J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 156, p.15 ～ 27 (2024)



# $Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換を伴う土中の溶質移動
# I. イオン交換特性の及ぼす影響

取出伸夫 [1]・田崎小春 [2]・三口貴久代 [1]・徳本家康 [2]

# Solute transport with $Ca^{2+}$- $Na^{+}$ exchange in soils
# I. Effects of ion exchange properties

Nobuo TORIDE[1], Koharu TASAKI[1], Kikuyo MIKUCHI[1] and Ieyasu TOKUMOTO[1]

## 1. はじめに

土は粘土鉱物の永久荷電の負電荷，pH 依存の正と負の電荷の生じる変異荷電に加えて，腐植物質などの有機物も pH 依存の変異荷電を持つ（和田, 2018）．有機物由来の電荷は総電荷量の 50 % を超えることもある（Weil and Brady, 2017）．陽イオンや陰イオンの吸着は，粘土鉱物や有機物の物理化学的な性質の影響を受ける非常に複雑な現象である．土の負電荷には陽イオン，正電荷には陰イオンが静電的に吸着して電荷バランスが保たれる．この静電気的な吸着は弱く，土粒子表面近傍には電場が形成されて拡散二重層が形成される．一方，土粒子表面にはイオン種固有の特異的な吸着が生じる（Strawn et. al., 2020）．また，多くの土では，負電荷量は正電荷量に比べて多い．土の持つ負電荷は植物の栄養成分の陽イオンも保持するため，土の負電荷量を与える陽イオン交換容量（cation exchange capacity，以下 CEC）は，養分保持能の指標として用いられている（松中, 2018）．

異なる組成の溶液が添加されたり，地表面から水分が蒸発したりして土中溶液が変化すると，溶液のイオンの濃度と組成に応じてイオン交換が生じる．本報では，このイオン交換可能な吸着イオンを交換性イオンと定義する．交換性イオンの総電荷量は，溶液条件にかかわらず土の電荷量と等しい．交換性イオンと溶液中のイオンの関係は，熱力学的な平衡式により表される．この平衡式は，厳密には活量が用いられるが，固体表面の様々な影響を受ける吸着イオンの活量の推定が困難であるため，濃度を用いた平衡式が用いられることが多い（Appelo and Postma, 2005; 和田, 2018）．

[1]Graduate school of Bioresources, Mie University, 1577 Kurimamachiya-cho Tsu, Mie 514-850, Japan. Corresponding author. 取出伸夫, 三重大学大学院生物資源学研究科.
[2]Faculty of Agriculture, Saga University. 佐賀大学農学部.
2024 年 2 月 20 日受稿　2024 年 3 月 6 日受理

$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換に関わる問題としては，古くから乾燥地の塩類土に生成される $Na^{+}$ を多く吸着した難透水性のソーダ質土の改良目的に研究が行われてきた（Bresler et al., 1982; 取出・中野, 1991）．$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換の平衡式には，経験式である Gapon 式が広く用いられている（US Salinity Laboratory Staff, 1954）．Bolt（1980）は，イオン交換を伴う溶液浸透における濃度前線の平均進行速度や，$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換特性の濃度前線の形状に及ぼす影響について解説している（石黒, 2021）．ここでは，岩田らによる翻訳本を引用したが，原書が出版されたのは 1976 年であり，利用可能なデータが限られる中での Bolt 博士の深い洞察には驚かされる．しかし，単純化された条件に対する考察を検証するためには，様々な条件での計算データによる確認が必要である．

一方，$Ca^{2+}$，$Mg^{2+}$，$Na^{+}$，$K^{+}$ のイオン交換や炭酸塩の溶解などを考慮した水分溶質移動モデルも開発され（Šimůnek et al., 1996），ソーダ質土の改良過程の解析が行われている（Šimůnek and Suarez, 1997）．ソーダ質土の改良以外でも，多くの土中の汚染物質の移動にはイオン交換が関わる．たとえば，硝酸態窒素による地下水汚染のために，陽イオン交換，陰イオン交換と土中の諸反応を考慮した緻密な数理モデルが作られている（たとえば中川ら, 2018）．

吸着の生じる土中の溶質移動は，線形吸着やフロインドリッヒ吸着などにより吸着量を溶液濃度の関数で与える吸着等温線を用いる場合が多い（ジュリー・ホートン, 2006）．この場合は，対象とする溶質の移動式を独立に解くことができる．一方，イオン交換を伴う土中の溶質移動では，交換するイオンの移動式，イオン交換の平衡式，土の電荷量と交換性イオンの電荷バランスを連立させて解を得る数値解法が用いられる．この数値解法が難解であることも，イオン交換を伴う溶質移動の大半の計算事例が研究論文に限られている一因と思われる．

そこで本報では，負電荷を持つ土中における $Ca^{2+}$-$Na^{+}$ イオン交換を伴う溶質移動を対象に，まず溶質移動の移流分散式，$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ 交換平衡式，表面電荷と溶液のそれぞれの電荷バランスについて解説する．$Ca^{2+}$ あるいは $Na^{+}$ が交換吸着する過程の計算事例として，水分飽和した Na 飽和土と Ca 飽和土に対して，それぞれ初期土中溶液より溶液濃度の高い $CaCl_2$ 溶液と NaCl 溶液が飽和浸透する 2 条件を示す．各成分の溶液電荷濃度分布，土単位体積当たりの溶質と交換性陽イオンの電荷濃度分布におけるマスバランスと電荷バランスを確認し，イオン交換特性の視点からの溶質移動形態の考察を行う．

計算には，地球化学反応のデータベースに基づき土中溶液の化学反応, 固相への吸着, 気相と液相の溶解平衡などの解を与える PHREEQC（Appelo and Postma, 2005）と土中の水分 · 溶質 · 熱 · ガス移動の数値シミュレーションプログラムの HYDRUS-1D を結合させた HP1 を用いた（Jacques et al., 2018）．HP1 では，数値解法を得るために離散化された各節点に対して PHREEQC による化学反応の計算を連結させ，対象とする化学成分の土中の移動を評価することができる．現在，HP1 は HYDRUS version 5 において利用できる（Šimůnek et al., 2022）．ここで用いた HYDRUS version 5 のプロジェクトは，本報の論文ダウンロードサイトの補足ダウンロードにより利用できる．

## 2. イオン交換

ここでは，一定の負電荷を持つ土に $Ca^{2+}$ と $Na^{+}$ の 2 種類の陽イオンが静電気的に吸着する単純な系を対象とする．表面錯体などイオン種固有の表面への特異吸着は考慮しない．陽イオンは $Na^{+}$ と $Ca^{2+}$ の 2 種類として，溶液の濃度と組成に応じて $Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換が生じる．土の持つ負電荷に対しては，陽イオンが吸着して電荷バランスを保つとする．土の負電荷量を与える CEC は，1 kg の乾土の持つ負電荷量 $\sigma_{CEC}$（$mol_c\ kg^{-1}$）である．電荷の単位には当量（eq）が用いられてきたが，本報では下添え字 c を加えた $mol_c$（モルチャージ）を用いる（和田, 2018）．以下，計算に用いた HP1 の単位と整合させるために，溶液 1 $cm^3$，乾土 1 g，土 1 $cm^3$ に基づく CGS 単位を用いるが，SI 単位への変換は容易である（付録に示した単位を参照）．そのため，$\sigma_{CEC}$ の単位は乾土 1 g あたりの $mmol_c\ g^{-1}$ とする，なお，CEC の単位には，慣習的に乾土 100 g あたりの電荷量 meq $(100g)^{-1}$ が用いられてきたが，同じ数値になる $cmol_c\ kg^{-1}$（センチモルチャージ）が用いられることも多い．

$\sigma_{CEC}$ の負電荷は，$Ca^{2+}$ と $Na^{+}$ の交換性陽イオンが吸着して電荷バランスを満たす（Fig. 1）．

$$\sigma_{CEC} = 2s_{Ca} + s_{Na} \tag{1}$$

ここで，$s_{Ca}$ と $s_{Na}$ は，それぞれの乾土 1 g あたりの吸着量である交換性陽イオンのモル濃度（$mmol\ g^{-1}$）であり，価数を乗じるとそれぞれの電荷濃度（$mmol_c\ g^{-1}$）となる．1 価の $Na^{+}$ では，モル濃度と電荷濃度は等しい点には注意が必要である．本報では，モル濃度と電荷濃度は単位を示して区別する．

陽イオン交換反応では，表面負電荷の電荷バランスが保たれるため，吸着と脱着の電荷量が等しい．$\sigma_{CEC}$ が一定のとき，(1) 式の両辺を $t$ で微分すると，$Na^{+}$ の吸着速度と $Ca^{2+}$ の脱着速度の関係が得られる．

$$\frac{\partial s_{Na}}{\partial t} = -2\frac{\partial s_{Ca}}{\partial t} \tag{2}$$

今，陽イオンは $Na^{+}$ のみが存在するとする（Fig. 2 (a)）．このとき，交換性陽イオンは $Na^{+}$ で占められた Na 飽和である．この系に Ca 溶液を加えると，$Ca^{2+}$ と $Na^{+}$ のイオン交換が生じて新たな交換平衡が生じる（Fig. 2 (b)）．

