

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シミュレーション

REACTIVE TRANSPORT SIMULATION IN PHYSICALLY AND CHEMICALLY HETEROGENEOUS FIELD

中川 啓¹・前川陽介²・森 裕樹³

Kei NAKAGAWA, Yosuke MAEKAWA and Yuki MORI

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愛知県農林水産部(〒460-8501 名古屋市中区三の丸3-1-2)

³博(農) 九州大学助教 大学院農学研究院植物資源科学部門(〒812-8581 福岡市東区箱崎6-10-1)

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 regard, lab-experiment was carried out and the result clearly showed the effects of both chemical and physical heterogeneity on solute transport. Numerical modeling of solute transport in heterogeneous field with cation exchange reaction was carried out by using MIN3P reactive transport code in unsaturated-saturated flow fields. Numerical results mostly agreed well with experimental one. Numerical experiments on 2 types of heterogeneous fields were then compared. Although breakthrough curves of both fields were not so different, spatial distribution of liquid and solid phases for each field correlated to hydraulic conductivities and cation exchange capacities distributions.

Key Words : *reactive transport code, physically and chemically heterogeneous field, cation exchange, numerical simulation*

1. はじめに

一般に土壌や地層はその水文地質学特性の不均一性を持つことが知られている。これに対し多くの研究者が、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、また数値的に研究を行っている¹⁾⁴⁾。水文地質学特性の不均一性は透水係数のような物理的特性の分布が不均一であるだけでなく、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特性の分布も不均一であると考えられる。Christiansen *et al.*⁵⁾ は、物理的-化学的不均一飽和多孔媒体を対象とした物質輸送に関する数値シミュレーションにより、分散が物理的特性によるものが支配的であるが、化学的特性に基づく分散も無視できないと結論づけている。またSugita and Gillham⁶⁾ は、吸着反応場の不均一性を考慮した場合の分散長を求める式を導いている。

著者らはこれまで、不飽和-不均一場における水および物質輸送特性について実験的および数値的な検

討を行ってきた⁷⁻¹¹⁾。特に化学的特性の不均一分布も考慮した物質輸送実験を実施して、浸透層下端からの流出溶液の破過曲線より、明らかに陽イオン交換反応が起こることや、その破過曲線が物理的特性と化学的特性の両方の不均一性の影響を受けた曲線となることを示した⁹⁾。

このような土壌や地層の物理的-化学的不均一性による物質輸送に与える影響を検討することは、地下水・土壌汚染分野のみならず、廃棄物処分場の浸出水の水質形成に関する問題や、高レベル放射性廃棄物の処分における漏洩シナリオの検討などへ有益な示唆を与えられられる。例えば廃棄物の埋立処分を行う際に、不均一になることは避けられないが、計画的に埋立を行うことで廃棄物層内の水の流れや反応をコントロールできる可能性がある¹²⁾。

本研究では、陽イオン交換反応を考慮した反応輸送実験⁹⁾に対して、不飽和領域まで計算が可能な反応輸送コードMIN3P¹³⁾による数値計算を実施し、コードの本実験への適用性を検討した後、縦横の相関長が異なる2種類の不均一場を発生して、MIN3P

による数値実験を行い、物理的-化学的不均一場における物質輸送特性について検討した。

2. 陽イオン交換を考慮した反応輸送実験⁹⁾

図-1に実験装置の概略を示す。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)に篩い分けた。各粒径範囲の飽和透水係数は、後の数値計算に用いた諸定数とあわせて表-1中に示す。試料は浸透層の所定の位置へ、5 x 5 x 10 cmのブロック毎に均一に充填した。実験浸透層の上部および下部には、試料eを一様に敷き詰め、さらに下端には試料の脱落を防ぐため金網を設置した。プリント基板製のTDRプローブ(PCBP)を浸透層内の8点に挿入した。TDRのケーブルテストは、TDR100 (Campbell Scientific, Inc.)を用い、マルチプレクサを介しPCBPと接続した。このTDRにより土壌水分量と電気伝導度を測定した。なお本実験においては土壌水分量はほとんど変化しなかったため、主に電気伝導度計として用いた。

