

VII-61

地下水環境における水理化学的物質輸送

九州大学工学部 学生員○川谷 逸樹 九州大学工学部 正 員 広城 吉成
九州大学工学部 正 員 神野 健二 鹿児島大学農学部 正 員 初井 和朗

1. はじめに

農耕地における過剰の施肥や農薬の散布による地下水水質及び土壌への影響が指摘されている。肥料、農薬に含まれる物質は地下水中において多様な化学的作用を受ける状況にあり、地下水・土壌汚染を考える上で、多成分化学反応を考慮した水理化学的物質輸送解析モデルによる検討が必要になる。

本報では地下水中の複数の化学種において移流分散と化学反応の2つの過程を同時に満足する数値モデルの解析を行い、カラム実験結果とモデルの適合性について比較検討した。

2. カラム実験の概要¹⁾

直径75mm、全長45cm(9セグメント)のカラムの上面から純水を一定流量滴下し、カラム底部からの流出流量が定常状態になった後、KCl溶液を純水の時と同じ流量で2本のカラムに対して、それぞれ8時間、15時間滴下した。滴下終了後、即座にカラム9セグメントを分割解体しセグメント内の土壌を採取し化学分析に用いた。これにより液相中の Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 濃度及び固相の交換性陽イオン含有量を測定した。

3. 基礎式

3.1 物質輸送の基礎式

地下水の流れにより移動可能な化学種5個(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^-)、流れによる移動は生じないが可動陽イオンや吸着サイトの陽イオンとの化学反応により吸・脱着する化学種4個(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+)、合計9個の化学種を取り扱う。

空間座標を x とすると5個の可動イオンに対する1次元移流分散方程式は式(1)～(5)で与えられる。一方、吸着サイトの不動陽イオンに対しては式(6)～(9)が成立する。また、式(1)～(4)と式(6)～(9)の右辺の化学反応項には式(10)～(13)の関係がある。

3.2 化学反応式

Ca^{2+} と Na^+ 、 Ca^{2+} と K^+ 、 Ca^{2+} と Mg^{2+} の陽イオン交換反応に対して化学平衡が成立するとき式(14)～(16)に示す質量作用の法則が成立する。また、吸着サイトの陽イオン当量分率は式(17)の関係がある。

4. 計算条件及び計算結果

数値計算は差分間隔1.0cm、差分時間間隔300秒で行った。CEC(陽イオン交換容量)と乾燥密度はカラム実験で得た実験値の深さ方向の空間分布から近似式として与えた。また、 Na^+ 、 Mg^{2+} に対する Ca^{2+} の選択係数

$$\frac{\partial [\text{Ca}^{2+}]}{\partial t} + v \frac{\partial [\text{Ca}^{2+}]}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial [\text{Ca}^{2+}]}{\partial x} \right\} = S_{\text{Ca}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial [\text{Mg}^{2+}]}{\partial t} + v \frac{\partial [\text{Mg}^{2+}]}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial [\text{Mg}^{2+}]}{\partial x} \right\} = S_{\text{Mg}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial [\text{Na}^+]}{\partial t} + v \frac{\partial [\text{Na}^+]}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial [\text{Na}^+]}{\partial x} \right\} = S_{\text{Na}} \quad (3)$$

$$\frac{\partial [\text{K}^+]}{\partial t} + v \frac{\partial [\text{K}^+]}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial [\text{K}^+]}{\partial x} \right\} = S_{\text{K}} \quad (4)$$

$$\frac{\partial [\text{Cl}^-]}{\partial t} + v \frac{\partial [\text{Cl}^-]}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ D \frac{\partial [\text{Cl}^-]}{\partial x} \right\} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial \overline{[\text{Ca}^{2+}]}}{\partial t} = \overline{S_{\text{Ca}}} \quad (6) \quad \frac{\partial \overline{[\text{Mg}^{2+}]}}{\partial t} = \overline{S_{\text{Mg}}} \quad (7)$$

$$\frac{\partial \overline{[\text{Na}^+]}}{\partial t} = \overline{S_{\text{Na}}} \quad (8) \quad \frac{\partial \overline{[\text{K}^+]}}{\partial t} = \overline{S_{\text{K}}} \quad (9)$$

$$S_{\text{Ca}} = -\overline{S_{\text{Ca}}} \quad (10) \quad S_{\text{Mg}} = -\overline{S_{\text{Mg}}} \quad (11)$$

$$S_{\text{Na}} = -\overline{S_{\text{Na}}} \quad (12) \quad S_{\text{K}} = -\overline{S_{\text{K}}} \quad (13)$$

$$K_{\text{Ca/Na}} = \frac{X_{\text{Ca}} (\text{Na}^+)^2}{X_{\text{Na}}^2 (\text{Ca}^{2+})} \quad (14) \quad K_{\text{Ca/K}} = \frac{X_{\text{Ca}} (\text{K}^+)^2}{X_{\text{K}}^2 (\text{Ca}^{2+})} \quad (15)$$