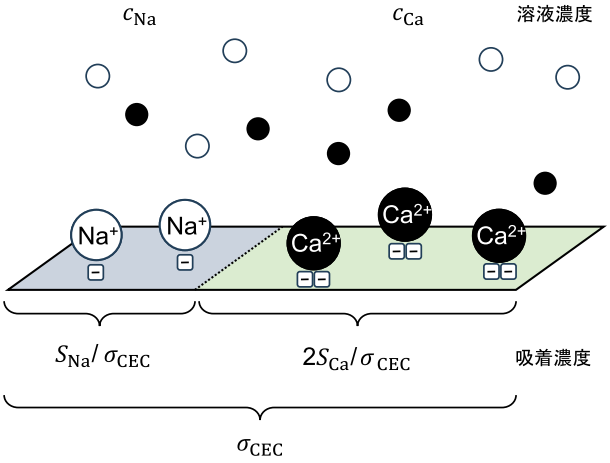



**Fig. 1** 表面負電荷と交換性陽イオン．

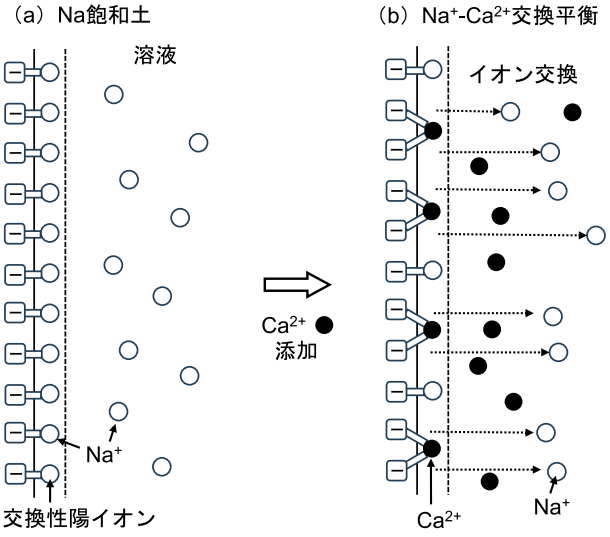



**Fig. 2** (a) Na 飽和土に Ca 溶液を添加したときの (b) $Ca^{2+}$-$Na^{+}$ 交換平衡.

このとき，1 個の $Ca^{2+}$ の吸着に対して 2 個の $Na^{+}$ が溶液へ脱着し，表面負電荷の電荷バランスは保たれる．この $Ca^{2+}$- $Na^{+}$ 交換は次の反応式と平衡定数で表される（和田, 2018; 石黒, 2020）．

$$2Na^{+} + CaX_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2NaX \tag{3}$$

$$K_{Na\backslash Ca} = \frac{(NaX)^2 \left(Ca^{2+}\right)}{(CaX_2)\left(Na^{+}\right)^2} \tag{4}$$

ここで，X は 1 個の負電荷を持つ吸着表面，$K_{Na\backslash Ca}$ は平衡定数，( ) は活量である．

水溶液中のイオンの活量は，活量係数 $\gamma$ と溶液濃度 $c$（mmol cm$^{-3}$）の積で与える（付録（A3）式）．交換性陽イオンの活量も，交換体上の吸着濃度を電荷分率の $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ と $s_{Na}/\sigma_{CEC}$ と仮定して，活量係数 $\gamma\prime$ との積で与える（付録（A6）式）．このとき（4）式は，

$$K_{Na\backslash Ca} = \frac{(\gamma\prime_{Na})^2 \gamma_{Ca} (s_{Na}/\sigma_{CEC})^2 c_{Ca}}{\gamma\prime_{Ca} (\gamma_{Na})^2 (2s_{Ca}/\sigma_{CEC}) (c_{Na})^2} \tag{5}$$

しかし，固体表面の様々な影響を受ける $\gamma\prime$ を理論的に定義することは困難であり，交換性陽イオンの $\gamma\prime$ を溶液の $\gamma$ と等しいと仮定することが多い．このとき，(5) 式の活量係数は相殺されて溶液濃度と吸着濃度に基づく平衡式が得られる（付録（A8）式）(Fig. 1)．

$$K_{Na\backslash Ca} = \frac{(s_{Na}/\sigma_{CEC})^2 c_{Ca}}{(2s_{Ca}/\sigma_{CEC}) (c_{Na})^2} \tag{6}$$

この平衡定数は，Gaines-Thomas の選択係数とよばれる（和田, 2018）．(6) 式の $Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換等温線は，溶液全電荷濃度 $c_T$ ( $= 2c_{Ca} + c_{Na}$)（mmol$_c$ cm$^{-3}$）に依存する（付録（A13），（A14）式）．

Fig. 3 には，(6) 式において $K_{Na\backslash Ca} = 10^{-0.8}$ として（付録（A19）式），$Ca^{2+}$ の溶液電荷分率 $2c_{Ca}/c_T$ と吸着電荷分率 $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ の関係を与える $Ca^{2+}$- $Na^{+}$ 交換等温線を 3 種類の $c_T$ に対して示す．この図には，対応する $Na^{+}$ の溶液電荷分率 $c_{Na}/c_T$ と吸着電荷分率 $s_{Na}/\sigma_{CEC}$ を第 2 軸に示した．交換等温線は上に凸であり，$Ca^{2+}$ は溶液の低い電荷分率で高い吸着電荷分率を示す．そのためため，$Na^{+}$ に対する $Ca^{2+}$ の吸着の選択性は高い．この $Ca^{2+}$ の選択性は，交換等温線の勾配が大きい $c_T$ が小さいほど高い．反対に交換等温線は，$Na^{+}$ の溶液電荷分率に対して下に凸であり，$Na^{+}$ は低い溶液電荷分率に対して，より低い吸着電荷分率を示す．そのため，$Ca^{2+}$ に対する $Na^{+}$ の吸着の選択性は低い．この $Na^{+}$ の選択性は，$c_T$ が小さいほど低い．本報における計算例は，Fig. 3 の交換特性を用いた．なお，付録の Fig. 8 に活量を考慮した平衡式と Gapon 式との比較を示した．

## 3. 溶質移動式

ここでは，$Na^{+}$，$Ca^{2+}$，$Cl^{-}$，$NO_3^{-}$ の 4 成分の土中の溶質の移動を考える．$Na^{+}$ と $Ca^{2+}$ は陽イオン交換が生じ，$Cl^{-}$ と $NO_3^{-}$ は土への吸着が生じないとする．交換吸着する $Na^{+}$ と $Ca^{2+}$ の移流分散式（convection dispersion equation, CDE）は，

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c_{Na} + \rho_b s_{Na}) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D \frac{\partial c_{Na}}{\partial z} - \theta v c_{Na}\right) \tag{7}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta c_{Ca} + \rho_b s_{Ca}) = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D \frac{\partial c_{Ca}}{\partial z} - \theta v c_{Ca}\right) \tag{8}$$

ここで，$\theta$ は土 1 cm$^3$ あたりの水体積である体積含水率（cm$^3$ cm$^{-3}$ soil），$\rho_b$ は土 1 cm$^3$ あたりの土粒子質量である乾燥密度（g cm$^{-3}$ soil），$c$ は溶液 1 cm$^3$ あたりのモル量であるモル濃度（mmol cm$^{-3}$ water），$s$ は交換性陽イオンの土 1 g あたりのモル量である吸着モル濃度（mmol g$^{-1}$），下添え字はイオン種であり，$\theta c$ は土 1 cm$^3$ あたりの土体積溶質モル濃度（mmol cm$^{-3}$ soil），$\rho_b s$ は土 1 cm$^3$ あたりの土体積吸着モル濃度（mmol cm$^{-3}$ soil）である．$D$ は分散係数（cm$^2$ d$^{-1}$），$v$ は平均間隙流速（cm d$^{-1}$）であり，水分フラックスは $J_w = \theta v$，$t$ は時間（d），$z$ は地表面を $z = 0$ とした上向き正の位置である．また，$D = D_0 + \lambda v$ であり，$D_0$ は拡散係数（cm$^2$ d$^{-1}$），$\lambda$ は分散長（cm）である．

ここでは，単位量を区別するために単位に water，soil を加えた．以下，単位体積は単に cm$^{-3}$ と表記するが，溶液濃度，土体積濃度と表記して区別する．あるいは，

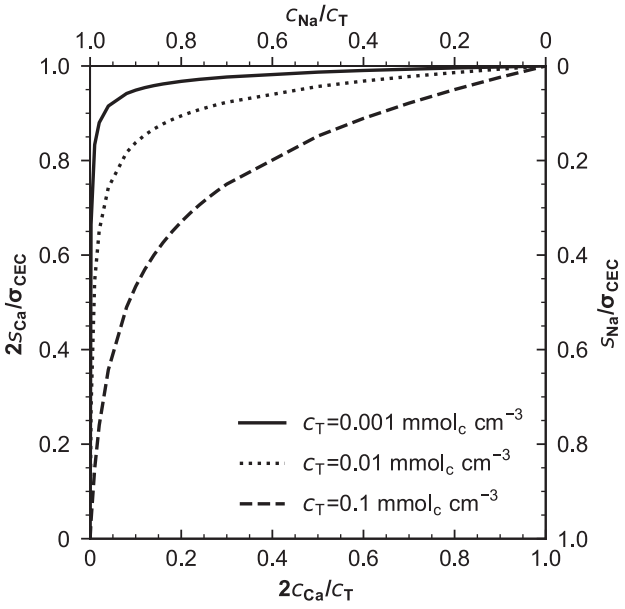



**Fig. 3**　$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ 交換等温線.

単位量を明示したうえで濃度と記す．溶質移動は溶液単位体積当たりの溶質の溶液モル濃度に応じて生じるが，溶液の電荷バランスは溶液電荷濃度に応じて満たされ，また各成分のマスバランスは土単位体積あたりの溶質と交換性陽イオンの土体積電荷濃度に応じて満たされる．

イオン交換の生じる CDE は，吸着濃度の $s_{Na}$ と $s_{Ca}$ が溶液濃度の $c_{Na}$ と $c_{Ca}$ の両者に依存するため，(7) 式と (8) 式をそれぞれ独立して解くことはできず，両式を連立させた解法が必要である．(7) 式と (8) 式の 4 個の変数 $c_{Na}$，$c_{Ca}$，$s_{Na}$，$s_{Ca}$ には，(1) 式の表面電荷の電荷バランス，(6) 式の交換平衡式を加えると，4 個の関係式が得られる．実際の数値解析手法は本報の範囲を超えているが，汎用ソフトを用いる場合においても，変数の数と関係式の数を確認することは大切である．

