

金沢大 工. 正員 寺島 泰, O学生員 塚本勝典

環境における物質の、微視的には元素の移動、分配の現象は、自然のサイクルにゆだねられている間はほぼ定常的であるが、人為的攪乱が加えられることによって非定常移動、分配関係の移動が生じる。なかには見かけは人為的攪乱に基づく現象であっても実際には先在の関連、現象はほとんど乱されていない場合もある。極微量成分物質の場合に可能であるが、とくに放射性核種の移動、分配について適合することが多い。ところで環境汚染の問題に関連して水圏地圏における微量金属元素の挙動に関心が寄せられているが、今回はとくに地下水の中に入った微量金属元素の相分配や移動現象について基礎的な検討を加える。

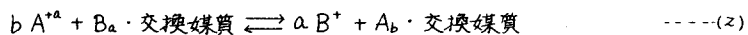
移動に関する物質保存： 帯水層のように運動する水を含む地層における特定の水中物質の輸送現象に着目すると、問題とする物質が媒質である地中の土砂その他と何ら物理化学的相互作用を持つ場合は、その物質の輸送は流動と多孔体内拡散、および媒質への吸着、イオン交換などに基づく除去などから成り、媒質中の微小部分についで質量保存の関係を求めると

$$\frac{\partial}{\partial t}(C_A + \frac{\rho}{f} g_A) = \frac{\partial}{\partial x}(D_x \frac{\partial C_A}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(D_y \frac{\partial C_A}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(D_z \frac{\partial C_A}{\partial z}) - v_x \frac{\partial C_A}{\partial x} - v_y \frac{\partial C_A}{\partial y} - v_z \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (1)$$

となる。ここに C_A はその挙動を問題とする物質 A の液相濃度、 g_A は固相濃度、 ρ は媒質の見かけ比重、 f は間隙率、 D 、 v はそれぞれ多孔性の媒体中における拡散係数と流速である。

さて、物質 A の輸送を支配する因子のうち流速 v は媒質固有のものであり位置の函数ではあっても液相中 A や他成分には依存しない。拡散係数も、多孔体内の流れにおいては多孔体の空隙性 (f)、空隙の形状や連続性など媒質固有の物理的性状と流速とによって決まり、輸送される成分にはほとんど無関係であるが、媒質中の固相濃度 g_A は液相中濃度 C_A にはもちろんのこと、他成分濃度や媒質固有の交換吸着に関する性質などに依存し、しかも動的な変化を示すものであって現象的には流速も関係する。 C_A と g_A との関係が定量的に明確にされれば、理論上は物質 A の挙動も把握できることになるわけであるが、現実にはその関係の不明確さが問題を複雑なものにしている。

静的関係(平衡関係)： 動的な関係はさておき、 C_A と g_A との静的な平衡関係について検討する。着目物質をカドミウムイオン、帯水層構成物質を砂とした場合、通常の地下水中の主要カチオンがカルシウムであることからカルシウム 29ppm 共存下での C_A と g_A との関係を実測してみると図-1 の如くとなる。 g_A は C_A の増加に伴う変化を示すが 0.1 から 50ppm の濃度範囲においては単純な函数関係では表現し難い。しかし一般には低濃度領域ではほぼ C_A と g_A との間に直線関係が成立する。このことは吸着現象をイオン交換吸着とみなしても、また Freundlich 的吸着とみなしても説明できる。前者の場合、カドミウムイオン(A)と主成分カチオンであるカルシウムイオン(B)との間の平衡関係(1)は、質



$$K_{A-B} = \frac{C_B^a \cdot g_A^b}{C_A^a \cdot g_B^b} \quad \text{-----(3)}$$

$$g_A = (K_{A-B})^{1/b} \left(\frac{g_B}{C_B} \right)^{a/b} C_A \quad \text{-----(4)}$$

