す式を解く必要がないことである．

ここで興味深いことは、式[5.18]はパラメータ (θ/ρ) を含まないにもかかわらず、それを解いて得られた吸着等温線は、物質収支式中に (θ/ρ) が含まれる従来からの方法により得られたものとよく一致したことである．これは、 H^+ であれ OH^- であれ、ある決められた体積のバルク土壌中の固相による吸着量は、液相中に存在する H^+ の量に比べてはるかに多いことによる．土壌に H^+ も OH^- も加えられなければ、液相中の H^+ の過剰濃度 $(= [\text{H}^+] - [\text{OH}^-])$ が増加または減少するには、それに見合うだけの大きさの正味の表面電荷(すなわち、固相表面における正味の H^+ 吸着量)の減少または増加が同時に生じなければならない．しかし、例えば pH 5 の“905”土壌の場合、乾土質量あたりの液相中の過剰 H^+ 存在量 $[= (\theta/\rho) ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])]$ は $7.5 \times 10^{-6} \text{ mol}_e \text{ kg}^{-1}$ に過ぎず、土壌中の正電荷を持つ吸着基および負電荷を持つ吸着基の密度(それぞれ AEC および CEC に等しい)と比べると無視できるほど小さい．このため、現実的な (θ/ρ) の値のもとでは、液相中の $[\text{H}^+]$ の変化は H^+ 収支や土壌の正味の表面電荷には無視できる影響しか持たないと予想される．式[5.18]および[5.19]が (θ/ρ) という項を含まないのは、このような影響を無視したことに相当する．

正電荷を有する変異荷電土壌では、かなりの量の吸着態 SO_4^{2-} を含むことが典型的に見られる(Wong et al., 1990; Kamewada, 1994)．水による溶脱を通じて電解質濃度が十分に低下し、

吸着性の弱いイオンが脱離してしまった場合を除けば、土壌中には価数と固相表面に対する親和性の異なるイオンが共存する。Katou et al. (1996)は、黒ボク土への塩溶液の浸入過程における一価陰イオン吸着の大部分は、イオン強度の上昇により引き起こされた AEC の増加によるものであり、一価陰イオンとのイオン交換による土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} の脱離は限られた程度しか進まないことを示した。彼らはまた、中性塩溶液の浸入過程では土壌の正味の表面電荷はほぼ一定に保たれるとし、そのため、一価陰イオンの吸着は液相中の陰イオン濃度のみの関数として表すことができると論じている。本研究で得られた結果は、少なくともある単純化された条件、すなわち一価陽イオンと一価陰イオンで飽和された土壌では、正味の表面電荷は実際に一定に保たれ、イオン吸着量は電解質濃度のみの関数(式[5.18]および[5.19])として表すことができることを示している。より複雑な吸着態イオン組成を持つ土壌では、 SO_4^{2-} が吸着態陰イオンの主体であったり、あるいは中性塩の添加によって土壌中に存在する Al^{3+} の脱離と加水分解が生じ、土壌の正電荷が増すこともありうる(Seaman et al., 1995)。pH を独立変数として含まない CEC, AEC の表現法のこのような土壌への拡張と適用は、今後の研究課題である。

第6章 総合考察および結論

6.1 この研究で得られた黒ボク土壤中のイオン吸着・移動過程の描像

黒ボク土による陽イオンおよび陰イオンの吸着量は溶液の pH およびイオン強度のほか、液相および吸着相のイオン組成にも依存する。変異荷電土壌では溶液濃度の変化は一般に pH の変化をもたらすため、通常の圃場で見られるように施肥や降雨のために溶液濃度が変化する条件の下では、吸着性イオンの移動過程はきわめて複雑なものになりうる。しかし、第2章および第3章で明らかにしたように、中性塩溶液の移動過程では土壌の正味の表面電荷がほぼ一定に保たれ、イオン吸着量を pH の関数として表す必要がないこと、また、塩溶液に含まれる Cl^- 、 NO_3^- などの一価陰イオンは土壌固有の SO_4^{2-} に比べて固相に対する親和性が著しく小さいために、その大部分は SO_4^{2-} とのイオン交換ではなく、溶液のイオン強度の上昇に応じた陰イオン総吸着量の増加を通じて吸着されることに着目すれば、これらの一価陰イオンの吸着・移動過程は一般に予想されるよりはるかに単純化してモデル化することができる。この研究の結果として得られた、黒ボク土(とくに下層土)のイオン吸着・移動過程の描像は次のようなものである。

降雨等により十分に“洗脱”された土壌の状態

降雨や灌漑による水の浸入によって十分に“洗脱”された黒ボク土は、電解質濃度の低い希薄なバルク溶液(液相)と平衡し、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} などの二価陽イオンと SO_4^{2-} を主要な吸着態イオンとして含んでいる。これらの吸着態陽イオンのほぼすべてと吸着態 SO_4^{2-} の大部分は交換性であり、原理的には、適当な中性塩溶液(例えば KCl 溶液)を用いて抽出することができる。なお、変異荷電表面に対する二価イオンの強い親和性のために、この状態での陽イオンおよび陰イオンの吸着量は一価陽イオン・陰イオンからなる塩(例えば NH_4Cl)を用いて測定された、同じ pH、イオン強度(または溶液濃度)における陽イオン交換容量(CEC)、陰イオン交換容量(AEC)の値よりもかなり大きい。

施肥由来成分を含む溶液の到来によるイオン強度の上昇に伴う陽イオン・陰イオンの吸着

作土に施用された窒素肥料中のアンモニウムイオンは、硝化作用により作土内で速やかに硝酸イオン(NO_3^-)に酸化される。この過程では同時に H^+ が生成するが、黒ボク土の持つ高い緩衝能のために、生成した H^+ はそのほぼすべてが SiO^- 基や COO^- 基などの陽イオン吸着基や AlOH 基などの潜在的な陰イオン吸着基へのプロトン付加、その他の反応に消費される。陽

イオン吸着基へのプロトン付加は交換性陽イオンの脱離を伴うので、結果的に、作土で生成した NO_3^- は Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ などの陽イオンを伴って中性塩溶液として土壌断面内を下方移動する。このような比較的高濃度の溶液の到来はバルク溶液のイオン強度の上昇をもたらし、下層土では CEC (または陽イオン総吸着量) と AEC (または陰イオン総吸着量) が同時に増加する (図 6.1)。このとき、溶液中の陽イオンの一部は、土壌中に存在する吸着態陽イオンとのイオン交換または陽イオン総吸着量の増加のいずれかによって吸着される。これに対し、 Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンは土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} に比べて表面吸着基との親和性のはるかに小さいために、これらの陰イオンとのイオン交換による SO_4^{2-} の脱離は通常ごく限られた程度しか進まず、一価陰イオンは主として陰イオン総吸着量の増加を通じて吸着される。もし、 Cl^- または NO_3^- を含む溶液が土壌に連続的に供給されれば、これらの陰イオンと SO_4^{2-} の間のイオン交換 (平衡が SO_4^{2-} 吸着に著しく片寄った、いわゆる“消極的交換”) も徐々に進み、 SO_4^{2-} の脱離と一価陰イオン吸着量の増加が生じる (図 6.1)。しかし、圃場で施肥やその後の硝化等により時をおいて一価陰イオンが土壌に加えられ、降雨によって下方に溶脱されるような条件の下では、このイオン交換が顕著に進むとは考えにくい。

