



Title	吸着等温線によるアロフェン質火山灰土への硫酸イオン吸着機構の考察
Author(s)	石黒, 宗秀; 服部, 保誠; 牧野, 知之 他
Citation	農業土木学会論文集, 230, 69(187)-74(192) https://doi.org/10.11408/jsidre1965.2004.187
Issue Date	2004-04
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/70742
Rights	© 社団法人 農業農村工学会
Type	journal article
File Information	2004_187.pdf



吸着等温線によるアロフェン質火山灰土への 硫酸イオン吸着機構の考察

石黒 宗秀* 服部 保誠** 牧野 知之*** 赤江 剛夫*

*岡山大学環境理工学部, 〒700-8530 岡山市津島中 3-1-1.

**天理教教会, 〒632-8852 奈良県天理市三島町

***農業環境技術研究所, 〒305-8604 茨城県つくば市観音台 3-1-3

要 旨

硫酸イオンは、アロフェン質火山灰土に吸着して、土壌を安定な凝集構造にし、また、硝酸イオンの移動を促進することが知られている。しかし、その吸着機構は十分明らかになっていない。本研究では、バッチ法により、pH4, 5, 6, 7におけるアロフェン質火山灰土への硫酸イオン吸着量を測定し、その吸着等温線から硫酸イオンの吸着機構を考察した。どのpHにおいても、横軸を濃度の対数目盛に取った吸着等温線は、平衡溶液濃度 $0.5\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ の周辺で階段状となり、異なる吸着エネルギーを持つ吸着サイトの存在が示唆された。低pHになるほど吸着エネルギーの大きな吸着サイトの割合が大きくなると考えられた。平衡溶液濃度が $50\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ 程度以上で、pHによる差がほとんどなくなり、濃度上昇に伴い吸着量も増加し続けることを明らかにした。水溶液中での沈殿形成濃度より明らかに低濃度において、沈殿が土粒子表面で形成されることが示唆された。

キーワード：アロフェン質火山灰土, pH, 硫酸イオン, 吸着等温線, 吸着, ラングミュア式, 沈殿

1. はじめに

アロフェン質火山灰土は、pH 依存性荷電を持ち、アニオンを静電気力により吸着する。酸性降下物や肥料・土壌改良材等として入って来た SO_4^{2-} は、アロフェン質火山灰土に吸着される。 SO_4^{2-} の吸着は、凝集の促進 (Ishiguro and Nakajima, 2000) や NO_3^- イオンの移動促進 (Ishiguro et al., 2003) 等の影響を及ぼすことが知られている。

しかし、pH 依存性荷電を持つ粘土鉱物への SO_4^{2-} 吸着機構は明確にされていない。多くの研究者が、アルミニウム水酸化物 (Rajan, 1978)・アロフェン (Rajan, 1979)・カオリナイト質アルフィソル (Agbenin, 1997)・鉄酸化物 (Parfitt and Smart, 1978)・ヘマタイト (Hug, 1997)・非晶質鉄水酸化物 (Yamaguchi et al., 1999) 表面に内圏錯体として吸着 (水分子が吸着イオンと表面の間に存在しない) すると報告している。一方、Zhang and Sparks (1990), Maneepong and Wada (1991), He et al. (1997) は外圏錯体 (水分子が吸着イオンと表面の間に存在する) による吸着を主張している。Gebhardt and Coleman (1974) は、 SO_4^{2-} が低pHでアロフェン質火山灰土に特異吸着するが、pH5.8~6.3では容易にイオン交換することを示し、Marsh et al. (1987) は SO_4^{2-} の選択性は Cl^- より高く静電気力による吸着で説明できるとしている。Ishiguro et al. (2003) は、中性付近におけるpHでも、火山灰土への硫酸イオンの特異吸着が若干起こることを示している。Curtin and Syers (1990a, 1990b) は、風化熱帯土壌への SO_4^{2-} 吸着は化学結

合ではないと報告している。Peak et al. (1999), Ostergren et al. (2000) は、ゲータイトへの SO_4^{2-} 吸着には内圏錯体と外圏錯体の両方があり、pHの低下に伴い前者が増えることを示している。