実験は、まず鹿児島大学構内取水の井戸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。下端からの流出溶液は1つのビーカーにまとめ、フラクションコレクターにより5分ごとに回収し、電気伝導度とpH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ィー (Metrohm, Compact IC861) により測定した。また一部の陽イオン濃度は原子吸光光度計(Hitachi Z-2300)でも測定した。これはイオンクロマトグラフィーによる測定の妥当性確認のためと、測定しなかったサンプルを測ることでより多くの実測値を得るためである。

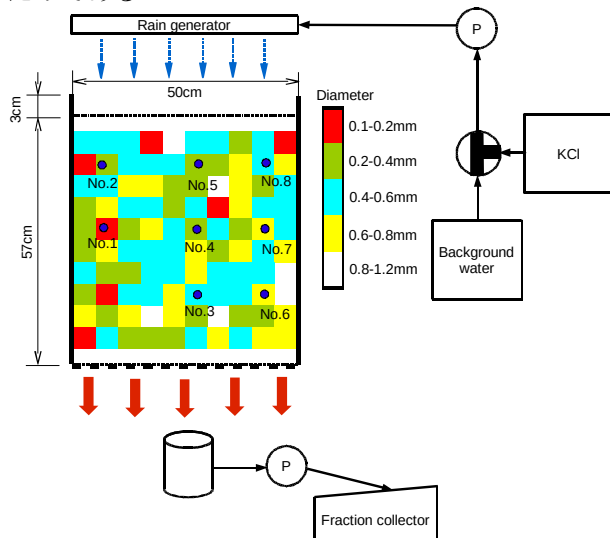


図-1 実験装置の概要

3. 反応輸送コードMIN3P¹³⁾

MIN3Pの流れの基礎式は；

$$S_a S_s \frac{\partial h}{\partial t} + \phi \frac{\partial S_a}{\partial t} - \nabla \cdot [k_{ra} \mathbf{K} \nabla h] - Q_a = 0 \quad (1)$$

ここで t は時間[s], ϕ は間隙率[m³ m⁻³], S_a は液相の飽和度[m³ m⁻³], S_s は比貯留係数[m⁻¹], k_{ra} は比透水係数[-], h はピエゾ水頭[m], Q_a はソースシンク項[s⁻¹], $\mathbf{K}$ は透水係数テンソル[m s⁻¹]である。また物質輸送の基礎式は；

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} [S_a \phi T_j^a] + \frac{\partial}{\partial t} [S_g \phi T_j^g] \\ & + \nabla \cdot [\mathbf{q}_a T_j^a] - \nabla \cdot [S_a \phi \mathbf{D}_a \nabla T_j^a] - \nabla \cdot [S_g \phi \mathbf{D}_g \nabla T_j^g] \\ & - Q_j^{a,a} - Q_j^{a,s} - Q_j^{a,ext} - Q_j^{g,ext} = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

ここで S_g は気相の飽和度[m³ m⁻³], T_j^a は成分 j の液相総濃度[M], T_j^g は成分 j の気相総濃度[M], $\mathbf{q}_a$ はダルシーフラックスベクトルで $\mathbf{D}_a$ と $\mathbf{D}_g$ は液相と気相における分散係数テンソル, $Q_j^{a,a}$ と $Q_j^{a,s}$ は液相内部および液相-固相間での内部ソースシンク項 [mol m⁻³ s⁻¹], $Q_j^{a,ext}$ と $Q_j^{g,ext}$ は、液相と気相における外部シンクソース項 [mol m⁻³ s⁻¹]であり、以上の4項は化学反応項に相当する(詳細は文献13の概念モデル図を参照)。

MIN3Pの解法は global implicit methodに分類される。これは直接代入法(DSA)により解く方法で、反応式を輸送方程式に、直接代入して得られる非線形方程式をNewton-Raphson法により解く方法であり¹⁴⁾、化学反応と輸送を分離して解く方法よりも精度が高い。基礎式(2)には、気相中の物質輸送まで含まれるが、今回の数値計算では飽和-不飽和浸透流と液相の物質輸送を解き、化学反応については固相の陽イオン交換反応のみを扱うようにした。なお簡単のため計算領域は上下の均一層を除く不均一層部分としている。

