J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 147 p.35 ～ 42 (2021)

講　座
Lectures

土壌中における溶質の吸着移動現象の基礎理論
Ⅳ．溶質の吸着と移動

石黒宗秀 [1]

Basic theories of solute transport and adsorption in soils, IV. Solute transport and adsorption

Munehide ISHIGURO[1]

1. はじめに

溶質が土壌に吸着する場合，その土壌中での移動は，吸着によって遅れることになる．土壌は電荷を持つため，その反対符号の電荷を持つイオンは静電気力により吸着しながら移動する．静電気力による吸着は，吸着表面近傍にイオンが接近すると，瞬時に吸着平衡に達する．ここでは主に，このような局所的平衡が成立する場合の吸着を伴う溶質移動について紹介する．最初に，均質な構造を持つ土壌中を吸着しながら移動するイオンの平均移動距離について考える．これは，汚染物質が連続的に流入した場合の汚染の拡がりを推測する基本となる．放射性汚染物質の様に，低濃度で吸着する物質の場合は，吸着量と濃度の関係は，比例定数である分配係数で表せる．この分配係数を用いて，吸着による遅れを評価できることを示す．次に，前回記述したイオン選択性がイオン移動に及ぼす影響について述べる．イオン選択性の相違が，溶質移動前線の形状に大きく影響を及ぼす．そして，吸着を伴う溶質移動の基礎方程式を無次元化，基準化して表し，吸着を伴う溶質移動を決定する物理量が移動現象に及ぼす影響を整理する．化学的結合や疎水性引力による吸着の様に，局所的吸着平衡が仮定できない場合の吸着移動現象についても無次元化，基準化した基礎方程式を示す．最後に，大きな間隙が水みちとなり，選択流がある場合の吸着移動について述べる．

2. 吸着を伴う溶質の平均的な移動

溶質濃度 c_0 の溶液を，土壌表面に単位断面積あたり V m^3 流入させた場合の，鉛直下方へ浸透する溶質の平均移動距離を考えよう．土壌は均質な構造を持ち，水および吸着の無い溶質の浸透距離は X m になり，その間の土壌の体積含水率は θ だったとする．溶質は，浸透前線から順に吸着しながら進み，X_a の距離まで平均的に進んだ場合を考える．その距離までは，土壌溶液中の濃度は流入液濃度と等しい c_0（mol$_c$ m^{-3}）となると仮定する（Fig. 1）．質量保存則から，次式が成立する．

$$V = \theta X \tag{1}$$

$$Vc_0 = (\rho q_0 + \theta c_0) X_a \tag{2}$$

ここで ρ（kg m^{-3}）は土壌の乾燥密度，q_0（mol$_c$ kg^{-1}）は濃度 c_0 での溶質の乾土あたりの吸着量である．（2）式を X_a で整理して（1）式を利用すると，次式を得る．

$$X_a = \frac{X}{1 + \dfrac{\rho q_0}{\theta c_0}} \tag{3}$$

右辺分母の第 2 項 $D_g = \rho q_0/(\theta c_0)$ を固液分配比と言う．固液分配比がわかれば，水の平均移動距離に対してどの程度移動が遅れるか計算できる．吸着量が大きくなったり濃度が低くなると，固液分配比が大きくなり，吸着を伴う溶質の移動距離 X_a は減少する（Bolt, 1980）．（3）式中の右辺の分母 $1+D_g = R$ を遅延係数と言う．遅延係数 R は，水と比較して，吸着を伴う溶質の平均移動距離が何倍遅れて移動するかを示す．吸着が無い溶質の場合，固液分配比は $D_g = 0$ で遅延係数は $R = 1$ となる．固液分配比は，その名のとおり，Fig. 1 の平均浸透距離 X_a にある液相中の溶質量に対して何倍の溶質量が吸着相に存在するかを示している．（3）式の関係を遅延係数を用いて表すと，次式となる．

$$\frac{X_a}{X} = \frac{1}{R} \tag{4}$$

[1]Hokkaido University, Kita 9, Nishi 9, Sapporo, 600-8589, Japan. Corresponding author: 石黒宗秀，北海道大学.
2020 年 8 月 24 日受稿　2020 年 12 月 9 日受理

水や吸着の無い溶質の平均移動距離を基準としたときの吸着のある溶質の平均移動距離は，遅延係数の逆数で表せる．

「II. ラングミュアの吸着式」（石黒, 2019）で紹介した，吸着量 q と濃度 c が比例関係にある線形吸着の場合，次式の関係で表せる．

$$q = K_{\mathrm{d}} c \tag{5}$$

ここで K_{d}（$\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$）は分配係数．この関係がある場合，

