

物理的-化学的不均一場における陽イオン 交換反応を考慮した物質輸送実験

LABORATORY EXPERIMENT ON REACTIVE TRANSPORT
IN PHYSICALLY AND CHEMICALLY HETEROGENEOUS FIELD

中川 啓¹・天本 茜²・関岡洋志³・舩井和朗⁴
Kei NAKAGAWA, Akane AMAMOTO, Yoji SEKIOKA and Kazuro MOMII

¹正会員 博(工) 鹿児島大学准教授 農学部生物環境学科 (〒890-0068 鹿児島市郡元1-21-24)

²林兼産業株式会社品質保証部 (〒750-8608 下関市大和町2-4-8)

³鹿児島大学大学院農学研究科 (〒890-0065 鹿児島市郡元1-21-24)

⁴正会員 農博 鹿児島大学教授 農学部生物環境学科 (同 上)

In general, hydro-geochemical characteristics of field soil porous media are distributed with large heterogeneity. This heterogeneity affects not only physical parameters but also chemical parameters. Evaluation of chemical and physical heterogeneity effects on transport of contaminant species is important to understand basic transport characteristics of field soils. In this study, laboratory experiment of solute transport in heterogeneous field with cation exchange reaction was carried out. Electric conductivities (EC) were measured by time domain reflectometry (TDR) using small printed circuit board probes (PCBP). Transient concentrations of cations and anions of eluted water were analyzed by ion chromatography. Breakthrough curves (BTC) of injected K^+ and Cl^- showed split peaks that may be the effect of heterogeneity of the flow field. According to cations BTC, Ca and Mg were exchanged with K and then flushed out. Both of chemical and physical heterogeneity affects on solute transport clearly.

Key Words : reactive transport, physically and chemically heterogeneous field, cation exchange, laboratory experiment

1. はじめに

一般に自然の土壌や帯水層はその水文地質学特性において不均一性を有している。多くの研究者が、透水係数などの物理的特性の不均一性を含む自然の土壌や地層中の地下水流れについて、理論的、実験的、また数值的に研究を行っている¹⁾⁻¹⁰⁾。水文地質学特性の不均一性は、透水係数のような物理的性質だけではなく、陽イオン交換容量といった吸着反応に関わるような化学的性質の不均一性として、媒体を流れる水へ影響を及ぼすと考えられる。Christiansen *et al.*¹¹⁾は、数値実験により物理的-化学的不均一飽和多孔媒体における化学物質の輸送について検討した。彼らは、分散は物理的特性が支配的であるものの、化学的特性に基づく分散も無視はできないと結論づけ、陽イオン交換反応が重要であることを示した。また著者らは、物理的-化学的不均一性を考慮した物質輸送の数値計算を実施し、それらが物質輸送に及ぼす影響を検討した^{12), 13)}。特に流れ場の巨視的な分散を把握する場合、化学的不均一

性の影響を検討しておく必要があることが示唆された。

本研究では、物理的-化学的不均一性が物質輸送に及ぼす影響をより詳細に検討することを目的として、陽イオン交換反応を伴う溶質移動についての室内実験を実施した。実験では、時空間的な溶質濃度の変動を調べるため、プリント基板製プローブを用いたTDR法による電気伝導度の測定を試みた。また、反応輸送実験に先立ち、浸透層に充填する試料を用いて、物理的不均一性と化学的不均一性の間の関係を知るため、飽和透水係数と陽イオン交換容量および陰イオン交換容量の関係を調べた。