陽イオン吸着と陰イオン吸着にはこのような違いはあるものの、溶質移動過程における溶液のイオン強度の上昇に伴う陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量の増加はほぼ等量的であり、土壌の正味の表面電荷は事実上一定に保たれる。一般に、pH 一定条件下での溶液濃度の変化に伴う CEC と AEC の変化の大きさはたがいに等しくないもので、このことは、溶液濃度が変化すれば、土壌の正味の表面電荷をほぼ一定に保つように溶液 pH も変化することを意味する。すなわち、溶液濃度 (あるいはイオン強度) と pH、および土壌の正味の表面電荷の三者は、いずれか二つが決まれば残りの一つも決まる関係にあり、溶液 pH は独立変数ではなく、土壌の正味電荷と溶液濃度に依存する従属変数とみることができる。このために、中性塩溶液の移動過程のように土壌に酸もアルカリも加えられず、正味の表面電荷が事実上一定に保たれている場合には、土壌によるイオン吸着は pH と溶液濃度・組成の関数としてよりも、溶液濃度・組成のみの関数としてはるかに好都合に表すことができる。第 5 章で扱った、pH を独立変数としない変異荷電土壌の CEC, AEC の表現は、一価陽イオンと一価陰イオンからなる仮想的な単純化された系を対象に、CEC と AEC は正味の表面電荷と溶液濃度のみの関数として数式的に表しうることを示したものである。

より複雑な溶液組成・吸着相組成を持つ場合にも、土壌に酸またはアルカリが加えられない限り、イオン吸着量は溶液濃度・組成のみの関数として表すことができる。すなわち、第 2 章で明らかにしたように、黒ボク土下層土による一価陰イオン塩溶液からの Cl^- , NO_3^- の吸

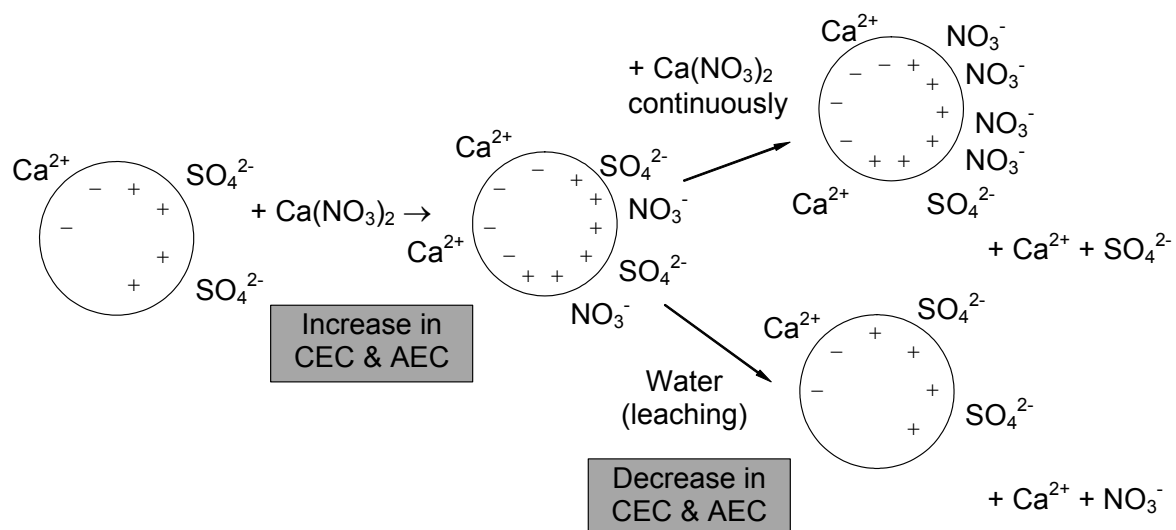


図 6.1 変異荷電を持つ黒ボク土によるイオン吸着・交換の模式図(加藤(2004)を改変).

着は、一価陰イオンの総吸着量が液相中の全一価陰イオン濃度の関数として Langmuir 型の吸着式に従い、イオン交換選択係数 K_V を通じて Cl^- および NO_3^- の吸着に割り当てられるとする吸着モデルにより記述される。この吸着モデルあるいは Freundlich 型の吸着式に表されるように、黒ボク土による一価陰イオン吸着量と液相中濃度の関係は非線形であり、また陰イオン種は吸着基をめぐる競争するために、陰イオン移動の水移動に対する遅れの程度は溶液の濃度と組成に依存する。もし溶液が事実上ただ一種の電解質陰イオンしか含まなければ、吸着による遅れは溶液濃度が小さいときほど著しい。また、 NO_3^- は Cl^- に比べ吸着基に対する親和性が小さく（供試した黒ボク土下層土では $K_V = 0.51$ ）、溶液中に Cl^- が共存すると移動速度が増加する。

ここで注意すべきことは、上に述べた溶質移動過程での一価陰イオンの水移動に対する相対的な移動速度を決めるのは AEC そのものの大きさではなく、溶液濃度の上昇によって引き起こされる AEC（あるいは陰イオン総吸着量）増加の大きさだということである。従来からのバッチ法による“実効的な”正電荷量の測定が NO_3^- 吸着能をしばしば過大評価する (Wong et al., 1990) のは、移動過程では生じがたい、吸着態 SO_4^{2-} の著しい脱離とそれに伴う一価陰イオンの吸着を引き起こすためである。一価陰イオンに対する実効的な吸着能を評価するための実験は、溶液濃度の上昇に応じた AEC の増加が測定され、吸着態 SO_4^{2-} の過剰な脱離が生じず、しかも吸着平衡に確実に達したものでなければならない。第 4 章で開発した不飽和非定常浸潤実験を利用した方法は、これらの条件を満たしながら、黒ボク土の陰イオン吸着等温線を求めるためのものである。この方法によれば、液相中に Cl^- と NO_3^- が共存する黒ボク土下層土による陰イオンの競争吸着等温線や交換選択係数を求めることもできる (Katou, 2004)。また、この方法は多腐植質黒ボク土による Cl^- 吸着等温線の測定 (小財・加藤, 1997) や、従来のバッチ実験では正確な測定が難しかった、比較的親水性で吸着性の弱い農薬の土壌による吸着量の測定 (Ahmad et al., 2005) にも応用されている。

