

土壤溶液中のCaCO₃-CO₂-H₂O平衡

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	山根, 一郎
巻/号	42巻10号
掲載ページ	p. 396-398
発行年月	1971年10月

農林水産省 農林水産技術会議事務局筑波産学連携支援センター
Tsukuba Business-Academia Cooperation Support Center, Agriculture, Forestry and Fisheries Research Council
Secretariat



ノ ー ト

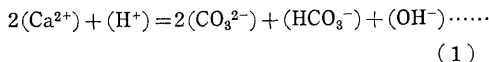
土壌溶液中の $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡

山 根 一 郎*

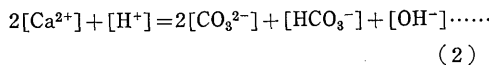
石灰質肥料による土壌酸性中和の際、土壌中の CO_2 分圧の大小を考慮しなければならないことを石塚は BRADFIELD の講義の一部として紹介したり¹⁾。これは BRADFIELD の報文としても公表されているが²⁾、その中で JOHNSTON and WILLIAMSON の原報³⁾から $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ の平衡を示した図が引用紹介されている。筆者はこの平衡系について計算を行なってみたところ、 HCO_3^- 、 OH^- 濃度について少し異なった値を得、また原報にない pH や全炭酸濃度 (ΣCO_2) も求めたので報告したい。

土壌溶液中における Ca^{2+} や各種炭酸物質の濃度と土壌空気中の CO_2 分圧との平衡状態における関係は、他の物質の存在を無視するとつぎのようになる。すなわち CaCO_3 (calcite) の結晶を純水中に入れ、外部からある一定の CO_2 分圧 (P_{CO_2} , atm) のガスを通じて平衡状態に達せしめ、その時の pH, Ca^{2+} 、各種炭酸物質の濃度を測定すればよい。これは実験としてはかなりむずかしい条件設定と技術が必要であるが、理論的にはつぎのようにして計算することができる。

上記条件の平衡時には溶液中の正荷電と負荷電の数は等しいから、つぎの式が成立する⁴⁾。いま、活動度を [] で、濃度を () であらわすこととする。



この場合、まず計算を簡単にするため、活動度係数 $\gamma=1$ (イオン強度 $I=0$) とすると [活動度] = (濃度) となるから (1) 式の濃度の式は次の活動度の式であらわされる。



一方、溶解度積⁵⁾より

$$[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4.8 \times 10^{-9} = 10^{-8.32} \quad (3)$$

また炭酸物質相互の間にはつぎの関係がある⁶⁾。

$$P_{\text{CO}_2} / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{1.47} \quad (4)$$

$$[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6.37} \quad (5)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.33} \quad (6)$$

* 東北大学農学研究所(仙台市米ヶ袋 1-1-34)
昭和 46 年 7 月 7 日受理
日本土壤肥料学雑誌 第 42 卷 第 10 号 p. 396
~398 (1971)

また

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14.00} \quad (7)$$

(3)~(6)式より

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-7.84} \cdot P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+] \quad (8)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-18.17} \cdot P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2 \quad (9)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{9.85} \cdot [\text{H}^+]^2 / P_{\text{CO}_2} \quad (10)$$

(2)式に(7)~(10)を代入すると

$$\begin{aligned} 10^{9.30} \cdot 10^{9.85} \cdot [\text{H}^+]^2 / P_{\text{CO}_2} + [\text{H}^+] \\ = 10^{9.30} \cdot 10^{-18.17} \cdot P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+]^2 + 10^{-7.84} \\ \cdot P_{\text{CO}_2} / [\text{H}^+] + 10^{-14.00} / [\text{H}^+] \end{aligned}$$

両辺に $P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^2$ をかけて分母をはらうと

$$\begin{aligned} 10^{10.15} \cdot [\text{H}^+]^4 + P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^3 - 10^{-7.84} (P_{\text{CO}_2})^2 \\ \cdot [\text{H}^+] - 10^{-14.00} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+] - 10^{-17.87} \cdot (P_{\text{CO}_2})^2 = 0 \end{aligned} \quad (A)$$

この式に一定の値の P_{CO_2} を入れると式 (A) は $[\text{H}^+]$ のみについての方程式になる。これは 4 次式であって一般的な解法はないが試行錯誤によって $[\text{H}^+]$ を求めることができる。

一方(10), (8), (9)から次の式がみちびかれる。

$$\log [\text{Ca}^{2+}] = 9.85 - 2\text{pH} - \log P_{\text{CO}_2} \quad (B)$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = -7.84 + \text{pH} + \log P_{\text{CO}_2} \quad (C)$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = -18.17 + 2\text{pH} + \log P_{\text{CO}_2} \quad (D)$$

