

## 論文審査の結果の要旨

申請者氏名 加藤英孝

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黒ボク土は、pH および溶液濃度依存性の正電荷および負電荷を持ち、陽イオンだけでなく陰イオンに対しても吸着能を有する。農耕地からの硝酸イオン溶脱による地下水汚染が懸念されており、陰イオン吸着による移動の抑制は環境保全上興味を持たれるところである。本論文は、塩化物イオン・硝酸イオンなどの一価陰イオンを主たる対象として、黒ボク土によるイオン吸着・移動過程を解明・モデル化し、吸着による移動の遅れを定量的に予測することを目的としたもので、6章からなる。

第1章では、黒ボク土のイオン吸着特性・荷電特性に関する既往の知見を概説したのち、それらからイオンの移動速度を予測する上での問題点を指摘し、本研究の目的について述べている。

第2章では、陰イオンとして $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ または両者を含む塩溶液の黒ボク土下層土カラムへの浸潤実験を行い、これらの陰イオンの吸着の大部分は液相のイオン強度の上昇に応じた陰イオン総吸着量の増加によるものであり、土壌固有の吸着態 $\text{SO}_4^{2-}$ とのイオン交換による吸着は限られた程度しか進まないこと、一価陰イオンの吸着は非線形であり、吸着による陰イオン移動の遅れは溶液濃度が低い時ほど大きいこと、液相中に他種陰イオンが共存すると吸着基をめぐる競争のために吸着量が減少し、移動距離が増加することを明らかにした。また、塩溶液の移動過程における一価陰イオンの移動速度を決めるのは、陰イオン交換容量(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とし、従来のバッチ吸着実験で一価陰イオンの吸着に実効的に働く正電荷量がしばしば過大評価される理由について論じている。これらの結果をもとに、黒ボク土による一価陰イオンの競争吸着モデルを組み立て、モデルを組み込んだ移流分散式を数値的に解くことにより、実験で得られた陰イオン含量分布が十分に再現されることを示した。

第3章では、塩溶液の移動によって液相のイオン強度が上昇する過程においても低下する過程においても、黒ボク土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、土壌の正味の表面電荷は事実上一定に保たれることを実験的に示した。このことは、溶液濃度が変化すると、土壌の正味電荷がほぼ一定に保たれるように溶液pHも変化することを示唆し、イオン吸着は溶液濃度・組成のみ関数として表すことができると論じている。

第4章では、黒ボク土などの変異荷電土壌中の吸着性の弱いイオンに対する吸着等温線を求めるための、非定常浸潤実験を利用した新しい方法が提案され、その原理が説明されている。新しい方法は、従来のバッチ吸着実験における土壌固有の吸着態イオンの脱離による吸着量の過大評価、カラム浸透法により吸着量を推定する場合の吸着平衡に

関する不確実さなどの問題点を克服するために開発された。黒ボク土下層土による $\text{Cl}^-$ 吸着にこの方法を適用し、得られた吸着等温線をもとに予測した土壌カラム内の $\text{Cl}^-$ 含量分布が、独立に測定した $\text{Cl}^-$ 含量分布とよく一致することが確かめられた。

第5章では、変異荷電土壌の陽イオン交換容量(CEC)とAECを、pHを独立変数とせずに近似的に表現する式が提案されている。新しい表現法は、土壌に酸またはアルカリが加えられない限り、土壌の正味電荷は事実上一定に保たれることに基づき、CECおよびAECは正味電荷と溶液濃度のみの関数として表される。この方法により得られた陽イオンの吸着等温線は、従来の方法によりCECとAECをpHおよび溶液濃度の関数として表し、物質収支および電気的中性を表す式と同時に解いて求めたものとよく一致した。この結果は、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たことへの理論的根拠を与えるものである。

第6章では、本研究で得られた黒ボク土壌中のイオン吸着・移動過程の描像、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、および結論が述べられている。

以上要するに、本論文は、黒ボク土壌中のイオン吸着・移動過程を実験的に解明するとともに、塩溶液の移動過程では正味の表面電荷が一定に保たれるとの考えに基づいて、これらの過程を単純化してモデル化し、イオン移動速度の予測を可能にしたものであり、学術上、応用上貢献するところが少なくない。よって審査委員一同は本論文が博士(農学)の学位論文として価値あるものと認めた。