$$D_{\mathrm{g}} = \rho K_{\mathrm{d}} / \theta \tag{6}$$

となり，溶質移動の吸着による遅れは，分配係数 K_{d} で決まる．微量汚染物質は，低濃度条件で存在するため，固液分配比は，線形吸着式が良く適用され，分配係数を用いて評価されることが多い．Table 1 に，一定の低濃度ストロンチウム（Sr^{2+}）溶液を流入させた場合の，Sr^{2+} のカオリナイト粘土中での移動の遅延を，分配係数を用いて計算した例を示す．海岸に近い土壌を想定して，Sr^{2+} と比較して高濃度の NaCl が共存した溶液条件にしている．「II. ラングミュアの吸着式」（石黒, 2019）で紹介したように，Sr^{2+} の吸着には，一定濃度の電解質溶液中でラングミュア式を適用できる．低濃度領域でラングミュア式は分配係数を用いた線形吸着式に近似できるため，その領域における吸着移動は，(5) 式で評価できる．特に，原子力発電所事故後のような低濃度の放射性 Sr^{2+} の評価において有効と考えられる．Table 1 からわかるように, NaCl が共存する溶液中での Sr^{2+} の粘土中での移動は，吸着のために著しく抑制され，水が 1 m 浸透する間に 0.011 ～ 0.71 mm しか移動しないことになる．これは，Sr^{2+} が共存するナトリウムより吸着力が強く，かつ濃度が非常に低いためである．pH が高くなると粘土の変異電荷量が増加して吸着量が増えるため，更に移動が抑制される．NaCl 濃度が低いと，Sr^{2+} の吸着量が増大するため，移動距離が短くなる（Ning et al., 2017）．

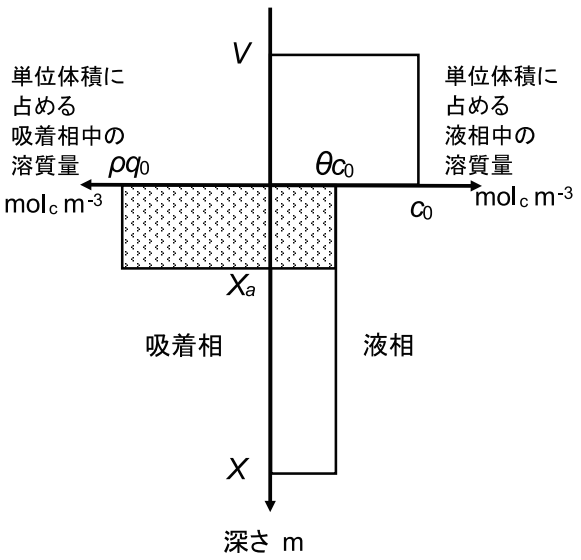


Fig. 1 吸着に伴う溶質の平均移動距離 X_a と水の平均浸透距離 X．V は溶質濃度 c_0 の溶液の単位断面積あたりの浸透体積．ρ は土壌の乾燥密度，q_0 は溶質濃度 c_0 と平衡する溶質の単位質量土壌当たりの吸着量，θ は土壌の体積含水率．

3. イオン吸着の選択性と溶質移動

イオン交換反応を伴う吸着移動においては，「III. 協同吸着 · 多層吸着 · 選択係数」（石黒, 2020）で紹介したイオンの選択性が，イオン移動に影響を及ぼす．平均移動距離は，前述と変わらないが，移動前線の濃度分布が，選択性によって変化する．カチオン A が濃度 c_0 $\mathrm{mol_c\ L^{-1}}$ で吸着平衡にある土壌中に，カチオン B を濃度 c_0 $\mathrm{mol_c\ L^{-1}}$ で連続的に浸透する場合を考えよう．B が A より吸着選択性が高く，縦軸を B の吸着分率（B の吸着量 / カチオンの全吸着量），横軸を B の濃度分率（B の溶液濃度 / カチオンの全溶液濃度）で表した交換等温線が上に凸の場合（Fig. 2（a-1）），カチオン B の土壌中における濃度の移動前線は，Fig. 2（a-2）に示す様に急な濃度変化を取りながら移動する．これを積極的交換と言う．これは，B の選択性が高いため，B が流入すると，先に吸着していた A と容易にイオン交換して良く吸着しながら移動するためである．一方，B の方が選択性が低い場合は，交換等温線が下に凸で（Fig. 2（b-1）），その移動前線は Fig. 2（b-2）に示す様に，緩やかな濃度勾配を示して，前線の移動が速くなる．これを消極的交換と言う．この場合は，先に吸着している A の方が吸着力が強く，吸着が抑制的になるために前線移動が速くなる（Bolt, 1980; 石黒 · 岩田, 1988）．

Fig. 3 は，アロフェン質火山灰土を均質に充填した溶質移動実験用カラムから流出した溶液中の Sr^{2+} と臭素（Br^-）の流出濃度曲線である．この実験では，10 $\mathrm{mol_c\ m^{-3}}$ の $CaCl_2$ 溶液で平衡させた飽和土壌カラムに，10 $\mathrm{mol_c\ m^{-3}}$ の $SrBr_2$ 溶液を連続浸透させた．アロフェン

Table 1 カオリナイト粘土中のストロンチウム（Sr^{2+}）の分配係数 K_{d}，遅延係数 R，水の平均動距離に対する Sr^{2+} の平均移動距離の割合 X_a/X．粘土の乾燥密度 ρ を 1250 $\mathrm{kg\ m^{-3}}$，体積含水率 θ を 0.528 として計算．Ning et al.（2017）のデータから作成．

pH	NaCl 濃度 $\mathrm{mol\ m^{-3}}$	Sr^{2+} 濃度 $\mathrm{mmol\ m^{-3}}$	K_{d} $\mathrm{m^3\ kg^{-1}}$	R $\mathrm{m\ m^{-1}}$	X_a/X $\mathrm{m\ m^{-1}}$
4.1	1	< 0.03	0.6	1400	7.1×10^{-4}
6.5	10	< 2	0.75	1800	5.6×10^{-4}
6.5	1	< 0.3	10	24000	4.2×10^{-5}
6.5	0.1	< 0.06	40	95000	1.1×10^{-5}