2. 室内実験

(1) 実験の概要

図-1に実験装置の概略を示す。実験装置は、浸透層の上部にマイクロチューブポンプによる灌水を行うように構成し、マイクロチューブポンプの吸水側

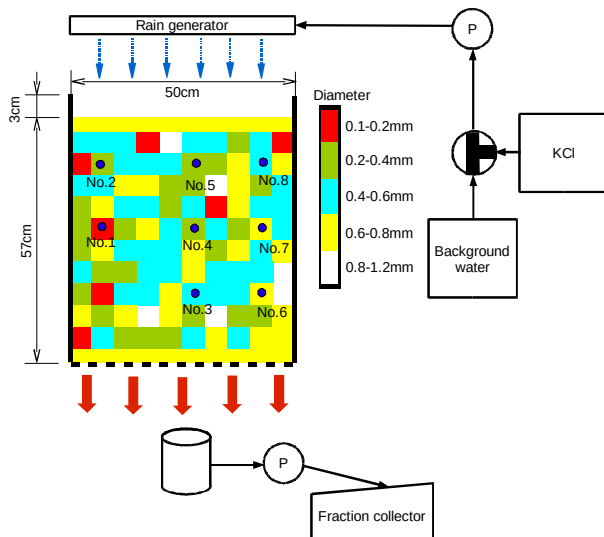


図-1 実験装置の概略

は、背景水と実験で浸透層に流入させるKCl 溶液を切り替えることができるようにした。採取してきた試料（農場廃土および砂）を炉乾燥させ、5 種類の粒径範囲（a: 0.1～0.2, b: 0.2～0.4, c: 0.4～0.6, d: 0.6～0.8, e: 0.8～1.2 mm）に篩い分け、それぞれ10 %の含水比に調整した。室内試験により求めた、各粒径範囲の飽和透水係数は、a: 1.1×10^{-3} , b: 2.3×10^{-3} , c: 3.2×10^{-3} , d: 5.6×10^{-2} , e: $8.3 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ である。試料a～cは農場廃土で、乾燥密度 1.0 g cm^{-3} に、試料d, eは砂で、乾燥密度 1.36 g cm^{-3} となるように締め固め、含水比10 %に調整し浸透層の所定の位置へ、 $5 \times 5 \times 10 \text{ cm}$ のブロック毎に均一に充填した。浸透層内の不均一場は、PMWIN¹⁴⁾のRandom Field Generatorを用い、自然対数変換した飽和透水係数分布の平均値を-1.05、標準偏差を0.45、相関距離/浸透場スケールを0.1として発生して、5 クラスの透水係数の範囲に分類し作成した¹⁵⁾。図-2に示すプリント基板製のTDRプローブ (PCBP)¹⁵⁾を、図-1に示す浸透層内の8 点に挿入した。TDRのケーブルテスタは、TDR100 (キャンベル)を用い、マルチプレクサを介しPCBPと接続した。一様な浸透と排水を促すため均一の層を上下に設けた。既報¹⁵⁾ではTDRを土壌水分計として用いたが、今回は主に電気伝導度計として用いた。浸透層の上部には、定流量で灌水が行えるようにマイクロチューブポンプと接続した降雨発生装置を設置し、散水条件で背景水やKCl溶液の注入を実施できるようにした。

実験は、まず鹿児島大学構内取水の地下水を背景水として降雨発生装置を通じて十分通水した後、流出溶液の各イオン濃度が安定した時点で、食用色素（赤色102 号、キリヤ化学）により赤色に着色した0.1 MのKCl溶液に切り替えた。15 L投入した後、再び背景水を通水し、流出溶液の各イオン濃度が初期の背景水濃度に近くなった時点で実験終了とした。なお実験を通しての降雨強度は、 $3.33 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ とした。したがってKCl溶液の投入時間は25時間である。実験中は、着色したKCl溶液の浸透挙動を観察

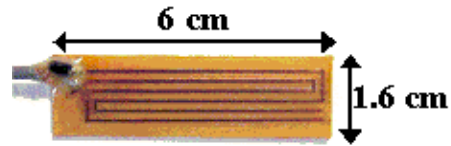


図-2 プリント基板製TDRプローブ (PCBP)

するため所定の時間間隔で浸透層を撮影した。食用色素の挙動は、 K^+ が固相へ吸着するとしても、少なくとも Cl^- の挙動と一致すると考えられる。下端で回収した流出溶液は、電気伝導度（堀場製作所, B-173）とpH（堀場製作所, B-212）を測定した後、陰イオンおよび陽イオン濃度をイオンクロマトグラフ（メトローム, Compact IC861）により測定した。

(2) PCBPを用いた電気伝導度の時間変化の測定方法

TDRによる土壌水分測定では、TDR本体から出力された電磁波をプローブに伝達し、その反射特性を時間領域で捉えることを利用して測定される。このとき電磁波の初期電圧 V_0 と最終電圧 V_f を定めると、Giese and Tiemann¹⁶⁾により提案された式(1)を用いて電気伝導度 (EC)を求めることができる。

$$EC = \frac{\epsilon_0 c}{L} \frac{Z_0}{Z_u} \left(2 \frac{V_0}{V_f} - 1 \right) \quad (1)$$

