

地下水の塩水化に伴う吸脱着現象について

ADSORPTION-DESORPTION PHENOMENA FROM SALT WATER INTRUSION

青木一男*・嘉門雅史**

By Kazuo AOKI and Masashi KAMON

The Main object of this study is to clarify the cation adsorption-desorption properties in the salt water intrusion. Chemical hysteresis between adsorption and desorption process is found by the laboratory test. It is revealed that adsorption process is generated by the ion exchange and the effect of electrolytic concentration and desorption process is only affected by electrolytic concentration decreasing. The numerical analysis of dispersion problems involving the cation adsorption-desorption is carried out for solving example problem of the ground water contamination. It is clearly seen that the cation adsorption-desorption largely affects in the range of low concentration from salt water intrusion.

1. ま え が き

地下水は生活用水として古くから利用されてきたが、その低温性、良好な水質、既得水利権との競合が少ないこと、取得の経済性などの利点が、上水用、灌漑用、工業用などの水源としての価値を高め、現在重要な水資源となっている。しかし、地下水利用の増大に伴い、地下水位の異常低下、地下水汚染、地盤沈下などの地下水障害が、各地で報告^{1),2)}されている。このうちでも、地下水汚染として、海岸平野における地下水の塩水化は、最も多発している障害の1つである。

塩水化は、揚水量の増大などによる内陸部での地下水位の低下が原因となって、帯水層中へ塩水が侵入する塩水くさび現象として発生する。このような地下水汚染問題を考えるうえで、重要となる要素は、①移流現象、②拡散現象、③吸脱着現象であり、これらの要素が複雑に入り組んで汚染が進行していく。

従来この種の数値解析の研究^{3),4)}では、いずれも地下水のみを対象とした汚染物質の移流・拡散に対する問題としてとらえられてきた。しかし、塩水くさびが進行す

る過程では、Naイオンが土粒子に吸着し塩水くさびの進行が遅れる。また塩水くさびが後退する過程では、Naイオンの脱着現象により塩水くさびの後退が遅れるといった、吸脱着現象が生じ、移流・拡散現象だけでは解析上不十分であるといわざるを得ない。一方、吸脱着現象により、地下水の汚染と同時にわれわれの生活基盤である土粒子そのものに対する汚染も進行している。すなわち、負に帯電している固相である土粒子と汚染物質（陽イオン）との化学的反応による汚染物質の蓄積が重要な問題となる。このような観点から地下水の塩水化を考えると、移流・拡散現象のほかに、吸脱着現象に対する認識が重要な課題となってくる。そこで、本研究では、まず吸脱着現象を考慮した塩分の移流・拡散の数値解析手法を構築する。次に、Naイオンの土粒子に対する吸脱着特性を明らかにし、数値解析へ取り入れるべき吸脱着項を決定するため、その特性の定式化を行い、その結果を用いて移流・拡散過程における吸脱着現象の影響の検討を行った。さらに、吸脱着の時間効果ならびに吸脱着現象の化学ヒステリシスについても検討した。

2. 吸脱着現象を考慮した塩分の移流・拡散数値解析

帯水層が飽和状態にあるとき、二次元の地下水の運動

* 正会員 工修 京都大学助手 工学部土木工学科
(〒606 京都市左京区吉田本町)

** 正会員 工博 京都大学助教授 工学部土木工学科(同上)

方程式と連続式は次のように表わされる。

$$L_1(v, p) = S \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla_{xy} \rho v - W \dots\dots\dots (1)$$

$$L_2(v_x, p) = v_x + \frac{k_x}{\mu} \frac{\partial p}{\partial x} \dots\dots\dots (2)$$

$$L_3(v_y, p) = v_y + \frac{k_y}{\mu} \left(\frac{\partial p}{\partial y} + \rho g \right) \dots\dots\dots (3)$$

ここに、 S ：比貯留係数、 ρ ：流体密度、 p ：圧力、 v ：比流量、 W ：揚水量、 μ ：動粘性係数、 k ：実透水係数、 g ：重力加速度である。ここで実透水係数とは、一般の透水係数 K 、密度 ρ に依存して、 $k = K\mu/\rho g$ と表わされる。

一方、土粒子への吸着を考慮した移流・拡散方程式は、次式で与えられる。

$$L_4(C) = \frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \text{div}(Cv - D \text{grad } C) - WC + \rho_b \frac{\partial q}{\partial t} \dots\dots\dots (4)$$

ここに、 θ ：間隙率、 C ：NaCl 濃度、 q ：吸着量、 ρ_b ：湿潤密度、 D ：分散係数である。

以上の式 (1) から式 (4) を解くわけであるが、従来の解析手法では、式 (2)、式 (3) を式 (1) に代入した圧力のみによる流れに関する基礎方程式を解き、求められた圧力 p を式 (2)、式 (3) に再代入して比流量 v を求めるという手法が多く用いられてきた。しかしこの手法では、流れの場の連続性が保たれなく、特に式 (4) の移流項が卓越する場合には問題が生じてくる。そこで本研究では、流れの問題を厳密に解くため、式 (1) から式 (3) を同時に解くカップリング手法⁵⁾を用い、流れの連続性を保つ手法を用いた。