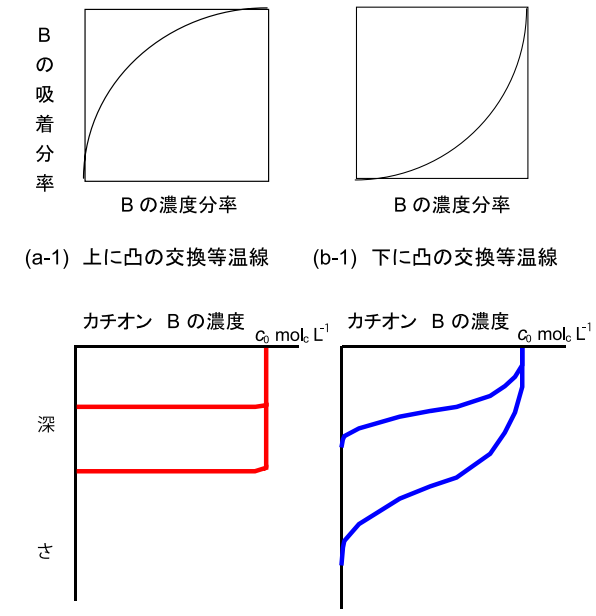


Fig. 2　カチオン A が吸着している土壌中に，カチオン B が流入したときの移動前線の濃度分布に及ぼすイオン選択性の影響．(a-2) B の選択性が高い場合の積極的交換による移動前線．(b-2) B の選択性が低い場合の消極的交換による移動前線．

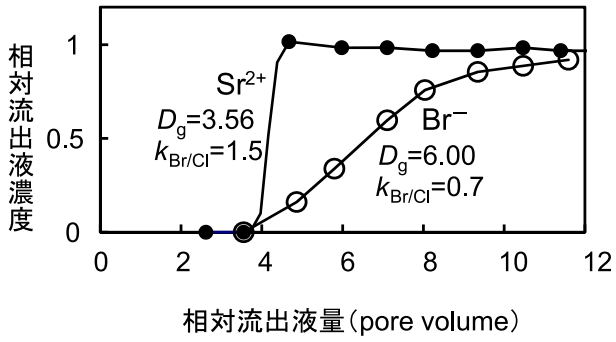


Fig. 3　アロフェン質火山灰土を用いた溶質移動実験における Sr^{2+} と Br^- の流出濃度曲線．pH 5.05，電解質濃度 10 mol$_c$ m^{-3}．Ishiguro et al.（1992）のデータから作成．

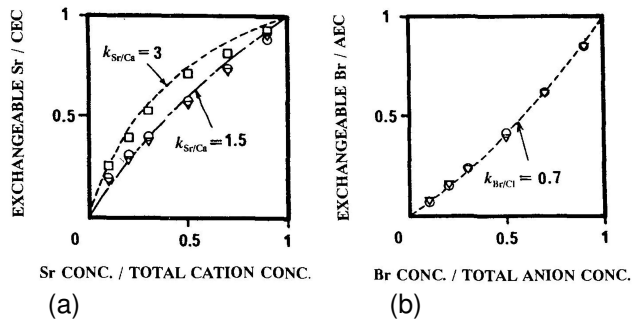


Fig. 4　アロフェン質火山灰土の交換等温線と選択係数．(a) Sr-Ca 交換等温線．(b) Br–Cl 交換等温線．□ pH 4.55, 100 mol$_c$ m^{-3}, ○ pH 4.9, 10 mol$_c$ m^{-3}, ▽ pH 5.5, 10 mol$_c$ m^{-3}. (Ishiguro, 1992b)

質火山灰土は，正負両荷電を持つため，アニオンもカチオンも吸着する．横軸は，土壌カラムの含水量を基準にした相対流出液量を示す．1 pore volume が，ちょうど土壌カラムの含水量と等しい流出液量である．吸着が無い場合の流出濃度曲線は，1 pore volume 前後で立ち上がる．Sr^{2+} と Br^- は，吸着しながら移動するため，1 pore volume よりも右側で濃度が上昇している．流入溶液の濃度 c は，両イオンとも同じだが，吸着量 q が Br^- の方が大きいため，Br^- の $D_g = 6.00 > Sr^{2+}$ の $D_g = 3.56$ で，Br^- の流出濃度曲線の方が右にシフトしている．

前回の講座 III．協同吸着 · 多層吸着 · 選択係数の（49）式で示した，価数が等価のイオン A と B の選択係数 $k_{A/B}$ を求めてみよう．

$$\frac{\{AX_a\}}{\{BX_a\}} = k_{A/B}\frac{\{A^{a+}\}}{\{B^{a+}\}} \tag{7}$$

ここで，{} はその物質の電荷当量濃度，X は吸着座，a は価数に相当する整数である．前回の講座と異なり，ここでは $k_{A/B}$ はイオン A についての選択係数を示している．アロフェン質火山灰土の Sr–Ca 交換等温線と選択係数を Fig. 4（a）に，Br–Cl 交換等温線と選択係数を Fig. 4（b）に示す．前者は選択係数が 1 より大きく上に凸の交換等温線で，後者は選択係数が 1 より小さく下に凸の交換等温線となっている．Sr^{2+} は Ca^{2+} と積極的交換しながら流出するため，流出濃度曲線が急な変化を示し，Br^- は Cl^- と消極的交換で流出するため流出濃度曲線が緩やかに拡がることが Fig. 3 からわかる．