ここで、 ϵ_0 : 自由空間の誘電率 ($8.9 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$) , c : 真空中での電磁波の速度 ($3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$) , Z_0 : プローブ固有のインピーダンス (Ω) , Z_u : TDRケーブルテスタのインピーダンス (50Ω) である。ここで、 $\alpha = \epsilon_0 c Z_0 / L Z_u$ とおけば次式のように表すことができ、 α をプローブ固有のパラメータと考えることができる。

$$EC = \alpha \left(2 \frac{V_0}{V_f} - 1 \right) \quad (2)$$

この α をあらかじめ決定しておくことで、反射波形より電気伝導度を得ることができる。電気伝導度が既知のKCl溶液（東亜電波工業, CM-40Vにより測定）に各プローブを浸した時の波形から V_0/V_f を読み取り、 α を求めた。図-3に各プローブについての式(2)による校正曲線を示す。全てのプローブで原点を通る校正曲線が得られた。本研究では、これにより後の各プローブ挿入位置におけるECの測定を行った。No.1のみが他の校正曲線より外れたが、右上がりの直線を示しているという点では他と同様であり、校正により測定可能であると判断した。

(3) 陽イオン交換容量の測定方法

物理的不均一性と化学的不均一性の間の関係として、飽和透水係数と陽イオン交換容量の関係性を明らかにしておくことは、本研究で行った室内実験結果の考察を行う際や将来の反応輸送モデルによる数値計算の実施に際して、重要な知見を与える。本

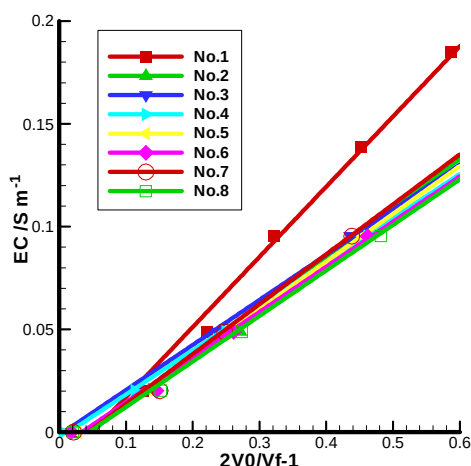


図-3 TDRによりECを得るための校正曲線

研究では、室内実験において浸透層に充填した試料を用いて、両者の関係を検討した。陽イオン交換容量は次の2つの方法により検討した。

方法1¹⁷⁾: ①風乾試料2.0 gを遠沈管（各種類4本ずつ、計20本）に採取する。②各遠沈管にpH 7, 1 Mの酢酸アンモニウム30 mLを加え、往復振とう器で30分間攪拌する。③3000 rpmで10分間遠心分離にかけ、上澄み液を100 mLのメスフラスコに集める。④遠沈管にさらに30 mLの酢酸アンモニウムを加え、5分振とうし、10分間遠心分離にかけて上澄み液をメスフラスコに集める。⑤操作④をもう一度繰り返し、メスフラスコの標線まで純水で希釈する。⑥抽出液100 mLを、イオンクロマトにより各イオン濃度を測定する。⑦測定値から抽出原液濃度を計算し、乾土あたりの各交換性陽イオン量を計算し、その合計を陽イオン交換容量とする。

方法2: ①風乾試料2.0 gを遠沈管に採取する。②1 Mの塩化カルシウムを30 mL加え、往復振とう器で10分間攪拌した後、一夜放置する。③10分間遠心分離にかけ上澄み液を捨てる。同様の洗浄を5回繰り返す。④各遠沈管に80 %エタノール水溶液を30 mL加え、往復振とう器に10分間、遠心分離器に10分間かける操作を、上澄み液中に硝酸銀水溶液で塩化物イオンが検出されなくなるまで繰り返す。⑤1 Mの塩化アンモニウム30 mLを加え10分間往復振とうし、10分間遠心分離し、上澄み液を200 mLのメスフラスコに集める操作を5回繰り返す。その後標線まで純水で希釈する。⑥回収した上澄み液をサンプルとしてカルシウムイオン濃度をイオンクロマトにより測定し、陽イオン交換容量に換算する。

