

# 陽イオン交換容量の空間分布を考慮した 不攪乱土壤中の陽イオン輸送解析

広城吉成<sup>1</sup>・神野健二<sup>2</sup>・舛井和朗<sup>3</sup>・横山拓史<sup>4</sup>・和田信一郎<sup>5</sup>

<sup>1</sup>正会員 九州大学助手 工学部図形情報学講座 (〒810 福岡市中央区六本松4-2-1)

<sup>2</sup>正会員 工博 九州大学教授 工学部建設都市工学科 (〒812-81 福岡市東区箱崎6-10-1)

<sup>3</sup>正会員 農博 鹿児島大学助教授 農学部生物環境学科 (〒890 鹿児島市郡元1-21-24)

<sup>4</sup>理博 九州大学助教授 理学部化学科 (〒812-81 福岡市東区箱崎6-10-1)

<sup>5</sup>農博 九州大学助教授 農学部農芸化学科 (〒812-81 福岡市東区箱崎6-10-1)

地下環境において多成分化学反応を考慮した物質輸送を予測する数値モデルを提案する。また、モデルの妥当性を検証するために、不攪乱状態で採取した花崗岩風化土壌カラムに高濃度のKCl溶液を連続滴下させ、カラム土壌内部における陽イオン濃度の分布特性を明らかにした。本数値モデルでは、多成分化学反応項を含む移流分散方程式を数値的に解くために、特性曲線法を適用し、さらに化学反応項の数値解を得るためにLevenberg-Marquardt法による非線形最小二乗推定を採用した。実験結果と数値計算結果は概ね良好な一致を示し、本モデルは地下水における化学反応を考慮した物質輸送解析に適用可能であることが示された。

**Key Words :** hydrochemical solute transport, groundwater, column experiments, numerical simulation, cation exchange, selectivity coefficient

## 1. はじめに

近年の農耕地域における地下環境汚染に関し、農薬、肥料等の汚染物質は、土壌や地下水における種々の鉱物、腐植物質などの影響の下で、多様な化学的作用を受ける状況にある。なかでも飲料水源として地下水への依存度の高い農耕地域では、水質管理の観点からこれらの物質が地下環境へどのような化学的プロセスを経て物質輸送されるかについての検討が急務となる。

これら汚染物質のうち、肥料に含まれている成分で水道水基準値が設けられている硝酸態窒素に関しては、その挙動や輸送を解析した報告は多く<sup>1)~9)</sup>、現在かなりの成果が得られている状況にある。また、硝酸態窒素以外の汚染物質の輸送解析についても、地下水水文学や地球化学等の広い分野で行なわれているが<sup>10)~14)</sup>、多くの場合、化学的作用の中でも吸着に関して交換吸着等温線を利用する場合<sup>15)</sup>などに限られているようである。ところで、陽イオンの輸送に着目すると、土壌に含まれる粘土鉱物や腐植などの表面は、通常、負の荷電が卓越しているため静電的な力によって陽イオンは土壌に吸着されやすくなり、その吸着量は土壌がもつ負荷電の量(陽イオン交換容量)に支配される。また、静電的な力によって陽イオンが吸着されてい

るとき、そこに他の陽イオンが現れると吸着されていた陽イオンが表面から離脱し、新しく現れた陽イオンがそれに換わって吸着され、いわゆる陽イオン交換反応が起こる<sup>16)</sup>。このように、陽イオンの挙動は土壌のもつ陽イオン交換容量の大小や、陽イオン交換における陽イオンどうしの選択性(選択係数)によって支配されるため、塩類の土壌中移動(塩類の溶脱・塩類の集積)を評価する際には、これらをどのように取り扱うかが重要となる。このような問題を取り扱った最近の研究で、舛井ら<sup>17)</sup>は、地下水における複数の化学種の化学的な相互作用を考慮した物質輸送の数値モデルを提案しており、飽和カラムによる室内実験で、カラム下端での陽イオン濃度の破過曲線において、数値モデルによる計算結果と実験結果が概ねよい一致を示したとして、その数値モデルの妥当性を確認している。

本研究では、より現実に近い状態での実験として、実際の畑地より不攪乱状態で採取した土壌を用いたカラム実験<sup>18)</sup>で、不攪乱土壌カラム内部における陽イオン全体の空間分布を把握し、従来の研究には見られなかった陽イオン交換容量の空間分布特性および実験で得られた選択係数の評価を行い、これらを考慮した陽イオン輸送の数値モデルの妥当性を検討する。

## 2. 基礎式

ここでは地下水中の主な化学反応として、陽イオン交換反応を取り上げ、複数の化学種の化学的な相互作用を考慮した物質輸送の基礎式について述べる。

### (1) 物質輸送の基礎式

地下水の流れや拡散によって移動する陽イオン（可動陽イオン）として、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ を、また対応する陰イオンとして  $\text{Cl}^-$  を考える。次に、吸着サイトに吸着して移動しない不動の陽イオンとして、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  を考える。すなわち、移動可能な化学種として5種、移動しないが可動陽イオンとイオン交換する吸着サイト上の上記の陽イオン4種の合計9種を対象とする。なお  $\text{H}^+$  に関し、本研究では pH の変動は無視されるため対象化学種から除外した。

いま、空間座標を  $x$  とすると、5種の可動イオンに対する一次元移流分散方程式は、次式で与えられる。

$$\frac{\partial(\theta[\text{Ca}^{2+}])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{Ca}^{2+}]\right\} = S_{\text{Ca}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\theta[\text{Mg}^{2+}])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{Mg}^{2+}]\right\} = S_{\text{Mg}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\theta[\text{Na}^+])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{Na}^+]\right\} = S_{\text{Na}} \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\theta[\text{K}^+])}{\partial t} + L\left\{\theta[\text{K}^+]\right\} = S_{\text{K}} \quad (4)$$

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

ここに、 $[\ ]$ ：液相中の化学種の濃度 (mmol/l)、 $t$ ：時間、 $S_{\text{Ca}}$ 、 $S_{\text{Mg}}$ 、 $S_{\text{Na}}$ 、 $S_{\text{K}}$ ：複数の化学種間で起こる化学反応項、 $\theta$ ：体積含水率である。また、式の表記を簡単にするために、次に示す演算子記号：

$$L\left\{\theta[\text{Ca}^{2+}]\right\} = v \frac{\partial(\theta[\text{Ca}^{2+}])}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \theta \cdot D \frac{\partial[\text{Ca}^{2+}]}{\partial x} \right\}$$

を用いている。ここに、 $v$ ：実流速、 $D$ ：縦方向分散定数  $\alpha_L$  と実流速  $v$  との積で与えられる流速依存型分散係数である。また、土壌間隙の捻れ率（屈曲度）は  $D$  の中に含まれている。

一方、吸着サイトの不動陽イオンに対しては、次式が成立する。

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

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

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

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

ここに、上付きバーは土壤に吸着された陽イオンの濃度 (mmol/l) および化学反応項を示す。式 (1) ~ (4) と式 (6) ~ (9) の右辺の化学反応項には次の関係がある。

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

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

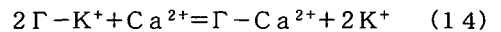
$$S_{\text{Na}} = -\overline{S_{\text{Na}}} \quad (12)$$

