

土壌の pH 緩衝作用とそのモデリング

佐藤 努¹・野澤笑子²・西田崇人²

Geochemical modeling of pH buffering by soil components

Tsutomu SATO¹, Shoko NOZAWA² and Takato NISHITA²

Abstract: In this paper, pH buffering reaction by soil components is explained to renew soil scientist's and engineer's awareness of importance for chemical reaction in soil and role of minerals to the reaction. This paper also contains an overview of engineering importance for understanding of pH buffering reaction in soils to realize availability of geochemical modeling. One of case studies in applied geochemical modeling by the authors is also introduced to show how to determine a pH buffering reaction capacity of soil.

Key Words : buffering reaction, geochemical modeling, pH

1. はじめに

人類を含む地球上に棲む生物は、土壌を主体とした地球の「脆弱な皮膚」と称される薄い層によって支えられている。この層の中でも、特に樹木の頂部から帯水層の底部までは **Critical Zone** と定義され (Fig. 1, Chorover et al., 2007), 持続可能な社会の実現のため、様々な分野の研究者が協同して課題に取り組むべき研究対象と考えられている。

Critical Zone は、空気、水、有機物、鉱物、生物から構成され、地球の表層における化学、物理、生物学的プロセスが凝縮しているシステムであり、まさに土壌のそれと一致する。**Critical Zone** は人類の生活圏そのものである。そのシステムの理解は、筆者の専門とする工学分野でも最重要な研究対象である。工学分野では、土壌汚染や副産物利用等の分野で土壌化学の理解が必要になる事が頻出する。ただし、土壌は複雑なコンポーネントから構成されているので、土壌化学の理解は簡単でない。例えば、元素の挙動や生物による元素のアベイラビリティは、元素の化学形 (スペシエーション) によって大きく左右され、そのスペシエーションは間隙水の pH や酸化還元等によって決定される。しかし、間隙水の pH は、土壌中の様々なコンポーネントによって緩衝され、

その理解は複雑極まりない。これでは、土壌汚染で土壌間隙水中の有害元素の挙動を理解しなければならないのに、その pH の理解もままならず立ち往生してしまうことになる。地球化学反応モデリングは、この複雑極まりないプロセスの理解に有効なツールと考えられ、多くの研究者によって利用されている。しかし、外野から眺めていると、本邦の土壌化学や土壌鉱物学の研究者人口は激減し、土壌科学分野で土壌中の化学反応やそれに関わる鉱物の役割を取り扱うことのできる専門家は、僅かしかいらっしやらないように感じる。

そこで本解説では、土壌中の化学反応やそれに関わる鉱物の役割の重要性を再認識していただくために、地球化学反応モデリングの有効性を実感できると思われる土壌による pH 緩衝作用、pH 緩衝作用の理解の工学的重要性を概説し、筆者らが実施してきた pH 緩衝作用を対象とした地球化学反応モデリングの工学的応用例を紹介する。なお、本解説で掲載する地球化学反応モデリングの計算に用いたのは、イリノイ大学で開発さ

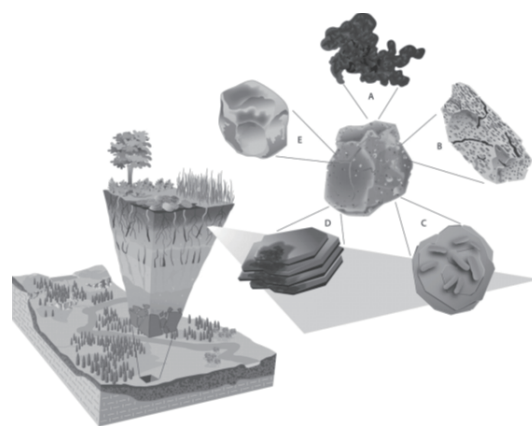


Fig. 1 クリティカルゾーンの描像と土粒子の構成 (Chorover et al., 2007). (A) 天然有機物質, (B) ケイ酸塩鉱物 (石英, 長石, 雲母など), (C) 鉱物-微生物複合体, (D) 粘土鉱物と表面有機物コーティング, (E) 酸化・水酸化鉱物, 炭酸塩鉱物コーティング.