本研究では、バッチ法による測定で、アロフェン質火山灰土への SO_4^{2-} 吸着量を測定し、その吸着等温線から SO_4^{2-} の吸着機構を考察する。

2. 吸着理論

吸着エネルギーが一定の吸着サイトに対する吸着等温線は、統計力学から導かれる次のラングミュアの式で近似される。

$$\theta = \frac{CK}{1+CK} \quad (1)$$

ここで、 θ は吸着物質の吸着率、 C は吸着物質の溶液濃度、 K は定数で、

$$\ln K = \frac{\varepsilon + a}{kT} \quad (2)$$

ここで、 ε は吸着物質の吸着エネルギー、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 a は定数。

土壌が、 K_1 と K_2 に対応する2種類の吸着エネルギーの吸着サイトを等量持つとすると、濃度 C の対数値を横軸にした吸着等温線は、Fig.1 のような2段の曲線となる (大井ら, 2000a, 2000b, 大井, 2003)。

3. 吸着実験方法

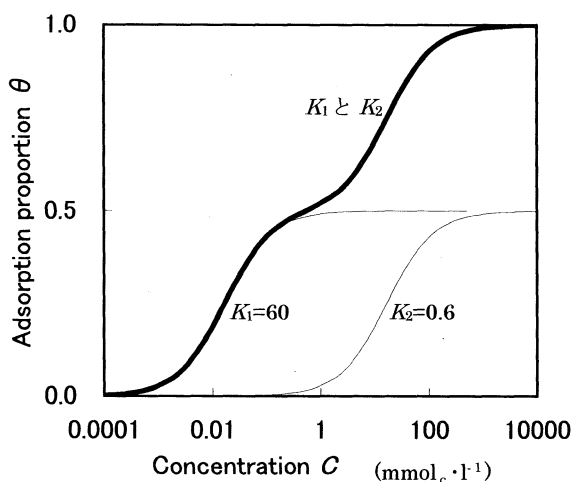


Fig.1 ラングミュアの式(1)による吸着等温線.

Adsorption isotherm calculated with Langmuir equation (1).

3.1 土壌試料

吸着実験には、茨城県つくば市の農業環境技術研究所畑圃場の4Bw1層から採取(深さ約90cm)したアロフェン質火山灰土を用いた。この土壌の窒素ガス吸着法による比表面積は、 $211.3 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった(QUANTACHROME社 AUTOSORB-1)。土壌の理化学性をTable 1に示す。この土壌のカチオン交換容量・アニオン交換容量とpH・イオン濃度の関係は、Ishiguro et al.(1992)が測定している。2mm篩で篩った生土を、吸着実験に用いた。

3.2 吸着実験

バッチ法により、硫酸イオンの吸着量を測定した。pH4, pH5, pH6, pH7の各条件において、種々の硫酸イオン濃度($0.003 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \sim 1700 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$)溶液と平衡した時の硫酸イオンの吸着量を測定した。吸着量の測定は、1つの条件について3連とした。実験は、次の手順で行った。

- ① 遠沈管の質量を測定する。乾土あたり約0.5gの土壌試料を遠沈管に採取する。 $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液を30cm³入れ、溶液のpHが8程度になるように $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaOH}$ を添加する。良く攪拌し、3時間以上静置する。遠心分離し、上澄液を捨てる。この操作を5回繰り返す。pHは、毎回測定し、調整する。
- ② pH4およびpH5の条件においては所定pHの HNO_3 30cm³を、pH6およびpH7の条件においてはそれぞれ $0.001 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ および $0.0001 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 溶液30cm³を、手順①終了後の土壌試料の入った遠沈管に加え、pH2あるいはpH3の HNO_3 で土壌溶液のpHを所定値に合わせる。良く攪拌し、3時間以上静置する。遠心分離し、上澄液を捨てる。この操作を6回繰り返す。遠心分離は、1500~16200g(gは重力加速度)の加速度で行った。最終回のpHが、所定pH ± 0.2 であることを確認する。この範囲に無ければ、この範囲になるまで同様の操作を繰り返す。最後に上澄液を捨てた後の(遠沈管+土壌試料+溶液)質量を測定する。

Table 1 土壌の理化学性。(農業環境技術研究所, 1984)
Physical and chemical characteristics of the soil.