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

### (2) 化学反応式

固相表面と液相間での陽イオン交換反応は、例えば  $\text{K}^+$  濃度が液相中で増加した場合に、以前から吸着していた  $\text{Ca}^{2+}$  が固相から離脱して  $\text{K}^+$  とイオン交換する。この反応は瞬時に化学平衡に達する反応であり、反応速度論的な取り扱いは不要となる。

いま、固相を  $\Gamma$  とすると上記の反応は次式で表される。



この交換平衡に対する選択係数は次式で表される：

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

同様に  $\text{Na}^+$  と  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  と  $\text{Ca}^{2+}$  に対して

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

$$K_{\text{Ca/Mg}} = \frac{X_{\text{Ca}}(\text{Mg}^{2+})^2}{X_{\text{Mg}}(\text{Ca}^{2+})} \quad (17)$$

のように表すことができる。ここに、 $KCa/K$ ,  $KCa/Na$ ,  $KCa/Mg$  は  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$  を基準にした  $Ca^{2+}$  の選択係数、また、 $X_{Na}$ ,  $X_K$ ,  $X_{Mg}$ ,  $X_{Ca}$  は固相における交換性陽イオンの当量分率である。( ) は次式に示すようにそれぞれの化学種の液相中の濃度に対する活動度で、濃度と活動度係数の積で与えられる。すなわち、イオン強度を  $I$  として：

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (18)$$

(i) に関する総和は陽・陰イオンの全てが対象を算定し、次いで Davies の式<sup>19)</sup> に基づく次式：

$$\log_{10} G_i = -Az_i^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (19)$$

により活動度係数  $G_i$  の算定を行なう。式 (18) の  $c_i$  は  $i$  イオンの濃度、 $z_i$  は  $i$  イオンの電荷、式 (19) の  $A$  は温度に依存した定数で、例えば 25℃ のとき 0.5116 の値をとる。ここでは、添字  $i=1, 2, 3, 4, 5$  であり、それぞれ、 $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  を表している。また、当量分率  $X_{Na}$ ,  $X_K$ ,  $X_{Mg}$ ,  $X_{Ca}$  と、吸着されている化学種のモル濃度は、次の関係を満足している。

$$\begin{aligned} [Ca^{2+}] &= CEC \frac{\rho_b}{n} \frac{X_{Ca}}{2} \\ [Mg^{2+}] &= CEC \frac{\rho_b}{n} \frac{X_{Mg}}{2} \\ [Na^+] &= CEC \frac{\rho_b}{n} X_{Na} \\ [K^+] &= CEC \frac{\rho_b}{n} X_K \end{aligned} \quad (20)$$

ここに、 $CEC$  : 陽イオン交換容量、 $\rho_b$  : 土のみかけの乾燥密度、 $n$  : 空隙率である。さらに、固相表面上の当量分率は、吸着サイトに交換吸着している陽イオンの総量に等しいとすると、次式が成り立つ。

$$X_{Na} + X_K + X_{Mg} + X_{Ca} = 1 \quad (21)$$

### 3. 室内カラム実験

本研究では、現実にかかる水の浸透過程やイオン交換をよりよく反映させるために、不攪乱状態で採取した畑地土壌を用いてカラム実験を行った<sup>18)</sup>。なお、不攪乱土壌採取の方法については、畑地の一部を深さ約 1m、一辺 50cm

Table 1 General properties of the soils at the sampling sites

|                                       | Top soil              | Subsoil               |
|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Hydraulic conductivity (cm/s)         | $1.59 \times 10^{-3}$ | $1.55 \times 10^{-3}$ |
| Liquid limit (%)                      | 47.9                  | 43.1                  |
| Plastic limit (%)                     | 35.2                  | 34.9                  |
| Particle density (g/cm <sup>3</sup> ) | 2.690                 | 2.758                 |
| Water content (%)                     | 33.7                  | 43.2                  |
| Porosity (%)                          | 53.1                  | 58.8                  |

程度の矩形土柱塊になるように掘り、予め準備しておいた塩化ビニール製の円筒 (長さ 5cm 毎に切断し、それらをビニールテープでつなぎ長さ 60cm にしたもので、内径は 75mm) に挿入できるよう慎重に削り取り、土柱上部から徐々に差し込んだ。次に土壌からの水分蒸発を防ぐため、円筒上部から溶かしたパラフィンを流し込み、パラフィンが固化した時点で円筒底部の土壌を金属ヘラで切り取りビニール袋に入れて密封した。この方法で長さ 60cm のカラム 5 本を採取した。また、土壌の物理化学的特性を調べるために、畑地作土として地表から約 5cm、マサ土として約 50cm の深さの土壌を採取した。Table 1 にはこれらの土質特性値を示す。

土のみかけの乾燥密度  $\rho_b$  については、Table 1 の土粒子の密度、含水比、空隙率の値を用いて、畑地作土の  $\rho_b$  は 1.108、マサ土の  $\rho_b$  は 1.294 とした。次に、 $\rho_b$  の各カラムにおける空間分布については、各カラム各セグメントの解体時に目視観察による土壌の種類 (畑地作土、マサ土) 判別で、カラム 1 では上部 3 セグメント (15cm) までがマサ土に比べ黒色の畑地作土が卓越した状態、以下、カラム 2 では 2 セグメント (10cm)、カラム 3 では 3 セグメント (15cm)、カラム 4 では 2 セグメント (10cm) までがマサ土に比べて黒色の畑地作土が卓越した状態、またカラム 5 では全セグメントともマサ土主体の土壌であったことを考慮して、各カラム各セグメント毎の  $\rho_b$  を決定した。

#### (1) 実験装置および実験方法

1つのカラムに対する実験装置の概略を Fig.1 に示す。同一の畑地で採取した 5 本のカラムとも深さ方向における土壌の物理化学的特性は若干異なるものの、カラム内部における液相中の化学種の濃度および土壌に吸着された陽イオン濃度の KCl 溶液滴下時間変化による空間分布を把握するために、以下に示す手順で実験を行った。実験の際には各々 5 本のカラム (全長 60cm) の上部 2 セグメント (10cm) と底部 1 セグメント (5cm) を切り離して除き、カラム全長を 45cm の 9 セグメントとした。次に、カラム上面から純水を約 41ml/h の流量で滴下させ、カラム底部からの流

Table 2 Water content of each segment at end of experiments (%)

| No.    | Column 1 | Column 2 | Column 3 | Column 4 | Column 5 |
|--------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Seg. 1 | 40.6     | 49.2     | 39.2     | 41.9     | 47.6     |
| Seg. 2 | 47.6     | 52.4     | 50.0     | 48.3     | 44.2     |
| Seg. 3 | 52.8     | 46.1     | 49.6     | 47.4     | 41.8     |
| Seg. 4 | 52.3     | 45.0     | 48.6     | 46.3     | 41.1     |
| Seg. 5 | 52.5     | 44.2     | 47.3     | 42.3     | 40.9     |
| Seg. 6 | 52.5     | 45.2     | 48.6     | 40.3     | 39.7     |
| Seg. 7 | 42.8     | 45.6     | 45.5     | 39.6     | 38.9     |
| Seg. 8 | 42.5     | 44.4     | 43.6     | 39.8     | 39.0     |
| Seg. 9 | 42.5     | 43.3     | 42.2     | 40.0     | 39.3     |

(Segment No.1 indicates the top segment of the column.)