水の浸入によるイオン強度の低下にともなう陽イオン・陰イオンの脱離

溶液濃度の上昇に伴う CEC, AEC の増加により土壌に吸着された陽イオン・陰イオンは、降雨によって上方からイオン強度の低い溶液が到来し CEC, AEC が減少すると容易に脱離する。ここでも土壌固有の SO_4^{2-} の吸着基に対する強い親和性のために、脱離する陰イオンは実質的に一価陰イオンのみに限られる。この過程においても陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量の変化はほぼ等量的であり、土壌の正味の表面電荷は事実上一定に保たれる。これは、溶液の移動によって輸送される H^+ の量が無視できるほど小さいためである。一価陰イオンが土壌から脱離しつくと、 SO_4^{2-} の吸着基に対する強い親和性および正味の表面電荷がほぼ一

定に保たれるという制約のために、それ以上の陽イオンの脱離と溶脱は抑制され、土壌は塩溶液到来前の状態に戻る(図 6.1)。

従来から、黒ボク土は CEC の値は大きいものの、pH 依存性のアロフェンや腐植を吸着基の主体とするため陽イオンの保持力が弱く、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} などの陽イオンが流亡しやすいとされてきたが(土壌保全調査事業全国協議会, 1991, p. 75), これは黒ボク土によるイオン吸着量、とくに一価陰イオン吸着量およびそれに付随した陽イオン吸着量のイオン強度依存性を示すものに他ならない。水による溶脱後、液相のイオン強度が十分に低下した土壌は、再びイオン強度の大きい溶液と接触すれば CEC, AEC の増加を通じて陽イオン・陰イオンを吸着しうる状態にある。したがって、溶脱による一価陰イオンの除去は、来たるべき高濃度溶液からのイオン吸着にそなえた、吸着媒としての土壌の再生過程とみることもできる。

6.2 農耕地からの硝酸イオンの溶脱抑制との関わりと残された問題

この研究で得られた黒ボク土壌中のイオン吸着・移動過程に関する知見から、農耕地土壌中の溶質移動と硝酸イオンの溶脱抑制に関して、いくつかの言及が可能である。一般に、ある期間を通じた土壌中の無機態および有機態窒素含量の変化が無視できるとすると、土壌への窒素施用量から作物による吸収量と脱窒・揮散による損失を減じたものはすべて作物根群域の下方へと溶脱される。したがって、 NO_3^- が根群域内に滞留する時間は施肥窒素の溶脱率に大きな影響を与えうる。土壌による NO_3^- の吸着を、移動速度の低下を通じた根群域内滞留時間の増加という観点からみると、以下のことが指摘できる。その一つは、黒ボク土による Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンの吸着は非線形であり、溶液濃度が小さいときほど吸着による移動抑制効果が大いことである。このことからすると、移動速度の面からも NO_3^- 溶脱抑制のためには土壌溶液濃度はできるだけ低く保つべきであると考えられる。例えば、施肥量が同じならば、一度にすべてを施用するよりも分施したときの方が NO_3^- の移動速度は抑制されると期待される。被覆肥料などの肥効調節型肥料はこの点からも望ましい特性を持つことができる。二つめは、溶液中に他種の陰イオンが共存すると、吸着基をめぐる競合のために陰イオン、とくに NO_3^- の吸着量が明らかに低下することである。したがって、 NO_3^- の溶脱を抑制するには、 Cl^- , SO_4^{2-} など他の陰イオン種が施肥由来成分として溶液中に共存するのをできるだけ避けることが望ましい。また、このことは同時に、黒ボク土壌中の NO_3^- 移動速度を予測しようとするれば、溶液中の NO_3^- 濃度のみに着目するのでは不十分なことを示唆する。

この研究で扱ったのは、作土層内で硝化によって生成したのち、中性塩溶液として下層土に到来した一価陰イオンの水移動に対する相対速度である。土壌溶液中の陰イオンの主体が

Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンであり、土層内における水移動経路および速度が既知ならば、本研究で得られた知見にもとづいて NO_3^- の移動を予測することができる。逆に、小財・加藤 (1994, 1996) は CaCl_2 溶液を散布した多腐植質黒ボク土畑の土壌断面内の Cl^- 含量分布と水分含量分布の経時的変化、および土壌の Cl^- 吸着等温線から、いくつかの期間を通じた圃場への正味の浸入水量の推定を試みている。ただし、野外の農耕地黒ボク土壌中の NO_3^- の移動に関しては、考慮すべき問題、検討を要する問題がなおいくつか残されている。以下ではそれらについて順に検討しよう。

イオン移動に対する硝化の影響

黒ボク土下層土を通じた中性塩溶液の移動過程とは異なり、作土層内でのイオン移動を予測するには硝化による H^+ 生成の影響も考慮する必要がある。硝化により NH_4^+ が NO_3^- に酸化される際には、 NO_3^- 1 mol につき 2 mol の H^+ が生成する。前述のように、生成した H^+ は、固相表面の SiO^- 基や COO^- 基などの陽イオン吸着基および AlOH 基へのプロトン付加に主として消費される。これらはそれぞれ、CEC (または陽イオン総吸着量) の減少および AEC (または陰イオン総吸着量) の増加をもたらす、中性塩溶液の移動過程とは異なって、土壌の正味の表面電荷を増加させる。硝化を引き起こす微生物活性は土壌中で深さ方向にどのように分布しているのか、生成した H^+ は土壌の緩衝能により吸着・消費される前に土壌中のどれくらいの距離を移動しうるのか、また H^+ は吸着態陽イオンの脱離、 NO_3^- を含む陰イオンの吸着およびそれ以外の反応 (例えば、土壌構成物質の酸による溶解反応) にどのような割合で分配されて消費されるのか。これらは、土壌断面内における酸の輸送過程として捉えることのできる問題である。もし硝化は事実上作土層内でのみ生じ、また、作土層では施肥により蓄積した吸着態リン酸のために Cl^- , NO_3^- などの電解質一価陰イオンの吸着はわずかしかなかった (亀和田, 1994; 亀和田, 1997) とすると、硝化により生成した H^+ はその大部分が CEC の減少に費やされると予想される。脱離した Ca^{2+} , Mg^{2+} などの陽イオンは、この場合、施肥成分に含まれる陰イオンおよび NO_3^- とともに中性塩溶液として下方へと移動する。