次に、式 (1) から式 (4) に Galerkin 法を適用し定式化を行う。まず比流量 v_x 、 v_y 、圧力 p 、NaCl 濃度 C に対し、次式の試行関数を定める。

$$v_x = \sum_j v_{xj} \phi_j, \quad v_y = \sum_j v_{yj} \phi_j, \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$p = \sum_j p_j \phi_j, \quad C = \sum_j C_j \phi_j$$

これらによって離散化することにより、次のような連立一次方程式を得る。

$$[A]X + [B] \left[\frac{\partial p}{\partial t} \right] = [F] \dots\dots\dots (6)$$

$$[E]C + [G] \left[\frac{\partial C}{\partial t} \right] = [F_2] \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 X は v_x 、 v_y 、 p を示す。

このような有限要素法による定式化によって得られた一連の方程式を初期条件および境界条件のもとで解くことになるが、式 (6)、式 (7) は非線形方程式であるため繰り返し計算が必要になってくる。まず、式 (6) を解き v_x 、 v_y 、 p を求め、 v_x 、 v_y および分散長 a_1 、 a_2

を用いて次式より分散係数 D を定義する。なお、式 (8) に示す分散係数には、分子分散係数が含まれていない。しかしながら、この項が影響するのは、地下水の流速がきわめて小さいときであるので、本解析のように砂質土を対象とする場合には無視し得る⁶⁾。

$$D_{xy} = a_1 \bar{v} \delta_{xy} + (a_1 - a_2) v_x v_y / \bar{v} \dots\dots\dots (8)$$

ここに \bar{v} ：平均比流量、 a_1 ：縦分散長、 a_2 ：横分散長、 δ ：クロネッカーデルタである。次に v_x 、 v_y 、 D を用いて式 (7) を解くことにより濃度 C が求められる。また ρ は濃度 C に依存しているのが新たに仮定しなければならない。そこで収束を早めるために、式 (9) を用いる⁷⁾。

$$C_n^* = 0.3 \times C_n + 0.7 \times C_{n-1}^* \dots\dots\dots (9)$$

$$\rho = 1 + 0.7 \times C_n^*$$

さて、式 (4) の右辺最終項で表現される吸脱着項については次のようになる。吸着過程においては、 $\partial q/\partial t > 0$ となり時間とともに吸着量が増大する。また脱着過程では $\partial q/\partial t < 0$ となり時間とともに吸着量が減少する。この項は、吸脱着量 q が、溶液濃度 C の関数として与えられるので次式のように変形される。

$$\rho_b \frac{\partial q}{\partial t} = \rho_b \frac{\partial q}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial t} \dots\dots\dots (10)$$

すなわち、吸脱着量 q と間隙水中の濃度 C の関係を明らかにすることにより、移流・拡散の数値解析の中に吸脱着を考慮することができる。したがって、以下に示す実験によりこの関係を求めることにする。

3. 試料および実験方法

実験試料は、吸着剤として豊浦砂、琴引砂、三方砂、琵琶湖粘土 (LL=122%, PL=46%, PI=76%) であり、吸着質として NaCl 水溶液、あるいは CaCl₂ 水溶液を用いた。吸着剤の諸性質を表一に示す。また、琵琶湖粘土中の粘土分の鉱物組成を X 線回折で求めた結果モンモリロナイト 22%、イライト 24%、カオリナイト 54% であった。なお、砂試料の有効径、均等係数は、それぞれ豊浦砂 (350 μm, 1.6)、琴引砂 (230 μm, 1.65)、三方砂 (126 μm, 1.59) である。

次に、実験方法の基本的な流れを述べる。まず、乾燥質量 10g 相当試料を取り蒸留水を添加し初期状態を作る。この初期状態は吸着・脱着実験の出発点となるもの

表一 試料の諸性質

試料	粘土	シルト分	砂分	比重	CEC
豊浦砂	0%	0%	100%	2.65	0.982
琴引砂	0%	0%	100%	2.64	1.121
三方砂	0%	0%	100%	2.71	3.212
琵琶湖粘土	68%	32%	0%	2.70	20.89

CEC (meq/100g) は NaCl 水溶液濃度 3.5% での Na、Ca、k、Mg 吸着量の和と仮定した

で、実験の統一化を計る目的で設定した。次に種々の吸着剤に対し、吸着質の吸着・脱着反応を発生させるため、各溶液濃度の吸着質を添加し、自動振とう装置を用いて24時間振とうさせ、強制的に反応を起こさせる。ここで、実験中の溶液pHは5.4~5.8程度である。なお、地下水の塩水化は、一般に間隙水と土粒子とが比較的ゆっくりと接触する静的な反応であるが、ここで用いた振とう実験では、吸着質と吸着剤が十分に接触できる極限状態にあるものと考えられる。上記の吸脱着反応後に土粒子表面に吸着している陽イオン量の測定には、以下の方法を用いた。まず、アルコール洗浄により間隙中の余剰イオンを十分除去し、10% CH₃COONH₄水溶液を添加して、吸着イオンをNH₄イオンとイオン交換し、この濾液中の吸着イオン(Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺)を原子吸光分析で測定した。この4種類の吸着イオンは、一般的な土に対する代表的吸着イオンであり、その他のイオンが吸着していたとしても、その量はきわめて微量である。

4. 実験結果

(1) 初期状態

初期状態において土粒子に吸着している各種陽イオン量を測定した結果、表-2のようになった。豊浦砂、琴引砂、琵琶湖粘土では、吸着イオン中にCaイオンの占める割合が70%~75%と非常に多く、Ca系土壌であることがわかる。三方砂は前者の2種類の砂とは異なり、4種類の吸着イオンがほぼ均等に含まれている。

