

京都大学大学院 学生員 加藤 博敏
京都大学工学部 正 員 青木 一男
京都大学工学部 正 員 嘉門 雅史

1. はじめに——地下水汚染問題のひとつに地下水の塩水化がある。これは海岸地帯での地下水汲み上げの増大に伴い、海水が帯水層内を内陸へ向い入り込む塩水くさび現象によるものであり、過去に数多くの実験、解析等の研究が行われてきた。しかし、そのほとんどが、土粒子への塩分の吸着脱着現象に就いていないのが現状である。この吸着脱着現象を地下水の塩水化に対応させて考えると次のようになる。塩水くさびの進行に伴い増加する地下水中の陽イオンが、本来負に帯電している土粒子に吸着し塩分の拡散現象が遅れる。また逆に塩水くさびが後退していく過程においては、陽イオンの脱着が生じ、地下水中の塩分濃度低下が遅れる。実際の帯水層では、このような現象が幾度も繰り返しているものと考えられる。本研究は、塩分濃度の変化に伴う土粒子への塩分の吸着現象に着目したものであり、前回、標準砂試料について報告したが¹⁾今回は、より帯水層地盤に近い、5%粘土混合標準砂試料についての吸着現象を報告する。

2 強制かくはん法による実験——実験方法は以下のとおりである。遠心チューブに試料を実質重量で20gとり、これに所定濃度のNaCl溶液を加えてかくはんしNa⁺を吸着させる。この試料をアルコールで洗浄し、遊離Na⁺を除去する。試料に吸着しているNa⁺量を知るため、酢酸アンモニウム溶液を加えてイオン交換を起し、遠心ろ過後のろ液中のNa⁺濃度を原子吸光分析により調べる。(図1)

(1) 吸着反応速度——混合試料に用いた、豊稈標準砂、淡水性粘土の各々について、3.5%NaCl溶液で吸着を起させる時間と、その時の吸着量との関係を求めて表1に示した。この表より、標準砂については12時間以内に吸着量は定常化し、1時間以内にその9割の吸着が起る。また、粘土については、5分以内に吸着量が定常化することが明らかになった。これより、吸着時間を1時間として以下の実験を進めた。

(2) 吸着現象——添加するNaCl溶液の濃度をかえ、その時の吸着量を図2に示した。添加するNaCl溶液濃度が高くなるに従い、Na⁺吸着量も増加する傾向にある。この結果を、両対数紙上にプロットすると、直線関係がみられるので、Freundlichの吸着等温式が適用でき、 $8=1.10C^{0.202}$ なる関係が求められた。ここで、8はNa⁺吸着量(meq/100g乾土)、Cは添加NaCl溶液濃度(%)である。次に、土粒子への初期の陽イオン吸着はCa²⁺がその大部分を占めているので、今問題にしているNa⁺との二者の間で交換平衡式を考えてみる。1価と2価の2種の陽イオンが存在する場ではGaponの交換平衡式が成り立つ。Na⁺とCa²⁺の場合は次のようになる。

$$\frac{8_{Na^+}}{8_{Ca^{2+}}} = K_G \frac{W_{Ca^{2+}}/W}{\sqrt{W_{Ca^{2+}}/2W}} \quad \text{--- ①}$$
 ここで、8_{Na⁺}、8_{Ca²⁺}は、それぞれ土粒子に吸着しているNa⁺量、Ca²⁺量(meq/100g乾土)、W_{Ca²⁺}、W_{Ca²⁺}はそれぞれバルク溶液中のNa⁺量、Ca²⁺量(meq/100g乾土)、K_Gは交換平衡定数、Wは間隙水分量(ml/100g乾土)
ここに、Na⁺をp meq/100g乾土、水をr ml/100g乾土 加えると Na⁺ α meq

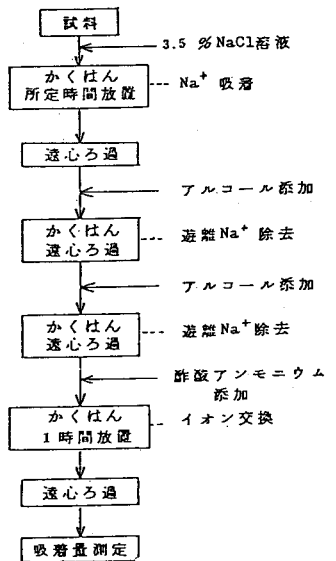


図1 強制かくはん法による吸着実験の手順

表1 吸着時間と吸着量の関係

吸着時間	標準砂	粘土
0	0.073	0.275
15min	0.433	16.4
30min	0.440	16.8
1hour	0.447	16.1
6hour	0.471	16.2
12hour	0.504	16.3
24hour	0.497	16.6
72hour	0.499	16.0

(meq/100g乾土)

100g乾土が、バルク溶液から土粒子へ、 $\text{Ca}^{2+} \propto \text{meq}/100\text{g乾土}$ が、土粒子からバルク溶液へ移動すると考えると①式は次のようになる

$$\frac{\theta_{\text{Na}^+} + \alpha}{\theta_{\text{Ca}^{2+}} + \alpha} = K_d \frac{(W_0 \cdot \text{Na}^+ + p - \alpha) / (W + r)}{\sqrt{(W_0 \cdot \text{Ca}^{2+} + \alpha) / 2(W + r)}} \quad \text{--- ②}$$