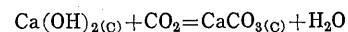
また全炭酸 (ΣCO_2) と P_{CO_2} との間にはつぎの関係がある⁶⁾。

$$\log (\Sigma\text{CO}_2) = \log P_{\text{CO}_2} + a \quad (E)$$

P_{CO_2} と式 (A) で得られた $[\text{H}^+]$ を式 (B), (C), (D), (E) に代入すると $[\text{Ca}^{2+}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\Sigma\text{CO}_2]$ が得られる。

しかし CaCO_3 (calcite) が固相として安定な場合は P_{CO_2} がある範囲における時に限られている。低い P_{CO_2} の下では $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が、高い P_{CO_2} の下では $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ が固相として安定である。

$\text{CaCO}_3(\text{c})$ と $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{c})$ の転移点はつぎのようにして求めることができる^{4,6)}。



$$\Delta G_r^{**} = (-269.8) + (-56.7)$$

$$-(-214.2) - (94.3) = -18.0$$

一方

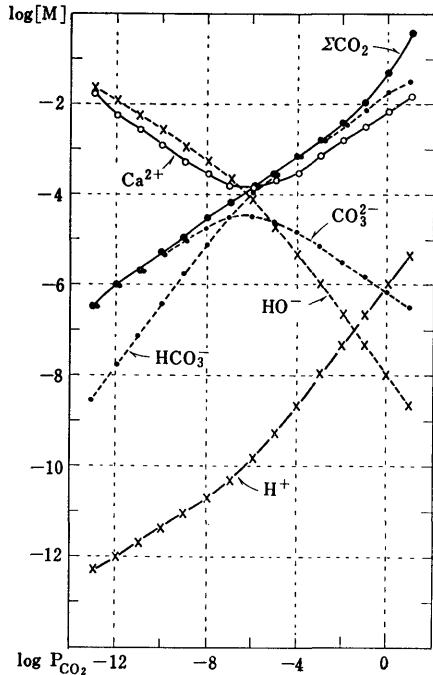
$$\Delta G_r^\circ = -1.364 \log K \quad (F)$$

$$\begin{aligned} \log K = \log [\text{CaCO}_3] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Ca}(\text{OH})_2] \cdot P_{\text{CO}_2} \\ = -\log P_{\text{CO}_2} = (-18.0) / (-1.364) = 13.20 \end{aligned}$$

$$\therefore P_{\text{CO}_2} = 10^{-13.20}$$

すなわち P_{CO_2} が $10^{-13.20}$ より小さい時は固相としては $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が安定である。

** 反応の標準自由エネルギー変化



第 1 図 CaCO₃-CO₂-H₂O 平衡 (I=0)

Ca(HCO₃)_{2(c)} の ΔG_f^{0*} は求められていないが, MC-COY and SMITH の測定によれば CaCO_{3(c)} と Ca(HCO₃)_{2(c)} の転移点は 25°C で約 15 atm である³⁾。これは P_{CO₂}=15=10^{1.76} であり, これより高い P_{CO₂} 分圧の下では Ca(HCO₃)₂ が固相として安定である。それゆえ CaCO₃ が固相として安定であるとする式(A)は P_{CO₂} が 10^{1.76} から 10^{-18.20} の間で成立するもので, この範囲における pH, [OH⁻], [Ca²⁺], 各種炭酸物質の活動度は第 1 図のごとくである。

大気中の CO₂ 濃度は 0.031% で P_{CO₂}=0.00031=0.31×10⁻⁴=10^{-3.51} atm となる。土壤空気中の CO₂ 含量は大気中のものより一般に大きく, 大気中の 10 倍, 時には 100 倍に達することがあり, とくに冬期においては土壤空気中の O₂ のほとんどが CO₂ によっておきかえられる場合がある¹⁾ という。それゆえ土壤空気中の CO₂ 分圧はその時の土壤条件によって P_{CO₂}=10^{-3.51} から 10^{-0.70} atm (P_{CO₂}=0.20=10^{-0.70}) の間の種々の値をとり得る。