4. MIN3Pによる反応輸送実験の再現

反応輸送実験に対してMIN3Pによりモデル化を行い、その妥当性について検討した。計算に用いた諸定数を表-1に示す。透水係数は室内試験で改めて求めたものを用いた。不飽和パラメータ(van Genuchtenモデル¹⁵⁾)については文献10に示した主排水曲線の値を与えた。分散長は縦方向では粒径範囲下側の粒径の0.367倍¹⁶⁾を与え、横方向はその1/10を与えた。陽イオン交換容量に関しては、大きめの値を持つ試料a~cについては文献9でカルシウム置換により求めた値(方法A)のおよそ0.5倍とし、試料d,eについては吸着陽イオンの合計量として求めた値(方法B)を与えた。この理由は、試料a~cにおいてA, Bいずれの方法により求めた値を用いて計算を行っても、浸透層下端からの流出溶液の各陽イオン濃度

表-1 数値計算に用いた諸定数

試料名	粒径範囲	透水係数	縦方向分散長	不飽和パラメータ			空隙率	陽イオン交換容量
		k	a_L	α	n	m		
		m s^{-1}	m	m^{-1}				
a	0.1~0.2	7.60×10^{-6}	3.67×10^{-6}	2.35	2.2	0.545	0.578	10.7
b	0.2~0.4	1.06×10^{-5}	7.34×10^{-6}	4.67	2.2	0.545	0.573	9.0
c	0.4~0.6	1.68×10^{-5}	1.47×10^{-5}	6.36	4.4	0.773	0.577	7.5
d	0.6~0.8	2.80×10^{-4}	2.20×10^{-5}	11.59	4.4	0.773	0.469	0.28
e	0.8~1.2	4.20×10^{-4}	2.90×10^{-5}	13.51	4.4	0.773	0.481	0.25

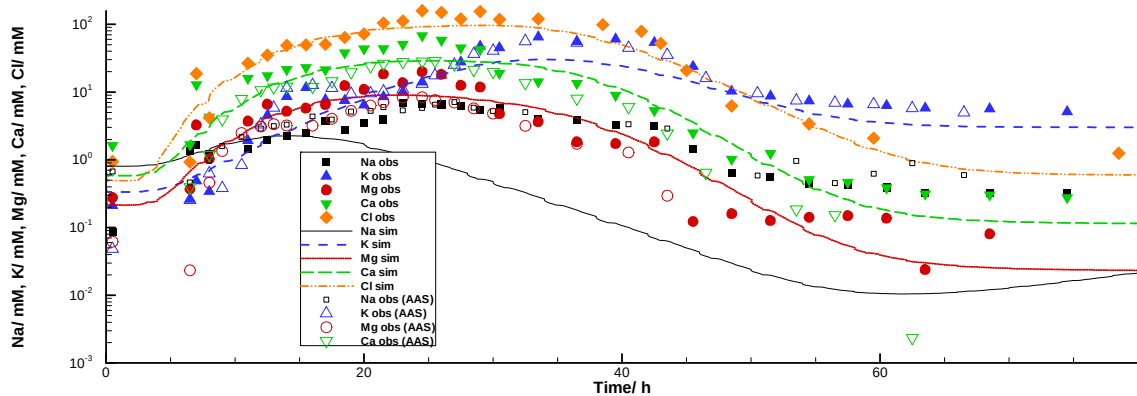
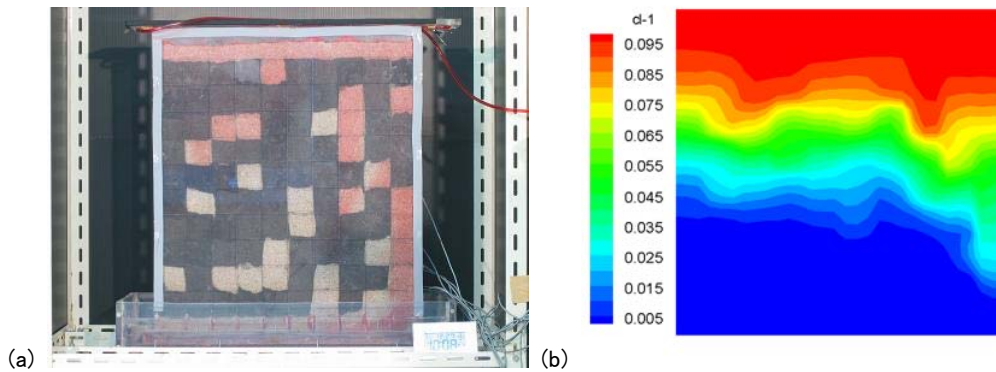