Soil characteristics	
Coarse sand	17 g kg ⁻¹
Fine sand	112 g kg ⁻¹
Silt	375 g kg ⁻¹
Clay	495 g kg ⁻¹
Amorphous material (with allophane + imogolite)	414 g kg ⁻¹
Organic C	11.6 g kg ⁻¹
Texture class	Heavy clay
Porosity	$0.824 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$
Bulk density	510 kg m^{-3}
Cation exchange capacity	
pH 5	$5.7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$
pH 7	$10.6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$
Anion exchange capacity	
pH 5	$10.3 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$
pH 7	$0.6 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$

- ③ 所定pHに調整した SO_4^{2-} 溶液(Na_2SO_4 と H_2SO_4 から作る)30cm³を手順②終了後の土壌試料の入った遠沈管に入れ、良く攪拌し、3時間以上静置後のpHを測定する。pHが所定pH ± 0.2 の範囲であれば、その上澄液の SO_4^{2-} 濃度を測定する。pHが範囲内に無ければ、その範囲になる様に H_2SO_4 で調節後、その溶液の SO_4^{2-} 濃度を測定する。上澄液は、 $0.2 \mu\text{m}$ 混合セルロースフィルターでろ過後分析に供した。

遠沈管に加えた SO_4^{2-} 溶液の体積と濃度から、加えた SO_4^{2-} 量を求めた。手順③の上澄液の SO_4^{2-} 濃度は、イオンクロマトグラフ(日立 LaChrom)で測定した。そして、加えた SO_4^{2-} 量、上澄液の SO_4^{2-} 濃度と土壌溶液体積、土壌の質量から、所定pHにおける種々 SO_4^{2-} 濃度の SO_4^{2-} 吸着量を求めた。手順③で添加した H^+ 量も記録した。

なお、pH4以下ではアルミニウムの溶解が一般に認められるため、pH4における手順②の最終上澄液のアルミニウム濃度をICP質量分析法(Maxim III, Applied Research Lab.)で測定した所、 $0.017 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度であり、粘土鉱物の表面状態に大きな変化はないと考えられる。

また、 Na_2SO_4 の高濃度溶液では、 SO_4^{2-} は Na^+ とイオンペアを作り、例えば $25 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液で硫酸イオンの18.5%が NaSO_4 の形態で存在するが、本論文中の硫酸イオン吸着量および溶液中硫酸イオン濃度は、それぞれ SO_4^{2-} に換算した単位 $\text{mol}_c \cdot \text{kg}^{-1}$ および $\text{mmol}_c \cdot \text{l}^{-1}$ で記述する。

4. 実験結果と考察

SO_4^{2-} 平衡溶液濃度が $100 \text{ mmol}_c \cdot \text{l}^{-1}$ 以下の吸着量測定結果をFig.2に、全ての測定結果をFig.3に示す。アロフェン質火山灰土がpH依存性荷電であることを反映して、 $50 \text{ mmol}_c \cdot \text{l}^{-1}$ 程度以下の平衡濃度でpHが低いほど吸着量が大きくなっている(Fig.2)。しかし、平衡濃度が $50 \text{ mmol}_c \cdot \text{l}^{-1}$ 程度を越えると、pHによる差異は認められなくなり(Fig.2, Fig.3)、荷電的な吸着とは異なる反応が起

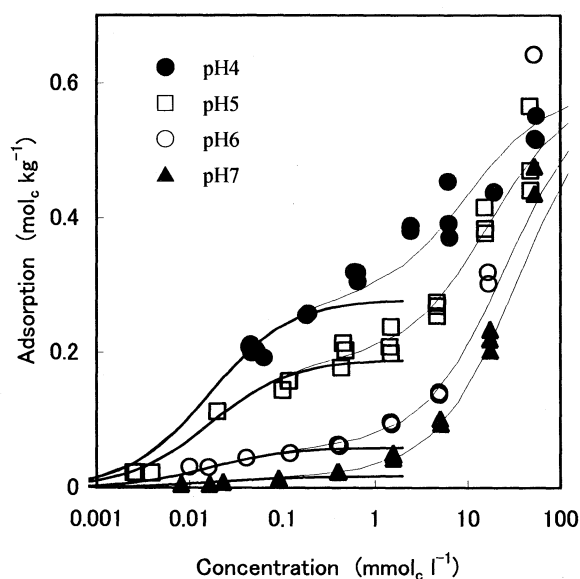


Fig.2 実測吸着等温線と計算吸着等温線. 太線は $K_1=60$ のラングミュア式. 細線は2段のラングミュア式.
Measured and calculated adsorption isotherms. Thick lines are derived with Langmuir equation for $K_1=60$. Thin lines are given with two step Langmuir equation.