方法1は、試料に吸着している交換性陽イオンを酢酸アンモニウムにより抽出、測定して合計する方法で、方法2は試料に吸着している交換性陽イオンを一度、カルシウムイオンに置換し、それを塩化ア

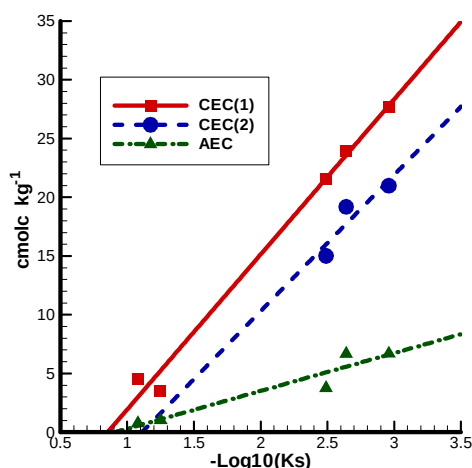


図-4 飽和透水係数と陽イオン交換容量および陰イオン交換容量の関係（飽和透水係数 K_s の単位は、 cm s^{-1} ）

ンモニウムにより抽出、測定する方法である。

(4) 陰イオン交換容量の測定方法

本研究では化学的特性として陽イオン交換容量に注目している。粒径の大きさや飽和透水係数と吸着特性との関係を検討する場合には、陰イオン交換容量についても考慮すべきである。ここでは以下の方法¹⁷⁾により陰イオン交換容量を測定した。

①風乾試料4.0 gを遠沈管に採取する。②40 mLの $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ を加え、往復振とう器で30分間攪拌する。③2500 rpmで10分間遠心分離にかけて上澄み液をメスフラスコに集める。④操作②～③を5回繰り返す。⑤陽イオン交換容量の時と同様に乾土あたりの各交換性陰イオン量を計算し、その合計を陰イオン交換容量とする。

3. 実験結果と考察

まず、浸透実験で用いた試料の飽和透水係数と陽イオン交換容量の関係について検討する。一般に土粒子の粒径が大きいほど透水係数が大きくなると考えられる。一方土粒子の比表面積は粒径が小さくなるほど大きくなると考えられる。図-4に透水係数と陽イオン交換容量および陰イオン交換容量の関係を示す。まず陽イオン交換容量については、いずれの測定方法についても明らかな相関が認められる。図中のCEC(1),(2)はそれぞれの方法での測定値を意味する。後者の方法ではカルシウムを過剰に洗浄してしまったため値が小さくなったと考えられ、本来のCECとしてはCEC(1)をとる方が良さそうである¹⁸⁾。陰イオン交換容量についても陽イオン交換容量と同様に飽和透水係数と明らかな相関が認められる。前述のように透水係数の大きさと土粒子の大きさが対応していると考えれば、陽イオンか陰イオンかにか