$$K_{\text{Ca/Mg}} = \frac{X_{\text{Ca}} (\text{Mg}^{2+})}{X_{\text{Mg}} (\text{Ca}^{2+})} \quad (16)$$

$$X_{\text{Ca}} + X_{\text{Mg}} + X_{\text{Na}} + X_{\text{K}} = 1 \quad (17)$$

($K_{Ca/Na}$, $K_{Ca/Mg}$)については実験値の平均値を用いたが、 K^+ に対する Ca^{2+} の選択係数($K_{Ca/K}$)については吸着サイトの K^+ の当量分率 X_K と高い相関性が見られたため、 $K_{Ca/K}$ は図1に示すように実験値の平均値を用いた場合(Case1)と X_K の指数関数として与えた場合(Case2)で、それぞれ計算を行った。図2.1、図2.2にCase1、Case2の8時間後の液相中での深さ方向に対する濃度の分布(計算値・実験値)を示す。Case2では、高濃度の K^+ の浸透により K^+ が吸着サイトに吸着し、吸着されていた Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ が脱着するメカニズムがCase1に比べて精度よく表現されている。次に図3.1、図3.2にCase1、Case2の8時間後の固相での濃度分布(計算値・実験値)を示す。図3.1より、Case1の計算では実験結果のように X_K が低いときには $K_{Ca/K}$ は低く、 X_K が高くなれば $K_{Ca/K}$ も高くなるということが表現できないため、カラム上層部と下層部において不一致を示す結果となっている。

5. まとめ

本報では移流分散と化学反応を同時に満足する数値モデルの解析を行い、その妥当性についてカラム実験結果と比較検討したが、CECや乾燥密度の空間分布を考慮し、選択係数 $K_{Ca/K}$ を当量分率 X_K の関数として与えることで、精度よく地下水における多成分化学反応を伴う物質輸送過程を再現することができた。

〈表記〉

[]:化学種の濃度(mmol/l)、t:時間、v:実流速、D:流速依存型分散係数、():溶液中の可動イオンの活動度、 $K_{Ca/Na}$, $K_{Ca/K}$, $K_{Ca/Mg}$: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} イオンに対する Ca^{2+} の選択係数、 X_{Ca} , X_{Mg} , X_{Na} , X_K :吸着サイトの陽イオン当量分率、 S_{Ca} , S_{Mg} , S_{Na} , S_K :複数の化学種間での化学反応に基づく化学的相互作用の項、 $\bar{S}_{Ca}$, $\bar{S}_{Mg}$, $\bar{S}_{Na}$, $\bar{S}_K$:吸着サイトにおける不動陽イオンの化学反応に基づく化学的相互作用の項

〈参考文献〉

1) 広城吉成・横山拓史・神野健二・和田信一郎・市川勉・佐藤貞夫(1994):不攪乱畑地土壌を用いた土壌中の陽イオン交換実験, 地下水学会誌, 36(1), 55~69

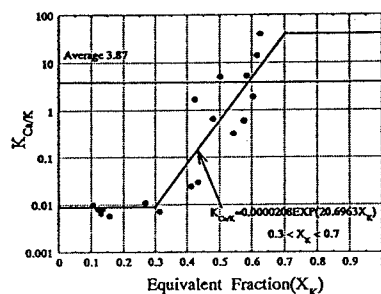


図1 選択係数 $K_{Ca/K}$ と当量分率 X_K の関係

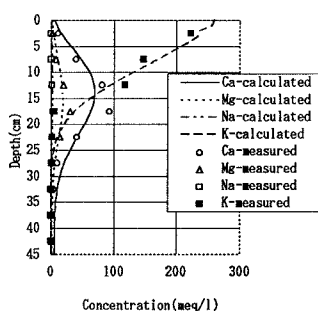


図2.1 8時間後(Case1)の液相中の濃度分布

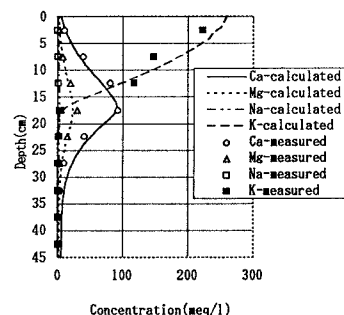


図2.2 8時間後(Case2)の液相中の濃度分布

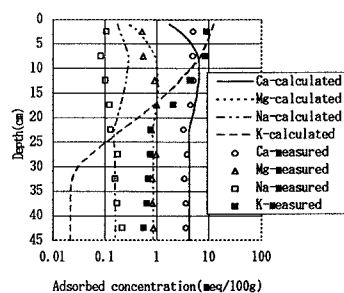


図3.1 8時間後(Case1)の固相中の濃度分布

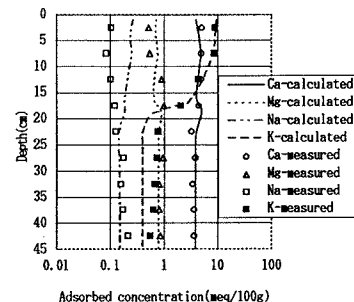


図3.2 8時間後(Case2)の固相中の濃度分布