## (2) 分析方法

ポリエチレン製の袋に採取した各セグメントの土壌の一部 (150 g 程度) を用いて、遠心分離 (使用機器: KUBOTA-KN-70, 最初の 10 分間は 2000rpm, その後の 20 分間は 3000rpm) によりマトリックポテンシャルが  $-0.31\text{Mpa}$  以上の土壌間隙水を抽出し、原子吸光法 (使用機器: Nippon Jarrell Ash AA-8500) により土壌間隙水中の陽イオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) 濃度を測定した。また、塩化物イオンはイオンクロマトグラフィー (使用機器: DIONEX-QIC) で測定した。次に、遠心分離後の土壌を用いて、吸着陽イオンは硝酸アンモニウム溶液を用いた振とう浸出法<sup>20)</sup>により土壌の交換性陽イオン含量を測定し、この方法で得られた交換性陽イオンの合計量を陽イオン交換容量 (CEC) とした。なお、この方法は慣用のカラム法と同じ結果を与えることが示されている。

## 4. 計算条件

ここでは、カラム実験から得られた結果について考察し、数値計算の際に必要な各種パラメータについて述べる。

### (1) 陽イオン交換容量 (CEC)

Fig.2(a)~(e)には、KCl 溶液滴下時間ごとのカラムセグメント内における陽イオン交換容量 (以下、CEC) の分布を示している。この図から実験に用いた畑地土壌の CEC は、カラム内深さ約 20cm までは  $5\sim 20\text{meq}/100\text{g}$ 、20cm 以深では  $3\sim 7\text{meq}/100\text{g}$  の値を示した。深さ約 20cm までの CEC は 20cm 以深の CEC より値が大きく、ばらつき幅も大きい。土壌の主なイオン交換・吸着体は粘土鉱物と腐植であり<sup>21)</sup>、今回実験に用いた畑地土壌の表層部は黒色を呈していたことから、カラム内深さ約 20cm までの部分の腐植含量が高かったことによると考えられる。また、Table 3 には、Table 1 で用いた土の炭素と窒素の含有率分析結果を示す。C/N 原子比が下層部のマサ土では 25.1、表層部の畑地作土では 13.5 であり、C, N 含有率の絶対量は畑地作土の方がマサ土に比べて大きく、有機物含量が多いことがわかる。

以上の結果を踏まえ、CEC は土壌に含まれる粘土鉱物や腐植の量などによってカラムごとに違った空間分布を示し、計算に用いる際には個々のカラムに対して CEC の分布を考える必要がある。Fig.2 中にはそれぞれのカラムにおける CEC の分布の近似式を示しており、計算するにあたってはこれらを採用した。

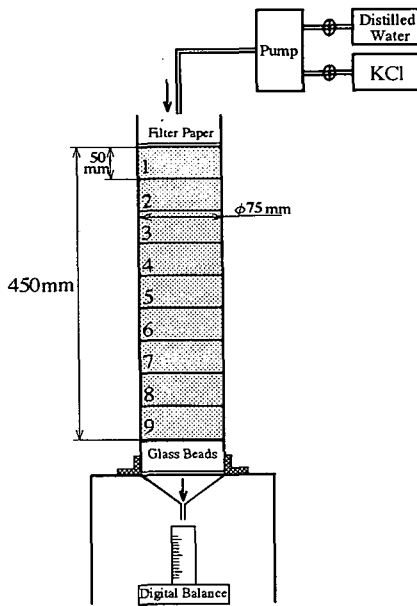
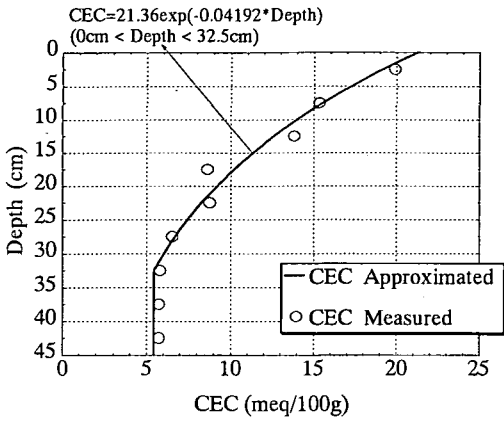
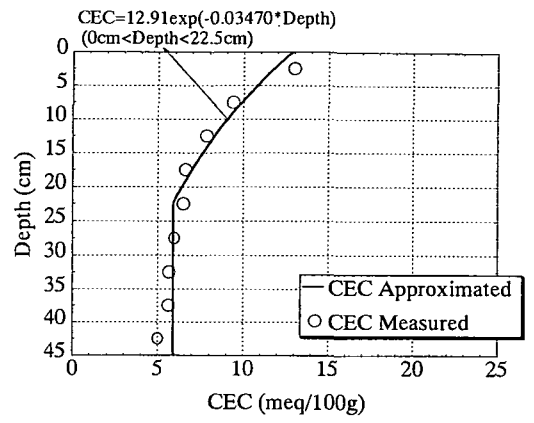


Fig.1 Experimental column equipment

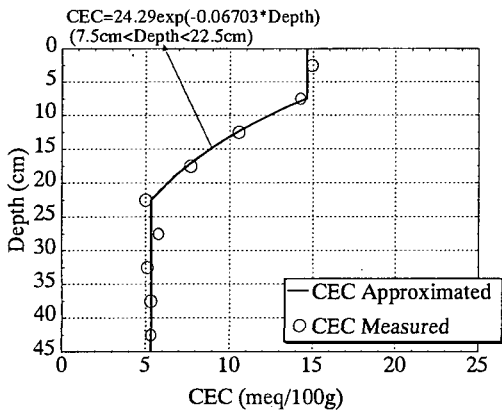
出流量が一定になるまで続け、これが定常状態になった後、KCl 溶液 (KCl-K 濃度で約  $10000\text{mg}/\text{l}$ ) を同じ流量で 5 本のカラムに対し、それぞれ 3, 5, 8, 15, 26 時間継続して滴下させた。各滴下時間が経過した後、即座にカラム 9 セグメントを分割解体し、ポリエチレン製の袋に各セグメント内の土壌の大部分を採取し化学分析に使用した。また、残りの土壌を用いて解体後の含水比を測定した。その結果を Table 2 に示す。



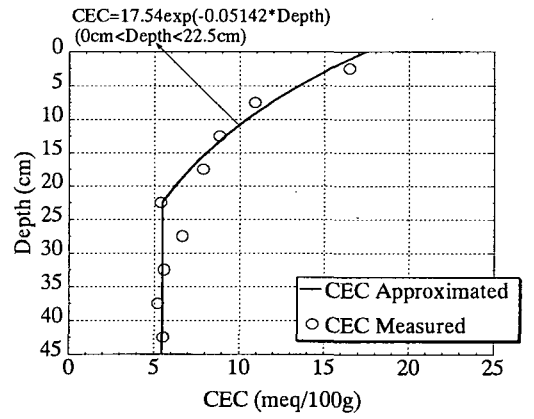
(a) Column 1



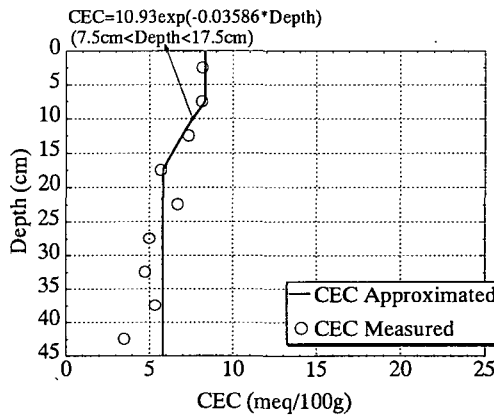
(b) Column 2



(c) Column 3



(d) Column 4



(e) Column 5

Fig.2 Profiles of cation exchange capacity of the soil used in the column experiments