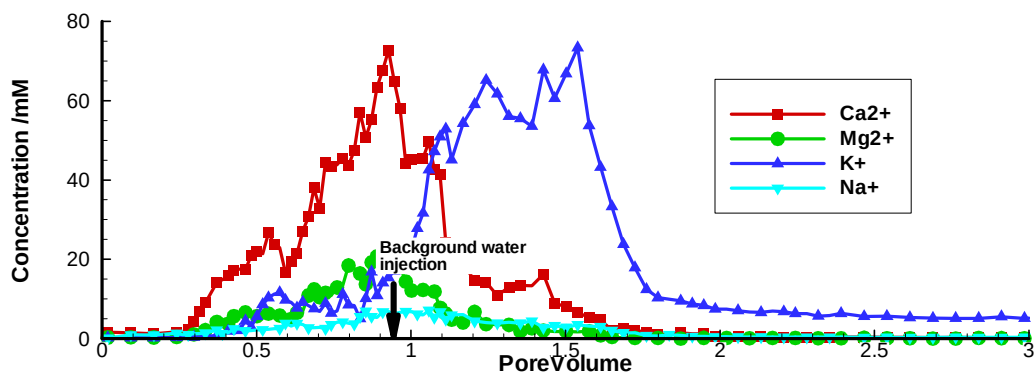


図-5 陽イオンの破過曲線

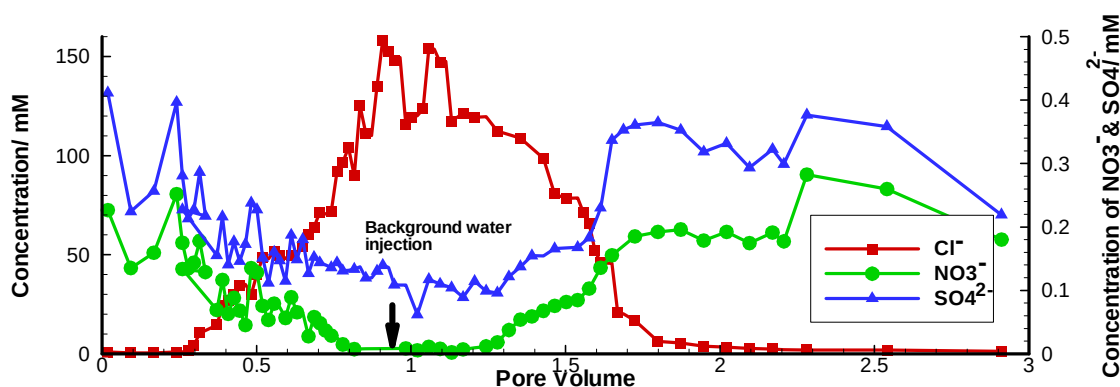


図-6 陰イオンの破過曲線

かわらず比表面積の大きい方が吸着しやすいことが分かる。ただしここで用いた試料は超音波などによる団粒構造の破壊を行っていない点に注意を要する。

図-5にKCl注入後からの陽イオン濃度の破過曲線を示す。図はPore Volume (以下PV)でプロットしたが、これは1 PVを充填した試料の間隙率より浸透層全体の間隙体積として算定した。背景水への切り替えは、およそ0.93 PVである(図-5,6に矢印で示す)。陽イオンとしてはK⁺を注入しているの、浸透層内の土に吸着していたCa²⁺、Mg²⁺およびNa⁺がK⁺とイオン交換し、土から脱着して流出したことが分かる。K⁺は、カラム内の吸着サイトを満たした後、Ca²⁺、Mg²⁺およびNa⁺に遅れて過剰な分が流出していることが分かる。K⁺以外の固相から脱着して流出する陽イオンのピーク到達時間は、Ca²⁺ > Mg²⁺ > Na⁺の順であることが分かる。この順番は、CECを求める方法1において求められた固相に吸着している陽イオンの大小関係とも一致している。この破過曲線より、注入したK⁺のピークが分かれており、これは浸透してきた場の不均一性を反映していると考えられる。またKが長いテーリングを示していることが分かり、浸透層内でK⁺が長く捕捉されており、イオン交換により吸着したK⁺が多く、背景水による再交換がなかなか進まないからと考えられる。なお煩雑になるのを避けるため、図はシンボルを間引いて示している(後の図-6,7,10でも同様である)。

図-6にKCl注入後からの陰イオン濃度の破過曲線を示す。陰イオンとしてはCl⁻だけを注入しているの

で、もともと低濃度であるがNO₃⁻、SO₄²⁻とも低減し、再び背景水を流入させることにより両方とも回復している。Cl⁻のピークもK⁺と同様に分かれており、不均一性を反映している。しかしK⁺のピークとは時間的なずれが生じており、これは陽イオン交換により先行して流出する他の陽イオンとの電気的中性を保つためと考えられる。Cl⁻はK⁺ほどのテーリングは示しておらず、これはCl⁻が浸透層内に吸着保持されていないからと考えられる。これに比べ、K⁺は遅延して流出し、固相へ吸着されていることが分かる。