図-2 反応輸送実験の破過曲線の比較 (obs:イオンクロマト分析値, sim:数値計算結果, obs (AAS):原子吸光分析値)

図-3 7 時間後の着色したKClの挙動とCl⁻ [M]の計算結果の比較, (a) 実験結果, (b) 計算結果

が実測値よりも大きく算定され、このため初期に浸透層内に保持されている陽イオンの合計量が陽イオン交換容量の分析値よりも多かったと判断したからである。実験浸透層下端からの流出溶液は、スターラーで混合してフラクションコレクターで回収したので、計算結果の破過曲線については、鉛直下向きの濃度フラックスの平均から求めた。

図-2に実験と計算の破過曲線を比較したものを示す。各イオンのピーク位置や曲線の形状はほぼよく一致しており、MIN3Pの適用性が確認できたと考える。ただしCl⁻や主な陽イオンの破過曲線は概ね一致していることに比較して、Na⁺はあまり一致していない。しかしかなり低濃度における差であり、分析値の誤差であることも考えられる。今回の数値計算においては、熱力学データベースとしてMIN3Pがデフォルトで備えているものをそのまま用いている。したがってより分析値との一致度を上げるためには、陽イオン交換容量の値の再検討と併せて選択係数な

どのパラメータを変更する必要がある。

図-3には7 時間後の赤色に着色したKClの挙動を撮影したものと、液相中のCl⁻濃度分布の計算結果を比較したものを示す。プリュームの右側が先行して流下する様子や、中央列上方右側のブロックを迂回しつつ流下している様子が再現できている。

図-4にTDRプローブ挿入点における電気伝導度の値の実測値とCl⁻の計算値の時間変化を示す。曲線の立ち上がりや低減など概ね一致しているようであり、電気伝導度によってCl⁻のような非反応性の化学種の挙動を把握することが可能であることが分かった。ただし、No.4やNo.6~8においては電気伝導度ではピークが分かれる形となっている。これは電気伝導度に他の化学種が影響を与えたものと考えられる。また、No.5, 8においてCl⁻の計算値の立ち上がりが若干速いのは数値計算において最上部の均一層を計算領域に含めなかったため、その分の遅れを考慮できなかったからと考えられる。