4. 基準化した移流分散方程式による吸着移動現象の評価

吸着を伴う溶質移動は，均質な土壌構造中において，次の吸着を伴う移流分散方程式で表せる。

$$\frac{\rho}{\theta}\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u\frac{\partial c}{\partial x} \tag{8}$$

ここで，t は時間，D は分散係数，x は距離，u は土壌間隙中の平均流速を表す．左辺第 1 項は吸着相の溶質の時間変化項，左辺第 2 項は溶液相の溶質の時間変化項，右辺第 1 項は分散による溶質移動項，右辺第 2 項は移流（水の運搬）による溶質移動項を表す．

ここで吸着量と濃度が単純な比例関係の（5）式 $q = K_d c$ を適用できる場合を考えよう．この式を（8）式左辺第 1 項に代入すると，左辺は次式となる．

$$\begin{aligned}\frac{\rho}{\theta}\frac{\partial (K_d c)}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} &= \left(\frac{\rho K_d}{\theta} + 1\right)\frac{\partial c}{\partial t} \\ &= (D_g + 1)\frac{\partial c}{\partial t} = R\frac{\partial c}{\partial t}\end{aligned} \tag{9}$$

従って（8）式は

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{R}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{u}{R}\frac{\partial c}{\partial x} \tag{10}$$

となる．この式の右辺第 2 項からも，吸着のある溶質移動は，水の平均流速 u の R 倍遅くなることがわかる．Table 1 に示した先述の Sr^{2+} の平均吸着移動の場合，水が 1 m 浸透する間に 0.011 ～ 0.71 mm しか移動しない計算結果となったが，分散や拡散の影響で実際はもっと拡がって行くのではないかと懸念される．この場合は，線形吸着の（5）式が適用できるため，（10）式が成立する．拡散は，分散項に含まれているため，（10）式左辺第 1 項を見てみよう．拡散や分散による拡がりも，（10）式右辺第 1 項で示される様に，R 倍小さくなるため，その影響は大きくないことがわかる．

同符号の電荷を持つイオンが，イオン 1 とイオン 2 のみで，次の選択係数 $k_{1/2}$ で表せる場合について，移流分散方程式を基準化してみよう．

$$\frac{q_1}{q_2} = k_{1/2}\frac{c_1}{c_2} \tag{11}$$

ここで，q_1 はイオン 1 の吸着量，q_2 はイオン 2 の吸着量，c_1 はイオン 1 の濃度，c_2 はイオン 2 の濃度である．Fig. 1 で示した条件と同じように，土壌中の全ての位置においてイオン 2 が濃度 c_0，吸着量 q_0 で平衡している状態を初期条件として，イオン 1 が濃度 c_0 で浸透して交換吸着しながら移動する場合を考える．その場合，次の等式が成立すると仮定する．

$$c_0 = c_1 + c_2 \tag{12}$$

$$q_0 = q_1 + q_2 \tag{13}$$

濃度と吸着量を無次元化して

$$C_1 = c_1/c_0 \tag{14}$$

$$Q_1 = q_1/q_0 \tag{15}$$

とすると，イオン 1 の無次元化した吸着量 Q_1 と濃度 C_1 は，交換等温線の縦軸と横軸に対応する．（11）～（15）式を用いて

$$Q_1 = \frac{k_{1/2}C_1}{\left[(k_{1/2}-1)C_1+1\right]} \tag{16}$$

となる．Q_1 を C_1 で微分すると

$$\frac{\partial Q_1}{\partial C_1} = \frac{k_{1/2}}{\left[(k_{1/2}-1)C_1+1\right]^2} \tag{17}$$

となる．これはイオン 1 の交換等温線の傾きを示す．距離 x と時間 t に関しても，次の様に無次元化する．

$$X = x/L \tag{18}$$

$$T = \frac{ut}{(D_g+1)L} \tag{19}$$

ここで，X は無次元化した距離，T は無次元化した時間，L は特性長で，例えば溶質移動実験カラムの長さである．吸着が無い場合 $D_g = 0$ で $T = ut/L$ である．T は，t 時間に液相の単位断面積あたりを通過する流量 ut を，単位断面積を持つ長さ L の液相中の溶液量で割った値である．つまり，$T = ut/L$ は相対流出液量 pore volume を表す．吸着のある溶質の平均移動距離は，水の平均移動距離の $1/R = 1/(D_g+1)$ になるから，吸着のある場合の $T = ut/\{(D_g+1)L\}$ は，t 時間に液相の単位断面積あたりを通過する流量 ut を，溶質が単位断面積を持つ長さ L の液相中から吸着しながら流出するのに必要な溶液量 $(D_g+1)L$ で割った値である．この量は，吸着を考慮した相対流出液量で，apparent pore volume と定義する．$x = XL$，$t = T(D_g+1)L/u$，を吸着を伴う移流分散方程式（8）に代入して整理すると，次の基準化した移流分散方程式となる．

$$\frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{fP}\frac{\partial^2 C_1}{\partial X^2} - \frac{1}{f}\frac{\partial C_1}{\partial X} \tag{20}$$

$$f = \frac{1}{D_g+1} + \frac{D_g}{D_g+1}\frac{\partial Q_1}{\partial C_1} \tag{21}$$

$$P = \frac{uL}{D} \tag{22}$$

P はペクレ数と呼ばれる無次元数である．（17），（20），（21）式からわかるように，溶質移動は，選択係数 $k_{1/2}$，固液分配比 D_g，ペクレ数 P で決定される．吸着の無い場合，あるいは交換等温線が直線（$\partial Q_1/\partial C_1$ 及び選択係数が 1）の場合，$f = 1$ だから，この場合（20）式は，

$$\frac{\partial C_1}{\partial T} = \frac{1}{P}\frac{\partial^2 C_1}{\partial X^2} - \frac{\partial C_1}{\partial X} \tag{23}$$