施肥成分由来の硫酸イオンの移動性と他種イオンに対する影響

この研究で明らかにしたように、土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} は固相表面に対して強い親和性を持ち、侵入する一価陰イオン塩溶液に含まれる Cl^- , NO_3^- とのイオン交換による脱離は限られた程度しか進まず、また溶液のイオン強度低下による脱離もほとんど生じない。すなわち、これらの一価陰イオンは土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} の存在下で、溶液のイオン強度の上昇に伴う陰イオン総吸着量の増加を通じて一時的に吸着される。同様に、Rasiah et al. (2004) は Queensland 北部の湿潤熱帯地域の Ferrosol (Oxisol に相当) 土壌断面内の Cl^- , NO_3^- および SO_4^{2-}

含量分布を調査し、 Cl^- 、 NO_3^- などの一価陰イオンは、長年にわたって蓄積した高含量の吸着態 SO_4^{2-} の存在下でも、吸着量こそ減少するものの土壤に保持されうると結論している。これに対し、施肥成分に含まれる SO_4^{2-} (例えば硫酸アンモニウムとして施用) がどのような移動性を有し、他種イオンの移動にどのような影響を与えるかについては未解明の部分が多い。よく知られているように、溶液中に共存する SO_4^{2-} は一価陰イオンの吸着量を顕著に減少させる (Kinjo and Pratt, 1971b; Kamewada, 1996)。Ishiguro et al. (2003) は非アロフェン質黒ボク土を使ったカラム実験を行い、 NO_3^- 溶液の浸透に先だって吸着された SO_4^{2-} の存在は NO_3^- 吸着量を減少させること、溶液中に SO_4^{2-} が共存すると NO_3^- 吸着量はさらに減少することを認めている。また、亀和田 (1995) は窒素肥料として塩化アンモニウムまたは硫酸アンモニウムを施用した黒ボク土畑における陰イオンの土壤断面内移動を比較し、塩化アンモニウム施用区では Cl^- と NO_3^- の分離が不完全なまま移動が生じたのに対し、硫酸アンモニウム施用区では NO_3^- は SO_4^{2-} ピークの下方に明瞭なピークを形成して移動したと報告している。一方、施肥により強酸性化し、多量の吸着態 SO_4^{2-} を含む火山灰茶園下層土 (黒ボク、黒ニガ、アカホヤ) では、 CaCl_2 溶液の浸入により固相からの SO_4^{2-} の著しい脱離が生じることが見出されている (内村・加藤, 1993; 内村ら, 1995)。この結果は、施肥成分に由来する SO_4^{2-} は土壤固有の吸着態 SO_4^{2-} に比べて高い移動性を有することを示唆する。このような場合には、陰イオン種による吸着量のイオン強度依存性の違いを明らかにしたうえで、陰イオン総吸着量の pH および溶液濃度・組成依存性に加えて、 NO_3^- - SO_4^{2-} 間および Cl^- - SO_4^{2-} 間のイオン交換を明示的に考慮した陰イオン吸着・移動モデルを組み立てる必要がある。これらに関する研究はほとんど行われておらず、今後の研究課題として残されている。

粗大孔隙を通じた不均一な水・溶質移動

亀裂等の粗大孔隙を持つ重粘な土壤では、降雨・灌漑時には土壤マトリクスを迂回し、一部の孔隙のみを水および溶質が優先的に流れる、“preferential flow”の寄与が大きいことが知られている (White, 1985; Hayashi and Hatano, 1999)。この研究では、黒ボク土壤中の Cl^- 、 NO_3^- などの一価陰イオンの吸着による水移動に対する移動の遅れがどのように生じるか、その解明と予測に焦点を当てたが、野外の農耕地黒ボク土壤において粗大孔隙を通じた不均一な水・溶質移動がどの程度発生し、水移動に対する寄与がどれくらいであるのかを明らかにすることも、 NO_3^- の溶脱を予測する上で不可欠である。

不均一な水移動は、粗大孔隙が存在すれば必ず発生するわけではない。水分保持の点からすると粗大孔隙は最も水で満たされにくい孔隙であり、粗大孔隙を通じた水移動が生じるには、孔隙壁面での土壤水の圧力ポテンシャルが 0 付近にまで上昇しなければならない。Vogeler

et al. (1998) および Magesan et al. (2003) は、それぞれ細砂壤土およびアロフェン質土壌の不攪乱試料を用いて圧力ポテンシャル $-100\text{ mm} \sim -3\text{ mm}$ の不飽和条件下でカラム浸透実験を行い、これらの土壌試料中の水・溶質移動は移流分散式によって記述されるに十分なほど均一であり、粗大孔隙を通じた優先的な流れは観察されなかったと報告している。黒ボク土は一般に良好な不飽和透水特性を有し、毛管力による土壌マトリクスの吸水・伝達速度が大きい。このため、降雨時の粗大孔隙壁面での圧力ポテンシャルの上昇は抑制され、不均一な水移動は他の土壌に比べると生じがたいと予想される。Hasegawa and Sakayori (2000) および Hasegawa and Eguchi (2002) は黒ボク土畑圃場において、深さ 1 m までの土壌水分量と深さ 1 m での土壌マトリクスを通じた水フラックスの長期にわたる精密な計測と推定を行い、マトリクスを迂回する“バイパス流”とみられる水移動が発生したのは年に数回程度であり、短時間に多量の降雨があった時に限られることを明らかにした。また、彼らは正味の浸入水量に対するバイパス流の寄与は平均して約 25% 程度であったと結論している。このように、これまでに得られている結果は、農耕地黒ボク土壌中の水移動に対する粗大孔隙を通じた不均一な流れの寄与は大きくないことを示唆する。不均一な水移動が発生するとすれば、それは成層化した土壌中のどの深さでなのか、またそれは NO_3^- の溶脱にどの程度の重要性を持つものなのかについては、今後さらに研究が必要である。

6.3 結論

アロフェン、イモゴライトなどの非晶質・準晶質鉱物を主要な粘土鉱物として含み、野外条件に近い吸着態イオン組成を持つ黒ボク土壌中のイオン移動の吸着による遅れの定量的予測を目的として、イオン吸着・移動過程の解明とモデル化を行った。典型的な黒ボク土下層土は Ca^{2+} , Mg^{2+} などの二価陽イオンと SO_4^{2-} を主要な吸着態イオンとして含む。黒ボク土下層土カラムに塩溶液を浸潤させると、土壌中の全陽イオン含量の変化の前線と全陰イオン含量の変化の前線はともに塩溶液由来の水の前線に比べて遅れ、たがいに同一の速度で土壌中を移動した。このことは、液相のイオン強度の上昇に伴い、土壌の正味の表面電荷を実質的に一定に保ったまま、陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量がほぼ等量的に増加したことを意味する。この過程での塩溶液由来の Cl^- および NO_3^- の吸着の大部分は陰イオン総吸着量の増加を通じたものであり、これらの陰イオンとのイオン交換による SO_4^{2-} の脱離はごく限られた程度しか進まなかった。これは、土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} に比べて、 Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンの表面吸着基に対する親和性ははるかに小さいことによる。この結果は、一価陰イオンの水に対する相対的な移動速度を決めるのは土壌のAECの大きさそのものではなく、液相の