一方，土への吸着が生じない $Cl^-$，$NO_3^-$ の移動は，

$$\frac{\partial \theta c_{Cl}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D \frac{\partial c_{Cl}}{\partial z} - \theta v c_{Cl}\right) \tag{9}$$

$$\frac{\partial \theta c_{NO_3}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D \frac{\partial c_{NO_3}}{\partial z} - \theta v c_{NO_3}\right) \tag{10}$$

(9) 式，(10) 式は，それぞれを独立に解くことができる．すなわち，$Cl^-$ と $NO_3^-$ の移動は，相互に干渉することはなく，また陽イオン交換の影響を受けない．

溶液の電荷バランスが満たされるとき，溶液中の陽イオンと陰イオンのそれぞれの溶液電荷濃度の総和である溶液全電荷濃度 $c_T$（$mmol_c\ cm^{-3}$）は等しい．

$$c_T = c_{Na} + 2c_{Ca} = c_{Cl} + c_{NO_3} \tag{11}$$

(7) 式と (8) 式の $\theta$ と $v$ は共通に与えられる．さらに $D$ がイオン種によらず一定と仮定すると，(7) 式 + (8) 式 ×2 の各項を加算することができ，(2) 式，(11) 式を用いると，陽イオンの $c_T$ に関する CDE が得られる．

$$\frac{\partial \theta c_T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\theta D \frac{\partial c_T}{\partial z} - \theta v c_T\right) \tag{12}$$

陰イオンに対しても同様に (9) 式 + (10) 式に (11) 式を用いると，同じく (12) 式が得られる．すなわち，$D$ がイオン種によらず一定のとき，(7) 式 ～ (10) 式で与えられる $Na^+$，$Ca^{2+}$，$Cl^-$，$NO_3^-$ の移動においては，(11) 式の溶液の電荷バランスが満たされる．なお，$D$ がイオン種により異なる場合は，局所的に電荷バランスを満たさない分布となり，発生する電場によるイオンの相互作用の考慮が必要になる．そのため，厳密には単純化された (7) 式 ～ (10) 式の移動モデルの適用外となる．本報で用いた HP1 においては，同一の D の値を対象イオンに対して与えることが指定されている．

計算は，$Na^+$，$Ca^{2+}$，$Cl^-$，$NO_3^-$ の 4 成分の長さ $L$ の土カラム中の鉛直下向きの移動を対象とする．そのため，(7) 式 ～ (10) 式の各成分の CDE に対して，(13) 式の初期条件，表面境界条件には (14) 式のフラックス境界，下端境界には (15) 式の濃度勾配ゼロの境界条件を与える（取出ら, 2006）．

$$c(z,\,0) = c_i \tag{13}$$

$$-\theta D \frac{\partial c}{\partial z} - \theta v c\Big|_{z=0^+} = J_w c_0 \tag{14}$$

$$\frac{\partial c}{\partial z}(-L,\,t) = 0 \tag{15}$$

ここで，$c_i$ は初期溶液濃度，$c_0$ は浸透溶液濃度であり，それぞれの CDE に対して，それぞれの溶液の対応するイオンの濃度を与える．

初期，境界条件が与えられると，それぞれの成分の溶液濃度 $c$ と吸着濃度 $s$ の分布が得られる．さらにマスバランスと電荷バランスの検討には，単位土体積当たりの電荷量である土体積電荷濃度が必要である．土 1 $cm^3$ あたりの全陽イオン電荷濃度 $m_{Tc}$（$mmol_c\ cm^{-3}$）は，$Na^+$ と $Ca^{2+}$ の土体積吸着電荷濃度と土体積溶質電荷濃度との和であり，(1) 式と (11) 式より，

$$\begin{aligned} m_{Tc} &= \rho_b s_{Na} + 2\rho_b s_{Ca} + \theta c_{Na} + 2\theta c_{Ca} \\ &= \rho_b \sigma_{CEC} + \theta c_T \end{aligned} \tag{16}$$

一方，吸着のない陰イオンの土 1 $cm^3$ あたりの全陰イオン電荷濃度 $m_{Ta}$（$mmol_c\ cm^{-3}$）は，$Cl^-$ と $NO_3^-$ の溶液電荷濃度の和である．

$$m_{Ta} = \theta c_{Cl} + \theta c_{NO_3} = \theta c_T \tag{17}$$

非定常水分流れの条件では，(7) 式 ～ (10) 式の $\theta$ と $v$ は水分流れのリチャーズ式から与えられる．一方，水分量 $\theta$ が一定の定常水分流れで $v$ が一定のとき，(7) 式 ～ (10) 式は単純化される（ジュリー・ホートン, 2006）．

$$\frac{\partial c_{Na}}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta}\frac{\partial s_{Na}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_{Na}}{\partial z^2} - v\frac{\partial c_{Na}}{\partial z} \tag{18}$$

$$\frac{\partial c_{Ca}}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta}\frac{\partial s_{Ca}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_{Ca}}{\partial z^2} - v\frac{\partial c_{Ca}}{\partial z} \tag{19}$$

$$\frac{\partial c_{Cl}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_{Cl}}{\partial z^2} - v\frac{\partial c_{Cl}}{\partial z} \tag{20}$$

$$\frac{\partial c_{NO_3}}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_{NO_3}}{\partial z^2} - v\frac{\partial c_{NO_3}}{\partial z} \tag{21}$$

$c_T$ に関する（12）式は，

$$\frac{\partial c_T}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c_T}{\partial z^2} - v\frac{\partial c_T}{\partial z} \tag{22}$$

以下に示す計算例は飽和定常水分流れの条件であるため，溶質移動式には（18）式 ～（22）式を用いている．また，$c_T = c_{Cl} + c_{NO_3}$ の関係にある陰イオンの（20）式 ～（22）式は，$c$ に関して線形であるため，初期条件，境界条件の解の重ね合わせが可能である（ファーロウ, 1983）．そのため．$Cl^-$ の初期溶液濃度と境界溶液濃度を $c_{i,Cl}$ と $c_{0,Cl}$，$NO_3^-$ を $c_{i,NO_3}$ と $c_{0,NO_3}$ とすると，（20）式の $c_{Cl}$ の解と（21）式の $c_{NO_3}$ の解の和は，（22）式に $c_{i,T} = c_{i,Cl} + c_{i,NO_3}$ の初期条件，$c_{0,T} = c_{0,Cl} + c_{0,NO_3}$ の境界条件を与えて得られる $c_T$ と等しい．

## 4. 計算例

長さ $L = 100$ cm の均一な土カラムに対して，$J_w = 6$ cm d$^{-1}$，$\theta = 0.46$ cm$^3$ cm$^{-3}$ の水分量の変化しない飽和定常水分流れ（HYDRUS の Soil Catalog の Silt）を与え，$v = J_w/\theta = 13.04$ cm d$^{-1}$，$\rho_b = 1.4$ g cm$^{-3}$ とした．溶質移動には，$D_0 = 1$ cm$^2$ d$^{-1}$，$\lambda = 1$ cm，$D = D_0 + \lambda v = 14.04$ cm$^2$ d$^{-1}$ の均一な土の標準的な値を用いた．また，$\sigma_{CEC} = 0.1$ mmol$_c$ g$^{-1}$（$= 10$ cmol$_c$ kg$^{-1}$）として，$Ca^{2+}$-$Na^+$ イオン交換に対しては Fig. 3 の交換等温線を用いた．

計算例は，初期溶液電荷濃度 $c_i = 0.03$ mmol$_c$ cm$^{-3}$ の土カラムに初期濃度より高い溶液電荷濃度 $c_0 = 0.1$ mmol$_c$ cm$^{-3}$ の浸透溶液を与える 2 条件である．条件 1 は $NaNO_3$ 溶液で Na 飽和した土への $CaCl_2$ 溶液の浸透，条件 2 は $Ca(NO_3)_2$ 溶液で Ca 飽和した土へ NaCl 溶液の浸透である．いずれの条件においても，浸透溶液の陰イオンは $Cl^-$，初期溶液では $NO_3^-$ とした．Table 1 は，条件 1 と条件 2 の（18）式 ～（21）式に与えた浸透溶液のモル濃度 $c_0$ と初期溶液のモル濃度 $c_i$ である．以下の計算結果では，それぞれの条件の電荷バランスを比較するために価数 × モル濃度（mmol cm$^{-3}$）の電荷濃度（mmol$_c$ cm$^{-3}$）を用いる．

Fig. 4 の（a）～（f）に浸透過程の土中の $Na^+$，$Ca^{2+}$，$Cl^-$，$NO_3^-$ の溶液電荷濃度分布を示す．条件 1 の陽イオンは（a）$Ca^{2+}$，（b）$Na^+$，条件 2 の陽イオンは（c）$Na^+$，（d）$Ca^{2+}$ であり，陰イオンの（e）$Cl^-$，（f）$NO_3^-$ は 2 条件で共通である．また，上段の（a），（c），（e）は浸透溶液中のイオン，下段の（b），（d），（f）は初期溶液中のイオンである．Fig. 5 は，$Na^+$ と $Ca^{2+}$ の陽イオンと $Cl^-$ と $NO_3^-$ の陰イオンの溶液全電荷濃度 $c_T$ 分布（陰イオンは共通）である．陽イオンの $c_T$ 分布は，$Na^+$ と $Ca^{2+}$ の溶液電荷濃度の積み上げ図，また陰イオンの $c_T$ 分布は，$Cl^-$ と $NO_3^-$ の溶液電荷濃度の積み上げ図として示した．条件 1 の陽イオンは（a）4 d，（b）8 d，条件 2 の陽イオンは（c）4 d，（d）8 d であり，陰イオンは（e）4 d，（f）8 d である．