となり，移流分散式はペクレ数 P のみによって決定する．つまり，吸着量と濃度が（5）式に示す線形の関係にあれば，無次元時間 T（apparent pore volume）および無次元距離 X を用いて移流分散方程式を（23）式のとおり基準化出来て，吸着するイオンの濃度も吸着の無い場合と同一の式で表せることがわかる．この式から，ペクレ数 P が同じであれば，吸着するイオンも吸着しないイオンも無次元時間 T と無次元距離 X で流出濃度曲線を描くと一致することがわかる．従って，Table 1 に示した先述の Sr^{2+} の平均吸着移動の場合の分散や拡散の影響は，（23）式から吸着の無い溶質移動と同一の関係となる

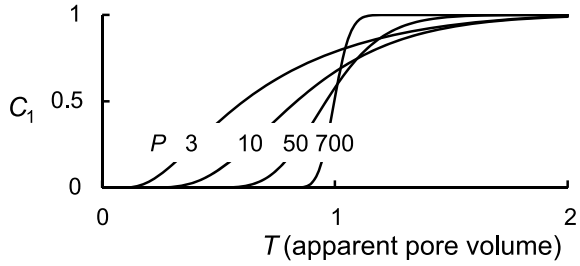


Fig. 5　基準化した移流分散方程式（23）の（24）式による計算流出濃度曲線．ペクレ数 P のみで曲線の形状が決定される．

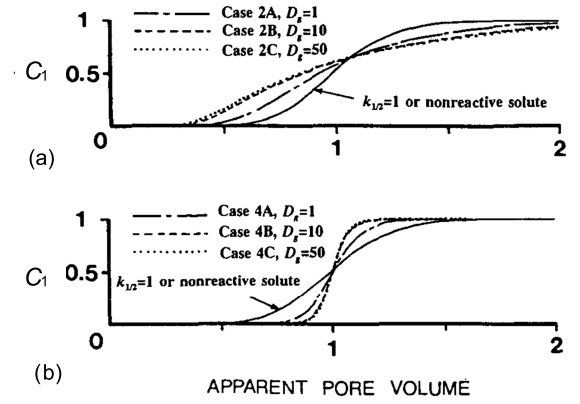


Fig. 6　基準化した移流分散方程式（20）の計算流出濃度曲線．ペクレ数は全て 50．点線および破線は，（a）選択係数 $k_{1/2}=0.5$，（b） 選択係数 $k_{1/2}=2.0$ の計算結果を示す（Ishiguro, 1992b）．

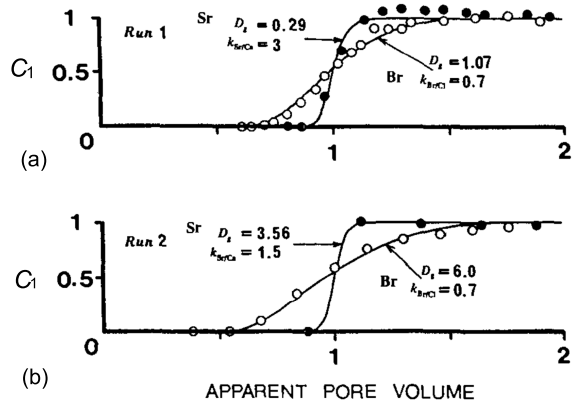


Fig. 7　吸着を考慮した相対流出液量 apparent pore volume で表した実測流出濃度曲線（○，●）（a）pH 4.2, 100 mol_c m^{-3}，（b）pH 5.05, 10 mol_c m^{-3}，と基準化した移流分散方程式（20）の計算流出濃度曲線．計算流出濃度曲線の $P=250$（Ishiguro, 1992b）．

（Ning et al., 2018）．

対象とする溶質の濃度が 0 の溶液で飽和された土壌カラムに，濃度 1 の溶液を連続的に浸透させた場合を考えよう．吸着量と濃度の間に比例関係がある場合や，吸着の無い場合は，土壌カラムからの流出液の濃度 $C_1(X=1,T)$ は，初期条件を $T=0$，$X\geq 0$ における $C_1(X,0)=0$，境界条件を $T>0, X=0$ における $C_1(0,T)=1$ として，（23）式を解いて求められる．その条件における（23）式の解析解は，

$$C_1(1,T)=\frac{1}{2}\left\{\mathrm{erfc}\left[\sqrt{\frac{P}{4T}}(1-T)\right]+\exp(P)\mathrm{erfc}\left[\sqrt{\frac{P}{4T}}(1-T)\right]\right\} \tag{24}$$