イオン強度の上昇に応じた AEC（あるいは陰イオン総吸着量）増加の大きさであることを示す．従来からのバッチ吸着実験で溶質移動過程における土壌の一価陰イオン吸着能がしばしば過大評価されるのは，強い吸着性を持ち，容易には脱離しないはずの吸着態 SO_4^{2-} の脱離が過度に生じるためと考えられる．吸着された陽イオンおよび Cl^- , NO_3^- などの一価陰イオンは，土壌への水の浸入によって液相のイオン強度が低下すると容易に脱離した．この場合にも，陽イオン総吸着量と陰イオン総吸着量の減少はほぼ等量的であり，土壌の正味電荷は実質的に一定に保たれた．

これらの過程における一価陰イオンの吸着・移動は，一価陰イオンの総吸着量が Langmuir 型の吸着式に従い，イオン交換選択係数 K_V を通じて Cl^- および NO_3^- の吸着に割り当てられるとする吸着モデルを移流分散式に組み込み，数値的に解くことにより記述された．黒ボク土による一価陰イオンの吸着は非線形であり，また陰イオン種は吸着基をめぐって競争するために，陰イオン移動の水移動に対する遅れの程度は浸潤塩溶液の濃度と組成に依存した．吸着による遅れは溶液濃度が小さいときほど著しく， NO_3^- は Cl^- に比べ吸着基に対する親和性が小さいため（供試した黒ボク土下層土では $K_V = 0.51$ ），液相中に Cl^- が共存すると移動距離が増加した．

一価陰イオンのように吸着性の弱い溶質に対する土壌の実効的な吸着能を求めるための，非定常カラム浸潤実験を利用した新しい測定方法を開発した．この方法では，問題とする溶質を含む溶液を土壌に混和して吸着平衡に達せさせた後，カラムに充填して水を浸潤させる．浸潤前にカラム内に存在した溶液が押されて集積する領域について，土壌中の溶質含量を乾土当たり溶液体積に対してプロットすると直線関係が得られ，その傾きから浸潤前の溶質の液相中濃度が，切片から固相吸着量が求められる．この方法では，土壌固有の吸着態イオンの脱離がほとんど生じず，溶質移動時と類似した条件で吸着等温線を求められる．このため，イオン交換ではなく，イオン総吸着量の増加によって吸着性の弱いイオンの吸着の大部分が生じる，黒ボク土などの変異荷電土壌に最も適している．

中性塩溶液の移動過程で黒ボク土の正味の表面電荷がほぼ一定に保たれるのは，溶液の移動による H^+ の輸送が無視できる量であることによる．溶液濃度と pH，および土壌の正味の表面電荷の三者は，いずれか二つが決まれば残りの一つも決まる関係にあり，溶液 pH は土壌の正味電荷と溶液濃度に依存する従属変数とみることができる．したがって，中性塩溶液の移動過程のように正味の表面電荷が事実上一定に保たれる場合には，土壌によるイオン吸着は pH と溶液濃度・組成の関数としてよりも，溶液濃度・組成のみの関数としてはるかに都合よく表すことができる．この研究では，一価陽イオンと一価陰イオンからなる仮想的な

系を対象に、変異荷電土壌の CEC と AEC は実際に正味の表面電荷と溶液濃度のみの関数として数式的に表しうることも示した。これらは、黒ボク土による一価陰イオンの競争吸着モデルで、吸着量を溶液組成・濃度のみの関数として表現したことへの理論的根拠を与えるものである。

この研究では、黒ボク土下層土中の中性塩溶液の移動過程を主たる対象としたが、作土層内でのイオン移動を予測するには、硝化による H^+ 生成と土壌の正味電荷の変化の影響も考慮する必要がある。また、土壌固有の吸着態 SO_4^{2-} は固相表面に対して強い親和性を持つが、施肥成分に含まれる SO_4^{2-} がどのような移動性を有し、他種イオンの吸着・移動にどのような影響を与えるかについては未解明の部分が多い。これらは今後の研究課題として残されている。

謝 辞

本論文は、筆者が主として農林水産省農業環境技術研究所(現 独立行政法人農業環境技術研究所)および同北海道農業試験場(現 独立行政法人農業・生物系特定産業技術研究機構北海道農業研究センター)で行った研究を取りまとめたものである。斎藤雅典 農業環境技術研究所化学環境部長ならびに尾和尚人 元北海道農業試験場生産環境部長(現新潟大学)には、終始、暖かい激励と鞭撻のことばをいただいた。長谷川周一 元農業環境技術研究所土壌物理研究室長(現北海道大学)ならびに草場 敬 元北海道農業試験場土壌特性研究室長(現農業・生物系特定産業技術研究機構中央農業総合研究センター)には、自由かつ寛容な雰囲気の中かで研究させていただいた。

本論文の第2章および第4章の内容は、Dr Brent E. Clothier (Horticulture and Food Research Institute of New Zealand)との共同研究によるものである。同氏には二度にわたる招へい(1990年および1992年)に快く応じていただき、研究の進め方に関して強い刺激と影響を受けた。また、1996~1997年にはOECD フェローシップ制度による筆者の半年間の滞在研究の受け入れ先にもなっていた。第2章および第4章で用いた偏微分方程式(移流分散式)の数値解法のためのプログラムは、同氏の同僚であるDr Steven R. Green (同上)から提供されたものを部分的に改変したものである。熊本県農業研究センター農産園芸研究所 小財 伸氏(現 同生産環境研究所)には、多腐植質黒ボク土畑における圃場条件下の陰イオンの土層内移動に関して、膨大な量の測定データに基づく、きわめて多くの教示をいただいた。鹿児島県茶業試験場の内村浩二氏には、施肥により強酸性化した火山灰土壌中の陰イオン・陽イオンの移動に関する研究を通じて、多くの興味ある、また時として解釈の難しい知見を教えていただいた。第4章で述べた、非定常浸潤実験を利用したイオン吸着等温線の測定法は、依頼研究員制度による同氏との共同研究が契機となって開発されたものである。また、この研究での問題意識の多くは、研究のごく初期の段階での元筑波大学環境科学研究科 秋山良司氏(現 旭硝子株式会社)との共同研究における試行錯誤と困難のなかから生まれたものである。同氏との研究の開始にあたっては、久保田徹 元農業環境技術研究所土壌物理研究室長に多くの便宜をはかっていただいた。