Illustration of "critical zone" and components of soil (Chorover et al., 2007). (A) natural organic matter, (B) nanoporous silicate minerals, (C) mineral-microbe complexes, (D) secondary aluminosilicate clays and their surface organic coatings, and (E) oxide and/or carbonate coatings.

¹Faculty of Engineering, Hokkaido University, Corresponding Author: 佐藤 努 北海道大学工学研究院.

²Graduate school of Engineering, Hokkaido University, Kita 13, Nishi 8, Sapporo, Hokkaido, 060-8628 Japan.

2018 年 1 月 19 日受稿 2018 年 1 月 29 日受理

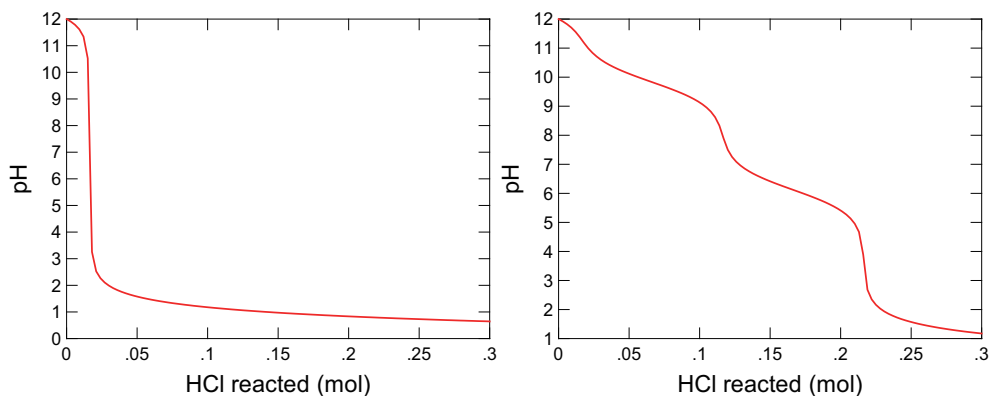


Fig. 2 溶存重炭酸イオン濃度が 1 mM (左) と 100 mM (右) の溶液に対する塩酸による滴定曲線
Acid titration curves by HCl solution for fluids with 1 mM (left) and 100 mM (right) bicarbonate.

れ、米国 Aqueous Solutions LLC 社から販売されている The Geochemist's Workbench® software (GWB, Bethke, 2008) である。

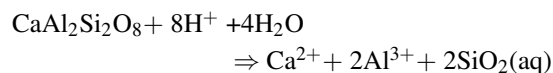
2. 土壌による pH 緩衝作用

土壌間隙水の pH は、間隙水とコンポーネント間での H^+ や OH^- のやり取りによって緩衝される。上述のように土壌は様々なコンポーネントから構成されているので、多種多様なやり取りが考えられるが、主に間隙水中の溶存種、鉱物の表面、鉱物の溶解・沈殿反応、腐植などの有機物、微生物の代謝作用等が関与する。

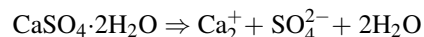
間隙水中の溶存種で代表的なのが溶存炭酸で、pH により H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} 等の溶存種に変わり、その溶存種の変化の際に H^+ のやり取りがあり、pH が緩衝される。例えば、土壌間隙水中の溶存重炭酸イオン濃度が 1 mM である場合は、塩酸溶液を滴定すると直ちに pH が下降するが、100 mM である場合は塩酸溶液を滴定しても緩衝されて pH の下降は遅延する (Fig. 2)。溶存炭酸イオンの場合、pH 10 付近と pH 6 付近に pH 緩衝が認められるが、それぞれ酸滴定によって加えられた H^+ が、直ちに $CO_3^{2-} + H^+ \Rightarrow HCO_3^-$ と $HCO_3^- + H^+ \Rightarrow H_2CO_3$ (aq) という反応によって消費されるために pH の下降を防げることによるものである。