で与えられる（Rose and Passiora, 1971）．この式で求めた流出濃度曲線を，Fig. 5 に示す．流出濃度曲線は，ペクレ数 $P=uL/D$ のみで決まり，分散係数が相対的に大きくペクレ数が小さくなると，初期の濃度上昇が早く拡がりのある曲線になり，分散係数が相対的に小さくペクレ数が大きくなると，1 apparent pore volume 近辺で急な立ち上がりを示す曲線になることがわかる．

次に，吸着量 q と濃度 c が比例関係に無い，$f\neq 1$ の場合について見てみよう．Fig. 6 は，吸着のある移流分散方程式（20）を用いて数値計算した結果である．初期条件と境界条件は，Fig. 5 の線形吸着式の場合と同じである．図中の実線は，吸着量と濃度が比例関係にある場合あるいは吸着の無い場合の流出濃度曲線である．Fig. 6（a）の点線と破線は，選択係数 $k_{1/2}=0.5$ の場合の流出濃度曲線で，消極的交換で溶質が移動するため，線形吸着式を適用した実線より早く濃度が上昇し，その後ゆっくりと濃度 1 に漸近し，拡がりのある曲線になっている．Fig. 6（b）の点線と破線は，選択係数 $k_{1/2}=2.0$ の場合の流出濃度曲線で，積極的交換で溶質が移動するため，線形吸着式を適用した実線より遅く濃度が上昇し，1 apparent pore volume 前後で立ち上がる急な曲線になっている．消極的交換，積極的交換の何れの場合も，固液分配比 D_g が大きくなるほどその特徴が顕著に表れるが，ある程度以上の大きさになるとほとんど同じ流出濃度曲線になることがわかる（Ishiguro, 1992b）．

吸着を考慮しない相対流出液量 pore volume で表した Fig. 3 の実測流出濃度曲線を，吸着を考慮した相対流出液量 apparent pore volume で表し直すと，Fig. 7（b）のようになり，積極的交換と消極的交換の効果を比較しやすい．Fig. 7 中の実線は，ペクレ数を 250 として（20）式を用いて計算した結果である．ここで，ペクレ数は，同時に測定した吸着の無いトリチウムの流出濃度曲線から得た値を用いた．実測流出濃度曲線に対応する固液分配比 D_g は，それぞれの実験値から得られ，選択係数 $k_{1/2}$ は Fig. 4 に示す実測交換等温線から得られる．この計算において，フィッティングするためのパラメータは存在しないが，計算値と実測値はよく一致している．つまり，基準化した移流分散方程式（20）が良く現象を表している．Sr^{2+} 流出濃度曲線が積極的交換により 1 apparent pore volume 前後で急な立ち上がりを見せ，Br^- 流出濃度

曲線が消極的交換により早く濃度が上昇し，その後ゆっくりと相対濃度 1 に漸近して拡がりのある曲線になっている．Fig. 7（a）における Sr^{2+} の選択係数 $k_{1/2}=3$ が，Fig. 7（b）の Sr^{2+} の選択係数 $k_{1/2}=1.5$ より大きいにもかかわらず，流出濃度曲線の傾きは，後者の方が少し急である．これは，前者の固液分配比 $D_g=0.29$ よりも後者の固液分配比 $D_g=3.56$ が大きいために積極的交換の効果を高めたためである．このように，吸着を考慮した相対流出液量 apparent pore volume で流出濃度曲線を整理すると，曲線の特徴が，ペクレ数，選択係数，固液分配比で決まることがわかる．

単純なイオンによる静電吸着の場合は，局所的吸着平衡が成立するが，化学反応や疎水性引力等による吸着の場合は，吸着表面に到達した後も安定化するまで時間を要することがある．このような場合は，濃度と吸着量の間の関係を非平衡反応として扱う．この場合も，吸着移動式は，（8）式が適用できる．Bahr and Rubin（1987）は，次の吸着律速反応式を仮定して，基準化した非平衡の吸着移動式を提案している．

$$\rho\frac{\partial q}{\partial t}=k_f c-k_r q \tag{25}$$

ここで，k_f, k_r は吸脱着の速度定数である．（8）式と（25）式および，$T=ut/(RL)$，$X=x/L$ の関係を用いて，次の基準化した式が得られる．

$$\frac{\partial C}{\partial T}=\frac{1}{P}\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}-\frac{\partial C}{\partial X}$$
$$-\frac{1}{D_{a1}+D_{a2}}\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{1+\dfrac{D_{a1}}{D_{a2}}}\frac{\partial C}{\partial T}-\frac{1}{P}\frac{\partial^2 C}{\partial X^2}+\frac{\partial C}{\partial X}\right) \tag{26}$$

ここで，C は基準化した溶質濃度，$D_{a1}=k_f L/\theta u$，$D_{a2}=k_r L/\rho u$ である．この式の右辺第 3 項が非平衡な反応に影響される部分を示す．単純な非平衡の吸着律速反応式を用いて，平衡反応との相違を比較するこの方法は，SKIT 法（the separation of the kinetically influenced term method）と呼ばれている．

5. 選択流がある場合の溶質の吸着移動

溶質が，水とともに均質な流れ構造の中で移動する場合は，先述の吸着を伴う移流分散方程式が適用できるが，粗間隙を水が選択的に流れるような場合，移流分散方程式が適用できないことがある．Fig. 8 に，移流分散方程式を適用できない例を示す．

