

陽イオン交換反応を考慮した地下水中における物質輸送解析—カラム実験への適用—

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

1. はじめに

近年の地下水・土壌汚染に関連して、地下水中における物質輸送に関する検討が地下水水文学あるいは地球環境等の多岐にわたる研究分野において行われている。特に農薬、肥料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、化学反応を考慮した物質輸送解析モデルによる検討が必要になる。

本報では地下水中における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、室内実験結果への適用、及び本数値モデルの妥当性について検証を行う。

2. 基礎式

2. 1 物質輸送の基礎式

地下水の流れにより移動する化学種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)が成立し、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。

2. 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(例えば式(14))に対して化学平衡が成立するとき式(15)～(17)が成立する。活動度係数 G_i はイオン強度 I を式(18)から算定し、ついでDaviesの式¹⁾(式(19))より求めた。また当量分率と吸着されている成分のモル濃度はCECを用いると式(20)の関係がある。また、吸着サイトの陽イオン当量分率は式(21)の関係がある。一方、ここでの反応系において、溶液中の電気的中性条件として式(22)が成立する。

3. 数値モデル

まず、未定の化学反応項を仮定し仮定値に対する式(1)～(5)の解を特性曲線法²⁾により求める。次

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

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

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

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

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

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

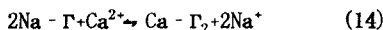
$$\frac{\partial [\text{Na}^+]}{\partial t} = \overline{S_{\text{Na}}} \quad (8) \quad \frac{\partial [\text{K}^+]}{\partial t} = \overline{S_{\text{K}}} \quad (9)$$

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

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

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

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



$$K_{\text{Ca/Na}} = \frac{X_{\text{Ca}}(\text{Na}^+)^2}{X_{\text{Na}}^2(\text{Ca}^{2+})} \quad (15) \quad K_{\text{Ca/K}} = \frac{X_{\text{Ca}}(\text{K}^+)^2}{X_{\text{K}}^2(\text{Ca}^{2+})} \quad (16)$$

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

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

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

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

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

$$2(\text{Ca}^{2+}) + 2(\text{Mg}^{2+}) + (\text{Na}^+) + (\text{K}^+) = (\text{Cl}^-) \quad (22)$$

に仮定値に対する不動陽イオンの解を差分法により求め、可動イオン及び不動陽イオンの値を式(17), (18), (19)に代入する。得られた可動イオン及び不動陽イオンが式(15)～(17)及び式(21), (22)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。そして残差二乗和が最小となる未定の非線形パラメータである化学反応項を繰り返し計算により推定する。ここでは、Levenberg-Marquardt法³⁾を適用する。化学反応項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(5時間)まで繰り返す。なお、数値計算は差分格子間隔 0.5cm、及び差分時間間隔10秒で行った。

4. カラム実験⁴⁾

全長45cm(1セグメント=5cm, 9セグメント)のカラムの上面に純水を滴下させカラム底部からの流出流量が一定になるまで滴下を続ける。次にKCl溶液を純水の時と同じ流量で5時間滴下させた。5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。

5. 計算条件及び計算結果

CECと乾燥密度はカラム実験で得た実験値を用いた。また、縦方向分散定数は流量フラックス $2.62 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$ のもとの濃度の計算値と実験値の差の二乗和が最小となる値2.0cmとした。図1には5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。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。図1ではその様子が計算結果としてうまく表現されている。

6. 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、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。

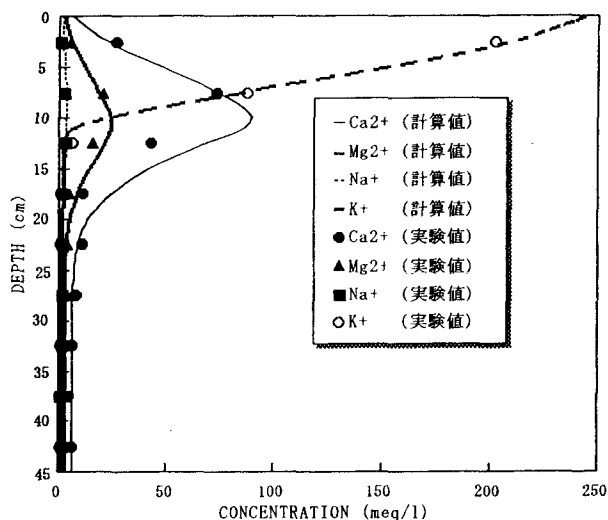


図1 陽イオン濃度の計算値と実験値との比較(5時間)

<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, I: イオン強度, z_i : イオンの電価, A: 温度に依存した定数, 添え字 i: 1, 2, 3, 4, 5はそれぞれ Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- を表す, ρ_b : 乾燥密度, n: 空隙率, CEC: 陽イオン交換容量meq/100g乾土, $K_{Ca/Na}$, $K_{Ca/K}$, $K_{Ca/Mg}$: 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) Bolt, G. H. and M. G. M. Bruggenwert 編著 [岩田進午ほか] (1980): 「土壌の化学」 学会出版センター, 18~22.
- 2) 初井和朗 (1991): 差分法と特性曲線法による物質輸送解析の応用. 地下水学会誌, 33(3), 177~184
- 3) 大野豊・磯田和男監修 (1990): 「新版数値計算ハンドブック」 オーム社, 783~785
- 4) 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