土壌に含まれる主な鉱物は粘土鉱物や鉄やアルミなどの金属酸化物や水酸化物であるが、その結晶表面は結合が満たされていない酸素があるので、その酸素の多くに間隙水中の H^+ が配位して水酸基となり、表面水酸基のプロトンが間隙水とやり取りされ pH が緩衝される (Fig. 3)。Fig. 4 は、溶存重炭酸イオン濃度が 1 mM の溶液とその溶液に $10g\ L^{-1}$ で鉄水酸化物鉱物（フェリハイドライト）を加えた場合の滴定曲線を比較したものである。この pH 緩衝は、フェリハイドライト表面の水酸基による $Fe-OH + H^+ \Rightarrow Fe-OH_2^+$ および $Fe-O^- + H^+ \Rightarrow Fe-OH$ によるものである。また、鉱物の溶解に H^+ や OH^- のやり取りがある場合も土壌間隙水の pH は緩衝される。例えば、GWB に標準的に搭載されているデータ

ベースを見ると、長石の一種である Anorthite の溶解反応は



となっているので、この溶解反応が進むと間隙水中に H^+ が供給されて pH は緩衝される。ちなみに、このように溶解反応式の中に H^+ や OH^- が現れる場合は、その溶解度や溶解速度も溶液の pH によって異なることになる。一方、石膏の溶解の場合は、



であるので、pH 緩衝には寄与しないし、その溶解度や溶解速度も溶液の pH によって影響されない。

腐植は土壌を特徴づける重要なコンポーネントといえる。その腐植などの有機物にも様々な水酸基があり、その水酸基が鉱物の表面水酸基のように pH 緩衝に寄与する。微生物の代謝作用には様々な反応が考えられるが、直接 H^+ のやり取りがあるものや、酸素呼吸や嫌気呼吸等によって溶存種のスペシエーションが変化すること

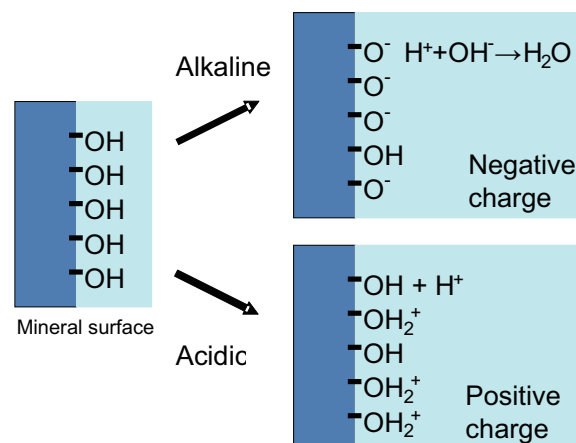


Fig. 3 鉱物表面の水酸基による pH 緩衝
pH buffering by hydroxyls on mineral surface.

よって pH が緩衝される場合もある。本稿執筆時点での最新の GWB では、本特集の Bethke (2018) の解説にあるように、微生物の代謝作用やその速度論も取り扱えるので、パラメータやデータベースがあれば、Fig. 2 や Fig. 4 に例示したように、上述したすべての pH 緩衝作用を定量的に取り扱うことができる。

3. pH 緩衝作用を理解することの工学的的重要性

天然に存在する水の pH は、上述のような様々な pH 緩衝作用により pH 6～8 程度にコントロールされている。しかし、米国の Iron mountain 鉱山廃水の 3.6 (Nordstrom et al., 2000), ヨルダンマカリン地区の地下水の pH が 12.9 を示すように (Khoury et al., 1992), 天然の pH 緩衝作用を上回って極端な pH になる場合がある。天然では様々な pH 緩衝作用が存在するので、このような極端な pH になるのは稀であるが、工学的には様々な材料を用いることによって、極端な pH になる状況で様々な課題を解決する必要性に駆られる場合が多い。土壌化学の分野でアルカリ障害土が問題となることがあるが、これもセメントやコンクリートから浸出する OH^- に因ることがほとんどである。