こっている事が示唆される.

Fig.2 を見てみると, 全般的に, 平衡濃度 $0.1 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ あたりで緩やかな勾配となる階段状の吸着曲線となっている. そこで, 2種類の吸着サイトが存在すると仮定して, ラングミュアの式 (1) を適用し, 実測値にフィッティングさせた. その結果を **Fig.2** に曲線で示した. **Fig.2** の太線は, それぞれの pH の吸着等温線にラングミュアの式(1)を当てはめた1段目の計算結果であり, $K_1=60$ である. この1段目の計算における最大吸着量は, pH4で $0.28 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH5で $0.19 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH6で $0.06 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, pH7で $0.017 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ であった. **Fig.2** の細線は, pH4で $K_2=0.1$, pH5で $K_2=0.06$, pH6で $K_2=0.04$, pH7で $K_2=0.03$ として計算した吸着量と, $K_1=60$ で計算した吸着量の合計量, すなわち2段のラングミュア式で算出した値である. ここで, 計算における最大吸着量は, 実測吸着量と計算値のフィッティング状況から, 全ての pH で $0.59 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ と仮定した.

低濃度側の $K_1=60$ に対応する計算結果と実測結果は良く対応している. これに対応する吸着量を基準にした吸着率を θ_1 として図示し直すと, **Fig.4** を得る. このグラフからも分かるように, どの pH の結果も同一の曲線でほぼ近似されている. 2段目も加えた計算結果を示す **Fig.2** の細線と実測値は, 平衡濃度 $10 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ あたりまではほぼ良い一致を示している. このような, 平衡濃度 $0.1 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ あたりで緩やかな勾配となるラングミュア式で近似できる階段状の吸着曲線は, 異なる吸着エネルギーを持つ吸着サイトの存在を示していると考えられる.

アロフェン質火山灰土は, pH 依存性荷電を持つため, K_2 に対応する吸着エネルギーの小さなサイトの吸着メカニズム

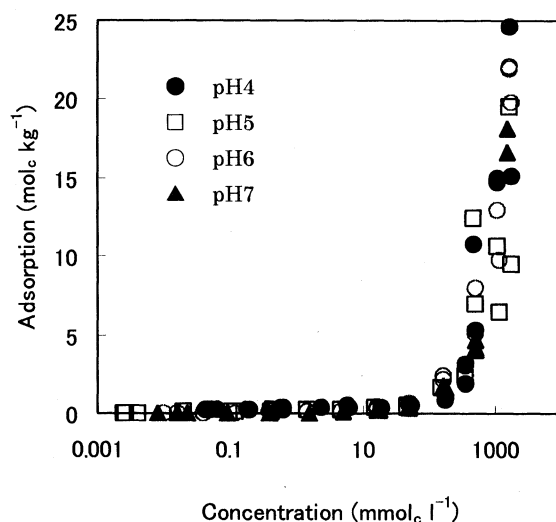


Fig.3 全濃度領域の実測吸着等温線.
Measured adsorption isotherms under all concentration conditions.