本論文の取りまとめに際して、東京大学大学院農学生命科学研究科 妹尾啓史教授には懇切な助言と暖かい激励をいただいた。

以上の方々に心からの謝意を表します。

記号および略号リスト

記号	説明	単位
a, b, c	陽イオン交換容量の溶液 pH および電解質濃度依存性を表す経験式に現れる定数	
a', b', c'	陰イオン交換容量の溶液 pH および電解質濃度依存性を表す経験式に現れる定数	
$a_{\text{cat}}, b_{\text{cat}}, k_{\text{cat}}$	陽イオン交換容量の H^+ および電解質濃度依存性を表す経験式に現れる定数	
$a_{\text{an}}, b_{\text{an}}, k_{\text{an}}$	陰イオン交換容量の H^+ および電解質濃度依存性を表す経験式に現れる定数	
f	液相中のイオンの活量係数	無次元
i	溶質種を表す下付添え字	
j	溶質種を表す下付添え字	
n	溶質の液相中モル分率	無次元
q	水の体積流束密度	m s^{-1}
q_{H}	土壌の正味電荷 ($= Q_{\text{an}} - Q_{\text{cat}}$)	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
t	時間	s
x	距離を表す空間座標	m
x^*	“plane of separation” (土壌中に浸入した水とそれに押されて前方に移動する土壌溶液由来の水とを分かつ概念上の面)	m
w_n	初期含水比	kg kg^{-1}
C	液相中の溶質濃度	$\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$
C_0	浸入溶液中の溶質濃度	$\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$
C_{an}	溶液中の電解質陰イオン濃度	$\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$
C_{cat}	溶液中の電解質陽イオン濃度	$\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$
C_n	液相中の溶質の初期濃度	$\text{mol}_c \text{ m}^{-3}$
$D(\theta)$	土壌水分拡散係数 (体積含水率 θ の関数)	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_m	自由溶液中の分子拡散係数	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
D_s	溶質の分散係数	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$
J	溶質の流束密度	$\text{mol}_c \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$
K	Langmuir 型のイオン吸着式に現れる経験的な定数	$\text{m}^3 \text{ mol}_c^{-1}$
K_D	固相-液相間の溶質の分配係数	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$
$K_{D,T}$	全一価陰イオンに対する固相-液相間の分配係数	$\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$
K_s	土壌の飽和透水係数	m s^{-1}
K_V	NO_3^- - Cl^- 間のイオン交換反応に対する Vanselow 選択係数	無次元
$K_{V,ij}$	イオン種 i, j 間の交換反応に対する Vanselow 選択係数	無次元
M	乾土当たり溶質含量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
M_{an}	乾土当たり陰イオン含量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
M_{cat}	乾土当たり陽イオン含量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
M_n	乾土当たりの溶質の初期含量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
$M_{\text{IS}+}$	内圈表面錯体を形成して吸着した陽イオン量 (乾土当たり)	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$

Q	乾土当たり溶質吸着量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
Q_{an}	乾土当たり陰イオン吸着量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
Q_{cat}	乾土当たり陽イオン吸着量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
Q_{max}	ただ一種の電解質陰イオンを含む溶液からの陰イオンの乾土当たり最大吸着量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
$Q_{\text{max,T}}$	混合溶液からの一価陰イオンの合計最大吸着量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
Q_n	乾土当たりの溶質の初期吸着量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
Q_T	混合溶液からの一価陰イオンの総吸着量	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
R	遅延係数	無次元
S	sorptivity	$\text{m s}^{-1/2}$
X	溶質の吸着相中モル分率	無次元
α	dispersivity	m
β, γ	指数関数型の $D(\theta)$ 関数に現れる定数	無次元
θ	体積含水率	$\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$
θ_n	初期体積含水率	$\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$
θ_s	浸潤開始後のカラム入口での体積含水率	$\text{m}^3 \text{ m}^{-3}$
λ	Boltzman 変数 ($= x \tau^{1/2}$)	$\text{m s}^{-1/2}$
λ^*	“plane of separation” ($= x^* \tau^{1/2}$)	$\text{m s}^{-1/2}$
ρ	かさ密度	kg m^{-3}
σ_0	永久荷電による表面電荷密度	C m^{-2}
σ_D	拡散層に存在する吸着イオンによる正味の表面電荷密度	C m^{-2}
σ_H	正味のプロトン性表面電荷密度	C m^{-2}
σ_{IS}	内圈表面錯体を形成して吸着したイオンによる正味の表面電荷密度	C m^{-2}
σ_{OS}	外圈表面錯体を形成して吸着したイオンによる正味の表面電荷密度	C m^{-2}
τ	間隙の屈曲度を表す係数	無次元
Γ_0	乾土当たりの同型置換由来の永久表面電荷	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
Γ_H	乾土当たりの正味のプロトン性表面電荷	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$

略号	説 明	単 位
AEC	anion exchange capacity (陰イオン交換容量)	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$
CEC	cation exchange capacity (陽イオン交換容量)	$\text{mol}_c \text{ kg}^{-1}$