(2) Na⁺イオンの吸脱着特性

Na⁺イオンの吸脱着実験について、得られた吸着等温線としてNa⁺吸着量とNaCl水溶液濃度の関係を図-1から図-4に示す。なお、NaCl水溶液濃度は、平衡状

表-2 初期状態の吸着イオン組成

試料	Naイオン	Caイオン	Kイオン	Mgイオン
豊浦砂	11%	76%	5%	8%
琴引砂	18%	74%	2%	6%
三方砂	18%	24%	24%	34%
琵琶湖粘土	3%	70%	7%	20%

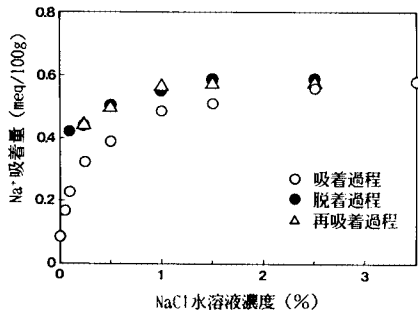


図-1 NaCl水溶液濃度とNa⁺吸着量の関係(豊浦砂)

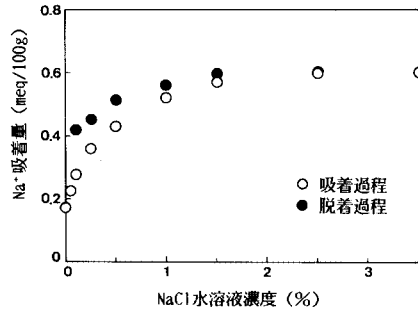


図-2 NaCl水溶液濃度とNa⁺吸着量の関係(琴引砂)

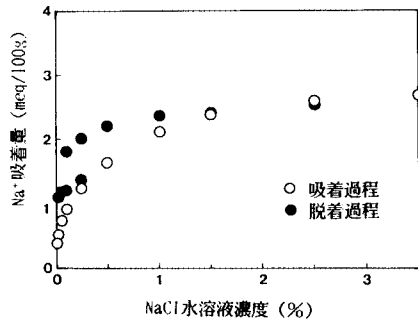


図-3 NaCl水溶液濃度とNa⁺吸着量の関係(三方砂)

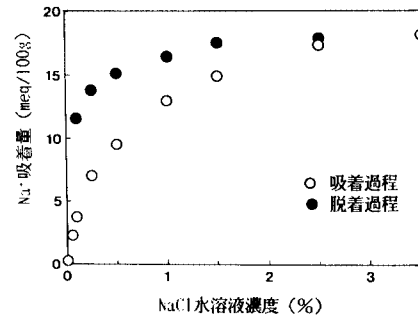


図-4 NaCl水溶液濃度とNa⁺吸着量の関係(琵琶湖粘土)

態の濃度である。これによると、琵琶湖粘土の吸着容量が最も大きく、三方砂、琴引砂、豊浦砂の順に吸着容量が小さくなっている。吸着過程では、すべての試料で、溶液濃度0.25%において、溶液濃度3.5%に対するNa⁺吸着量の約40%から60%がすでに吸着しており、低濃度域での吸着量の増大が著しい。脱着過程では、溶液濃度0.1%において約30%から40%しか脱着していない。また、吸着過程と脱着過程とは明らかに異なる曲線となり、化学ヒステリシスが存在することが確認された。一方、図-1には脱着過程後さらに再吸着実験を行った結果を示しているが、これによると再吸着過程と脱着過程とがほぼ一致し、化学ヒステリシスが存在しないことがわかった。

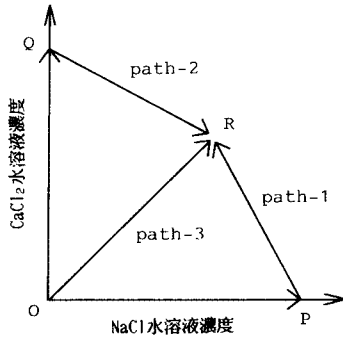


図-5 イオン交換径路

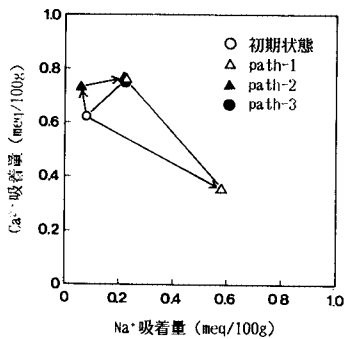


図-6 イオン交換径路の違いによる吸着量の変化 (豊浦砂, 溶液濃度 2.33%)

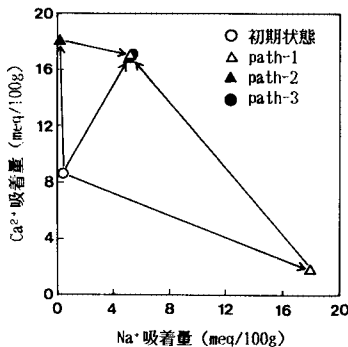


図-7 イオン交換径路の違いによる吸着量の変化 (琵琶湖粘土, 溶液濃度 2.33%)