量作用定数 K_{A-B} によって(3)式のように、したがってまた(4)式でも表わされるが ($a=b=2$), C_A が微量濃度であれば g_A も同様であり、主成分であるカルシウムについての C_B , g_B はほとんど変化をうけない。すなわちほぼ一定となるので、 K_{A-B} の定数性が成り立つという仮定のうえでは g_A , C_A の比例性が成立する。(4)が成立し、しかもカドミウムの移動の各段階で(5)の平衡に到る速度が無視できる。つまり流速が小さいものとすれば、(1)式に(5)の関係を代入して明らかなように、カドミウムの分散移動は拡散係数および流速を(5), (6)式のように変換した拡散型の基礎式で表わされる。それは

$$D^* = D / (1 + \frac{f}{f} K_d) \dots (5) \quad v^* = v / (1 + \frac{f}{f} K_d) \dots (6) \quad T = t / (1 + \frac{f}{f} K_d) \dots (7)$$

また、(7)式のように時間スケールを変換したものと同等である。ところで、平衡関係がイオン交換理論によ、く説明されるとして、主成分カルシウムイオン(初期 $\approx 9.1 \text{ ppm} = 1.45 \times 10^{-3} \text{ meq/ml}$)とカドミウムとの交換に関する K_d , K_{Ca-Cd} を求めてみると、図-2のように濃度依存性が大きく、カドミウム 1 ppm 以下でも定数性が認められない。また、流速 8.17 m/d で層高 15 cm , $P=1.52$, $f=0.367$ の砂層に 50 ppm のカドミウムを含む水道水(カルシウム 30 ppm)を通過したところ、カドミウムの流出は水の流出に比べて平均的に約10倍おくれたが、 K_d の平均値として5を採用した場合の(8)による時間おくれは約21倍となる。この不一致は、 K_d の濃度依存のみならず、平衡に到る速度過程の評価の必要性を示すものと考えられる。

動的関係(吸着速度)については反応速度論的取扱いは、拡散律速に基づく解析等、諸説があるが、地中物質と形状、組成ともに複雑なものについての適用性に問題が残されている。図-3には吸着速度を考慮した分田、井上による解析法に基づく結果を示した。詳細は講演時に述べる。

図-2 質量作用定数、分配係数の濃度依存性

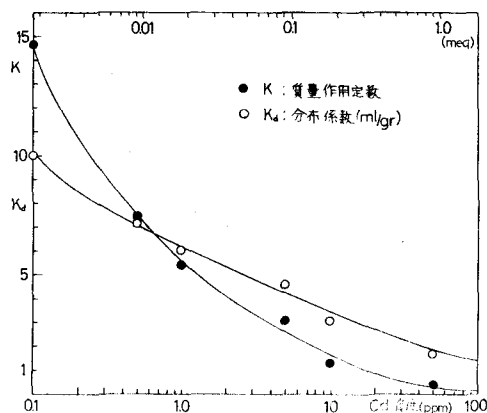


図-1 カドミウムイオンについての液相濃度と固相濃度との関係

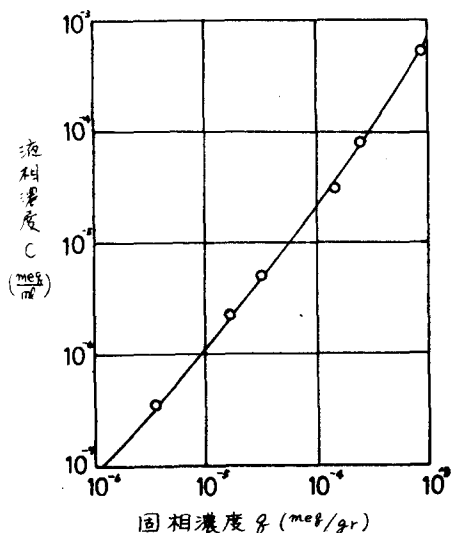


図-3 カドミウムイオンの流出曲線