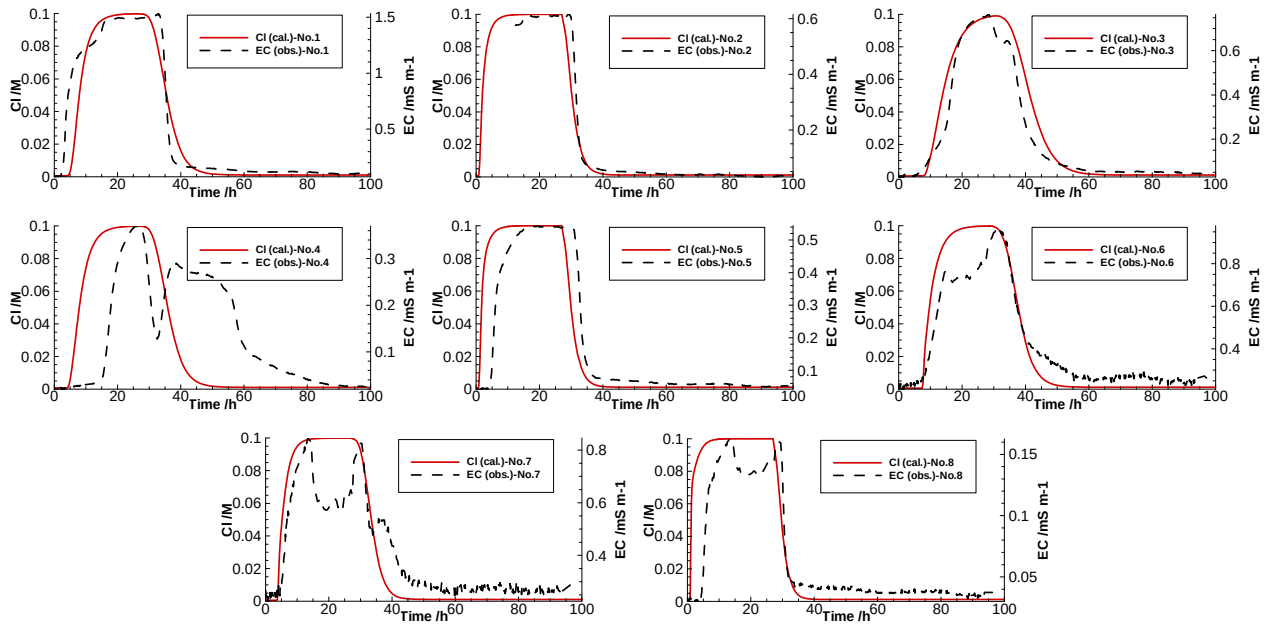


図-4 TDRプローブ挿入点における電気伝導度の実測値と Cl^- [M]の計算値の時間変化

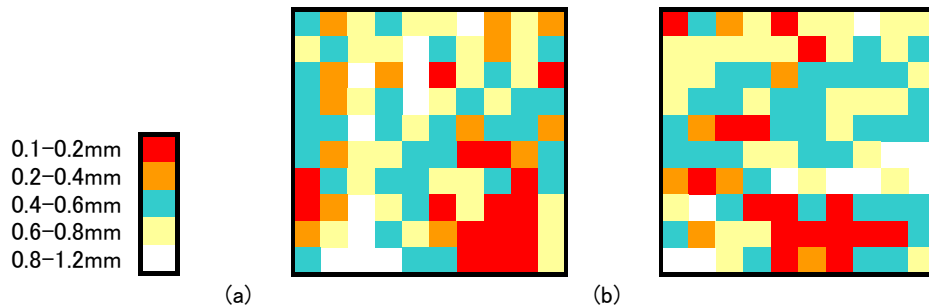


図-5 検討した不均一場, (a) ケースA, (b) ケースB

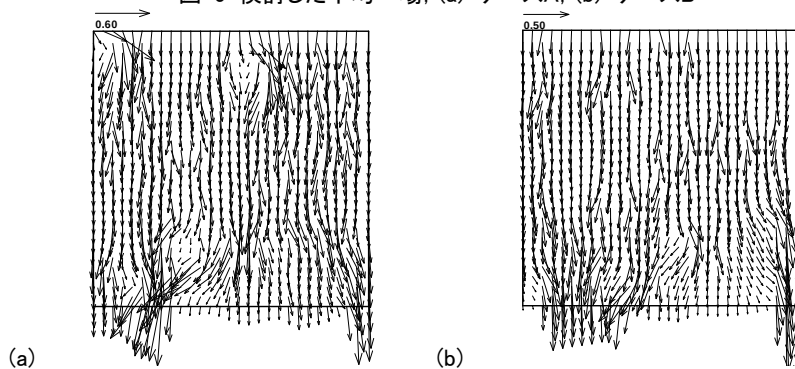


図-6 流速ベクトル分布 $[\text{m d}^{-1}]$, (a) ケースA, (b) ケースB

5. 不均一場における反応輸送についての数値実験的検討

続いて2種類の不均一場を発生して比較検討した。図-5に検討した不均一場を、ケースAおよびBとして示す。ここでも実験と同様に5種類の試料を100ブロック詰めたものとし、これらの均一ブロックの分布以外は全て4章のパラメータを用いて計算した。この不均一場は、PMWIN¹⁷⁾のRandom Field Generatorを用い、対数変換した飽和透水係数分布の平均値を-2.08、標準偏差を0.767、相関距離/浸透場スケールをケースAでは、x方向に0.1、y方向に0.3、