鉱山廃水などを処理しようとした場合は、低い pH で重金属などの有害元素の濃度を低減しなければならない (伊藤ら, 2008), 廃コンクリートや鉄鋼スラグ、焼却灰などの副産物を使用する場合は、対象としなければならない pH は 11 を超える場合がほとんどである。土壌汚染や地下水汚染の工学的課題の解決の際、対象となる重金属類等濃度は、薬剤や吸着材を使用して沈殿や吸着等の反応を利用して低減が図られる。その場合、土壌や地下水中のコンポーネントによる pH 緩衝作用も含めて、薬剤や吸着材を投入後にどれくらいの pH になるか予想する必要がある。なぜならば、沈殿も吸着も反応溶液の pH に大きく依存する反応であるからである。また、上

述の副産物を地盤改良材や建設現場で使用する際も、その使用の環境影響の一つとして使用後の間隙水の pH 予測が必要になる。土壌環境に処分される低レベル放射性廃棄物のトレンチ処分やピット処分においても、放射性核種の移動性に移行経路の土壌間隙水の pH が影響するので、その pH の予測が必須となる。さらには、石油の二次回収や二酸化炭素の地中貯留においても、石油を胚胎している油層や二酸化炭素の貯留槽の間隙水 pH の予測は不可欠となっている。

4. pH 緩衝作用の地球化学反応モデリングの一例

筆者らは、様々な工学技術に地球化学反応モデリングを利用して、ここでは、紙面の都合上、pH 緩衝作用の地球化学反応モデリングの工学的応用例として、路盤材として製鋼スラグ (DCS) を用いた際の周辺土壌間隙水の pH の測定、その観測された pH を再現するためのモデルの構築、構築されたモデルによる土壌間隙水の pH の経年変化の予測、といった一連の作業を紹介する。

はじめに、対象とする系での様々な反応モデルを作成する必要がある。使用した DCS に含有する物質の定性・定量分析を行い、フロースルー溶解試験を行って、含有物質の溶解速度モデルを作成した。X 線回折線プロファイルのリートベルト解析により、DCS スラグの含有物質はポルトランドライトが 10 %, 様々な金属酸化物が 77 %, 非晶質ガラスが 13 % であった。この DCS スラグを使用してフロースルー溶解試験を行った。Fig. 5 にそのフロースルー溶解試験の結果を示す。先行研究 (三上, 2011) を参考に、上述の DCS の各構成物質に溶解速度定数を与え、アウトプット溶液の pH や溶存元素濃度の経時変化のフィッティングを行って、溶解速度定数の最適化を行った。次にカラム式通水実験を行い、フロースルー溶解実験で構築した溶解速度モデルを用いてモデルの検証を行い、溶解速度モデルを組み込んだ 1 次元反応