図-7に電気伝導度(EC)の時空間変動を示す。ECは、No.1 > 8 > 7 > 5 > 6 > 3 > 4の順に立ち上がっていることが分かる。なおNo.2に関しては、初期にデータロガーの接触不良により立ち上がり部分が測定不能であったため示していない。この順番は図-8に示すデジタルカメラによる実験写真ともほぼ対応している。すなわち注入した着色溶液Iは、最初浸透層左側の中段程度まで先行して移行し、その後、右側を選択的に流れ、浸透層中央部については右側から侵入した着色溶液が下端を経由しNo.3へ移行し、その後左側から遅れて移動してきた着色溶液がNo.4に侵入したため、No.3の方がNo.4よりも先にECが立ち上がったと説明できる。ECと各化学種濃度との対応については現段階では検討していないが、ECの最大値は、No.1 > 2 > 5 > 3 > 4 > 8 > 6, 7の順である。プローブを挿入している地点の粒径の大きさは、No.1 < 2, 4, 5 < 3, 8 < 6, 7のようになる。粒径の大きい試料では、ECが小さくなり、逆に粒径の小さい

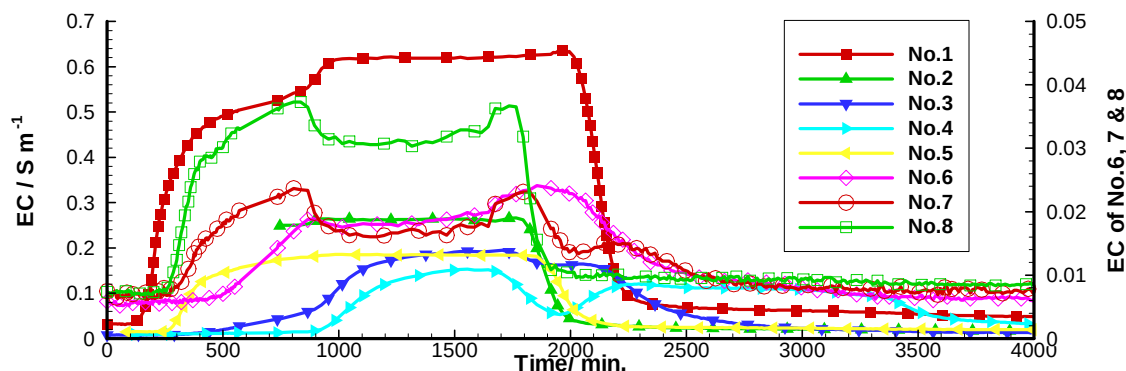


図-7 バルクのECの時空間変化

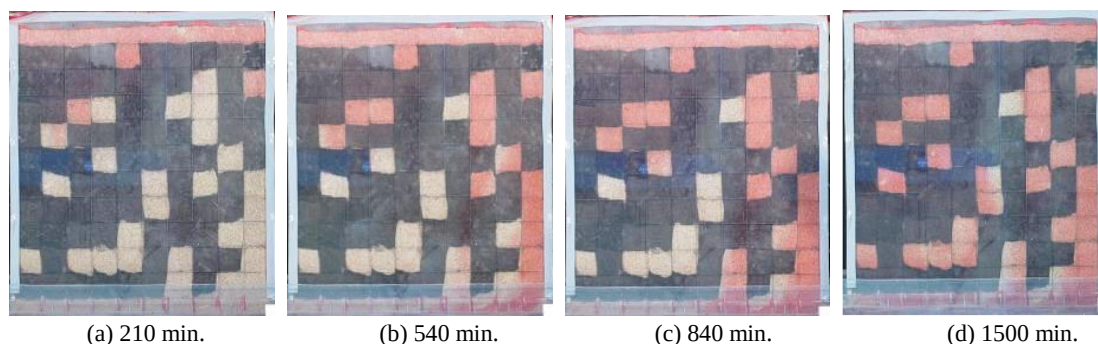


図-8 着色KClの輸送の様子

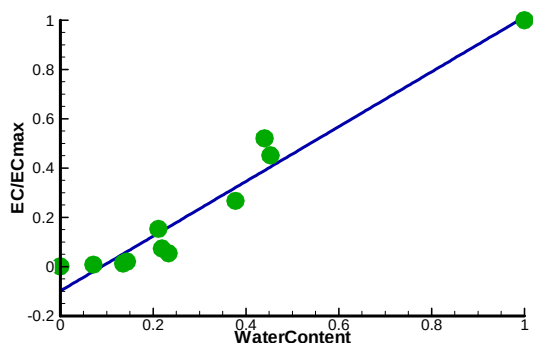


図-9 体積含水率とECの関係

試料では大きくなる。TDRでは、液相と固相をあわせたバルクのECを測定しているの、間隙溶液のECを知るためには、別途補正が必要になる。つまりこのTDR測定によるECが高いところの間隙溶液のECが高いとは一概に言えない。そこで実験装置に挿入していない別のPCBPを用いて体積含水率とECの関係を実験で用いた試料についてプロットしたものを図-9に示す。これにより体積含水率に応じてバルクのECを補正することで、間隙溶液のECを推定することを試みた。いずれの測定点においても土壌水分の測定値が得られているので、この関係を用いて補正が可能である。その結果を図-10に示す。これにより粒径の大きい試料 (No.6, 7) でECが極端に小さくなるということは無くなった。今回は測定に使用しているPCBPを用いていないので厳密な補正ではないが、同じことをプローブ毎に行うこと