Table 3 C and N contents of soil samples

|          | content(%) |      | C/N  |
|----------|------------|------|------|
|          | C          | N    |      |
| Top soil | 1.39       | 0.12 | 13.5 |
| Subsoil  | 0.43       | 0.02 | 25.1 |

(2) 選択係数

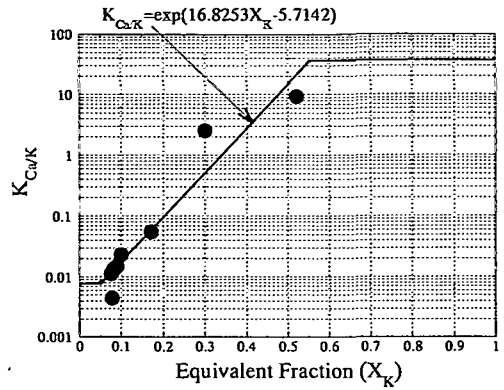
Fig.3(a)~(c)には、 $K^+$ を基準にした  $Ca^{2+}$ の選択係数 ( $K_{Ca/K}$ )と当量分率 ( $X_K$ )との関係を示している。なお、カラム1 (実験開始後3時間後にカラムを分割したもの、以後T=3hと略記)における  $K_{Ca/K}$ については、3セグメント以下の液相中の陽イオン濃度を測定する際にも希釈倍率を高く設定したため、濃度が極端に低くなったので記載を省略した。また、 $K_{Ca/Na}$ や  $K_{Ca/Mg}$ についてはそれぞれの当量分率の変化に対し、変動が小さかったため、これらに関しては平均値 ( $K_{Ca/Na}=0.35$ ,  $K_{Ca/Mg}=1.6$ )を数値計算に用いた。

$K_{Ca/K}$ が  $K^+$ 吸着量の変化に伴って大きく変動することは、Ca-Kの2成分のイオン交換実験に基づいた多くの土壌や粘土鉱物について報告されている<sup>22), 23)</sup>。また、 $K_{Ca/K}$ が  $K^+$ の当量分率のみの関数であることを経験的に示した論文として Wada & Seki<sup>24)</sup>がある。本実験では4種の陽イオンが共存するが、この場合でも  $K_{Ca/K}$ が  $K^+$ 吸着量の変化に伴って指数関数的に増加する傾向になっている。従って、 $K^+$ の当量分率のみの関数として近似できることを示唆している。

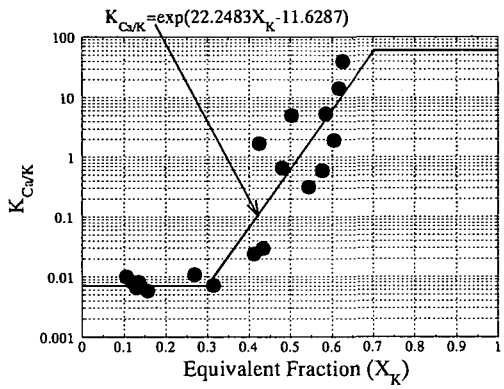
Fig.3(a)にはカラム2 (T=5h)における  $K_{Ca/K}$ と  $X_K$ との関係を示しており、カラム1 (T=3h)とカラム2 (T=5h)における数値計算では、この図に示した近似式を用いた。(b)はカラム3 (T=8h)とカラム4 (T=15h)の  $K_{Ca/K}$ と  $X_K$ との関係を示している。これらは共に似た変化を示したのでまとめて近似した。また、(c)はカラム5 (T=26h)の  $K_{Ca/K}$ と  $X_K$ との関係を示しており、計算するにあたっては図中の近似式を用いた。

(3) 縦方向分散定数

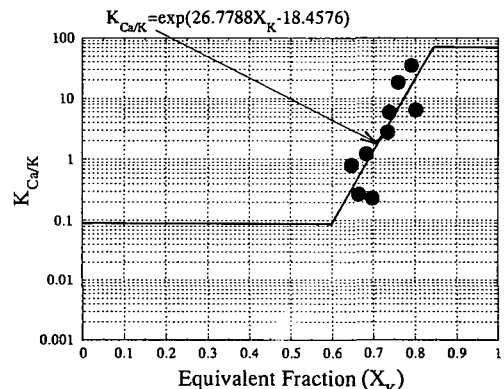
層状ケイ酸塩主体の土壌では、塩化物イオンは土壌吸着などに対し、不活性な陰イオンであり、この輸送は水そのものの浸透過程を表すと考えてよい。Table 4には、各カラムで底部からの流出流量が定常状態になった時の断面平均流速を記している。また、縦方向分散定数については、Table 4に示した各カラムに応じた断面平均流速を実験終了後に測定した土壌含水比をもとに算出した体積含水率で除した値 (実流速)を与えたとき、各カラム内の塩化物イオン濃度の実測値と計算値の差の二乗和が最小となるように  $\alpha_L$ を求めた。これらの値を用いて、塩化物イオン濃度の実測値と計算値を比較したものがFig.4である。KCl



(a) Column 2



(b) Column 3,4



(c) Column 5

Fig.3 The relationship between selectivity coefficient( $K_{Ca/K}$ ) and equivalent fraction( $X_K$ )

溶液滴下時間が長くなるにつれて、カラム底部に向かって塩化物イオンが浸透しているのがわかる。なお、濃度の高い領域で塩化物イオン濃度の実測値にバラツキが見られるが、高濃度の塩化物イオン測定の際、高倍率の希釈を要することから生じた分析測定誤差と考えられる。

Table 4 Longitudinal dispersivity

| Column No.      | Infiltration velocity (cm/s) | Longitudinal dispersivity $\alpha_L$ (cm) |
|-----------------|------------------------------|---|
| Column1(T=3 h)  | $2.62 \times 10^{-4}$        | 2.5                                       |
| Column2(T=5 h)  | $2.89 \times 10^{-4}$        | 1.4                                       |
| Column3(T=8 h)  | $2.75 \times 10^{-4}$        | 2.8                                       |
| Column4(T=15 h) | $2.86 \times 10^{-4}$        | 2.5                                       |
| Column5(T=26 h) | $2.97 \times 10^{-4}$        | 3.5                                       |

Table 5 Initial concentration

| Liquid phase (meq/l) | Solid phase (meq/100g) |
|----------------------|------------------------|
| $Ca^{2+}=5.78$       | $Ca^{2+}=4.17$         |
| $Mg^{2+}=1.83$       | $Mg^{2+}=0.88$         |
| $Na^+=0.97$          | $Na^+=0.33$            |
| $K^+=0.44$           | $K^+=0.36$             |