Fig. 4（e），（f）の $Cl^-$ 溶液濃度分布と $NO_3^-$ 溶液濃度分布は 2 条件で等しい．高濃度の $Cl^-$ が浸透して，初期の低濃度の $NO_3^-$ は排出されて，10 日程度で下端まで $Cl^-$ に置き換わる．Fig. 5（e）の 4 d における積み上げ $c_T$ 分布は，$Cl^-$ の浸透により 30 ～ 80 cm 深さにおいて $Cl^-$ と $NO_3^-$ が混在していること，また Fig. 5（f）の 8 d は，ほぼ下層まで $Cl^-$ に占められて $c_T$ は浸透溶液の濃度に近づくことを示す．

Fig. 4（e）の $Cl^-$ 溶液濃度分布は，（20）式に $c_{i,Cl} = 0$ mmol cm$^{-3}$，$c_{0,Cl} = 0.1$ mmol cm$^{-3}$，Fig. 4（f）の $NO_3^-$ 溶液濃度分布は，（21）式に $c_{i,NO_3} = 0.03$ mmol cm$^{-3}$，$c_{0,NO_3} = 0$ mmol cm$^{-3}$ の初期・境界条件を与えたときの解である．一方，(11) 式で与えられる $c_T$ の分布は，(22) 式に $c_{i,T} = 0.03$ mmol$_c$ cm$^{-3}$，$c_{0,T} = 0.1$ mmol$_c$ cm$^{-3}$ の初期・境界条件を与えても得られる．ここでは計算結果は示さないが，（22）式による $c_T$ 分布の計算結果は，Fig. 4 の $Cl^-$ 溶液濃度分布と $NO_3^-$ 溶液濃度分布の和として求めた Fig. 5（e），（f）の $c_T$ 分布と等しく，線形偏微分方程式の解の重ね合わせの性質を確認できる（ファーロウ, 1983）．

Fig. 4（a）の条件 1 の $Ca^{2+}$ 溶液濃度分布は，Fig. 4（e）の $Cl^-$ 溶液濃度分布に比べて浸透が大きく遅れ，濃度前線の勾配が大きい．$Ca^{2+}$ 溶液濃度分布は交換吸着の影響を受けるが，$Cl^-$ 溶液濃度分布は吸着の影響を受けない．$Cl^-$ 溶液濃度分布（e）と $Ca^{2+}$ 溶液濃度分布（a）の差は，交換して吸着した $Ca^{2+}$，すなわち脱着した $Na^+$ の寄与分である（溶液単位体積あたりの溶液濃度 $c$ は，土単位体積当たりの溶質量である土体積濃度 $\theta c$ とは異なることに注意）．Fig. 4（b）の $Na^+$ 溶液濃度分布は，$Ca^{2+}$ と交換して脱着した分と初期分の和である．下層へ向けて浸透溶液の $c_0 = 0.1$ mmol$_c$ cm$^{-3}$ まで濃度が増加して，さらに下層へ初期濃度の $c_i = 0.03$ mmol$_c$ cm$^{-3}$ まで減少する．$Na^+$ 溶液濃度分布は，上端部の濃度勾配が大きく，下端の濃度前線の勾配が小さいのが特徴である．そして，浸透溶液には $Na^+$ が含まれないので，表層から下方へと濃度がゼロになるが，上端部の濃度勾配の大きい領域の下方への進行は遅い．この急勾配の領域は，Fig. 4（a）の $Ca^{2+}$ 濃度前線の領域に一致する．

**Table 1** 条件 1 と条件 2 の浸透溶液のモル濃度 $c_0$ と初期溶液のモル濃度 $c_i$（mmol cm$^{-3}$）．

| Condition | Solution | $Ca^{2+}$ | $Na^+$ | $Cl^-$ | $NO_3^-$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $c_0$ | 0.05 | 0 | 0.1 | 0 |
| | $c_i$ | 0 | 0.03 | 0 | 0.03 |
| 2 | $c_0$ | 0 | 0.1 | 0.1 | 0 |
| | $c_i$ | 0.015 | 0 | 0 | 0.03 |

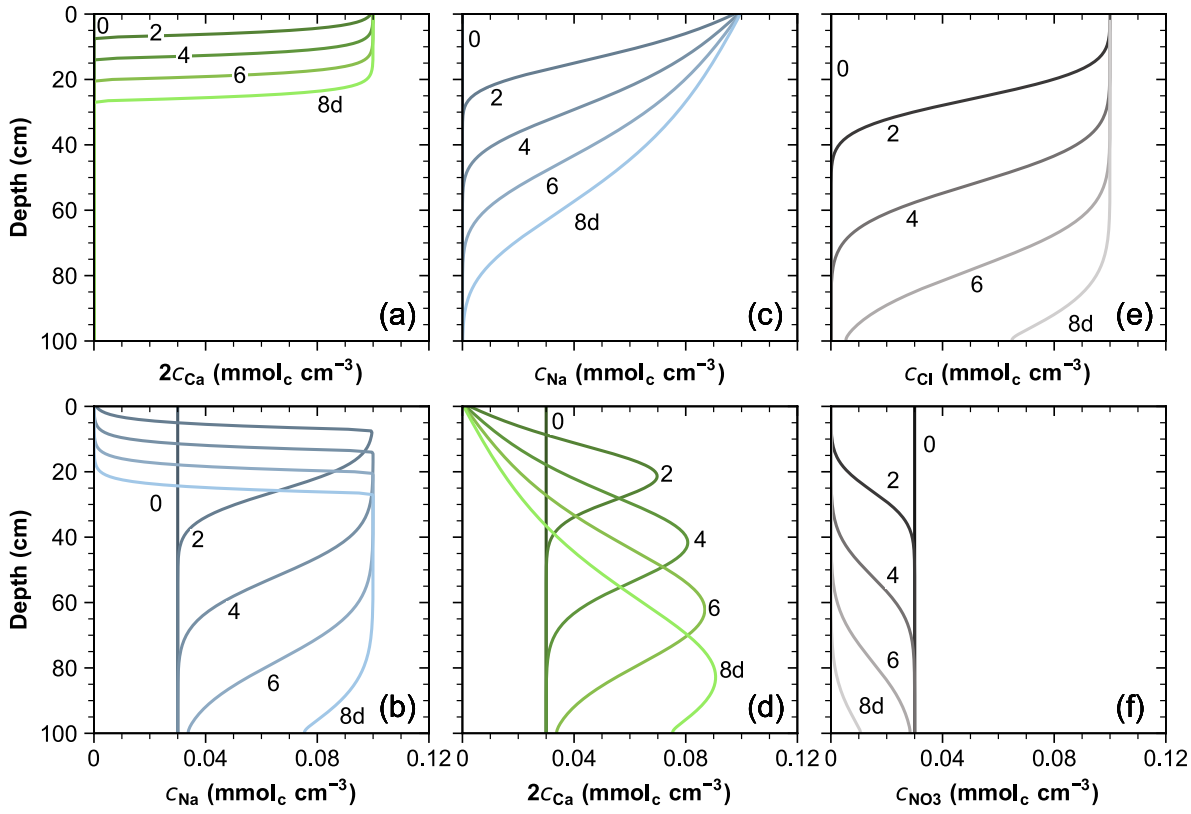



**Fig. 4**　条件 1（(a)，(b)）と条件 2（(c)，(d)）の $Na^+$，$Ca^{2+}$，$Cl^-$，$NO_3^-$ の溶液電荷濃度分布（陰イオンは共通）．

一方，Fig. 4（c）の条件 2 の $Na^+$ 溶液濃度分布は，条件 1 の $Ca^{2+}$ 溶液濃度分布（a）に比べて $Cl^-$ 溶液濃度分布（e）に対する遅れが小さく，濃度前線の勾配が小さくなだらかである．$Cl^-$ 溶液濃度分布（e）と $Na^+$ 溶液濃度分布（c）の差は，交換して吸着した $Na^+$，すなわち脱着した $Ca^{2+}$ の寄与分である．Fig. 4（d）の $Ca^{2+}$ 溶液濃度分布は，$Na^+$ と交換して脱着した分と初期分の和である．$Na^+$ と交換して脱着する $Ca^{2+}$ は，Fig. 4（b）の条件 1 の $Na^+$ と同様に下方へと濃度が増加してピークを示すが，濃度ピーク上部の濃度勾配が小さくなだらかである．しかし，濃度ピーク下部は，条件 1 の $Na^+$ 濃度分布と等しい．

Fig. 5 の 4 d と 8 d の $c_T$ 分布では，条件 1 の陽イオンの和（(a)，(b)），条件 2 の陽イオンの和（(c)，(d)），陰イオンの和（(e)，(f)）の 3 種類の $c_T$ が一致する．これは，$D$ がイオン種によらず一定のときに（12）式，（22）式が得られることに由来する．すなわち，陽イオンと陰イオンの $c_T$ 分布の一致は，いずれの条件においても溶液の電荷バランスがすべての位置で満たされていることを示す．また，前節で示したように陽イオンと陰イオンの溶質移動式は独立しているため，計算精度の高さも確認できる．

Fig. 5 の $c_T$ 分布の積み上げの内訳からは，$Cl^-$ 溶液濃度分布に対する交換吸着する陽イオンの遅れと前線形状の違いを比較できる．条件 1 の $Ca^{2+}$（(a)，(b)）は急勾配の前線形状を維持しながら下方へ前線が移動するのに対し，条件 2 の $Na^+$（(c)，(d)）は前線の勾配を広げながら浸透する．条件 1 の $c_T$ 分布の内訳は，吸着する $Ca^{2+}$ から脱着した $Na^+$ に狭い領域で入れ替わる．そのため，$Ca^{2+}$ の急勾配の前線位置において，Fig. 4（b）の $Na^+$ 濃度ピーク上部の濃度勾配の大きい領域が生じたことがわかる．同様に，条件 2 の $c_T$ 分布の内訳は，吸着する $Na^+$ から脱着した $Ca^{2+}$ に広い領域で緩やかに入れ替わる．そのため，$Na^+$ の緩やかな前線位置に，Fig. 4（d）の $Ca^{2+}$ 溶液濃度分布におけるピーク上部の濃度勾配の緩やかな領域が生じたことがわかる．また，いずれの条件においても浸透溶液の陽イオンが到達していない下端部の領域（Fig. 4（b)，（d）の濃度ピーク下部）が存在する．この領域においては，条件 1 では $c_T = c_{Na}$，条件 2 では $c_T = 2c_{Ca}$ となる．そのため，Fig. 4（b）の条件 1 の $Na^+$ 溶液濃度分布と Fig. 4（d）の条件 2 の $Ca^{2+}$ 溶液濃度分布は濃度ピーク下部において一致する．