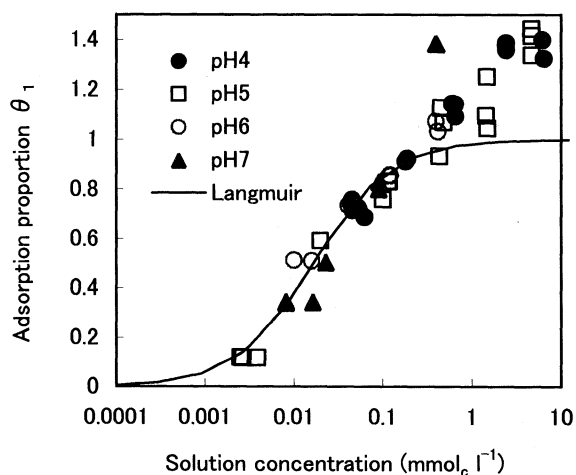


Fig.4 $K_1=60$ のラングミュア式に対応する吸着率 θ_1 で表した低濃度領域の吸着等温線.
Adsorption isotherms under lower concentrations corresponded with adsorption proportion θ_1 of Langmuir equation for $K_1=60$.

は, 静電気力による吸着と考えられる. K_1 に対応する吸着エネルギーの大きなサイトの吸着メカニズムは, そのような静電気力による吸着とは異なるものと思われる. そこで, 計算に用いた K_1 と K_2 から, (2) 式の関係を用いて, 吸着エネルギーの差 $\Delta \epsilon = kT \ln K_1 - kT \ln K_2$ を求めると, pH4で $6.4kT$, pH5で $6.9kT$, pH6で $7.3kT$, pH7で $7.6kT$ となる. 化学結合のエネルギーは, $20kT$ 以上だから, 吸着エネルギーの大きなサイトにおける SO_4^{2-} の吸着エネルギーは, 化学結合のそれより小さいことが示唆される. しかし, 外圏錯体として吸着している SO_4^{2-} の水和水分子が離れて内圏錯体になると考えると, 水分子が離れる過程で熱エネルギーが必要となる. SO_4^{2-} の水合熱エネルギー (水合エンタルピー; 大瀧, 1990)

下の平衡濃度において、 $0.1 \sim 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ あたりで緩やかな勾配となる階段状の吸着曲線となり、2段のラングミュア式で近似できた。Peak et al. (1999)の研究結果と対応させて、このうちの低濃度領域は内圈錯体、高濃度領域は静電気力による吸着と推定された。低 pH ほど内圈錯体と推定される吸着量が大であった。

平衡濃度 $50 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$ 程度以上から pH による吸着量の差異が認められず、平衡濃度増加に伴い急激な吸着量の増大を示した。土粒子表面が結晶核として作用し、 Na_2SO_4 の沈殿反応が起こったと推測される。

ラングミュアの式を用いて、理論面から吸着機構を推定した。吸着等温線の形状が、吸着エネルギーの相違を示していることを実測で明確にするためには、吸着熱測定が有用と考えられる。また、吸着が内圈錯体か外圈錯体か、沈殿反応が起こっているかどうか明確にするためには、ATR-FTIR や X線吸収スペクトル微細構造(EXAFS)法などによる直接測定が必要である。