引用文献

- Ahmad, R., Katou, H., and Kookana, R. S. 2005. Measuring sorption of hydrophilic organic compounds in soils by an unsaturated transient flow method. *J. Environ. Qual.*, **34**, 1045–1054.
- Barrow, N. J. 1985. Reaction of anions and cations with variable-charge soils. *Adv. Agron.*, **38**, 183–230.
- Bellini, G., Sumner, M. E., Radcliffe, D. E., and Qafoku, N. P. 1996. Anion transport through columns of highly weathered acid soil: Adsorption and retardation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 132–137.
- Bolan, N. S., Naidu, R., Syers, J. K., and Tillman, R. W. 1999. Surface charge and solute interactions in soils. *Adv. Agron.*, **67**, 87–140.
- Bolt, G. H. 1982. Movement of solutes in soil: Principle of adsorption/exchange chromatography. p. 285–348. In G. H. Bolt (ed.) *Soil chemistry B. Physico-chemical models*. 2nd revised ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Bond, W. J., and Phillips, I. R. 1990a. Ion transport during unsteady water flow in an unsaturated clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 636–645.
- Bond, W. J., and Phillips, I. R. 1990b. Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible-displacement techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 722–728.
- Brutsaert, W. 1979. Universal constants for scaling the exponential soil water diffusivity? *Water Resour. Res.*, **15**, 481–483.
- Charlet, L., and Sposito, G. 1989. Bivalent ion adsorption by an Oxisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 691–695.
- Clothier, B. E., Sauer, T. J., and Green, S. R. 1988. The movement of ammonium nitrate into unsaturated soil during unsteady absorption. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 340–345.
- Clothier, B. E., Sauer, T. J., and Scotter, D. R. 1991. Redistribution of water and solute following infiltration from a surface drip source. *Water Resour. Res.*, **27**, 2091–2097.
- Clothier, B. E., and White, I. 1981. Measurement of sorptivity and soil water diffusivity in the field. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **45**, 241–245.
- Curtin, D., and Syers, J. K. 1990. Mechanism of sulphate adsorption by two tropical soils. *J. Soil Sci.*, **41**, 295–304.
- 土壤保全調査事業全国協議会 1991. 日本の耕地土壌の実態と対策, 新訂版. 博友社, 東京.
- Fox, R. L. 1980. Soils with variable charge: agronomic and fertility aspects. p. 195–224. In B. K. G. Theng (ed.) *Soils with variable charge*. New Zealand Society of Soil Science, Lower Hutt.
- 麓 多門・岩間秀矩・天野洋司 1996. 林地黒ボク土の硫酸イオン含量と土壌特性, 硫酸イオン吸着能との関係. *土肥誌*, **67**, 648–654.
- Harter, R. D., and Baker, D. E. 1977. Applications and misapplications of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **41**, 1077–1080.
- Hasegawa, S., and Eguchi, S. 2002. Soil water conditions and flow characteristics in the subsoil of a volcanic ash soil: Findings from field monitoring from 1997 to 1999. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **48**, 227–236.
- Hasegawa, S., and Sakayori, T. 2000. Monitoring of matrix flow and bypass flow through the subsoil in a volcanic ash soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **46**, 661–671.
- Hayashi, Y., and Hatano, R. 1999. Annual nitrogen leaching to subsurface drainage water from a clayey aquic soil cultivated with onions in Hokkaido, Japan. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **45**, 451–459.
- 飯村康二 1966. アロフェンおよび火山灰土壌の酸性とイオン交換. *農技研報告 B17*, 101–157.
- Ilton Morais, F., Page, A. L., and Lund, L. J. 1976. The effect of pH, salt concentration, and nature of

- electrolytes on the charge characteristics of Brazilian tropical soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **40**, 521–527.
- 今井弘樹・岡島秀夫 1980a. 土壌の養分保持能に関する研究(第2報), 養分保持におけるアニオン吸着と石膏生成の意義. 土肥誌, **51**, 95–101.
- 今井弘樹・岡島秀夫 1980b. 土壌の養分保持能に関する研究(第3報), NO_3 吸着について. 土肥誌, **51**, 102–106.
- Ishiguro, M., Manabe, Y., Seo, S., and Akae, T. 2003. Effect of sulfate on nitrate transport in volcanic ash soils sampled from the A and the B horizons. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **49**, 249–254.
- Ishiguro, M., Song, K.-C., and Yuita, K. 1992. Ion transport in an allophanic Andisol under the influence of variable charge. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **56**, 1789–1793.
- 亀和田國彦 1994. 畑地における土壌中陰イオン含量(Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-})の垂直分布. 土肥誌, **65**, 255–265.
- 亀和田國彦 1995. 黒ボク土露地畑での水分および硝酸イオンの周年的垂直移動. 栃木県農試研報, **43**, 19–34.
- 亀和田國彦 1997. 黒ボク土における養水分移動と作物生育に関する土壌溶液論的研究. 栃木県農試研報, **45**, 1–120.
- Kamewada, K. 1996. Application of “Four-plane model” to the adsorption of K^+ , NO_3^- , and SO_4^{2-} from a mixed solution of KNO_3 and K_2SO_4 on Andisols. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42**, 801–808.
- 亀和田國彦 1997. 陽イオン交換容量(セミミクロ Schollenberger 法). p. 208–211. 土壌環境分析法編集委員会編 土壌環境分析法. 博友社, 東京.
- Kamewada, K., and Takahashi, Y. 1996. Increase in cation adsorption induced by surface complexation of sulfate on Andisols and prediction by “Four-plane model”. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **42**, 785–799.
- Katou, H. 2002. A pH-dependence implicit formulation of cation- and anion-exchange capacities of variable-charge soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 1218–1224.
- Katou, H. 2004. Determining competitive nitrate and chloride adsorption in an Andisol by the unsaturated transient flow method. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **50**, 119–127.
- 加藤英孝 2004. 土壌中の硝酸性窒素移動の時間スケール. p. 90–113. 農業環境技術研究所編 農業生態系における炭素と窒素の循環. 農業環境研究叢書第 15 号, 農業環境技術研究所, つくば.
- 加藤英孝・B. E. Clothier 1991. 黒ボク土下層土への浸潤過程で生じる吸着をともし陰イオンの輸送. 日本土壌肥料学会講演要旨集, 第 37 集, p. 8.
- Katou, H., Clothier, B. E., and Green, S. R. 1996. Anion transport involving competitive adsorption during transient water flow in an Andisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1368–1375.
- 加藤英孝・内村浩二 1993. 黒ボク土への浸潤過程におけるイオンの移動と吸着相-液相間の分配. 日本土壌肥料学会講演要旨集, 第 39 集, p. 1.
- Katou, H., Uchimura, K., and Clothier, B. E. 2001. An unsaturated transient flow method for determining solute adsorption by variable-charge soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **65**, 283–290.
- Kemper, W. D. 1986. Solute diffusivity. p. 1007–1024. In A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Kinjo, T., and Pratt, P. F. 1971a. Nitrate adsorption: I. In some acid soils of Mexico and South America. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **35**, 722–725.
- Kinjo, T., and Pratt, P. F. 1971b. Nitrate adsorption: II. In competition with chloride, sulfate, and phosphate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **35**, 725–728.
- Klute, A., and Dirksen, C. 1986. Hydraulic conductivity and diffusivity: Laboratory methods. p. 687–734. In A. Klute (ed.) *Methods of soil analysis*. Part 1. 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and

SSSA, Madison, WI.