Fig. 8 は，厚さ 4 cm 直径 10 cm の不かく乱水田耕盤土壌を用いた溶質移動実験の結果である．最初に 100 $mol_c\ m^{-3}$ $CaCl_2$ を十分に浸透して平衡させ，次に純水を浸透して液相中の $CaCl_2$ を追い出した後，100 $mol_c\ m^{-3}$ $SrBr_2$ を浸透し続けた．図は，100 $mol_c\ m^{-3}$ $SrBr_2$ を浸透時の，Ca^{2+}（●），Sr^{2+}（○），Br^-（＋）の実測流出濃度曲線の結果である．吸着の無い Br^- は，流出が早く，吸着のある Ca^{2+}，Sr^{2+} は，流出が遅れている（Ishiguro, 1991, 1992a）．水田耕盤には，鉛直方向に延びた根成粗孔隙が存在しており（徳永, 1985），その中を水が選択的に流れる．図中の一番上の砂質土と一番下の堆肥連用灰色低地土の流出濃度曲線には，移流分散方程式が適用できるが，他の結果には適用不能である．これは，土壌試料に流入した Sr^{2+} と Br^- は，根成粗孔隙を選択的に流れ，土壌基質へは拡散でゆっくりと移動するため，十分土壌基質中へ拡散しない間に試料から流出してしまい，浸透開始後の早い時期に流出濃度が高くなるためである．初期に土壌基質部分に吸着していた Ca^{2+} は，拡散流入して来る Sr^{2+} とゆっくり交換移動し，根成孔隙を通って流出するため，Fig. 8 の中央 3 試料の Ca^{2+} 流出濃度曲線は，ゆっくりとした流出を示す．図中の一番下の堆肥連用灰色低地土の結果は，1 番上の砂質土に近い曲線形状になっているが，これは，根成粗孔隙中の流速が遅く，十分土壌基質中に拡散しながらイオンが移動するためと考えられる．砂質土では，全体に孔隙が大きく，均質な移動が生じたと考えられる．図中の砂質土の

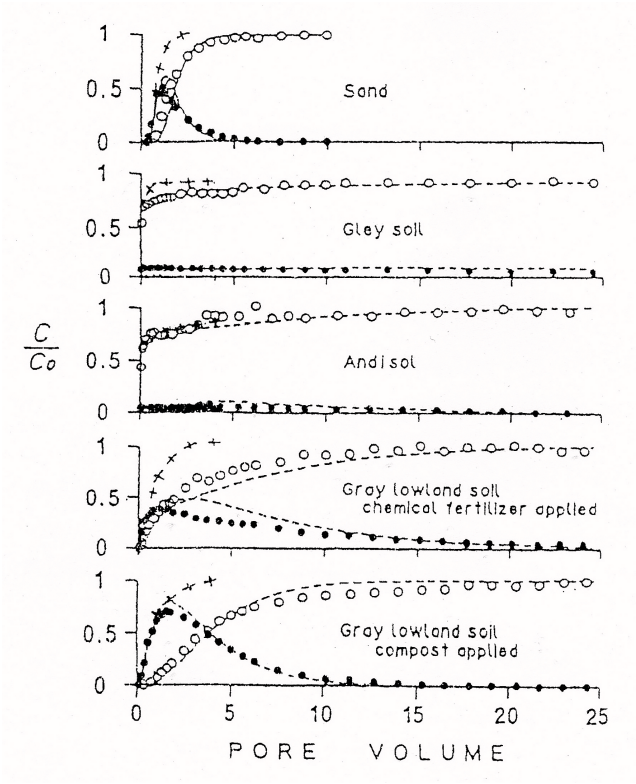


Fig. 8 水田耕盤土壌の流出濃度曲線．●初期に吸着していた Ca^{2+}，○浸透させた Sr^{2+}，＋浸透させた Br^- の実測値．点線は，共軸円筒モデルによる計算値（Ishiguro,（1991; 1992a）のデータから作成）．

実線は，選択係数を 1 として，吸着のある移流分散方程式（10）を用いた数値計算結果である．

Fig. 8 の点線は，細い円管状の根成孔隙を円筒状に土壌基質が取り囲む共軸円筒モデルを適用して数値計算した結果である．根成孔隙中の移動には，移流による鉛直下方移動と土壌基質への横放射方向拡散移動を考えて，次式を適用した．

$$\pi r^2 \frac{\partial c}{\partial t} = 2\pi r \theta D_{\mathrm{if}} \frac{\partial c}{\partial z}\bigg|_{z=r+} - \pi r^2 u \frac{\partial c}{\partial x} \qquad (27)$$

ここで，r は根成孔隙半径，D_{if} は土壌基質中の拡散係数，z は円筒モデルの横放射方向距離，x は鉛直方向距離，u は根成孔隙中の平均流速を表す．土壌基質中には，鉛直方向と放射方向の拡散移動と吸着交換を考えて，次式を適用した（Ishiguro, 1992a）．

$$\frac{\rho}{\theta}\frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = D_{\mathrm{if}}\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{D_{\mathrm{if}}}{z}\frac{\partial}{\partial z}\left(z\frac{\partial c}{\partial x}\right) \qquad (28)$$