引用文献

- Agbenin, J.O. (1997) : Sulfate retention by kaolinitic alfisols from Nigerian savanna, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, p.53-57.
- Curtin, D., and Syers, J. K. (1990a) : Mechanism of sulphate adsorption by two tropical soils, *J. Soil Sci.*, 41, p.295-304.
- Curtin, D., and Syers, J. K. (1990b) : Extractability and adsorption of sulphate in soils, *J. Soil Sci.*, 41, p.305-312.
- Gebhardt, H., and Coleman, N. T. (1974) : Anion adsorption by allophanic tropical soils: II. Sulfate adsorption, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 38, p.259-262.
- He, L.M., Zelazny, L.W., Baligar, V.C., Ritchey, K.D. and Martens, D.C. (1997) Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on γ -alumina and kaolinite: Triple-layer model, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, p.784-793.
- Hug, S.J. (1997) In situ transform infrared measurements of sulfate adsorption on Hematite in aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 188, p.415-419.
- 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, p.1789-1793.
- Ishiguro, M. and Nakajima, T. (2000) : Hydraulic conductivity of an allophanic Andisol leached with dilute acid solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64(3), p.813-818.
- 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 B horizons, *Soil Sci. and Plant Nutrition*, 49(2), p.249-254.
- Maneepong, S., and Wada, S. (1991) : Stability of Cl , NO_3 , ClO_4 , and SO_4 surface complexes at synthetic goethite/aqueous electrolyte interfaces, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 37, p.141-150.
- Marcus, Y. (1988) : Ionic radii in aqueous solutions, *Chem. Rev.*, 88, p.1475-1498.
- Marsh, K. B., Tillman, R. W. and Syers, J. K. (1987) Charge relationships of sulphate sorption by soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, p.318-323.
- 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, 農林水産省農業環境技術研究所.
- 大井節男, 足立泰久, 原口暢朗, ルーク・コパル(2000a) : 吸着現象の物理的基礎, 農土学会誌, 68(4), p.351-361.
- 大井節男, 足立泰久, 原口暢朗, ルーク・コパル(2000b) : 吸着理論の発展, 農土学会誌, 68(5), p.479-486.
- 大井節男(2003) : 吸着における拡散平衡, 吸着理論の発展, 足立泰久・岩田進午編, 土のコロイド現象, 学会出版センター, p.333-360.
- 大瀧仁志(1990) : イオンの水和, 共立出版, p.30.
- Ostergren, J. D., Brown, Jr., G. E., Parks, G. A. and Persson, P. (2000) : Inorganic ligand effects on $\text{Pb}(\text{II})$ sorption to goethite. II. Sulfate, *J. Colloid Interface Sci.*, 225, p.483-493.
- Parfitt, R. L. and Smart, R. C. (1978) : The Mechanism of Sulfate Adsorption on Iron Oxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, p.48-50.
- Peak, D., Ford, R. G. and Sparks, D. L. (1999) : An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite, *J. Colloid Interface Sci.*, 218, p.289-299.
- Rajan, S.S.S. (1978) : Sulfate adsorbed on hydrous alumina, ligands displaced, and changes in surface charge, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, p.39-44.
- Rajan, S.S.S. (1979) : Adsorption and desorption of sulfate and charge relationships in allophanic clays, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, p.65-69.
- 山口紀子(2003) : 土壌コロイドが誘発する沈殿反応, 足立泰久・岩田進午編, 土のコロイド現象, 学会出版センター, p.407-420.
- Yamaguchi, N. U., Okazaki, M. and Hashitani, T. (1999) : Volume changes due to SO_4 , SeO_4 , and H_2PO_4 adsorption on amorphous Iron(III) hydroxide in an aqueous suspension, *J. Colloid Interface Sci.*, 209, p.386-391.
- Zhang, P. C., and Sparks, D. L. (1990) : Kinetics and mechanisms of sulphate adsorption/desorption on goethite using pressure-jump relaxation, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 54, p.1266-1273.

[2003. 10. 20.受稿, 2004. 2. 19.閲読了]

[この研究論文に対する公開の質疑あるいは討議(4,000字以内, 農業土木学会論文集編集委員会あて)は, 2004年10月24日まで受け付けます。]

Adsorption Isotherm of Sulfate on an Allophanic Andisol

ISHIGURO Munehide*, HATTORI Yasunobu**, MAKINO Tomoyuki*** and AKAE Takeo*

**Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University, 3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700-8530, JAPAN*

***Tenrikyo Church Headquarter., Mishima-cho, Tenri, Nara 632-8852, JAPAN*

****National Institute for Agro-Environmental Sciences, 3-1-3 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki 305-8604, JAPAN*

Abstract

Amounts of SO_4^{2-} adsorption on an Allophanic Andisol at pH4, 5, 6, 7 were measured with batch method. Adsorption mechanisms were considered with the adsorption isotherms with the axis of a logarithm of concentration. Under equilibrium concentration of $50 \text{ mmol}_c \cdot \text{l}^{-1}$, the isotherms fit two step Langmuir equation. Inner-sphere surface complexation was supposed to be formed at lower concentration and electrostatic adsorption was expected at higher concentration. Adsorption amount with inner-sphere complexation became larger as solution pH decreased. Over equilibrium concentration of $50 \text{ mmol}_c \cdot \text{l}^{-1}$, no difference among isotherms of different pH was observed and the steep increase of adsorption amount with concentration was derived. Surface induced precipitation of Na_2SO_4 was supposed to occur over that concentration.

Key words : *Allophanic Andisol, pH, SO_4 , Adsorption isotherm, Adsorption, Langmuir equation, Precipitation,*