条件 1 と条件 2 は同じ濃度条件の陽イオンの浸透であるが，Fig. 4 の $Ca^{2+}$ 溶液濃度分布（a）と $Na^+$ 溶液濃度分布（c）は，濃度前線の勾配が大きく異なる．上に凸の $Ca^{2+}$-$Na^+$ 交換等温線（Fig. 3）は，$Ca^{2+}$ 溶液分率が小さいときの勾配が大きく，特に $Ca^{2+}$ 溶液分率がゼロからのわずかな増加に対して大きな $Ca^{2+}$ 吸着を与える．条件 1 では，Fig. 4（a）の $Ca^{2+}$ 濃度前線の先端部において $Ca^{2+}$ の吸着量は大きい．そのため，先端部の下方への移動が遅れ，濃度分布の広がりが抑制される．この濃度前線における選択性の高いイオン交換は，積極的交

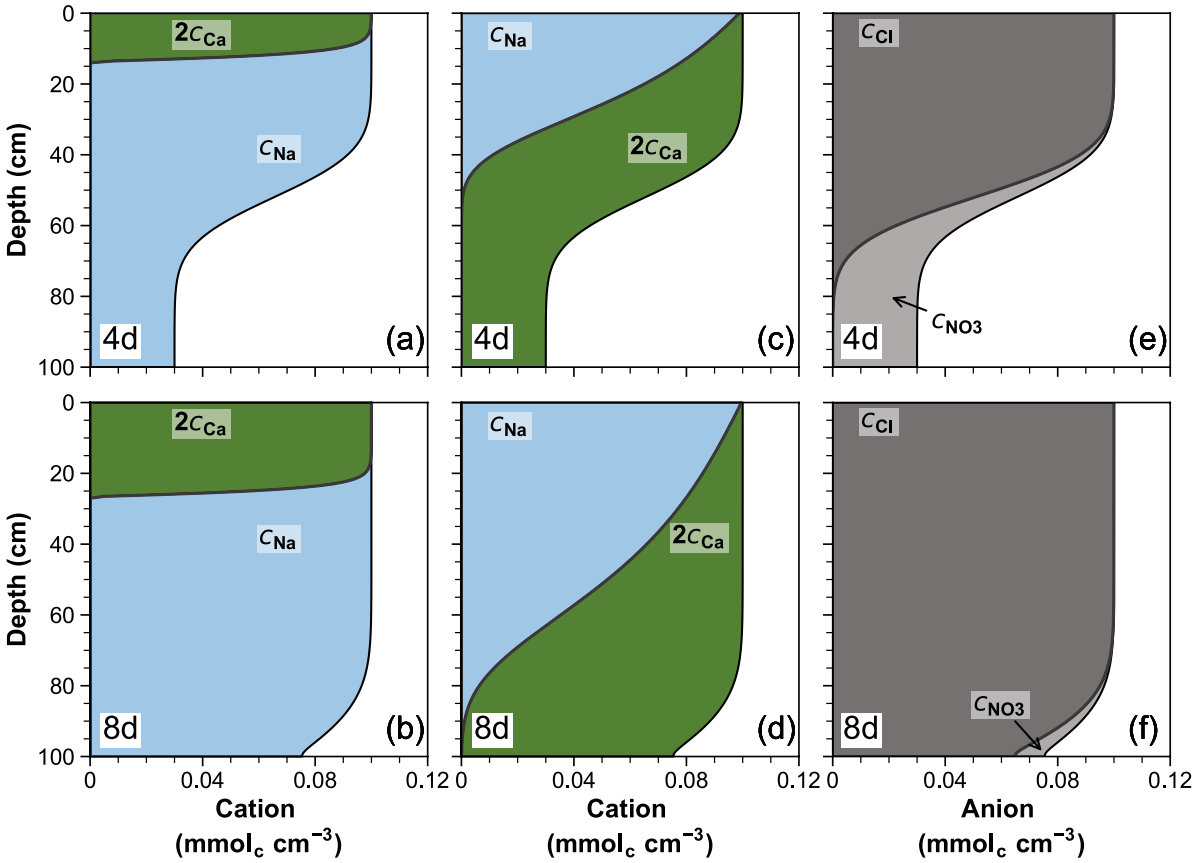



**Fig. 5** 条件 1（(a)，(b)）と条件 2（(c)，(d)）の $Na^+$ と $Ca^{2+}$ の陽イオンと $Cl^-$ と $NO_3^-$ の陰イオンの溶液全電荷濃度 $c_T$ 分布（陰イオンは共通）．

換とよばれる（Bolt, 1980; 石黒, 2021）．

一方，条件 2 の Fig. 4（c）では，$Na^+$ 濃度前線の $Na^+$ 溶液分率の増加に対して $Na^+$ の吸着量は小さい．そのため $Na^+$ 濃度前線の下方への移動は，条件 1 の $Ca^{2+}$ 濃度前線（Fig. 4（a））の移動に比べて速く，表層から前線位置まで全体に濃度勾配が減少する．この濃度前線における選択性の低いイオン交換は，消極的交換とよばれる（Bolt, 1980; 石黒, 2021）．この吸着特性の違いについては，さらに単位土体積の吸着濃度の変化に基づき議論する（Figs. 6, 7）．

このように，各成分の溶液濃度分布の形状はイオン交換特性を反映するが，それぞれの成分の移動には，土の単位体積当たりの溶質と交換性陽イオンの電荷濃度が影響する．Fig. 6 は，4 d と 8 d の（16）式の $m_{Tc}$ と（17）式の $m_{Ta}$ の各成分の土体積電荷濃度の積み上げ分布である．積み上げ要素の順番は，陽イオンは交換性陽イオンの浸透陽イオン，初期陽イオン，溶液の浸透陽イオン，初期陽イオンの順とし，陰イオンは溶液の浸透陰イオン $Cl^-$，初期陰イオン $NO_3^-$ の順である．条件 1 の陽イオンは（a），(b)，条件 2 の陽イオンは（c），(d）であり，陰イオンの（e），(f）は 2 条件で共通である．

土 1 cm$^3$ あたりの全交換性陽イオン容量は，$\rho_b\sigma_{CEC} = 0.14$ mmol$_c$ cm$^{-3}$ である．溶液条件により交換性陽イオンの組成は変化するが，その総和である土体積全吸着濃度は常に 0.14 mmol$_c$ cm$^{-3}$ である．溶液の電荷バランスは満たされているため，溶液の陽イオンと陰イオンの土体積全電荷濃度 $\theta c_T$ は等しい．また，$\theta$ の変化しない飽和定常水分流れの条件であるため，Fig. 5 の $c_T$ 分布と Fig. 6 の $\theta c_T$ と内訳の分布形状は等しい（$\theta$ の変化する非定常水分流れにおける $\theta c_T$ 分布は，$\theta$ 分布の影響を受ける点は注意が必要である）．

Table 2 は，2 条件の浸透溶液成分の 1 cm$^2$ 断面における 100 cm の土層全体の電荷量（mmol$_c$ cm$^{-2}$）である．条件 1 では，交換性 Ca 量（$2\rho_b s_{Ca}$），溶液中の $Ca^{2+}$ 電荷量（$2\theta c_{Ca}$），全 Ca 電荷量（Total Ca），溶液中の $Cl^-$ 電荷量（$\theta c_{Cl}$），条件 2 では，交換性 Na 量（$\rho_b s_{Na}$），溶液中の $Na^+$ 電荷量（$2\theta c_{Ca}$），全 Na 電荷量（Total Na），

**Table 2** 条件 1 と条件 2 の浸透溶液成分の 1 cm$^2$ 断面における土層全体の電荷量（mmol$_c$ cm$^{-2}$）．

| Condition | Days | $2\rho_b s_{Ca}$ | $2\theta c_{Ca}$ | Total Ca | $\theta c_{Cl}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 4 d | 1.855 | 0.545 | 2.400 | 2.400 |
| | 8 d | 3.662 | 1.138 | 4.800 | |
| Condition | Days | $\rho_b s_{Na}$ | $\theta c_{Na}$ | Total Na | $\theta c_{Cl}$ |
| 2 | 4 d | 1.259 | 1.141 | 2.400 | 2.400 |
| | 8 d | 2.572 | 2.228 | 4.800 | – |