により正確な補正が可能である。なおバルクのEC測定の校正曲線は図-3よりも高い濃度に関しても直線性を保つことを確認していることを付記しておく。

4. おわりに

本研究では、物理的-化学的不均一場における物質輸送特性を明らかにするため、室内実験を実施し、電気伝導度の時空間分布と浸透層下端からの流出溶液の各成分濃度の時間変化から検討を加えた。また、物理的不均一性と化学的不均一性の関係を調べるため、室内実験で用いた試料により検討を行い、飽和透水係数の対数変換値と陽イオン交換容量および陰イオン交換容量の間の明らかな線形関係を確認した。飽和透水係数の不均一性による物質輸送への影響を検討する際には、それと明らかな相関をもって変動する陽イオン交換容量や陰イオン交換容量の影響も考慮に入れるべきであると考えられる。本実験では、特に陽イオン交換に着目したが、陽イオン交換容量や陰イオン交換容量といった吸着特性の大小の分布が物質輸送に影響を与えるため、吸着性物質の移動に関するモデル化にあたっては、このことを考慮する必要がある。着色KCl溶液の浸透実験における流出溶液の K^+ と Cl^- の破過曲線では、それぞれのピークが分かれており、これは浸透場の不均一性の影響を受けたと考えられる。注入した K^+ は Cl^- に比べて、明らかに遅れて流出しており、固相への吸着が効いていることが分かる。各測定点における電気伝導度の立ち上がりは、実験写真の挙動を反映して

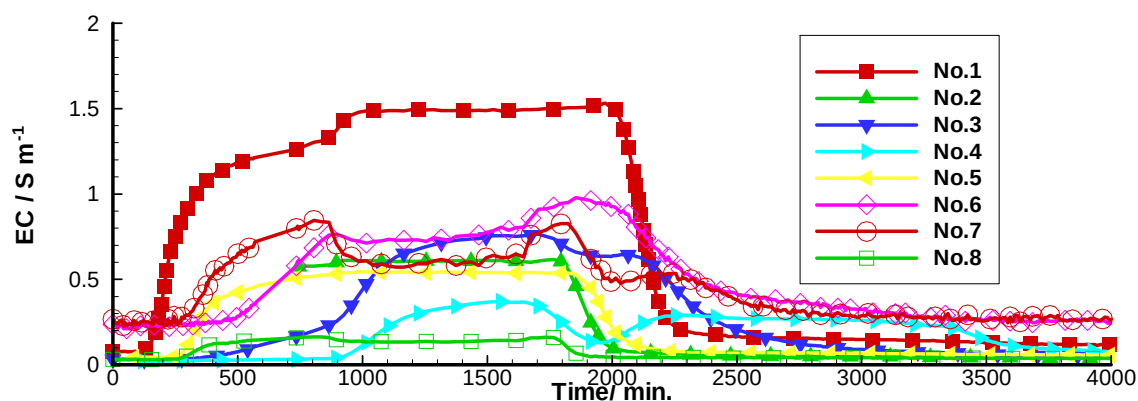


図-10 補正して得られた間隙溶液のECの時間変化

おり、測定が概ね正しく行われたと考える。電気伝導度の最大値は、各測定点の試料の粒径と対応していることが明らかになったが、間隙溶液のECを知るためには別途ここで示したような校正が必要である。今後は、反応輸送モデルによる数値計算を実施し、今回の実験結果の説明と物理的-化学的不均一場における反応を伴う物質輸送メカニズムのより詳細な検討を行うことを考えている。