(3) イオン交換径路の違いによる吸着状態変化

イオン交換径路として図-5に示すように吸着質の初期状態Oから最終状態Rに至るまでの溶液組成変化径路を3通り考え、それぞれの吸着状態の変化を求める実験を行った。すなわち、O→P→Rと溶液組成が変化する径路をpath-1、O→Q→Rと変化する径路をpath-2、O→Rと変化する径路をpath-3と設定した。実験の結果得られたNa⁺、Ca²⁺の吸着量の変化を図-6、図-7に示す。吸着剤が豊浦砂、琵琶湖粘土の場合ともに

path-1~path-3の最終溶液状態Rにおけるそれぞれのイオンの吸着量は完全に一致した。

5. 実験結果の考察

(1) Na⁺吸着量の定式化

吸着等温式は古くから研究がなされ、その代表的なものとしてHenry, Freundlich, Langmuirなどの吸着等温式がある。しかし、Henry式は溶液濃度と吸着量との線形関係を表わし、本実験結果で得られた土粒子表面への陽イオンの吸着等温線とはその形状が明らかに異なるので、ここでは、Freundlich式とLangmuir式について検討する。

まずFreundlich⁹⁾により提案された式は、式(11)で表現される。この式は経験式であり、両辺の対数を取ることにより式(12)のようなlog qとlog Cの線形関係に変形できる。

$$q = mC^n \dots\dots\dots(11)$$

$$\log q = \log m + n \log C \dots\dots\dots(12)$$

ここで、q：吸着量、C：溶液濃度、m、n：Freundlich定数である。

そこで、本研究により得られた実験値に対し、式(12)を適用した結果を図-8から図-11、および表-3、表-4に示す。ここで三方砂(1)、(2)は、溶液濃度3.5%からと、溶液濃度0.5%からの脱着過程を示している。全試料ともよい相関を示し、吸着・脱着現象を的確に表現しているものと考えられる。次に、Freundlich定数について考察してみよう。m値は、試料の吸着容量の大きさを示すもので、4種類の試料では琵琶湖粘土が最も大きく、三方砂、琴引砂、豊浦砂の順で小さくなった。またn値は、溶液濃度変化に対する吸着量の増大量の大小を示すもので、吸着過程において琵琶湖粘土、三方砂、豊浦砂、琴引砂の順で小さくなっている。しかし、脱着過程では化学ヒステリシスの影響で吸着過程より小さな値となっている。ここで、吸着過程のn値と脱着過程のn値との比を考えると豊浦砂で

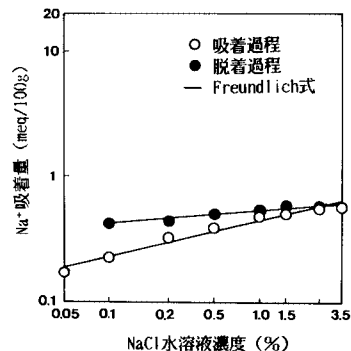


図-8 Freundlich吸着等温線 (豊浦砂)

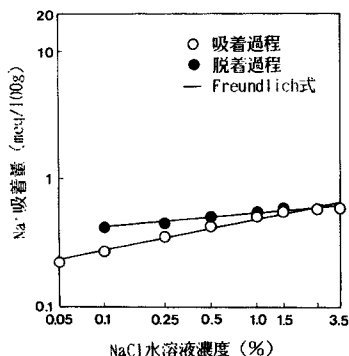


図-9 Freundlich 吸着等温線 (琴引砂)

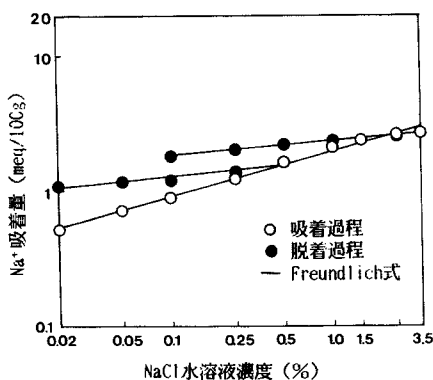


図-10 Freundlich 吸着等温線 (三方砂)

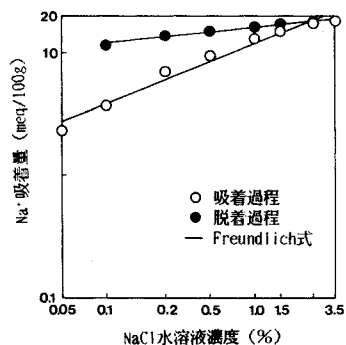


図-11 Freundlich 吸着等温線 (琵琶湖粘土)

2.77, 琴引砂で2.18, 三方砂で3.13, 琵琶湖粘土で3.87となる。この n 値の比は, Swanson and Dutt⁹⁾ によるアトラジンを吸着質とした実験によると平均的に2.3になるといわれている。しかし, 本研究における実験では豊浦砂, 琴引砂が, 彼らの実験値と近い値を示しているが, 三方砂, 琵琶湖粘土はそれより大きな値が得られた。この結果から吸着容量の大きな試料ほど n 値の比が大きくなるものといえる。また図-10, 表-4では三方砂の異なる溶液濃度からの脱着実験結果 (三方砂