ケースBでは、x方向に0.3、y方向に0.1として発生し、前述の実験と対応するように5クラスの透水係数の範囲に分類し作成した。図から分かるように、3ブロック程度が、ケースAではy方向、ケースBではx方向に連結する場が発生できた。数値計算の境界条件は前述の実験の場合と同様とした。

図-6に両ケースの浸透層内の流速ベクトル分布を示す。全体的な浸透の挙動は透水係数の大きいブロックに向かう形となっており、透水係数の小さい部分を迂回して選択的経路を形成していることが分かる。全体的な印象としては鉛直方向の相関が大きく水平方向の相関が小さいケースAの方がより複雑

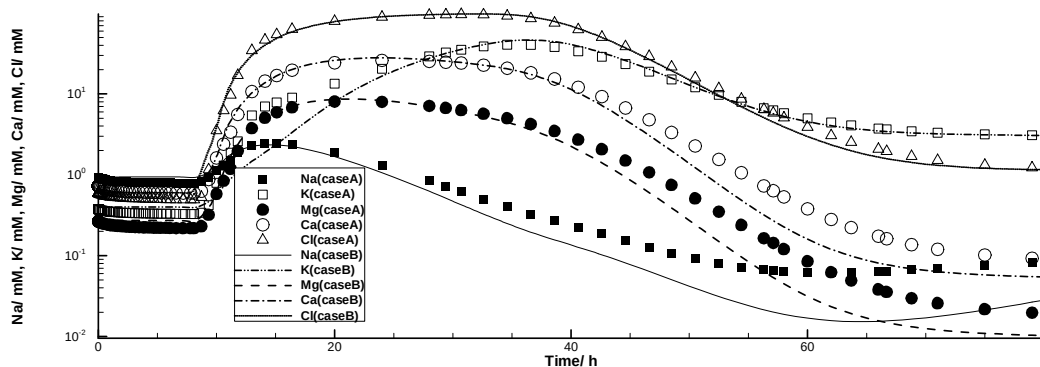


図-7 数値実験の破過曲線の比較

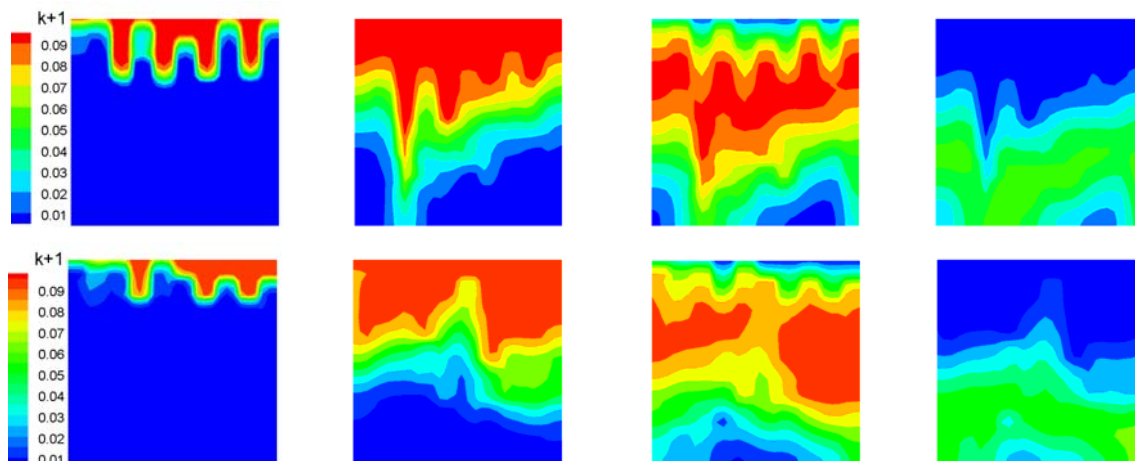


図-8 液相の K^+ 濃度分布 [M]の変化(上)ケースA, (下)ケースB(左から, 2, 16, 28, 36 時間後)