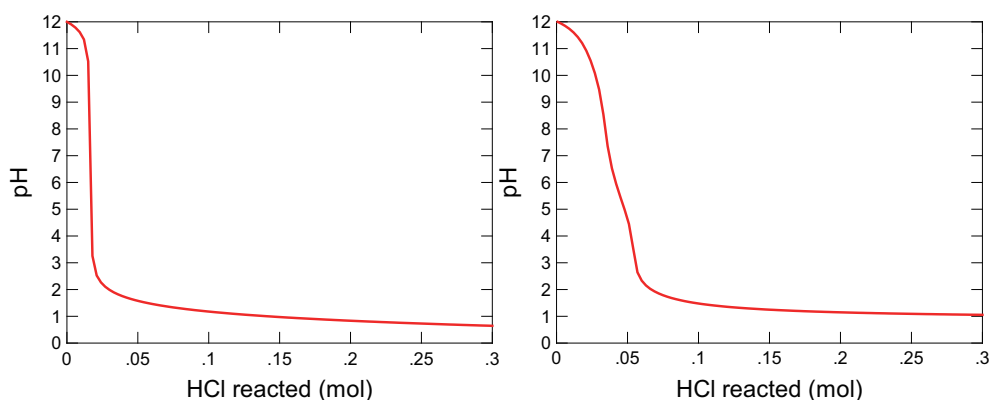


Fig. 4 溶存重炭酸イオン濃度が 1 mM の溶液 (左) とその溶液にフェリハイドライトを 10g L^{-1} 懸濁させた懸濁液 (右) に対する塩酸による滴定曲線
Acid titration curves by HCl solution for 1 mM bicarbonate fluids without (left) and with (right) ferrihydrite (10g L^{-1}).

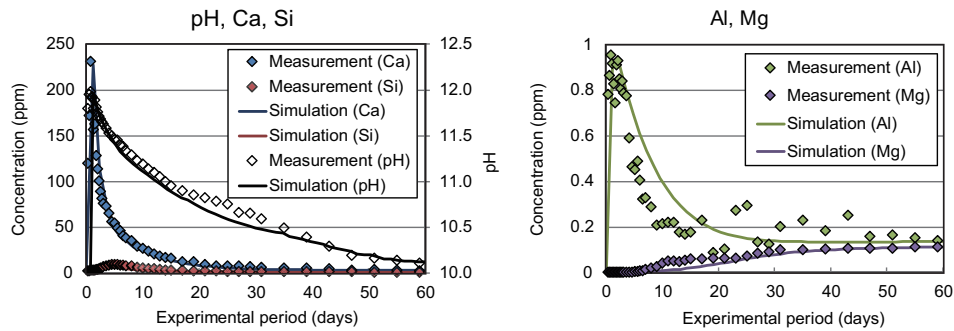


Fig. 5 脱炭スラグを用いたフロースルー溶解実験の結果。左図はアウトプット溶液の pH, 溶存 Ca および Si 濃度の経時変化とその溶解速度論モデルによるシミュレーション, 右図はアウトプット溶液の溶存 Mg および Al 濃度の経時変化とその溶解速度論モデルによるシミュレーションを示す。

Results of flow-through dissolution experiments using decarburized slag. Left figure shows pH, dissolved Ca and silica concentrations of the outlet fluid samples at different duration and their simulation results. Right figure shows dissolved Mg and Al concentrations of the outlet fluid samples at different duration and their simulation results.

Table 1 試験の土壌に含まれる鉱物と腐植の含有量, それらによる pH 緩衝の表面錯体モデルと溶解モデル, およびそれらに用いたパラメータとその引用元文献

Contents of minerals and humic substances (HSs), mineral dissolution kinetic and surface complex models for pH buffering, parameters for the modeling and their references.

	Anorthite		Quartz	Ferrihydrite	Allophane		HSs		
Mineral content (wt%)	80.0		4.9	1.5	4.0		9.6		
Reference of kinetic data	Amrhein and Suarez (1992)		Brady and Walther (1990)	Equilibrium	Equilibrium		Insoluble		
Variety of surface hydroxyl	SiOH	AlOH	SiOH	FeOH	SiOH	AlOH	COOH	ROH	
Exchange capacity (mmol g ⁻¹)	7.19×10 ⁻⁶	7.19×10 ⁻⁶	8.32×10 ⁻⁴	1.92	0.0843	0.459	1.85	2.58	1.39
MO ⁻ + H ⁺ = MOH, log K ₁	7.78	7.78	7.06	8.93	5.57	7.96	1.27	4.27	9.95
MOH ₂ ⁺ = MOH + H ⁺ , log K ₂	-		1.24	-7.92	3.47		-		
Reference	Arnold et al. (2001)		Prikryl et al. (2001)	Dzombak et al. (1990)	Fukushi and Suzuki (2004)		Kida et al.(2005)		