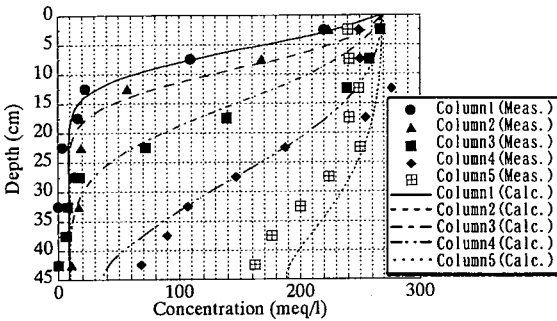


Fig.4 Cl<sup>-</sup> profile

## 5. 数値モデルとその適用結果

### (1) 数値モデルの解法

数値計算では、式 (1) ~ (9) を満足する合計 9 種の化学種の濃度を数値的に求めることになる。この場合、対象とする化学反応過程 (式 (15) ~ (17), 式 (21)) を満足する化学反応項  $S_{Ca}, S_{Mg}, S_{Na}, S_K$  を求めることが必要となる。Fig.5 には化学反応を考慮した物質輸送解析のフローチャートを示している。図中の記号の添字  $i$  は化学種、添字  $j$  は空間座標を表す差分格子点、添字  $n$  は時間ステップ、および添字  $\nu$  は繰返し回数を表している。また、Initial Conditions 中の  $n$  と  $\alpha$  は、van Genuchten が提案した式<sup>25)</sup>を用いて得られる不飽和パラメータである。以下に、その解法の概略を説明する。

- Step 1) 未定の化学反応項  ${}^0S_{i,j}^{(n)}$  を仮定する。ここでは  ${}^0S_{i,j}^{(n)} = S_{i,j}^{(n)}$  とした。また、 ${}^0S_{i,j}^{(1)} = 0$  とした。
- Step 2) 仮定値  ${}^0S_{i,j}^{(n)}$  に対する移流分散方程式 (式 (1) ~ (5)) の解を特性曲線法<sup>26)</sup>により求める。
- Step 3) 仮定値  ${}^0S_{i,j}^{(n)}$  に対する式 (6) ~ (9) の不動陽イオンの解を差分法により求める。
- Step 4) 仮定値  ${}^0S_{i,j}^{(n)}$  に対して求めた可動陽イオン  ${}^\nu c_{i,j}^{(n)}$  および不動陽イオン  ${}^\nu \bar{c}_{i,j}^{(n)}$  の値を、式 (18) ~ (20) に代入する。

Step 5) 得られた可動イオンおよび不動陽イオンが、対象とする化学反応過程 (式 (15) ~ (17), 式 (21)) を満足するように、化学反応項の推定を行う。ここでは、計算値と予め与えられている値との誤差の二乗和を最小にする化学反応項を求めることにする。ここに、計算値とは式 (15) ~ (17) では右辺、式 (21) では左辺であり、予め与えられている値とは式 (15) では当量分率 ( $X_k$ ) と選択係数 ( $K_{Ca/K}$ ) 間の実験近似式から得られる選択係数、式 (16), (17) では実験値を平均した選択係数、式 (21) では不動陽イオンの当量分率の和 1 のことである。また、誤差の評価は、図中の Step 4 における式 (a) ~ (d) によって、無次元表示した残差  $f_1 \sim f_4$  により行う。図中の (a) は式 (21) に、式 (b), (c), (d) は式 (15), (16), (17) に対応しており、式 (b), (c), (d) の右辺第 2 項の  $K^*_{Ca/Mg}, K^*_{Ca/Na}, K^*_{Ca/K}$  は、可動イオンの活動度と不動陽イオンの当量分率を式 (15), (16), (17) の右辺に代入して算定される値である。残差二乗和が最小となるような未定の非線形パラメータである化学反応項  ${}^\nu S_{i,j}^{(n)}$  を繰返し計算により推定する。ここでは、Levenberg - Marquardt 法<sup>27)</sup>を適用する。化学反応項  ${}^\nu S_{i,j}^{(n)}$  の最適値が得られた場合には次の格子点に移動し、全格子点終了後には、以上の算定ルーチンを最終計算時間まで繰り返す。

Step 3) においては、前の時間ステップにおける吸着サイトの濃度に比べ、化学反応項  ${}^\nu S_{i,j}^{(n)}$  の推定値と差分時間間隔  $\Delta t$  との積が過大な値となることがある。すなわち、推定値に制約を課していないので、 ${}^\nu c_{i,j}^{(n)}$  が負値として算定される場合もある。この場合は、化学反応項の仮定値を現在の推定値より小さい値に再度設定し、Step 2 と Step 3 の計算をやり直すことによって処理している。なお、数値計算は、差分格子間隔 1cm、および安定条件を考慮して差分時間間隔 300 秒で行った。また、各化学種の初期濃度は以下のように仮定した。すなわち純水通水後の状態が確保され、KCl 溶液滴下による Cl<sup>-</sup> 輸送の影響が少ないと考えられるカラム 2 (T=5 h) の最下部のセグメントにおける液相中の化学種の濃度および土壤に吸着している陽イオン濃度の実測値を初期濃度として与え、それらを Table 5 に示す。