な分布を示しており、左側から3番目の透水性の高いカラムを選択的に流下していることが分かる。ケースBでは下から3ブロックの辺りから選択的経路を形成しているが上部は鉛直下向きにほぼ平行な流れを形成している。これは水平方向に相関を持つためである。

図-7に浸透層下端からの流出液の破過曲線を示す。全体的な傾向はほぼ同じであるが、 K^+ に関してはケースAの方がやや立ち上がり早く、その他の陽イオン(Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+})はケースBの方が濃度低下が若干早いことが分かる。またClに関しては、両ケースでほとんど一致している。それぞれのケースで、同じ統計的性質を持つ場を5種類ずつ発生して比較してみたところ、破過曲線は同じ傾向であった。このことから、ここで示した程度の不均一性の違いは物質輸送にはあまり影響しないといえる。

図-8に液相の K^+ 濃度分布の変化を示す。ケースAでは選択的経路となっている透水性の大きい左から3番目のカラムを先行して流下している。このため破過曲線で分かるようにケースBに比べ濃度の立ち上がりが早くなった。ケースAで明確な選択的経路を示したのに対し、ケースBでは中央部がやや遅れ気味で、プリュームが左右に分かれているが、ほぼ水平に平坦な濃度フロントを形成し流下していることが分かる。

図-9に固相の K^+ 濃度分布の変化を示す。透水性係

の大きい部分では、粒径が大きく比表面積が小さい。よって陽イオン交換容量は小さくなる⁹⁾。そのためそのような部分には、高濃度の K^+ 溶液が浸透しても固相に吸着されないと考えられる。また逆に透水性の小さい部分では、比較的 K^+ が吸着されやすい。ケースBでは浸透層下部に横に拡がって透水性の低い部分があるため、その部分へ固定されて下端へ幾分流出しにくくなり、その結果破過曲線での両ケースの K^+ 流出に若干の違いを生じたと考えられる。両ケースとも36時間後には上部から再浸透した背景水の陽イオンと交換して脱着し始めている様子がわずかであるが確認できる。同じ36時間後に液相では(図-8 最右図)、再浸透した背景水により K^+ が洗い流されており、その低下する濃度フロントは両ケースとも浸透層中段あたりに到達している。しかし一度固相に交換吸着された K^+ は強く保持されており、なかなか再浸透した背景水中の陽イオンと交換しないことが分かる(図-9 最右図)。これは投入したKClの濃度が背景水中の陽イオンに比べて高かったからと考えられる。