輸送モデルが, カラム実験の実験結果を再現できるものであることを確認した。

次に, 周辺土壌のキャラクタリゼーションを実施するとともに, 酸・塩基滴定をすることにより, 構成物質によるプロトン化反応と脱プロトン化反応, 表面錯体モデルを構築した。Fig. 6 に実測された滴定曲線 (Titration), を示すとともに, 土壌なしの場合の計算によって求められた滴定曲線 (Blank), 土壌構成物質の表面水酸基のプロトン化および脱プロトン化の表面錯体反応を考慮したモデルによって求めた計算された曲線 (Calculation) を示す。今回の土壌は, XRD 分析や選択抽出, 総有機物含有量測定等により, Anorthite が 80 wt%, Quartz が 4.9 wt%, Ferrihydrite が 1.5 wt%, Allophane が 4.0 wt% で, 土壌有機物質が 9.6 wt% を含有することが明らかとなった。これらのうち, Anorthite と Quartz の溶解は速度論的に, 非晶質や準晶質の Ferrihydrite や Allophane の溶解は平衡論的に取り扱った。なお, 土壌有機物質はアルカリ不溶の腐植物質と仮定した (Table1)。今回採用した表面錯体モデルでは, Table1 にまとめられた先行研究のパ

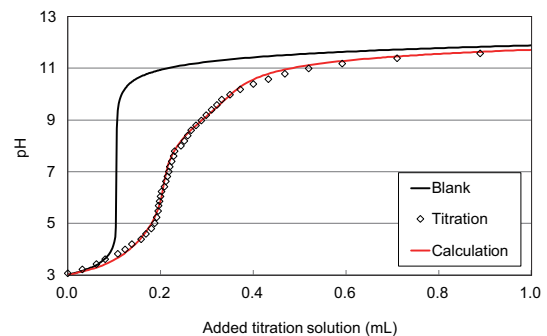


Fig. 6 路盤を設置した場所の土壌のアルカリ滴定曲線。図には土壌なしの場合の計算によって求められた滴定曲線 (Blank), 実測された滴定曲線 (Titration), 土壌構成物質の表面水酸基のプロトン化および脱プロトン化の表面錯体反応を考慮したモデルによって求めた計算された曲線 (Calculation) が示されている。

Alkali titration curves of solution with soil collected from the test site. This figure includes the observed (Titration) and the calculated titration curves for solution with (Calculation) and without (Blank) soil. The calculated titration curve was obtained by surface complex modeling of soil components considering protonation and deprotonation of each component.

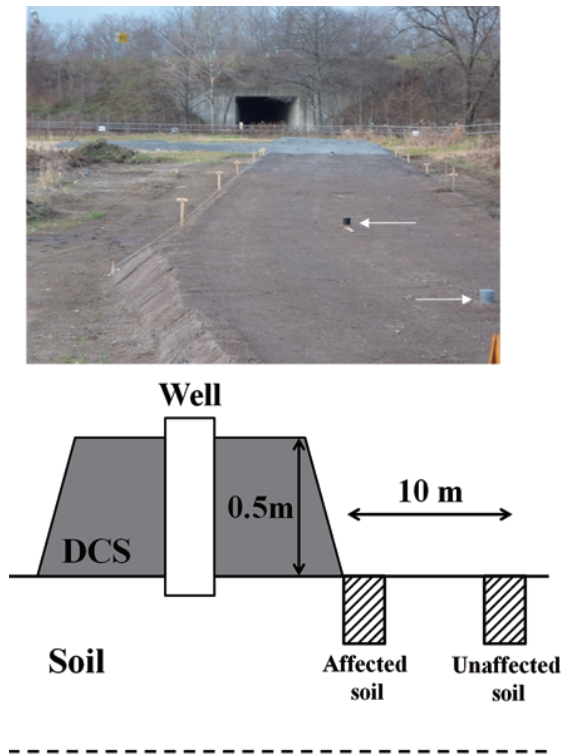


Fig. 7 製鋼スラグを路盤材として使用して建設した実規模の試験区の写真（上）と設置した観測井（下）。

Photo of test road constructed by decarburized slag as roadbed material (upper) and monitoring wells installed around the test road.