(1), (2)) を示しているが, これによると n 値は, 脱着を開始する溶液濃度にそれほど影響されずほぼ同じ値を取るものと考えられる。

次に Langmuir 式について検討する。本来の Langmuir¹⁰⁾ により提案された式は, 固体表面上のガスの吸着を対象としたものであるが, ガス圧の代わりに溶液濃度を用いることにより式 (13) に示すように土壌化学にも適用することができる。

$$q = \alpha\beta C / (1 + \alpha C) \dots\dots\dots(13)$$

ここで, β : 飽和吸着量, α : 吸着剤に対する吸着質の結合強さ (親和力) を表わす定数である。

式 (13) は, 式 (14) のように C/q と C の線形関係に変形でき, その傾きおよび切片から α, β の定数を求めることができる。

$$C/q = 1/\alpha\beta + C/\beta \dots\dots\dots(14)$$

本研究で得られた4種類の試料の実験値に対して, 式 (14) を適用した結果を表-3, 表-4に, また三方砂の吸着過程を図-12に示す。全試料ともよい相関を示しているが, 図-12からわかるように, 溶液濃度が低い領域において Langmuir 式による線形関係とかなり異なる挙動が現われている。この現象は, 次のように説明される。すなわち, 本来の Langmuir 式はガスの吸着を扱ったものであるため, ガスが固体表面に吸着するとき, イオン交換のような反応は生じない。これに対し, 土壌化学で発生するイオンの吸着はイオン交換により生じるものであるため, 吸着によって生じた脱着イオンが溶液

表-3 吸着過程の各吸着等温式定数と相関係数

試料	Freundlich式			Langmuir式		
	m値	n値	相関係数	α 値	β 値	相関係数
豊浦砂	0.45	0.29	0.99	4.68	0.61	0.99
琴引砂	0.49	0.24	0.99	6.17	0.63	0.99
三方砂	1.96	0.33	0.99	4.16	2.83	0.99
琵琶湖粘土	11.7	0.49	0.99	2.01	20.5	0.99

表-4 脱着過程の各吸着等温式定数と相関係数

試料	Freundlich式			Langmuir式		
	m値	n値	相関係数	α 値	β 値	相関係数
豊浦砂	0.53	0.10	0.96	15.8	0.59	0.99
琴引砂	0.55	0.11	0.98	13.1	0.62	0.99
三方砂(1)	2.34	0.11	0.99	8.81	2.71	0.99
三方砂(2)	1.68	0.12	0.96	35.6	1.68	0.99
琵琶湖粘土	16.1	0.13	0.98	10.5	18.6	0.99

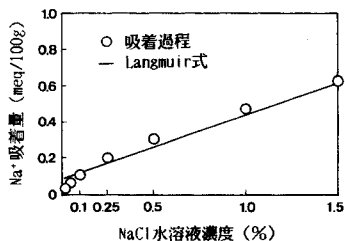


図-12 Langmuir 吸着等温線 (三方砂)

中のイオン組成に変化を与え、吸着現象にも影響を与える。この現象は、溶液濃度が低い領域で顕著に現われる。したがって、地下水の塩水化のように低い塩分濃度から始まる吸着現象を表現する場合には、Langmuir 式より Freundlich 式の方がよりの確に現象を取り扱えることができると考えられる。しかし、飽和吸着量を推定するような高濃度領域を検討する場合には、Langmuir 式を適用することが有効である。

(2) 吸脱着反応の時間効果

吸脱着反応時間効果に関する実験に対し、Kuo and Lotse¹¹⁾ により Freundlich 式を修正した式 (15) が提案されている。これは、対数紙上で反応時間と吸着量が線形関係になることを意味している。

$$q = f C_0 t^e \dots\dots\dots (15)$$

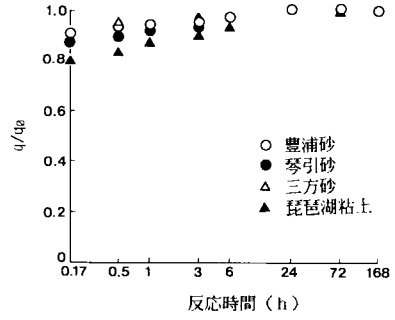
ここで、 q ：吸着量、 f ：吸着速度係数、 C_0 ：初期溶液濃度、 t ：反応時間、 e ：定数である。また式 (15) 中の 2 つのパラメーターの中で f 値は、溶液濃度に依存する係数であり、 e 値は温度および溶液濃度に依存しない定数である。

本実験結果に式 (15) を適用して各定数を求めると表一5のような値が得られた。 f 値は、吸脱着過程ともに琵琶湖粘土が最も大きく、三方砂、琴引砂、豊浦砂の順に小さくなっている。この f 値は、Kuo and Lotse によって吸着速度係数と定義され、(時間)⁻¹ の単位をもっているが、本質的には反応時間1時間における吸着量および脱着量に相当する。よって、試料の性質により吸着量、脱着量が多い試料では、 f 値が大きくなるのは当然の結果といえ、 f 値を反応速度のパラメーターとして検討することに問題があると考えられる。

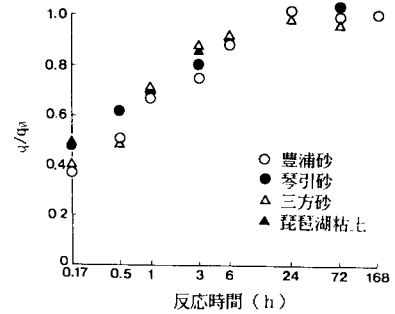
そこで本研究においては、任意の反応時間における吸着および脱着量 q の、平衡状態における吸着および脱着量 q_0 に対する比 q/q_0 を用いて検討した。この関係を片対数紙上で整理すると図一13、図一14のようになる。これによると、吸着過程において反応時間10分間で全試料について約80%以上の吸着が終了しており、初期における吸着反応が非常に速く進行するものと考えられる。これに対し脱着過程では、反応時間10分間で約40から50%の脱着しか生じておらず、脱着反応は吸着反応に比べて時間的遅れが存在していることが明らかになった。この原因は、化学ヒステリシスの節で後述するように、吸着過程と脱着過程との反応機構の違いか