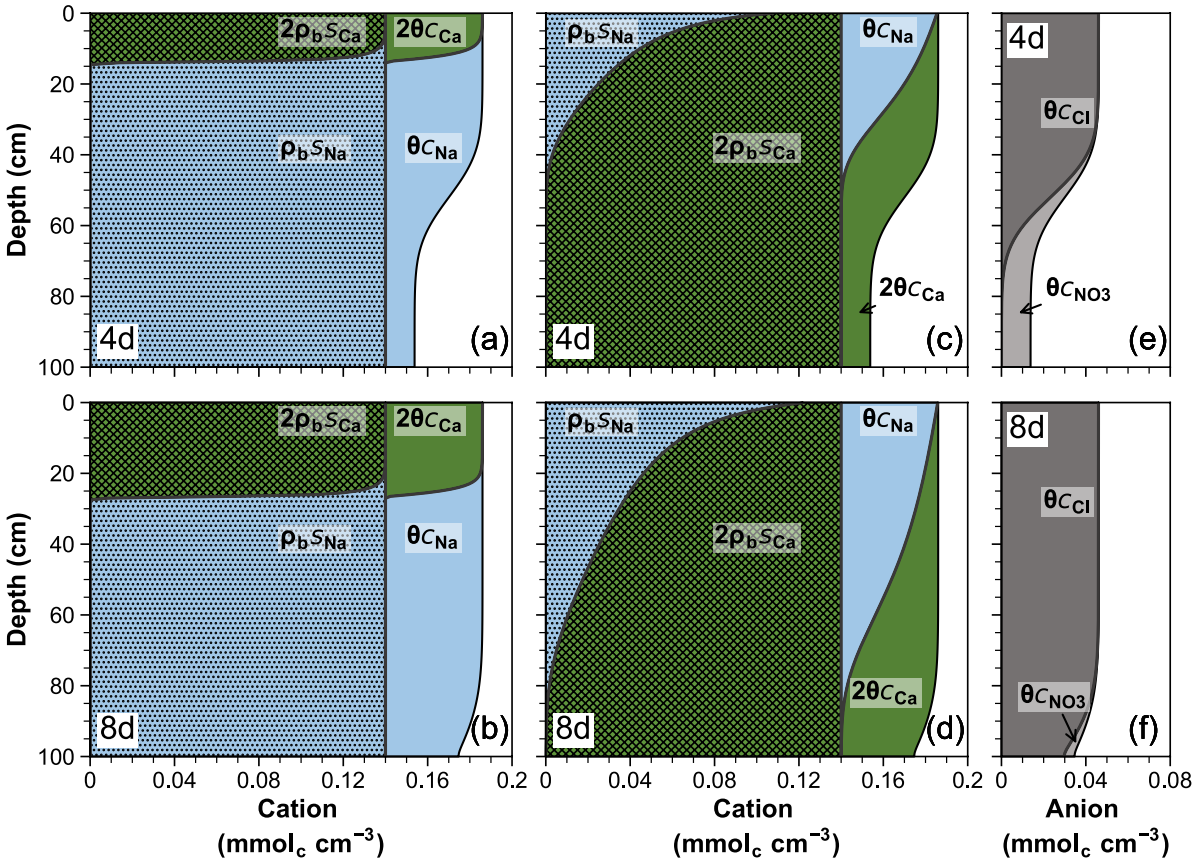



**Fig. 6**　条件 1（(a)，(b)）と条件 2（(c)，(d)）の土体積全陽イオン電荷濃度 $m_{Tc}$ と土体積全陰イオン電荷濃度 $m_{Ta}$ の積み上げ分布（陰イオンは共通）．

溶液中の $Cl^-$ 電荷量（$\theta c_{Cl}$）を示した．溶液それぞれの成分の電荷量は，Fig. 6 の土体積電荷濃度分布の面積として求めた．なお，8 d の $Cl^-$ 電荷量は，下端からの排出が生じているため省いた．

条件 1 の Na 飽和の初期状態では，交換性 Na の土体積濃度は 0.14 $mmol_c\ cm^{-3}$，溶液中の $Na^+$ の土体積電荷濃度は $\theta c_i = 0.46$（$cm^3\ cm^{-3}$）$\times 0.03$（$mmol_c\ cm^{-3}$）$= 0.0138\ mmol_c\ cm^{-3}$ であり，その和である $m_{Tc}$ は 0.1538 $mmol_c\ cm^{-3}$ である．Fig. 6（a）では，4 d において浸透溶液の $Cl^-$ が到達していない 80 cm より深い位置（Fig. 4（e））は初期状態である．$CaCl_2$ 溶液は $J_w c_0 = 6$（$cm\ d^{-1}$）$\times (2 \times 0.05)$（$mmol_c\ cm^{-3}$）$= 0.6\ mmol_c\ d^{-1}\ cm^{-2}$ で浸透するため，4 d の 1 $cm^2$ あたりの添加量は 2.4 $mmol_c\ cm^{-2}$，8 d は 4.8 $mmol_c\ cm^{-2}$ である．これは Table 2 の分布の面積として求めた土層全体の全 Ca 電荷量（Total Ca）と等しい．また，4 d の溶液中の Cl 量（$\theta c_{Cl}$）とも等しく，計算がマスバランスを満たしていることを確認できる．

土層に添加された $Ca^{2+}$ にすべて置き換わる完全交換により Ca 飽和が生じると，交換性 Ca の土体積濃度は 0.14 $mmol_c\ cm^{-3}$，溶液中の $Ca^{2+}$ の土体積電荷濃度は $2\theta c_0 = 0.46$（$cm^3\ cm^{-3}$）$\times (2 \times 0.05)$（$mmol_c\ cm^{-3}$）$= 0.046\ mmol_c\ cm^{-3}$ であり，その和である $m_{Tc}$ は 0.186 $mmol_c\ cm^{-3}$ である（Fig. 6（a），(b）の上層部）．このとき，全量に対する交換性 Ca の割合は 0.753 である．濃度前線の先端部における吸着量の大きい $Ca^{2+}$ の浸透では，交換性 Ca の土体積濃度が増加する領域が狭い矩形の分布を示し，下方へと $Ca^{2+}$ が移動しても矩形の分布形状を維持するのが特徴である．Fig. 6（a）の 4 d の面積比から求まる交換性 Ca 量の割合（Table 2 の $2\rho_b s_{Ca}$/Total Ca）は 0.773，Fig. 6（b）の 8 d では 0. 763 である．すなわち，完全交換したときの交換性 Ca の割合をほぼ維持しながら $Ca^{2+}$ の下方への浸透が進行する．完全交換による Ca 飽和量よりも浸透過程における土層内の交換性 Ca 量の割合がわずかに高いのは，$Ca^{2+}$ の濃度前線における $c_T$ が浸透溶液の 0.1 $mmol_c\ cm^{-3}$ よりわずかに小さく（Fig. 5（a），(b)），その分 $Ca^{2+}$ の選択性がわずかに高いためである（Fig. 3）．しかし，下方へと Ca 飽和が進行すると，相対的に濃度前線の効果が小さくなり，交換性 Ca の割合は 0.753 に近づいていく．

条件 2 の Ca 飽和の初期状態は，交換性 Ca の土体積濃度は 0.14 $mmol_c\ cm^{-3}$，溶液中の $Ca^{2+}$ の土体積電荷濃度は $2\theta c_i = 0.46$（$cm^3\ cm^{-3}$）$\times (2 \times 0.015)$（$mmol_c\ cm^{-3}$）$= 0.0138\ mmol_c\ cm^{-3}$ であり，その和である $m_{Tc}$ は条件 1 と等しく 0.1538 $mmol_c\ cm^{-3}$ である．Fig. 6（c）では，4 d において浸透溶液が到達していない 80 cm より深い位置は初期状態である．NaCl 溶液の 4 d，8 d の添加量も条件 1 と等しく，それぞれ 2.4 $mmol_c\ cm^{-2}$，4.8 $mmol_c\ cm^{-2}$ である．これは Table 2 の土層内の全 Na 電荷量（Total Na）と等しい．また，4 d の溶液中の

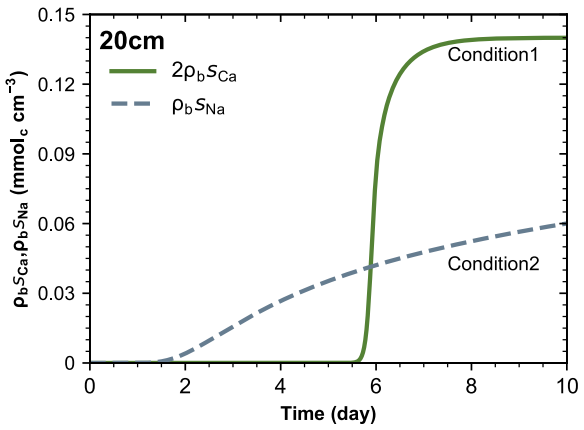



**Fig. 7** 深さ 20 cm における条件 1 の交換性 Ca の土体積電荷濃度 $2\rho_b s_{Ca}$ と条件 2 の交換性 Na の土体積電荷濃度 $\rho_b s_{Na}$ の変化.

Cl 量（$\theta c_{Cl}$）とも等しい.

$Ca^{2+}$ を含まない NaCl 溶液の浸透ではあるが，Fig. 6（d）の 8 d における表層の交換性 Na 土体積濃度は 0.12 $mmol_c$ $cm^{-3}$ であり，Na 飽和したときの 0.14 $mmol_c$ $cm^{-3}$ に達していない．これは，$Ca^{2+}$ の溶液分率が 0.001 まで低下しても吸着分率が 0.13 である $Ca^{2+}$ の選択性の高さが原因である（Fig. 3）．濃度前線の先端部における吸着量の小さい $Na^{+}$ の浸透では，交換性 Na の土体積濃度分布は上に凸の形状である（Fig. 6（c），（d））．これは，前線の先端の溶液電荷濃度が低い位置ほど吸着量が小さいことを示している．Fig. 6（c）の 4 d の面積比から求まる交換性 Na 量の割合（Table 2 の $2\rho_b s_{Ca}$/Total Na）は 0.52，Fig. 6（d）の 8 d では 0.54 であり，土層全体でも交換性 Na 量の増加割合は小さい.