- 小財 伸・加藤英孝 1993. 多腐植質黒ボク土における水移動と Cl⁻移動の相対速度. 九州農業研究, **55**, 72.
- 小財 伸・加藤英孝 1994. 吸着性陰イオンを用いた黒ボク畑圃場への正味の浸入水量の推定. 九州農業研究, **56**, 58.
- 小財 伸・加藤英孝 1996. 吸着性陰イオンを用いた黒ボク畑圃場への正味の浸入水量の推定: 1992~'95 年の比較. 九州農業研究, **58**, 68.
- 小財 伸・加藤英孝 1997. 非定常カラム法による多腐植質黒ボク土の Cl⁻吸着量の測定. 日本土壤肥料学会講演要旨集, 第 43 集, p. 409.
- Magesan, G. N., Vogeler, I., Clothier, B. E., Green, S. R., and Lee, R. 2003. Solute movement through an allophanic soil. *J. Environ. Qual.*, **32**, 2325–2333.
- Mansell, R. S., Dane, J. H., Shinde, D., and Liu, H. H. 1998. Density-coupled water flow and contaminant transport in soils. p. 371–387. In H. M. Selim and L. Ma (ed.) *Physical nonequilibrium in soils: Modeling and application*. Ann Arbor Press, Chelsea, MI.
- Marsh, K. B., Tillman, R. W., and Syers, J. K. 1987. Charge relationships of sulfate sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**, 318–323.
- Matsue, N., and Wada, K. 1985. A new equilibrium method for cation-exchange capacity measurement. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **49**, 574–578.
- Nanzyo, M., Dahlgren, R., and Shoji, S. 1993. Chemical characteristics of volcanic ash soils. p. 145–187. In S. Shoji et al. (ed.) *Volcanic ash soils: genesis, properties and utilization*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- 農業技術研究所化学部編 1984. 農業技術研究所ほ場の土壌および三要素試験の概要. 農業技術研究所化学部資料第 3 号. 農業環境技術研究所.
- 農耕地土壌分類委員会 1995. 農耕地土壌分類 第 3 次改訂版, 農業環境技術研究所資料第 17 号. 農業環境技術研究所, つくば.
- Okamura, Y., and Wada, K. 1983. Electric charge characteristics of Ando (B) and Red-Yellow B soils and weathered pumices. *J. Soil Sci.*, **34**, 287–295.
- Parfitt, R. L. 1978. Anion adsorption by soils and soil materials. *Adv. Agron.*, **30**, 1–50.
- Parfitt, R. L. 1980. Chemical properties of variable charge soils. p. 167–194. In B. K. G. Theng (ed.) *Soils with variable charge*. New Zealand Soc. Soil Sci., Lower Hutt.
- Parfitt, R. L., and Smart, R. St. C. 1978. The mechanism of sulfate adsorption on iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 48–50.
- Pearce, R. C., and Sumner, M. E. 1997. Apparent salt sorption reactions in an unfertilized acid subsoil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **61**, 765–772.
- Philip, J. R. 1969. Theory of infiltration. *Adv. Hydrosci.*, **5**, 215–296.
- Phillips, I. R., and Bond, W. J. 1989. Extraction procedure for determining solution and exchangeable ions on the same soil sample. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **53**, 1294–1297.
- Rasiah, V., Armour, J. D., Menzies, N. W., Heiner, D. H., and Donn, M. J. 2004. Impact of pre-existing sulphate on retention of imported chloride and nitrate in variable charge soil profiles. *Geoderma*, **123**, 205–218.
- 三枝正彦・松山信彦・阿部篤郎 1992. 黒ボク土の荷電特性と土壌管理上の問題点. 土肥誌, **63**, 196–201.
- Schofield, R. K. 1949. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.*, **1**, 1–8.
- Seaman, J. C., Bertsch, P. M., and Miller, W. P. 1995. Ionic tracer movement through highly weathered sediments. *J. Contam. Hydrol.*, **20**, 127–143.
- Shoji, S., Ito, T., Saigusa, M., and Yamada, I. 1985. Properties of nonallophanic Andosols from Japan.

- Soil Sci.*, **140**, 264–277.
- Smiles, D. E., and Philip, J. R. 1978. Solute transport during absorption of water by soil: Laboratory studies and their practical implications. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**, 537–544.
- Soil Survey Staff. 1992. Keys to soil taxonomy. 5th ed. SMSS Technical Monograph No. 19. Pocahontas Press, Blacksburg, VA.
- Sposito, G. 1984. The surface chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York.
- Tabatabai, M. A. 1996. Sulfur. p. 921–960. In D. L. Sparks (ed.) Methods of soil analysis. Part 3 Chemical methods. SSSA Book Series 5. Soil Science Society of America, Madison, WI.
- Thomas, G. W. 1960. Effects of electrolyte imbibition upon cation-exchange behavior of soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **24**, 329–332.
- 内村浩二・加藤英孝 1993. 施肥により強酸性化した火山灰土壤中への浸潤過程における陰イオンの移動. 日本土壤肥料学会講演要旨集, 第 39 集, p. 2.
- 内村浩二・加藤英孝・烏山光昭・今井明子 1995. 施肥により強酸性化した黒ボク・黒ニガへの浸潤過程における陰イオンの移動. 九州農業研究, **57**, 63.
- Valocchi, A. J. 1985. Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils. *Water Resour. Res.*, **21**, 808–820.
- van Genuchten, M. Th., and Cleary, R. W. 1982. Movement of solutes in soil: Computer- simulated and laboratory results. p. 349–386. In G. H. Bolt (ed.) Soil chemistry B. Physico-chemical models. 2nd revised ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- van Raij, B., and Peech, M. 1972. Electrochemical properties of some Oxisols and Alfisols of the tropics. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **36**, 587–593.
- Vogeler, I., Scotter, D. R., Clothier, B. E., and Tillman, R. W. 1998. Anion transport through intact soil columns during intermittent unsaturated flow. *Soil Tillage Res.*, **45**, 147–160.
- 和田光史 1981. 土壤粘土によるイオンの交換・吸着反応. p. 5–57. 日本土壤肥料学会編 土壤の吸着現象. 博友社, 東京.
- Wada, K., and Harada, Y. 1969. Effects of salt concentration and cation species on the measured cation-exchange capacity of soils and clays. Proc. Int. Clay Conf., Tokyo, **1**, 561–571.
- Wada, K., and Okamura, Y. 1980. Electric charge characteristics of Ando A₁ and buried A₁ horizon soils. *J. Soil Sci.*, **31**, 307–314.
- Wada, S.-I. 1984. Mechanism of apparent salt absorption in ando soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **30**, 77–83.
- 和田信一郎 1985. 変異荷電を主体とする土壤のアンモニウムおよび塩素イオン吸着挙動の予測. 土肥誌, **56**, 274–278.
- White, R. E. 1985. The influence of macropores on the transport of dissolved and suspended matter through soil. *Adv. Soil Sci.*, **3**, 95–120.
- Wong, M. T. F., Hughes, R., and Rowell, D. L. 1990. Retarded leaching of nitrate in acid soils from the tropics: measurement of the effective anion exchange capacity. *J. Soil Sci.*, **41**, 655–663.
- Zhang, P. C., and Sparks, D. L. 1990. Kinetics and mechanisms of sulfate adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 1266–1273.