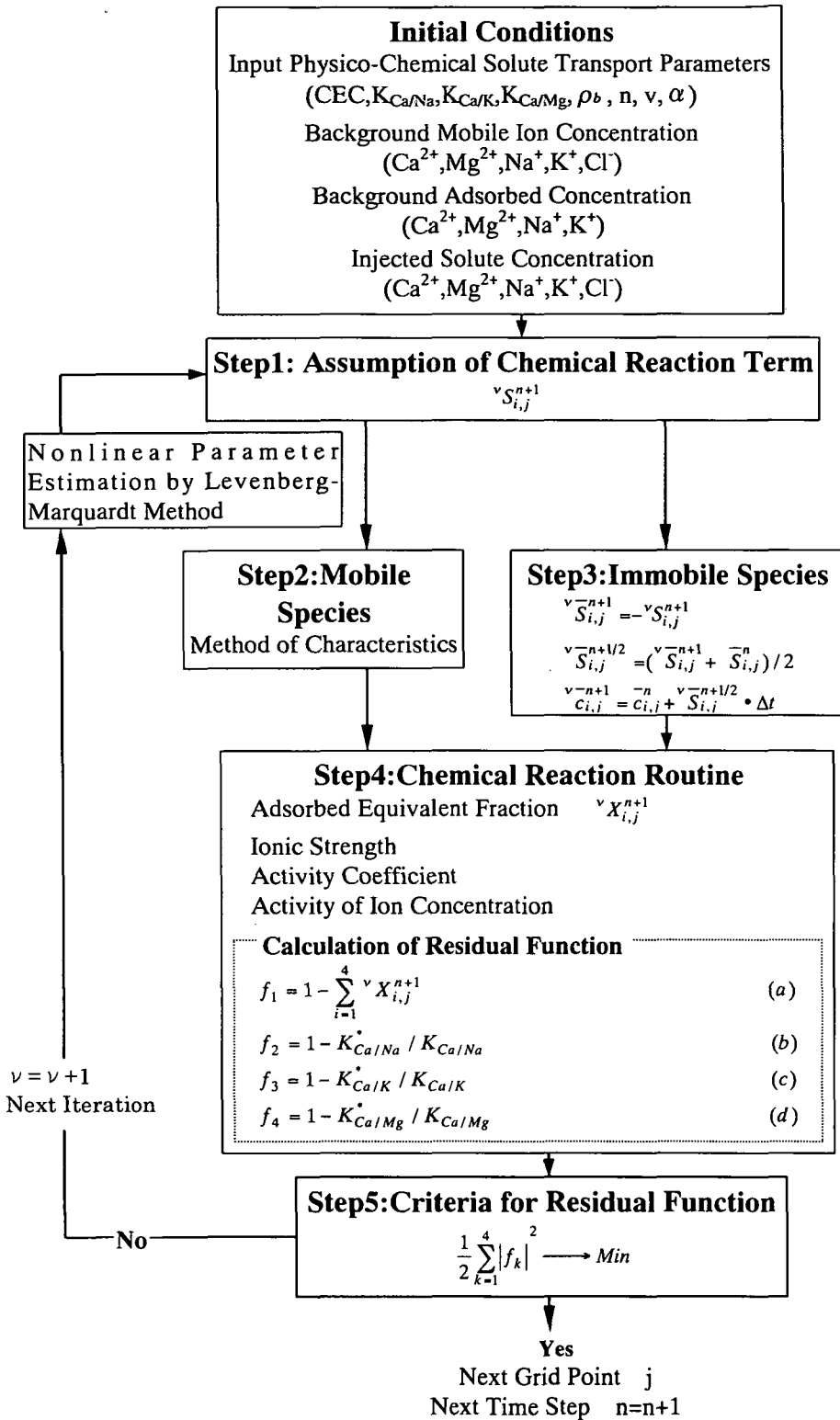


Fig.5 Flow chart of solute transport model with chemical reactions in groundwater



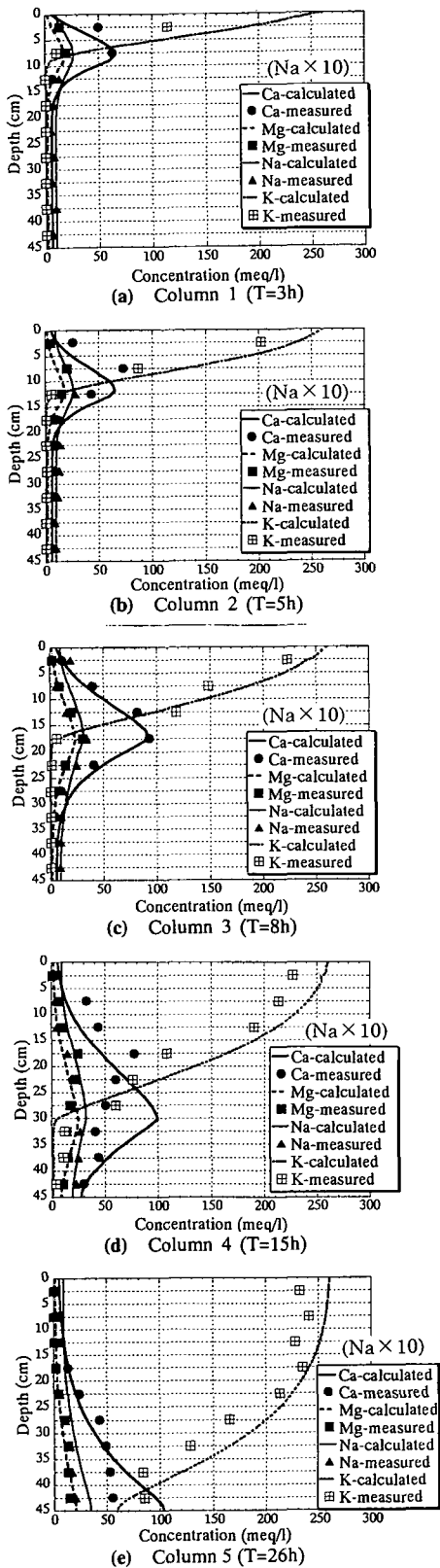


Fig.6 Comparison between measured and calculated concentrations for the liquid phases

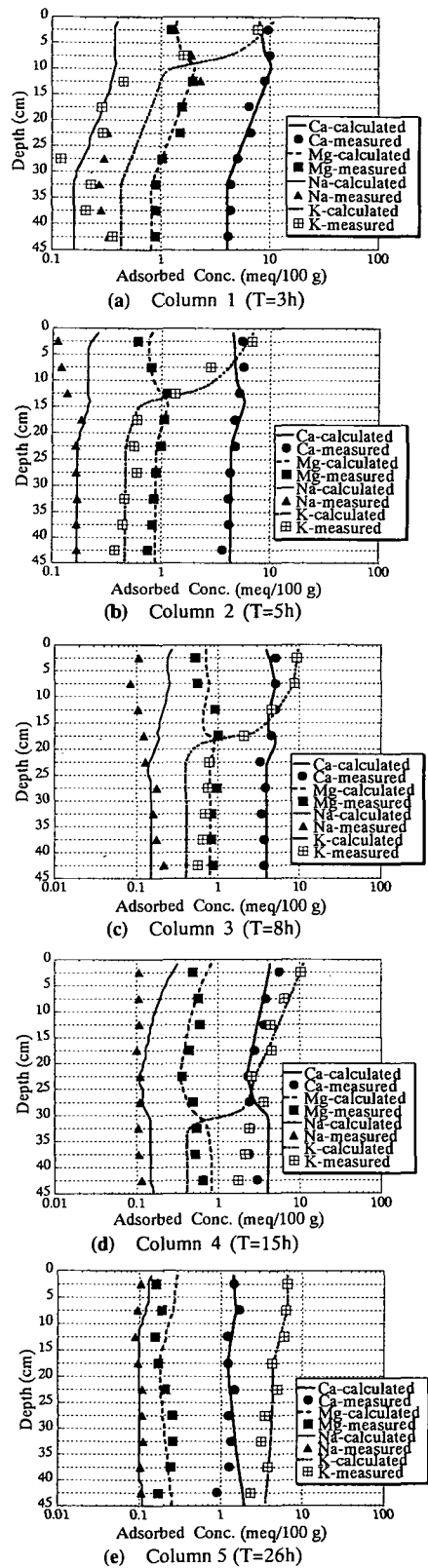


Fig.7 Comparison between measured and calculated concentrations for the solid phases

## (2) CECの空間分布を考慮した数値モデル適用結果

Fig.6(a)~(e)には、高濃度 KCl 溶液の連続滴下時間 (3 時間, 5 時間, 8 時間, 15 時間, 26 時間) に対する陽イオンの濃度 (実験結果と数値計算結果) 分布を示している。高濃度の KCl 溶液の注入により,  $K^+$  が固相吸着サイトに吸着し, 固相に保持されていた  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  は高濃度の  $K^+$  負荷により陽イオン交換し, 液相中に放出され, 時間の経過とともにその空間分布は下方に移動している。なお, Fig.6(d)では, 実験値濃度のピークと数値計算による濃度のピークとで大きな相違が見られ, カラム 4 ( $T=15\text{h}$ ) の実験値による濃度ピークは, カラム 3 ( $T=8\text{h}$ ) の実験値によるそれと似た位置に現れており, 数値計算によってうまく再現することができなかった。この相違の理由については, 濃度測定の際, 高濃度の陽イオンは希釈倍率を大きくして分析測定する必要があるため, それによって生じた分析誤差と考えられる。