表一5 反応時間定数と相関係数

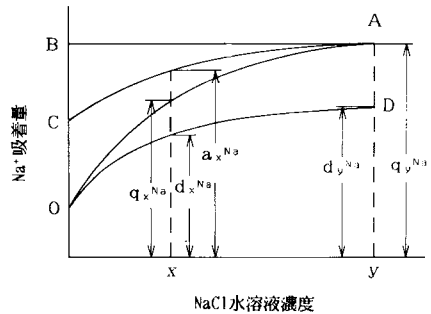
試料	吸着過程			脱着過程		
	f 値	e 値	相関係数	f 値	e 値	相関係数
豊浦砂	0.14	0.02	0.99	0.04	0.20	0.97
琴引砂	0.14	0.03	0.98	0.06	0.15	0.98
三方砂	0.67	0.02	0.98	0.28	0.19	0.94
琵琶湖粘土	3.72	0.04	0.99	2.35	0.14	0.97



図一13 吸着過程における反応時間と q/q_0 の関係



図一14 脱着過程における反応時間と q/q_0 の関係



図一15 吸脱着現象の概念図

ら生じているものと考えられる。すなわち、本実験における吸着過程は主にイオン交換により生じる反応であるのに対し、脱着過程はイオン交換がほとんど関与しない反応であることに起因している。このことから、イオン交換反応は非常に速く進行するものと思われる。

(3) 吸脱着過程間の化学ヒステリシス

吸脱着実験により吸着過程と脱着過程の間に化学ヒステリシスが存在することが明らかになった。そこで、化学ヒステリシスが発生する原因を究明する目的から以下に述べるような種々の考察を行った。

塩分濃度が増加する吸着過程では地下水中のイオン組成および濃度に変化し、図一15に示すO→Aのようなイオン交換反応が進行し、Na⁺吸着量の増加が予測される。次に、塩分濃度が減少する脱着過程では、地下水

のイオン組成はそれほど変化せず、塩分濃度のみが減少するのでイオン交換反応はほとんど生じない。したがって、Na⁺ 吸着量は図-15のA→Oを戻らずA→Bと変化すると考えられ、ここに一般的にいわれる化学ヒステリシスが存在することは明らかである。しかし、本研究で得られた実験結果や多くの研究者^{12),13)}により示された吸脱着過程における化学ヒステリシスは図-15のO→A→Cのような吸着等温線を形成する。これは化学的平衡に達しているイオン交換反応だけでは、とうてい説明ができない現象である。

そこで、本研究ではこの化学ヒステリシスを説明するため、次に示す2つの仮説を立て実験的に究明する。

・仮説1：イオン交換経路の違いにより吸着状態は変化しない。すなわちイオン交換反応により生じる吸着・脱着現象は、これまでに経てきた間隙水中のイオンの種類や濃度の違いによる影響を受けない。

・仮説2：吸着過程と脱着過程とは、反応機構が異なる。すなわち吸着過程は、イオン交換反応による吸着と間隙水中の電解質濃度の増加による吸着との両機構により発生する。脱着過程は、電解質濃度の変化のみによる機構で発生する。

このような仮説を実験的に検討した結果を次に述べる。

まず、イオン交換経路の違いによる吸着状態変化の実験結果によると仮説1で提案したとおりイオン交換経路の違いによる影響はないと考えられる。すなわち、この実験結果は、土壌がどのような溶液組成および溶液濃度を経てこようと、土粒子へのイオン吸着量は、現在の溶液状態により一意的に推定できることを示しているとみなせる。また仮説1が立証されたことにより、吸脱着ヒステリシスは、イオン交換経路の違いに起因しないことが明らかになった。

次に、仮説2によると吸着現象は、イオン交換反応による吸着と電解質濃度の増加に伴う吸着により生じる。後者による吸着は、間隙水中の電解質濃度が増加することにより、対イオンの拡散性向が抑制され、拡散二重層の厚さが減少し、その結果拡散二重層中の電荷密度が増すことに起因している。さて、このような両機構を分離するために図-15を考える。曲線OAは吸着実験より得られる吸着量、曲線ODはイオン交換反応により生じる吸着量を示している。曲線OAと曲線ODの差が電解質濃度の増加により生じる吸着量である。曲線ODは、各実験から得られるCa²⁺、K⁺、Mg²⁺の減少量の和として式(16)より計算される。本研究で得られた実験結果に基づき曲線ODを求めると図-16から図-19のようになる。

$$d_x^{Na} = q_0^{Na} + (q_0^{Ca} - q_x^{Ca}) + (q_0^K - q_x^K) + (q_0^{Mg} - q_x^{Mg}) \dots (16)$$