ラメータを使用した。その結果、使用した土壌のアルカリ滴定曲線をよく再現することができた。

最後に、上述のように作成した pH 緩衝モデル検証のため、DCS を路盤材として使用した実規模の試験区を建設し、様々な部位に観測井を設置して (Fig. 7), pH や溶存イオン濃度の経年変化を測定した。Fig. 8 は、2 年間実施したモニタリング結果のうち、様々な位置に設置し

た観測井から採取した水の pH の計時変化とその計算結果を示したものである。路盤直下から採取した水の pH は、DCS に含まれる水酸化カルシウム鉱物であるボルトランダイトの溶解により 12 ~ 13 程度を示している。路盤の影響がないと考えられる場所に設置した観測井から採取した水の pH は 5 ~ 6 程度であり、路盤を設置した側近の観測井から採取した水の pH は 9 ~ 10 程度を示していた。これらの pH の比較から、おそらく DCS を設置した路盤から pH12 以上の浸出水が側近の土壌に浸み込み、土壌間隙水と混合するとともに、土壌に含有する様々な物質の有する pH 緩衝能によって浸出水が浸み込み続けているにもかかわらず、pH が 9 ~ 10 程度に維持されているものと推測できる。DCS の水和反応や溶解反応の速度、土壌の pH 緩衝に係わる表面錯体モデルを一次元反応輸送モデルに取り込み、観測井の pH の経年変化を予測したところ、Fig. 8 の右図のように実測値を再現することができた。またこのモデルを使った pH の長期経年変化を求めたところ、この土壌の有する pH 緩衝能を超えて、間隙水の pH が 12 程度まで上昇する領域が 1 m を超えるまで要する時間が 30 年以上であることも明らかとなった。

5. 結言

本稿の冒頭で述べたように、地球の表層における化学、物理、生物学的プロセスが凝縮している土壌中で起こっている出来事を定量的に理解することは難しい。しかし、その理解が必要であることは否定されることはないだろう。今回は、その複雑なプロセスの中でも土壌が有する pH 緩衝能を理解するための筆者の取り組みの一例を示した。読者の方々がどのような印象を持たれたかを推し量る術はないが、土壌間隙水の pH を推定するだけでもかなりの作業が必要であることがお分かりいただけたであろうか？もしそのような印象をお持ちいただけた

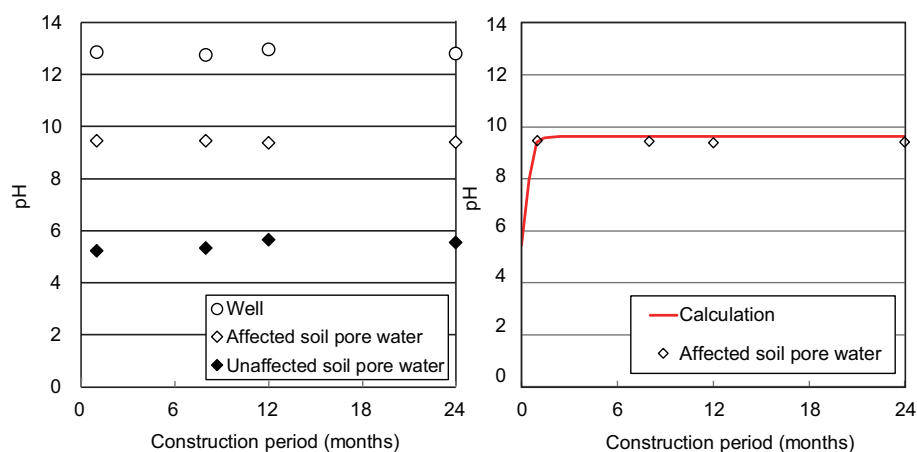


Fig. 8 異なる場所に設置された観測井から採取した水の pH の経時変化（左）と計算結果（右）
Temporal change in pH of water collected from the wells in different places (left) and the calculated pH (right).