実際の多くの地盤でのNa-Ca交換平衡では、 K_d は、ほぼ $1/2$ (meq/ml)^{1/2}程度の値をとるので、 $K_d=0.5$ として初期条件を代入し、各種添加NaCl溶液濃度での吸着量を②式に基づき、理論的に求めたものが図2の実線である。これより実験的・理論的に求めた吸着量は互いにかなり近い値を取ることをわかる。つまり本実験より得られた吸着現象は、化学平衡の観点から説明できることが明らかになった。

(3)脱着現象——3.5%NaCl溶液で Na^+ の吸着を起したあと、これより低濃度のNaCl溶液を加えて Na^+ の脱着を起させた時の土粒子への Na^+ の吸着量を図1に準じた方法で求め図3に示した。これによると吸着過程と脱着過程とでは吸着現象は異なる挙動を示す。脱着時の添加NaCl溶液濃度と吸着量との関係も両対数紙上で直線とみなせ、 $\theta = 1.29C^{0.0763}$ と定式化される。

3. 自然流下法による実験——強制かくはん法は土粒子とNaCl

溶液中の Na^+ との接触が極限状態の実験方法であるのに対し、自然流下法はより現場に近い状態での実験方法である。図4に示すアクリル円筒に試料をつめ、一定条件で突き固めたものに、所定濃度のNaCl溶液を加えた後遠心チューブに試料を移し、図1に準ずる手順で試料に吸着している Na^+ 量を調べた。結果をさきの図3に併記する。強制かくはん法での結果同様、添加NaCl溶液と吸着量との関係は、両対数紙上で直線とみなせ、吸着過程では、 $\theta = 1.22C^{0.161}$ 、脱着過程では、 $\theta = 1.28C^{0.119}$ と定式化される。図3では、強制かくはん法と自然流下法の異なる2種類の実験方法での Na^+ 吸着量を比較することができる。自然流下法では、強制かくはん法より、吸着過程では吸着量は多く、脱着過程では脱着量が大きく現われている。しかし、その差は小さく、両者はほぼ同じ関係にあるとみなしてよいと考えられる。このことから、系統差が小さく押えられる強制かくはん法によって、流水状態地盤での吸着脱着挙動の代用実験を行うことも可能である、といえる。次にこの方法で、添加NaCl溶液として、3.5%のものを加えた試料、更にこれに0.0%のものを加えた試料、更に何回か両濃度のものを交互に加えた後の試料に対する吸着量をモデル的に表したものが図5である。この図より、0.0%溶液を加えた後3.5%溶液を加えると、 Na^+ 吸着は以前より大きくなり、又、3.5%溶液を加えた後0.0%溶液を加えても Na^+ 吸着量は以前より大きくなった。2(3)でも一部離れたが、このように、一種のヒステリシスを生ずる原因として、吸着・脱着反応の不可逆性などを考えることができる。

4. おわりに——本研究では標準砂、粘土の Na^+ 吸着反応速度の検討、添加NaCl溶液濃度と吸着量の関係の実験値と理論値の比較、異なる実験方法での比較を行った。今回は人工試料を用いたが、今後は現地帯水層試料で実験を重ね、更には、一般的な土質パラメータとの関係付けを行っていく予定である。最後に、本研究に際し、多大の御援助、御指導をいただいた京都大学工学部教授赤井浩一先生に深く感謝します。

(参考文献) 1) 青木ら：地下水の塩水化に伴う吸着現象について、第38回土木学会年講，PP249~250，1983

2) 岩田ら：土壌の化学，学会出版センター，PP70~75，1980

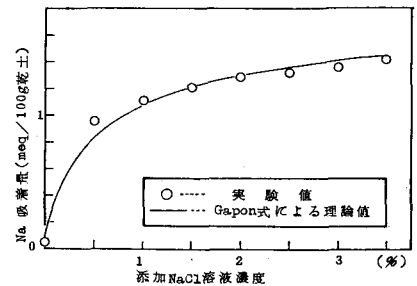


図2 吸着量と添加NaCl溶液濃度の関係

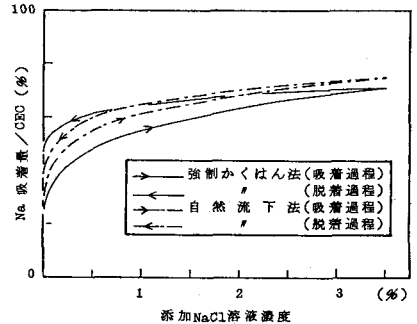


図3 吸着量と添加NaCl溶液濃度の関係

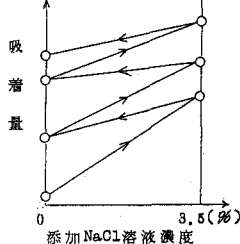


図5 吸着・脱着の繰り返し
の吸着量への影響

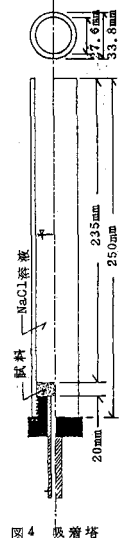


図4 吸着塔