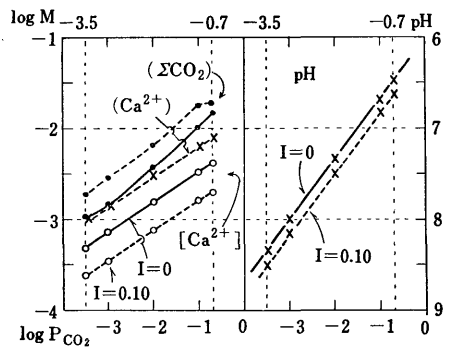
また以上の計算は活動度係数 γ=1 として行なったが, 上記条件の CaCO₃, 炭酸物質, H₂O の存在だけの場合でも, ある大きさのイオン強度 (I) を示すから γ=1 ではない。この様な条件下で (I=α として表わす) 各イオンの活動度を計算し, またこの時の濃度を求めた。ま

* 生成の標準自由エネルギー

第 1 表 CaCO₃-CO₂-H₂O 平衡

P _{CO₂}	I	pH	pCa ²⁺	pHCO ₃ ⁻	pCO ₃ ²⁻	pΣCO ₂
10 ^{-0.7} (α=1.2 ×10 ⁻²)	0	6.48	2.41	2.06	5.91	1.83
	α	6.51	2.47 (2.29)	2.03 (1.98)	5.85 (5.66)	— (1.81)
	0.05	6.55	2.55 (2.24)	1.99 (1.90)	5.77 (5.46)	— (1.78)
10 ^{-1.0} (α=0.96 ×10 ⁻²)	0	6.68	2.51	2.16	5.81	2.00
	α	6.71	2.57 (2.40)	2.13 (2.09)	5.75 (5.58)	— (1.98)
	0.05	6.75	2.65 (2.34)	2.09 (2.00)	5.67 (5.34)	— (1.82)
10 ^{-2.0} (α=0.45 ×10 ⁻²)	0	7.34	2.83	2.50	5.49	2.45
	α	7.37	2.89 (2.80)	2.47 (2.45)	5.43 (5.34)	— (2.42)
	0.05	7.41	2.97 (2.66)	2.43 (2.34)	5.35 (5.02)	— (2.32)
10 ^{-3.0} (α=0.18 ×10 ⁻²)	0	8.00	3.15	2.84	5.17	2.83
	α	8.03	3.21 (3.13)	2.81 (2.79)	5.11 (5.03)	— (2.80)
	0.05	8.08	3.31 (3.00)	2.76 (2.67)	5.01 (4.68)	— (2.65)
10 ^{-3.5} (α=0.15 ×10 ⁻²)	0	8.34	3.33	3.00	4.99	2.99
	α	8.38	3.41 (3.34)	2.96 (2.94)	4.91 (4.84)	— (2.94)
	0.05	8.41	3.47 (3.16)	2.93 (2.84)	4.85 (4.52)	— (2.92)
10 ^{-4.0}	0	8.49	3.63	2.85	4.69	—
	α	—	3.62 (3.02)	2.85 (2.70)	4.69 (4.07)	— (2.73)

() の値は濃度他は活動度



第 2 図 P_{CO₂} と pH, Ca²⁺, ΣCO₂ との関係 (実線: I=0, 点線: I=0.10)

た実際の土壤溶液においては他のイオンも共存しているから, 一般にはイオン強度は上の α の値より大きくなる。それゆえ I=0.05 および 0.10 の場合についても計算した。ただしこの場合の共存イオンはイオン強度についてのみ影響し, 他の化学的影響はないものと仮定した。P_{CO₂} が 10^{-0.7} から 10^{-3.5} atm の範囲の結果は第 1 表, 第 2 図のごとくである。

これらによると, P_{CO₂} が 10^{-0.7} atm (CO₂% : 20%) と 10^{-3.5} atm (大気中の CO₂% : 0.03%) の場合では pH が

約2異なり, Ca^{2+} の活動度, 濃度はともに1桁位異なることがわかる。またイオン強度(I)の影響はpH値においては小さいが, Ca^{2+} と全炭酸においては著しく大きい。ことに $I=0.10$ の場合には Ca^{2+} の濃度は活動度の4倍 ($\approx 10^{0.6}$) にも達する。

文 献

- 1) 石塚喜明：開拓地土壤調査事業 10 週年記念論集 (農林省農地局編), 815 (1959)
- 2) BRADFELD, R.: *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 6: 8 (1941)
- 3) JOHNSTON, J. and WILLIAMSON, E. D.: *J. Am. Chem. Soc.*, 38: 975 (1916)
- 4) GARRELS, R. M. and CHRIST, C. L.: *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper and Row, New York (1965)
- 5) LATIMER, W. M. and HILDEBRAND, T. H.: *Reference Book of Inorganic Chemistry*. 3rd Ed. The Macmillan Co., New York (1951)
- 6) YAMANE, I.: *Rep. Inst. Agr. Res. Tohoku Univ.*, 21: 39 (1970)