この数値計算においては，Ca^{2+} の実測吸着量と，吸着の無い Br^- 濃度の計算結果を用いており，フィッティングパラメータとなる係数は使用していない．また，Ca^{2+} と Sr^{2+} の吸着力を同じとした．その影響もあり，Fig. 8 の点線で示した計算値と黒丸で示した実測値は，ほぼ一致するものの若干のずれが生じている部分もある．なお，Ca^{2+} 濃度は，溶液中の電気的中性条件から，Ca^{2+} 濃度 c_{c} と Sr^{2+} 濃度 c_{s} の間に次の関係が成立することを利用して求めた．

$$c_{\mathrm{b}} = c_{\mathrm{c}} + c_{\mathrm{s}} \qquad (29)$$

ここで，c_{b} は Br^- 濃度である．

この様に，流れや土壌の空間的不均一性により，移流分散方程式が適用できない場合は，その空間における移動メカニズムに合わせたモデル化が必要となる．移動メカニズムが不明である場合は，実測結果に確率分布を適用する伝達関数モデルが提案されている（Roth and Jury, 1993）．

6. おわりに

自然現象は，自由エネルギーの大きな状態から小さな状態へ変化する熱力学の法則に従うため，このシリーズでは，吸着現象を，ラングミュアの式を中心に，熱力学的な視点から解説した．溶質の移動は，吸着によって大きな影響を受けるため，平均的な移動を評価することが，全般的な移動を考える上で有効となる．その上で，更に吸着の強さの影響が現れることを解説した．吸着および移動現象の基本は単純だけれど，土壌は複雑多様なため，実際のフィールドにおける吸着移動現象は複雑多様となる．しかしながら，基礎理論による基本的な視点を持つことによって，複雑多様な現象も，科学的な理解を深めることができるであろう．

謝辞

ここに紹介した研究の一部は，JSPS 科研費 JP18H03963 の助成を受けたものです．

引用文献

Bahr, J.M. and Rubin, J. (1987): Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions. Water Resour. Res. 23: 438–452, doi.org/10.1029/WR023i003p00438

Bolt, G.H. (1980): 土壌の可溶性成分の移動と集積．Bolt, G.H. and Bruggenwert, M.G.M. 編, 岩田進午, 三輪睿太郎, 井上隆弘, 陽捷行訳, 土壌の化学, pp. 139–156. 学会出版センター, 東京.

石黒宗秀, 岩田進午 (1988): 土の中の物質移動（その 4）：土中におけるイオンの交換吸着現象, 農業土木学会誌, 56: 1027–1024, doi.org/10.11408/jjsidre1965.56.10_1017

Ishiguro, M. (1991): Solute transport through hard pans of paddy fields: 1. Effect of vertical tubular pores made by rice roots on solute transport. Soil Sci., 152: 432–439.

Ishiguro, M. (1992a): Solute transport through hard pans of paddy fields: 2. Cation exchange processes. Soil Sci., 153: 42–46.

Ishiguro, M. (1992b) : Ion transport in soil with ion exchange reaction : Effect of distribution ratio. Soil Sci. Soc. Am. J., 56: 1738–1743, doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600060013x

Ishiguro, M., Song, K-C. and Yuita, K. (1992): Ion transport in an allophanic andisol under the influence of variable charge. Soil Sci. Soc. Am. J., 56: 1789-1793, doi.org/10.2136/sssaj1992.03615995005600060022x

石黒宗秀 (2019): 土壌中における溶質の吸着移動現象の基礎理論 II．ラングミュアの吸着式, 土壌の物理性, 141: 85–90.

石黒宗秀 (2020): 土壌中における溶質の吸着移動現象の基礎理論 III．協同吸着・多層吸着・選択係数, 土壌の物理性, 145: 11–20.

Ning, Z., Ishiguro, M., Koopal, L.K., Sato, T. and Kashiwagi, J. (2017): Strontium adsorption and penetration in kaolinite at low Sr^{2+} concentration. Soil Sci. Plant Nutr., 63: 14-17, doi: 10.1080/00380768.2016.1277435

Ning, Z, Ishiguro, M., Koopal, L.K., Sato, T. and Kashiwagi, J. (2018): Comparison of strontium retardation for kaolinite, illite, vermiculite and allophane. J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 317: 409–419, doi: 10.1007/s10967-018-5870-9

Rose, D.A. and Passiora, J.B. (1971): The analysis of experiments on hydrodynamic dispersion. Soil Sci. 111: 252–

257, doi: 10.1097/00010694-197104000-00008
Roth K. and Jury, W.A. (1993): Linear transport models for adsorbing solutes. Water Resour. Res. 29: 1195–1203, doi.org/10.1029/92WR02537
徳永光一 (1985): 粘質水田土の粗孔隙の実態と透水性について. 土壌の物理性, 51 :49–62.

要　　旨

シリーズ最終回の今回は，吸着を伴う溶質移動について述べる．均質な構造の土壌中を静電引力で吸着しながら移動するイオンの平均移動距離は，水や吸着の無い溶質の平均移動距離よりも短くなる．その相違は，吸着量と平衡濃度を用いて評価できる．線形吸着式が適用できる場合は，分配係数を用いて算定できることを，低濃度ストロンチウムの例で示した．2 種類の競合するイオンの移動は，吸着力の相違によって移動前線の形状が異なる．その相違を，実測結果と，基準化した移流分散方程式の計算結果で示した．また，吸着平衡に時間を要する場合の溶質移動に適用可能な，基準化した移流分散方程式を示した．最後に，選択的流れのある粗間隙を持つ土壌中の溶質移動には，移流分散方程式が適用できず，その移動メカニズムに対応した吸着移動モデルが必要なことを示した．

キーワード：吸着，移動，積極的交換，消極的交換，移流分散方程式