陰イオンの移動は陽イオン交換の影響を受けないため，Fig. 6（e），（f）の陰イオンの土体積電荷濃度分布と内訳は条件 1 と条件 2 で同じであり，$Cl^{-}$ が初期溶液の $NO_3^{-}$ を押し出しながら浸透する．条件 1 の 4 d における土層全体の $Cl^{-}$ 量（Table 2 の $\theta c_{Cl}$）は，全 Ca 電荷量（Total Ca）と等しい 2.4 $mmol_c$ $cm^{-2}$ である．そのため，土層全体の溶液の $Cl^{-}$ 量と $Ca^{2+}$ 量（$2\theta c_{Ca}$）の差 1.855 $mmol_c$ $cm^{-2}$ が $Ca^{2+}$ の交換吸着量，すなわち $Na^{+}$ の交換脱着量である．条件 2 においても同様であり，4 d の溶液の $Cl^{-}$ 量（Table 2 の $\theta c_{Cl}$）と $Na^{+}$ 量（$\theta c_{Na}$）の差 1.259 $mmol_c$ $cm^{-2}$ が $Na^{+}$ の交換吸着量，すなわち $Ca^{2+}$ の交換脱着量である.

Fig. 7 は，深さ 20 cm における条件 1 の交換性 Ca の土体積電荷濃度の $2\rho_b s_{Ca}$ と条件 2 の交換性 Na の土体積電荷濃度の $\rho_b s_{Na}$ の時間変化である．条件 1 の $Ca^{2+}$ 濃度前線が深さ 20 cm に到達するのは 5.5 d である（Fig. 4（a））．交換性 Ca 濃度は 5.5 d から急速に増加し，8 d に Ca 飽和の 0.14 $mmol_c$ $cm^{-3}$ にほぼ達する．Fig. 4（a）の $Ca^{2+}$ 濃度前線の先端部の急勾配と下方への遅い移動は，この交換性 Ca の急増が原因である．一方，条件 2 の交換性 Na 濃度は，1.5 d からゆっくりと増加し，10 d においても 0.06 $mmol_c$ $cm^{-3}$ に満たない．Fig. 4（c）の $Na^{+}$ 濃度前線のゆるやかな濃度勾配と濃度増加の遅さは，この交換性 Na 増加の遅さが原因である.

このように，土の単位体積当たりの溶質と交換性陽イオンの電荷濃度分布により，土層全体の各成分のマスバランス，また表面電荷と溶液の電荷バランスを確認することができる．イオン交換を伴う溶質移動では，イオン交換特性を反映した各成分の溶液濃度と交換性陽イオン濃度の分布が形成されるため，溶質移動の解析には，溶液電荷濃度と土単位体積あたりの溶質と交換性陽イオンの電荷濃度の両者の検討が必要である.

## 5. おわりに

電荷を多く持つ土中では，多くのイオンが交換性イオンとして吸着し，土中溶液の濃度と組成が変化するとイオン交換が生じる．このイオンの吸着に関しては，土壌化学の分野では土の電荷特性，土表面への特異吸着などの詳細が研究されてきた．一方，溶質移動の観点からは，イオン交換を考慮した溶質移動モデルの構築が必要である．しかし，土壌物理の分野において，イオン交換を伴う溶質移動の解析事例は少ない．これは，数値解法の難しさや利用できる汎用プログラムが限られることも理由であるが，極めて複雑な吸着現象を溶質移動モデルに組み込むために，様々な現象を適切に単純化したモデルが必要であり，モデル化に対する工学的な難しさも影響していると思われる.

本報では，一定の負電荷を持つ土中に $Ca^{2+}$ と $Na^{+}$ の 2 種類の陽イオンが存在して，$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換を伴う土中の溶質移動を対象に解説をした．土の交換特性は溶液濃度と吸着濃度により表される選択係数によって与え，土の負電荷は交換性陽イオンの吸着により電荷バランスが満たされると仮定した．また，それぞれのイオン種の移流分散式に対しては分散係数を一定として，局所的な電荷バランスのばらつきが生じることなく，常に溶液の電荷バランスを満たす溶質移動モデルを仮定した．溶質移動は溶液単位体積当たりの溶質の溶液モル濃度に応じて生じるが，溶液の電荷バランスは溶液電荷濃度，土単位体積あたりの表面電荷の負電荷量の電荷バランスは交換性陽イオンの土体積濃度に応じて満たされる．また各成分のマスバランスは，溶質と交換性陽イオンの土体積電荷濃度に応じて満たされる．そのため，計算結果に対しては，これら異なる濃度の視点からの検討が必要である.

計算事例には，水分飽和した Na 飽和土と Ca 飽和土に対して，それぞれ初期土中溶液より溶液濃度の高い $CaCl_2$ 溶液と NaCl 溶液が飽和浸透する 2 条件を示した．そして，陽イオン，陰イオンの各成分の溶液濃度分布，陽イオンと陰イオンの全溶液電荷濃度分布とその内訳，また土単位体積当たりの溶質と交換性陽イオンの電荷濃度分布に基づき，各成分のマスバランス，表面電荷と交換

性陽イオンの電荷バランス，また溶液中の陽イオンと陰イオンの溶液電荷濃度の電荷バランスを確認した．そして，$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換を伴う溶質移動では，$Ca^{2+}$ の濃度前線の先端部における交換吸着量は大きく，$Na^{+}$ の濃度前線の先端部における交換吸着量は小さいことを示した．その結果，$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換特性を反映した各成分の溶液電荷濃度分布，土単位体積当たりの溶質と交換性陽イオンの電荷濃度分布が形成されることを示した．次報では，さらに溶液電荷濃度の影響に焦点を当て，溶液電荷濃度の低い $CaCl_2$ 溶液と NaCl 溶液の飽和浸透，溶液分率を一定にした濃縮溶液の浸透，また水分蒸発による土中溶液の濃縮過程について比較検討を行う．

今回は，陽イオン交換容量 CEC は一定と仮定した．しかし，比較的容易に測定される CEC も，交換性陽イオン同様，測定法に依存した定義にならざるを得ない（和田, 2018）．また，土によっては pH 依存荷電も多く存在し，CEC も pH により変化する．さらに，拡散二重層，吸着イオン種固有の特異吸着などの存在を考えると，今回用いた移動モデルに限界があることは自明である．しかし，単純な溶質移動式に対してイオンの電荷を考慮してイオン交換の相互作用を加えるだけでも，マスバランス，電荷バランスなどの検討事項が大きく増えることを理解し，適切に移動モデルを適用できる力をつけることがまずは第一歩と考える．次報と合わせて，今後のイオン交換を伴う溶質移動現象のモデル化への一助となれば幸いである．

## 付録

### 1. $A^{a+}$ と $B^{b+}$ のイオン交換式

$A^{a+}$ と $B^{b+}$ の 2 種類の陽イオンが存在する溶液を考える．陽イオン交換反応は次式で表される（和田, 2018; 石黒, 2020）．

$$bA^{a+} + aBX_b \rightleftharpoons aB^{b+} + bAX_a \tag{A1}$$

$$K_{A\backslash B} = \frac{(AX_a)^b \left(B^{b+}\right)^a}{(BX_b)^a \left(A^{a+}\right)^b} \tag{A2}$$

ここで，$K_{A\backslash B}$ は平衡定数，$a$，$b$ はそれぞれのイオンの価数，( ) は活量である．水溶液中のイオンの活量は活量係数 $\gamma$ と溶液濃度 $c$ の積である．

$$(A^{a+}) = \gamma_A c_A, \quad (B^{b+}) = \gamma_B c_B \tag{A3}$$

ここで，$c$ はモル濃度（mol dm$^{-3}$）である．価数 × モル濃度で与えられる電荷濃度の和は，溶液全電荷濃度 $c_T$（mol$_c$ dm$^{-3}$）である．

$$c_T = ac_A + bc_B \tag{A4}$$

なお，付録では SI 単位を示すので，本文中の CGS 単位との関係を確認する際に利用していただきたい．交換性陽イオン容量（CEC）は，単位質量の土あたりの 2 種類の交換性陽イオンの電荷量の和 $\sigma_{CEC}$（mol$_c$ kg$^{-1}$）である．

$$\sigma_{CEC} = as_A + bs_B \tag{A5}$$

ここで，$s_A$ と $s_B$ は，それぞれの交換性陽イオンのモル濃度（mol kg$^{-1}$）である．交換性陽イオンの吸着濃度には交換体上の吸着イオンの濃度として電荷分率を用い，活量係数を $\gamma\prime$ とすると，交換性陽イオンの活量は，

$$(AX_a) = \gamma\prime_A as_A/\sigma_{CEC}, \quad (BX_b) = \gamma\prime_B bs_B/\sigma_{CEC} \tag{A6}$$

（A3）式，（A6）式を（A2）式に挿入すると，

$$K_{A\backslash B} = \frac{(\gamma\prime_A)^b(\gamma_B)^a\,(as_A/\sigma_{CEC})^b\,(c_B)^a}{(\gamma\prime_B)^a(\gamma_A)^b\,(bs_B/\sigma_{CEC})^a\,(c_A)^b} \tag{A7}$$

PHREEQC では，溶液イオンの活量 $\gamma$ には，修正版 Debye-Hückel（デバイ－ヒュッケル）式が用いられている（Appelo and Postma, 2005, (4.13) 式）．（A7）式は熱力学的には厳密な平衡式であるが，固体表面の様々な影響を受ける交換性イオンの活量に関する情報は限られ，活量係数 $\gamma\prime$ を推定することは難しい（和田, 2018）．そのため $\gamma = \gamma\prime$ と仮定することが多く，そのとき（A7）式の活量係数は相殺される．

$$K_{A\backslash B} = \frac{(as_A/\sigma_{CEC})^b\,(c_B)^a}{(bs_B/\sigma_{CEC})^a\,(c_A)^b} \tag{A8}$$

この単純化された濃度を用いた平衡定数は，（A7）式と区別して選択係数とよばれる．ここで示した交換性イオンの吸着濃度に対して（A6）式の電荷分率を用いた場合は，Gaines-Thomas の選択係数とよばれる．一方，吸着イオンのモル分率を吸着濃度に用いた場合は，Vanselow の選択係数とよばれる（和田, 2018; 石黒, 2020）．