謝辞：本研究の一部は、平成19-20年科学研究費補助金（若手研究(B)）「競合吸着を考慮した地盤の化学性の不均一分布が巨視的分散におよぼす影響」（課題番号 19760330, 代表 中川 啓）の補助を受けて行われた。また室内実験の実施において、鹿児島大学大学院農学研究科の前川陽介君にご協力頂いた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- 1) Dagan, G.: *Flow and Transport in Porous Formations*, Springer, Heidelberg, Berlin, New York, 1989.
- 2) Gelhar, L.W.: *Stochastic Subsurface Hydrology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1993.
- 3) Neuman, S.P.: Eulerian-lagrangian theory of transport in space-time nonstationary velocity fields: Exact nonlocal formalism by conditional moments and weak approximation, *Water Resources Research*, Vol.29, No.3, pp.633-645, 1993.
- 4) Schäfer, W. and Kinzelbach, W.K.H.: Transport of reactive species in heterogeneous porous media, *Journal of Hydrology*, vol.183, pp.151-168, 1996.
- 5) Silliman, S.E.: The importance of the third dimension on transport through saturated porous media: case study based on transport of particles, *Journal of Hydrology*, vol.179, pp.181-195, 1996.
- 6) Rubin, Y., Cushey, M.A. and Wilson, A.: The moments of the breakthrough curves of instantaneously and kinetically sorbing solutes in heterogeneous geologic media: Prediction and parameter inference from field measurements, *Water Resources Research*, Vol.33, No.11, pp.2465-2481, 1997.
- 7) Elfekei, A.M.M., Uffink, G.J.M. and Barends, F.B.J.: *Groundwater Contaminant Transport: Impact of Heterogeneous Characterization: A New View on Dispersion*, A. A. Balkema, Rotterdam, 1997.
- 8) Dai, Z., Ritzi Jr., R.W., Huang, C., Rubin, Y.N. and Dominic, D.F.: Transport in heterogeneous sediments with multimodal conductivity and hierarchical organization across scales, *Journal of Hydrology*, Vol.294, pp.68-86, 2004.
- 9) 坂本 康・渡辺和彦：不飽和層中での水みち形成と水みち流下速度についての実験的研究, 水工学論文集, 35, pp.111-116, 1991.
- 10) 坂本 康：接触角と水分量の影響を考慮した水みち侵入モデルによるシミュレーション, 水工学論文集, 38, pp.179-184, 1994.
- 11) Christiansen, J.S., Engesgaard, P. and Bjerg, P.L.: A physically and chemically heterogeneous aquifer: field study and reactive transport modelling. In: *Groundwater Quality: Remediation and Protection* (Proceedings of the GQ'98 Conference held at Tübingen, Germany, September 1998) (ed. By M. Herbert & K. Kovar), IAHS Publ., No.250, pp.329-336, 1998.
- 12) Nakagawa, K., Wada, S.-I., Momii, K. and Berndtsson, R.: Soil heterogeneity effects on acid flushing of lead-contaminated soil, *Environmental Modeling and Assessment* (DOI 10.1007/s10666-006-9076-0), 2007.
- 13) 中川 啓・和田信一郎・靱井和朗・Ronny Berndtsson：物理的-化学的不均一浸透場における見かけの分散長, 水工学論文集, 50, pp.229-234, 2006.
- 14) Chiang, W.-H. and Kinzelbach, W.: *3D-Groundwater Modeling PMWIN*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2001.
- 15) 中川 啓・関岡洋志・前川陽介・靱井和朗・北村良介：プリント基板プローブを用いたTDRと画像解析による不飽和-不均一場における水分動態解析, 水工学論文集, 51, pp.439-444, 2007.
- 16) Giese K and Tiemann R.: Determination of the complex permittivity from thin-sample time domain reflectometry improved analysis of the step response waveform. *Advances Molecular Relaxation Processes* 7, pp.45-59, 1975.
- 17) 和田信一郎：第4章 土壌の化学的性質の測定法, 地球環境調査計測辞典 第1巻 陸域編①, フジテクノシステム, pp.1017-1058, 2002.
- 18) 村本穰司・後藤逸男・蜷木翠：振とう浸出法による土壌の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析, 日本土壌肥科学雑誌, 63(2), pp.210-215, 1992.

(2007. 9. 30受付)