次に, Fig.7(a)~(e)には, 高濃度 KCl 溶液の連続滴下時間 (3 時間, 5 時間, 8 時間, 15 時間, 26 時間) に対する固相中陽イオンの濃度 (実験結果と数値計算結果) 分布を示している。これらの図より, KCl 溶液滴下時間が長くなるにつれて, 当初, 固相に最も多く吸着されていた  $Ca^{2+}$  が  $K^+$  に置き換わっていることがわかる。また, 本実験で用いた畑地から採取した花崗岩風化土壌には交換性  $Na^+$  があまり含まれていなかったことがわかる。以上, Fig.6, Fig.7 と (d) のケースを除き, 実験結果と数値計算結果とも概ね良好な一致を示しており, 本数値モデルが陽イオンの輸送解析に適用できることを示している。

## (3) CECを一定値 (平均値) で与えた場合

Fig.8(a)には, カラム 3 の CEC を深さ方向 9 点で平均した値を用いて計算した陽イオンの濃度分布, (b) はその時の固相中陽イオンの濃度分布を示している。Fig.8(a) と CEC を空間分布させて計算した陽イオンの濃度分布図 (Fig.6(c)) を比較すると, Fig.8(a) の CEC を一定として与えたケースでは,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  濃度とも低く評価されていることがわかる。これは CEC の平均値を用いたため, カラム 土壌表面付近の高い CEC 値が実際の値よりも小さいことにより生じたものである。同様に, Fig.8(b) においても, カラム 土壌表面付近では CEC 値は実際の値よりも小さく, 逆に下層で大きく与えたために違いが生じていることがわかる。このように実際のフィールドでは, CEC が一定値を示すことはなく, 数値計算モデルには本報のような CEC の空間分布を考慮した解析が必要となることがわかる。

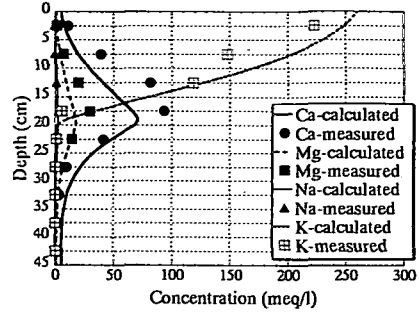


Fig.8(a) Comparison between measured and calculated concentrations for the liquid phases at constant CEC

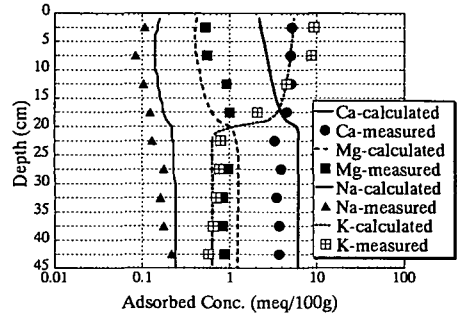
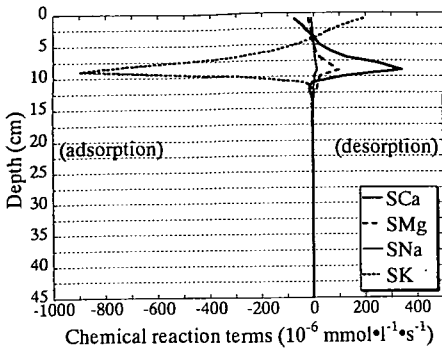


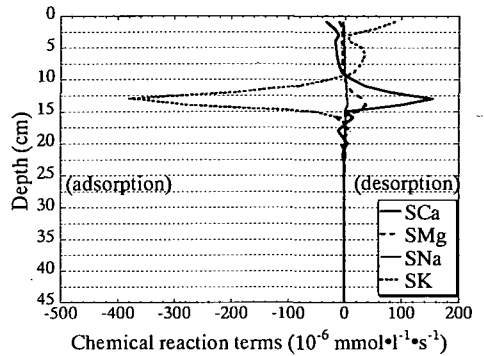
Fig.8(b) Comparison between measured and calculated concentrations for the solid phases at constant CEC

## (4) 化学反応項 ( $S_{Ca}$ , $S_{Mg}$ , $S_{Na}$ , $S_K$ ) の空間分布

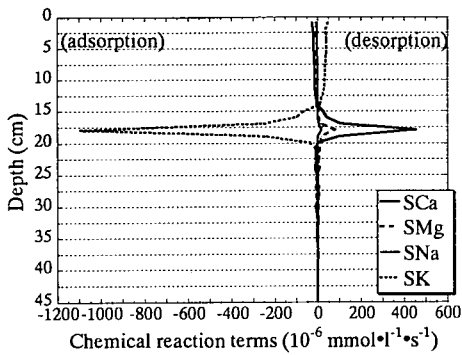
Fig.9(a)~(e)には, カラム 1 ( $T=3\text{h}$ ) ~ カラム 5 ( $T=26\text{h}$ ) におけるそれぞれの最終計算時の時間ステップを含むそれ以前の 10 ステップ分を平均した化学反応項 ( $S_{Ca}$ ,  $S_{Mg}$ ,  $S_{Na}$ ,  $S_K$ ) の空間分布を示している。ここで, 平均値をとってプロットしたのは, Fig.5 に示す収束計算の中で, 収束規準を満足していても化学反応項の空間分布が収束誤差の分だけ不規則に変動するからである。なお, 図のプラス側は固相から液相への陽イオンの脱着を示し, マイナス側は液相から固相への吸着を示している。これらの図のうち, 例えば(c)の図に着目すると,  $K^+$  は深さ 18cm 付近において主に  $Ca^{2+}$  と陽イオン交換が行われていることが読み取れる。また, 化学反応項のピーク位置は Fig.6 に示した陽イオン濃度分布のピーク位置にそれぞれ合致している。このことは濃度ピークが現れている付近で化学反応が活発に行われていることを示している。次に, (e)の図では, 化学反応項のピーク位置はカラム最下部に移動し, さらに他の図に比べて化学反応項の絶対値も小さく, 化学反応が活発に行われなくなってきていることを示している。以上, 本論文で提案した数値モデルにおける化学反応項の導入の意味や計算の妥当性が確認された。



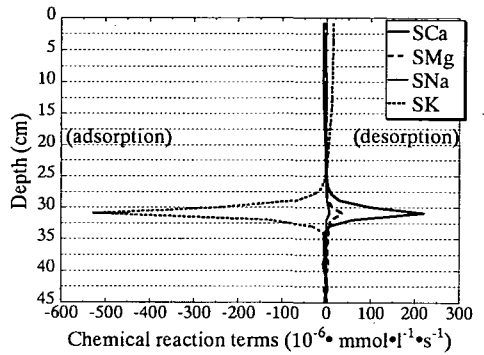
(a) Column 1 (T=3h)



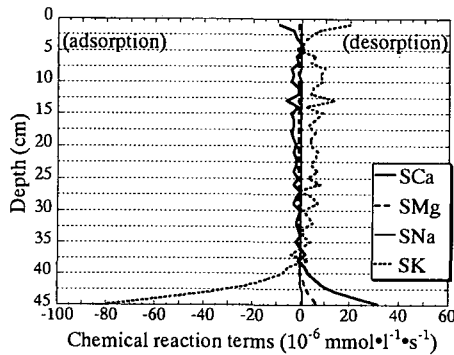
(b) Column 2 (T=5h)