ここで、 d ：イオン交換反応による吸着量、 q ：吸着実験より得られた各イオン吸着量、下付きサフィックス：

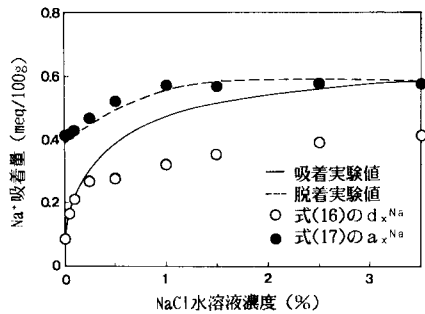


図-16 電解質濃度の影響を考慮した吸脱着量（豊浦砂）

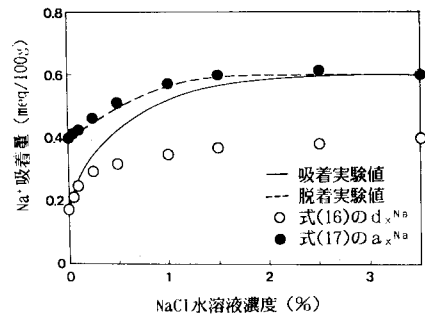


図-17 電解質濃度の影響を考慮した吸脱着量（琴引砂）

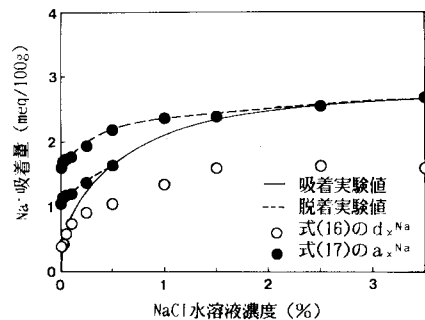


図-18 電解質濃度の影響を考慮した吸脱着量（三方砂）

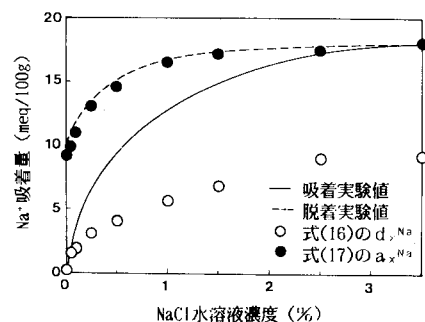


図-19 電解質濃度の影響を考慮した吸脱着量（琵琶湖粘土）

溶液濃度，上付きサフィックス：イオンの種類である。

一方，仮説2によると脱着現象は電解質濃度の変化のみにより生じる．図-15において曲線ACは吸着実験値より計算される脱着過程であり，この曲線は電解質濃度の増加に伴う吸着量の増加量の差として式(17)より求められる．

$$a_x^{Na} = q_y^{Na} - ((q_y^{Na} - d_y^{Na}) - (q_x^{Na} - d_x^{Na})) \\ = q_x^{Na} + (d_y^{Na} - d_x^{Na}) \dots \dots \dots (17)$$

ここで， a ：吸着実験より得られる脱着過程の吸着量， y ：脱着を開始する溶液濃度である．

本研究より得られた実験値に基づき，仮説2に従って吸着実験値より計算される脱着過程を求めると図-16から図-19のようになる．全試料について，式(17)より計算される脱着過程と脱着実験値とが，完全に一致しており仮説2の正当性が立証されるものと考えられる．さらに，再吸着実験結果によると，再吸着過程と脱着過程とがほぼ同じ吸着等温線上に存在し，化学ヒステリシスがまったく得られなかった．この実験結果より，一般にいわゆる化学ヒステリシスが電解質濃度の変化に伴う吸着量の変化に起因していることが明らかになったと考えられる．

6. 塩分の移流・拡散解析における吸脱着現象の影響

塩水くさびを移流・拡散数値解析する場合に，以上の実験で得られた吸脱着現象が，どの程度影響するかについて次のように検討を行った．まず，地盤モデルとして図-20に示すように，上下端部が不透水層，左端部が真水，右端部が海水であるような境界条件を与え，揚水井を帯水層中央部に配置した．地盤は例として三方砂で構成されていると想定し，地盤パラメーター等の解析条件を表-6に示した．ここで分散長であるが，等質材料に対しての室内実験結果では， $10^{-2} \sim 1$ cmとなること

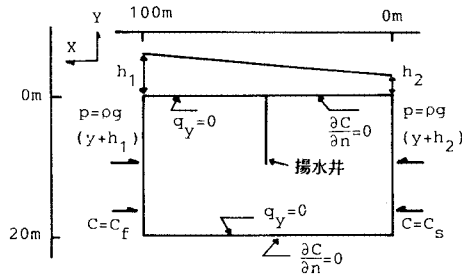


図-20 境界条件

表-6 各パラメーター値

透水係数 K_x	1×10^{-4} m/s	縦分散長 a_1	6 m
透水係数 K_y	1×10^{-6} m/s	横分散長 a_t	0.6 m
閉げき率 θ	0.35	湿润密度 ρ_s	1.8 g/cm ³

が知られている．しかしながら，実際の現場を考えると，地盤の不均質性，異方性により室内実験で得られた値の $10^3 \sim 10^6$ 倍になると報告⁶⁾があるので，表のように設定した．また，初期条件は，水頭差として1mを仮定し，揚水を行わない定常状態での濃度分布を与えた．一方，吸脱着項については，吸着過程で三方砂の実験結果より得られた Freundlich 式を適用した．また，脱着過程では脱着を開始する濃度により Freundlich 式の係数が変化するので，ここでは， n 値を一定と仮定し三方砂(2)の値を用い， m 値は脱着を開始する時点での各節点の濃度より計算される値を採用した．このような条件下で，16日間10 t/dの揚水を行った場合と，その後揚水を停止した場合の揚水井直下の濃度変化を，吸脱着項のある場合とない場合について解析した結果を図-21，図-22に示す．これによると，揚水を行っている吸着過程では，吸着の影響が顕著に現われ，移流・拡散の時間的遅れがかなり生じている．また，揚水停止後の脱着過程では，