ならば、筆者が本解説の執筆依頼を受諾した目的の半分は達成されたことになる。また、地球化学反応モデリングというツールが、土壌化学の理解に有効なツールであることが理解いただければ、その目的を達成したことになる。そもそも土壌科学に携わる方々は土壌に詳しいので、本邦の土壌学者や技術者の多くがツールとして地球化学モデリングの技術を持ち、様々なケーススタディーを重ねて情報共有することができれば、土壌科学の新たな展開につながるのではないかと期待する。近い将来、そのツールを当たり前のように持ち歩いて熱い議論をする若者を夢見て本稿の筆を置きたい。

引用文献

- Amrhein, C. and Suarez, D.L. (1992): Some factors affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1815–1826.
- Arnold, J.G., Allen, P.M. and Morgan, D.S. (2001): Hydrologic model for design and constructed wetlands. *Wetlands*, 21: 167–178.
- Bethke, C.M. (2008): *Geochemical and Biogeochemical Reaction Modeling*, p.543. Cambridge.
- Brady, P.V. and Walther, J.V. (1990): Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. *Chem. Geol.*, 82: 256–264.
- Chorover, J., Kretzschmar, R., Garcia-Pichel, F. and Sparks, D.L. (2007): Soil biogeochemical processes within the Critical Zone. *Elements*, Vol.3, No.5, 321–326.
- Dzombak, D.A. and Morel, F.F.M. (1990): *Surface complexation modeling. Hydrous Ferric Oxide*, p.393, Wiley, New York.
- 福士圭介, 鈴木正哉 (2004): 天然産アロフェン表面酸 / 塩基特性の表面錯形成モデリングによる解析, *粘土科学*, 43: 180–185.
- 伊藤健一, 福士圭介, 橋本晃一, 田中小満, 池田徳高, 佐藤努, 米田哲朗 (2008): 自然浄化機構に学ぶ新しい資源回収型酸性鉱山廃水処理方法の開発. *J. MMIJ*, 124: 519–528.
- Khoury, H.N., Salameh, E., Clark, I.D., Fritz, P., Bajjali, W., Milodowski, A.E., Cave, M.R. and Alexander, W.R. (1992): A natural analogue of high pH cement pore waters from the Maqarin area of Northern Jordan, I. Introduction to the site. *J. Geochem. Explor.*, 46: 133–146.
- Kida, Y., Mita, Y., Fukushima, K., Sato, T. (2005): Mechanisms of alkaline buffering by peat and quantitative estimation of its buffering capacity. *Landscape and Ecological Engineering*, 1: 127–134.
- 三上昌人 (2011): 鉄鋼スラグ路盤材におけるエトリンガイトの生成と地球化学反応・輸送モデリング, *北海道大学工学院修論*, p.40.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., Ptacek, C.J. and Blowes, D.W. (2000): Negative pH and extremely acidic mine waters from Iron Mountain, California. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 254–258.
- Prikryl, J.D., Jain, A., Turner, D.R. and Pabalan, R.T. (2001): Uranium VI sorption behavior on silicate mineral mixtures. *J. Contaminant Hydrology*, 47: 241–253.

要 旨

本稿では、土壌科学の研究者および技術者の方々に、土壌中の化学反応やそれに関わる鉱物の役割の重要性を再認識していただくため、地球化学反応モデリングの有効性を実感していただくため、土壌による pH 緩衝作用を解説し、pH 緩衝作用の理解の工学的重要性を概説した。また、筆者が実施してきた土壌の pH 緩衝作用を対象とした地球化学反応モデリングの工学的応用例を紹介した。

キーワード：緩衝作用，地球化学モデリング，pH