(c) Column 3 (T=8h)



(d) Column 4 (T=15h)



(e) Column 5 (T=26h)

Fig.9 Profiles of chemical reaction terms

## 6. まとめ

移流分散方程式中の分散項は差分法により、移流項は特性曲線法により数値解析し、移流分散方程式中に含まれる未定の化学反応項の推定には、Levenberg - Marquardt 法を適用する計算アルゴリズムを提案した。これにより移流

分散と陽イオン交換の化学反応を同時に満足する物質輸送方程式中の化学反応項の推定が可能になると考えられる。

不攪乱土壌カラム中への高濃度のKCl 溶液連続滴下実験に対し、本数値モデルを適用した結果、実験結果と計算結果は概ねよい一致を示した。本研究のような多成分の陽イ

オン交換反応を取り扱った物質輸送解析では、土壌化学的パラメータ（選択係数、陽イオン交換容量）が重要なパラメータとなる。なかでも本研究では、従来のように選択係数や陽イオン交換容量を一定値として与えるのではなく、実験結果から示されたように、これらのパラメータが空間分布するというを数値計算に反映させる必要があることを示した。

謝辞：本研究をまとめるにあたり、九州大学工学部地熱開発センター 糸井龍一助教授、理学部地球惑星科学科 千葉 仁助教授、九州東海大学工学部 市川 勉助教授には有益なご助言をいただきました。また、カラム実験を行うに際しては長崎県庁の佐藤貞夫氏（当時、九州大学工学部4年生）に、数値解析の際には九州大学大学院修士課程2年生の川谷逸樹氏にご協力いただきました。最後にカラム実験用の畑地土壌をこころよく提供してくださった樋口重人様には多大な労力とご協力をいただきました。ここに記して感謝致します。

#### 参考文献

- 1) 環境庁：地下水質保全対策調査-硝酸性窒素地下水汚染基礎調査-, 1991.
- 2) 永井茂：地下水汚染の水文化学的アプローチ-無機汚染の実態と問題点-, 地下水学会誌, 第33巻, 第3号, pp. 145-154, 1991.
- 3) 小川吉雄, 酒井一：水田における窒素浄化機能の解明, 日本土壤肥料学雑誌, 第56巻, 第1号, pp. 1-9, 1985.
- 4) 鶴巻道二：浅層地下水の硝酸態窒素, 地下水学会誌, 第34巻, 第3号, pp. 153-162, 1992.
- 5) 尾崎保夫, 関矢博幸, 木方展治, 阿部薫：水田の水質浄化容量(1), 地下水学会誌, 第34巻, 第3号, pp. 195-204, 1992.
- 6) 川島博之, 津村昭人, 木方展治, 山崎慎一, 藤井國博：水田周辺地下水中の硝酸塩濃度, 水環境学会誌, 第15巻, 第12号, pp. 924-927, 1992.
- 7) 川島博之, 津村昭人, 木方展治, 山崎慎一, 藤井國博：水田周辺地下水中の硝酸塩濃度-変動機構の解明-, 水環境学会誌, 第16巻, 第2号, pp. 108-113, 1993.
- 8) 広城吉成, 横山拓史, 神野健二, 和田信一郎, 糸井龍一, 山崎惟義, 市川勉, 細川土佐男：農耕地における地下水水質の変動特性-特に陰イオン濃度の変動について-, 水工学論文集, 第36巻, pp. 403-408, 1992.
- 9) 広城吉成, 横山拓史, 神野健二, 和田信一郎：農地利用形態の変化に伴う地下水硝酸態窒素濃度及び溶存酸素量の変動, 地下水学会誌, 第38巻, 第1号, pp. 1-11, 1996.
- 10) Appelo, C. A. J., and Willemsen, A. : Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, I. A combined geochemical/mixing cell model, J. Hydrol., 94, pp. 313-330, 1987.
- 11) Kinzelbach, W. & Schafer, W. : Coupling of chemistry and transport, Quantity and Quality, IAHS Publication No. 188, pp. 237-259, 1989.
- 12) Lai, S. -H., and Jurinak, J. J. : Numerical approximation of cation exchange in miscible displacement through soil columns, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, pp. 894-899, 1971.
- 13) Mansell, R. S., Bloom, S. A., Selim, H. M. and Rhue, R. D. : Using variable exchange coefficients to simulate the transport of multiple cations in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 57, pp. 3-9, 1993.
- 14) Rubin, J. : Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions, Water Resour. Res., 19, pp. 1231-1252, 1983.
- 15) 波多野隆介：土壌中におけるイオンの挙動, 日本土壤肥料学会編『移動現象』博友社, pp. 41-82, 1987.
- 16) 中野政詩：土の物質移動学, 東京大学出版会, pp. 45-83, 1991.
- 17) 初井和朗, 神野健二, 塩崎功, 和田信一郎：化学反応を考慮した地下水における物質輸送解析-数値モデル開発と室内実験への適用-, 地下水学会誌, 第38巻, 第2号, pp. 113-125, 1996.
- 18) 広城吉成, 横山拓史, 神野健二, 和田信一郎, 市川 勉, 佐藤貞夫：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, 第36巻, 第1号, pp. 55-69, 1994.
- 19) Sposito, G. : The future of an illusion, Ion activity in soil solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., 48, pp. 521-536, 1984.
- 20) 村本穰司, 後藤逸男, 蝸木翠：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, 日本土壤肥料学雑誌, 第36巻, 第2号, pp. 210-215, 1992.
- 21) 日本土壤肥料学会編：土壌の吸着現象-基礎と応用-, 博友社, pp. 5-84, 1991.
- 22) Bruggenwert, M. G. M. & Kamphorst, A. : Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, In Soil Chemistry B. Physico - Chemical Models, Ed. G. H. Bolt, Elsevier, Amsterdam, pp. 141-203, 1979.
- 23) Sposito, G. : The Thermodynamics of Soil Solutions., Oxford University Press, pp. 126 - 186, 1981.
- 24) Wada, S.-I. & Seki, H. : Ca-K-Na exchange equilibria on a smectitic soil. Modeling the variation of selectivity coefficient, Soil Sci. Plant Nutr., 40(4), pp. 629-636, 1994.
- 25) van Genuchten, M. Th. : A closed-form Equation for predicting the Hydraulic Conductivity of Unsaturated Soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 44, pp. 892-898, 1980.
- 26) 初井和朗：差分法と特性曲線法による物質輸送解析の応用,

## CATION TRANSPORT IN UNDISTURBED SOIL WITH SPATIAL DISTRIBUTION OF CATION EXCHANGE CAPACITY

Yoshinari HIROSHIRO, Kenji JINNO, Kazuro MOMII,  
Takushi YOKOYAMA and Shin-Ichiro WADA

This paper presents a numerical model for predicting solute transport with multicomponent chemical reactions in subsurface. A non-linear least square estimation by Levenberg-Marquardt method is adopted for obtaining numerical solution of the chemical reaction term in the convection-dispersion equations. To test the reliability of the model, laboratory experiments are performed under the conditions of continuous injection of KCl solution into the undisturbed soil columns. It is concluded that the accuracy of model predictions can be improved by the suitable selectivity coefficient and the spatial distribution of cation exchange capacity for the soil being considered.