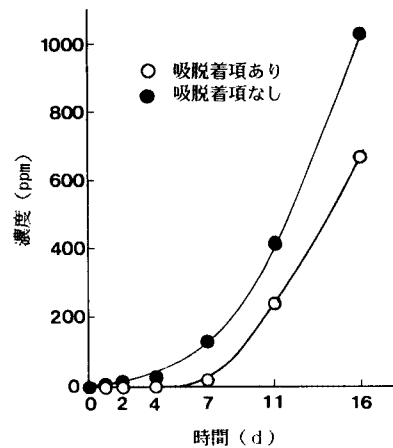


図-21 移流・拡散解析における吸脱着の影響（揚水時）

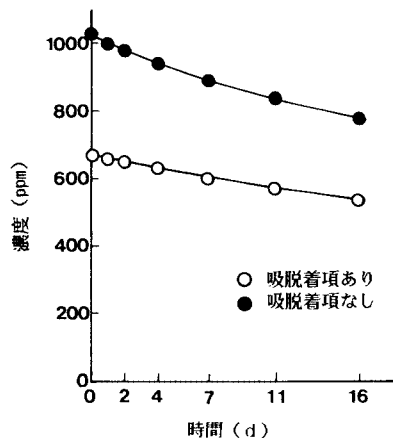


図-22 移流・拡散解析における吸脱着の影響（揚水停止時）

吸着を考慮した方が塩水くさびの回復の遅れが現われている。しかし、吸着過程に比べ脱着過程は、化学ヒステリシスの存在により、移流・拡散解析における吸脱着項の影響が小さいと考えられる。

7. 結 論

吸脱着現象を考慮した塩分の移流・拡散の数値解析を行ううえで、必要となる吸脱着特性について実験的、数値解析的に検討を行った。得られた結果を要約すると以下のである。

(1) Na イオンの土粒子に対する吸脱着特性が明らかになり、吸着過程と脱着過程の間に化学ヒステリシスが存在することが明らかになった。

(2) 化学ヒステリシスの原因の究明をした結果、イオン交換径路の違いに依存せず、電解質濃度の違いによる影響が非常に大きいことがわかった。

(3) 吸脱着特性の定式化を行い、その特性を移流・拡散解析に導入することを可能にした。解析した結果、吸脱着の影響がかなり顕著に現われ、その重要性が明らかになった。

最後に、本論文作成にあたりご指導いただいた京都大学 赤井浩一教授ならびに実験に協力していただいた加藤博敏君（運輸省）、杉本和彦君（NTT）に深く謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 長岡正利：わが国における地下水の利用とこれに伴う諸問題，土木技術資料，Vol. 23, 1981.
- 2) 村下敏夫：我が国における地下水の塩水化地域，地下水と井戸とポンプ，Vol. 25, No. 6, pp. 5-17, 1982.
- 3) Pinder, G. F. and Cooper, H. H. : A Numerical Technique for Calculating the Transient Position of Saltwater Front, *Water Resour. Res.*, Vol. 6, No. 3, pp. 875-882, 1970.
- 4) Segol, G., Pinder, G. F. and Gray, W. G. : A Galerkin Finite Element Technique for Calculating the Transient Position of the Saltwater Front, *Water Resour. Res.*, Vol. 11, No. 2, pp. 343-347, 1975.
- 5) 青木一男・嘉門雅史・内山雄一郎：地下水汚染問題における塩分拡散について，第18回土質工学研究発表会講演集，pp. 1325-1326, 1983.
- 6) Pickens, J. F. and Lennox, W. C. : Numerical Simulation of Waste Movement in Steady Groundwater Flow Systems, *Water Resour. Res.*, pp. 171-180, 1976.
- 7) Pinder, G. F. and Gray, W. G. : Finite Element Simulation in Surface and Subsurface Hydrology, Academic Press, p. 174, 1977.
- 8) Freundlich, H. : *Kapillarchemie*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 2nd ed, 1922.
- 9) Swanson, R. A. and Dutt, G. R. : Chemical and Physical Processes that Affect Atrazine Movement and Distribution in Soil System, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, Vol. 37, pp. 872-876, 1973.
- 10) Langmuir, I. : The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 59, pp. 1361-1403, 1918.
- 11) Kuo, S. and Lotse : Kinetics of Phosphate Adsorption and Desorption by Hematite and Gibbsite, Vol. 119, No. 6, *Soil Sci.*, pp. 400-406, 1974.
- 12) Snoeyink, V. L., Weber, W. J. and Mark, H. B. : Sorption of Phenol and Nitrophenol by Active Carbon, *Environmental Science & Technology*, Vol. 3, No. 10, pp. 918-926, 1969.
- 13) Koskinen, W. C., O'Connor, G. A. and Cheing, H. H. : Characterization of Hysteresis in the Desorption of 2, 4, 5-T from soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, Vol. 43, pp. 871-874, 1979. (1985. 7. 26・受付)