6. おわりに

本研究では、陽イオン交換反応を考慮した物理的・化学的不均一場における物質輸送実験に対して、

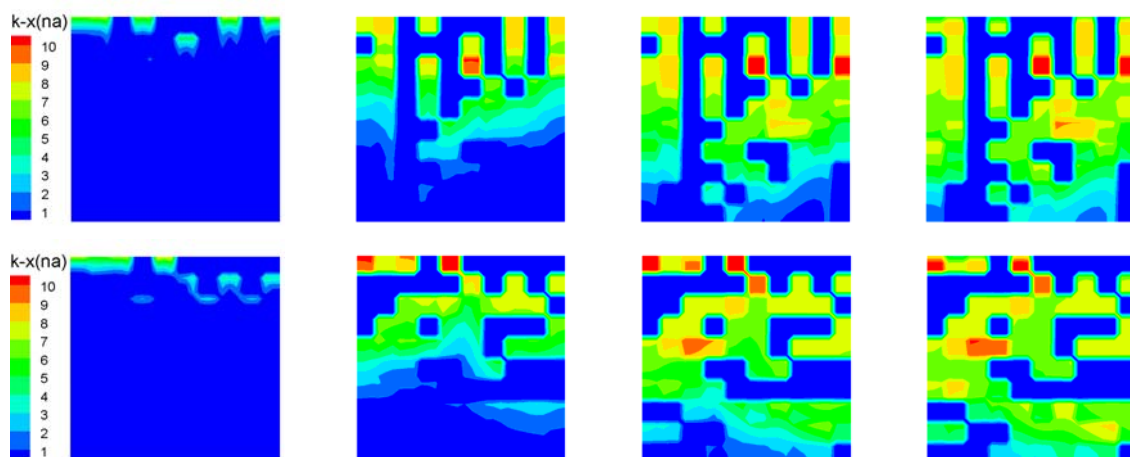


図-9 固相の K^+ 濃度分布 $[cmol_c kg^{-1}]$ の変化(上)ケースA, (下)ケースB(左から, 2, 16, 28, 36 時間後)

反応輸送コードMIN3Pを用いてモデル化して検討した。数値計算による破過曲線は、ほぼ実験結果を再現しており、MIN3Pによる計算の本実験への適用性が確認できた。

さらに2種類の不均一場を発生し、それぞれ実験と同様の条件で計算を行い、結果を比較した。その結果、浸透層下端における流出溶液の破過曲線は両ケースでほぼ同じであったが、液相および固相のイオン濃度分布を比較すると、配置した粒径(透水係数と陽イオン交換容量)ブロックに対応した濃度分布を示すことが分かった。特に破過曲線において両ケースで顕著な違いが現れなかったが、今回検討した程度の不均一性の違いは物質輸送の違いへあまり影響しないと考えられる。今後は、より特徴がはっきり異なる不均一場を発生し、物質輸送特性の違いを検討する予定である。

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University of British ColumbiaのUlrich Mayer博士にはMIN3Pの使用の許諾と、懇切な指導をいただいた。ここに記して謝意を表する。

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) Elfeiki, 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.
- 4) 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, *J Hydro.*, Vol.294, pp.68-86, 2004.
- 5) 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.
- 6) Sugita, F. and Gillham, R.W.: Pore-scale variation in retardation factor as a cause of non-ideal reactive breakthrough curves: I. Conceptual model and its evaluation, *Water Resour. Res.*, Vol.31, No.1, pp.103-112, 1995.
- 7) 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*, Vol.50, pp.229-234, 2006.
- 8) 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*, Vol.51, pp.439-444, 2007.
- 9) 中川 啓, 天本 茜, 関岡洋志, 靱井和朗 : 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, *水工学論文集*, Vol.52, pp.397-402, 2008.
- 10) 中川 啓, 齋藤雅彦 : 不飽和-不均一場における水分動態解析, *土木学会論文集B*, Vol.64, No.1, pp.30-40, 2008.
- 11) Nakagawa, K., Wada, S.-I., Momii, K. and Berndtsson, R.: Soil heterogeneity effects on acid flushing of lead-contaminated soil, *Environ. Model. Assess.*, Vol.13, No.1, pp.121-134, 2008.
- 12) 坂本 康 : 面に沿う流れと浸透量が不飽和層中の水みち流れに与える影響, *水工学論文集*, Vol.41, pp.7-12, 1997.
- 13) Mayer, K.U., Frind, E.O., and Blowes, D.W.: Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions, *Water Resour. Res.*, Vol.38, No.9, 1174, doi: 10.1029/2001WR000862, 2002.
- 14) MacQuarrie, K.T.B. and Mayer, K.U.: Reactive transport modeling in fractured rock: A state-of-the-science review, *Earth-Sci. Rev.*, Vol.72, pp.189-227, 2005.
- 15) van Genuchten, M.Th.: A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Science Society of America Journal*, Vol.44, No.5, pp.892-898, 1980.
- 16) 神野健二編 : 地下水中の物質輸送数値解析, 九州大学出版会, 2001.
- 17) Chiang, W.-H. and Kinzelbach, W.: *3D-Groundwater Modeling PMWIN*, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany, 2001.

(2008. 9. 30受付)