（A5）式を（A8）式に代入して変形すると，

$$K_{A\backslash B} = \frac{\{(1 + (as_A)/(bs_B))\,c_B\}^a}{\{(1 + (bs_B)/(as_A))\,c_A\}^b} \tag{A9}$$

そのため，イオン交換は，吸着イオンの電荷割合 $(as_A)/(bs_B)$ に依存するが $\sigma_{CEC}$ に依存しない．

価数が等しいときは（$a = b$），（A8）式はさらに単純化される．

$$K_{A\backslash B} = \left(\frac{s_A c_B}{s_B c_A}\right)^a \tag{A10}$$

このとき，（A5）式を用いて B の吸着電荷分率を求めると，

$$\frac{bs_B}{\sigma_{CEC}} = \frac{as_B}{\sigma_{CEC}} = \frac{1}{1+K_{A\backslash B}^{\frac{1}{a}}(c_A/c_B)} \tag{A11}$$

このBの吸着電荷分率とある $c_T(=ac_A+ac_B)$ におけるBの溶液電荷分率 $bc_B/c_T$ の関係が交換等温線である．（A11）式の $c_A/c_B$ を $c_T$ を用いて $c_A$ を消去すると，

$$\frac{c_A}{c_B} = \frac{1-ac_B/c_T}{ac_B/c_T} \tag{A12}$$

これを（A11）式に代入すると，Bの吸着電荷分率は溶液電荷分率 $ac_B/c_T$ の関数となり，交換等温線が得られる．このとき，$c_A/c_B = x$ とすると，溶液電荷分率は $ac_B/c_T = 1/(1+x)$ となり，$x$ のみの関数であり $c_T$ に依存しない．そのため，2種類のイオンの価数が等しいときの交換等温線は，$c_T$ に依らない．また，吸着イオンの電荷分率とモル分率は等しいので，Gaines-ThomasとVanselowの選択係数は等しい．

一方，価数が異なる場合（$a \neq b, a < b$），ある溶液条件の吸着イオンの電荷割合 $as_A/(bs_B)$ は，（A9）式より与えられる $b$ 次の多項式の解となる．たとえば，$a=1$, $b=2$ とすると，

$$\left(\frac{s_A}{2s_B}\right)^2 - \frac{K_{A\backslash B}c_A^2}{c_B}\left(\frac{s_A}{2s_B}\right) - \frac{K_{A\backslash B}c_A^2}{c_B} = 0 \tag{A13}$$

2次方程式の解として $s_A/(2s_B)$ が得られる．このときBの吸着電荷分率は，次式で得られる．

$$\frac{2s_B}{\sigma_{CEC}} = \frac{2s_B}{s_A+2s_B} = \frac{1}{s_A/(2s_B)+1} \tag{A14}$$

この吸着電荷分率は，（A13）式における $c_A^2/c_B$ を含む解で与えられ，$c_A^2/c_B$ は（A12）式の両辺に $c_A$ を乗じて得られるので，$B$ の溶液電荷分率 $ac_B/c_T$ の関数として交換等温線が得られる．このとき，$c_A/c_B = x$ とすると，$c_A = xc_T/(x+2)$，$c_B = c_T/(x+2)$ であり，$c_A^2/c_B = x^2c_T/(x+2)$ となり，価数が異なるときの交換等温線は $c_T$ に依存する．

PHREEQCでは，活量を考慮した（A7）式と濃度に基づく（A8）式を選択できる．（6）式は，$A^{a+}$ を $Na^+$，$B^{b+}$ を $Ca^{2+}$ としたときの（A8）式である．Fig. 8は，$Ca^{2+}$- $Na^+$ 交換等温線の（A7）式と（A8）式の比較である．（A8）式の交換等温線はFig. 3と同一である．Fig. 8には，付録3に示すGapon式も示した．$c_T = 0.01$ $mol_c$ $dm^{-3}$ 程度までの希薄溶液では3種類の交換等温線の違いは小さいが，$c_T = 0.1$ $mol_c$ $dm^{-3}$ では，濃度に基づく（A8）式の $Ca^{2+}$ の吸着電荷分率は相対的に低い．活量を考慮した（A7）式とGapon式はよく一致している．なお，PHREEQCの標準データベースでは，$Na^+$ 以外の陽イオンに対して，溶液イオンと吸着イオンの修正版Debye-Hückel式の定数が等しく与えられていて，$Na^+$ 以外の陽イオン交換に対しては，活量係数が等しいため（A7）式と（A8）式は等しい．

現段階では，吸着された交換性陽イオンの活量を求めることは，理論的に，また実験的にも難しい．そのため，交換等温線に対する情報が十分にない場合には，活量を用いない単純なGaines-ThomasやVanselowの選択係数を用いることは現実的な選択と考える．いずれの場合でも，用いる交換等温線の特性を確認することは大切である．

### 2. イオン交換の半反応

イオン交換の平衡定数は，それぞれのイオンの半反応式の組み合わせで表現できる．$Na^+$ の吸着の半反応は，

$$Na^+ + X^- \rightleftharpoons NaX \tag{A15}$$

$Na^+$ の吸着を基準とするため反応定数 $K_{Na}$ は1とする．

$$K_{Na} = \frac{(NaX)}{(Na^+)(X^-)} = 10^0 \tag{A16}$$

同様に $Ca^{2+}$ の吸着の半反応は，

$$Ca^{2+} + 2X^- \rightleftharpoons CaX_2 \tag{A17}$$

$$K_{Ca} = \frac{(CaX_2)}{(Ca^{2+})(X^-)^2} = 10^{0.8} \tag{A18}$$

反応定数 $K_{Ca}$ は，$Na^+$ の吸着に対する相対的な値を与える．このとき，（A15）式，（A17）式より $X^-$ を消去すると（3）式の交換式が得られる．また，（4）式の平衡定数は，

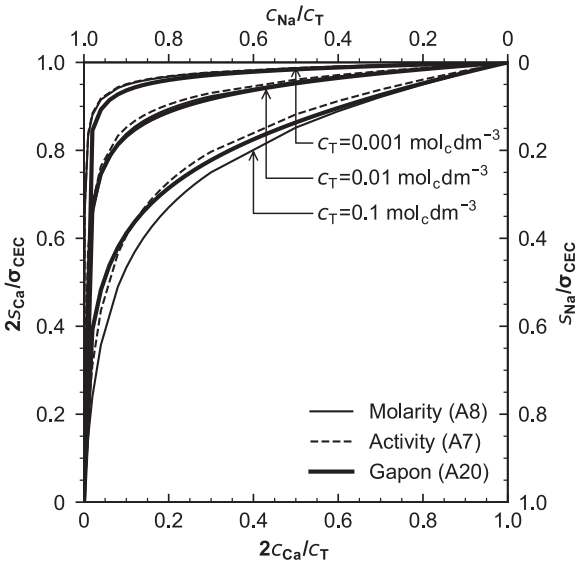



**Fig. 8**　3種類の交換平衡式による $Ca^{2+}$- $Na^+$ 交換等温線：（1）モル濃度に基づく（A8）式，（2）活量に基づく（A7）式，（3）Gapon式（（A20）式）．

$$K_{Na\backslash Ca} = \frac{(NaX)^2\left(Ca^{2+}\right)}{(CaX_2)\left(Na^{+}\right)^2} = \frac{(K_{Na})^2}{K_{Ca}} = 10^{-0.8} \quad \text{(A19)}$$

PHREEQC の標準データベースでは，多種類の陽イオンに対して半反応が与えられている．そのため，多成分の陽イオン交換に対して，それぞれのイオンの組み合わせにより陽イオン交換反応を与えることができる．

### 3. Gapon 式

$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換の平衡式には，古くから Gapon 式が用いられてきた．モル濃度（mol $dm^{-3}$）の単位に対して表すと，

$$\frac{s_{Na}}{2s_{Ca}} = K_G \frac{c_{Na}}{\sqrt{c_{Ca}}} \quad \text{(A20)}$$

$K_G$ はガポン定数であり，多くの土の測定から 0.5 $mol^{-0.5}$ $dm^{1.5}$ 程度とされている（US Salinity Laboratory Staff, 1954）．Gapon 式は，$Ca^{2+}$ の溶液電荷分率 $f_{Ca} = 2c_{Ca}/c_T$ を，吸着分率 $N_{Ca} = 2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ をとすると，

$$\frac{1-N_{Ca}}{N_{Ca}} = K_G \frac{1-f_{Ca}\sqrt{c_T}}{\sqrt{f_{Ca}/2}} \quad \text{(A21)}$$

$f_{Ca}$ と $N_{Ca}$ の関係から $Ca^{2+}$- $Na^{+}$ 交換等温線が得られる．Gapon 式は多くの測定データに基づく経験式であるが，多成分の陽イオン交換に対する拡張性の視点では自由度が小さい．

## 引用文献


Appelo, C.A.J. and Postma, D. (2005): Geochemistry, groundwater and pollution, 2nd edition, p. 649. CRC Press, Amsterdam, The Netherlands.

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.

Bresler, E., McNeal, B. L., and Carter, D.L. (1982): Saline and Sodic Soils Principles-Dynamics-Modeling, p.236. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York.

スタンリー ファーロウ (伊里正夫 · 伊里由美訳) (1983): 偏微分方程式 科学者 · 技術者のための使い方と解き方, p.410. ワイリー · ジャパン, 東京.

Jacques D., Šimůnek, J., Mallants, D. and van Genuchten, M.Th. (2018): The HPx software for multicomponent reactive transport during variably-saturated flow: Recent developments and applications, J. Hydrol. Hydromech., 66: 211–226, doi:10.1515/johh-2017-0049.

ウィリアム ジュリー · ロバート ホートン (取出伸夫監訳) (2006): 土壌物理学 ～ 土中の水 · 熱 · ガス · 化学物質移動の基礎と応用, p. 377. 築地書館, 東京.

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.

石黒宗秀 (2021): 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, 土壌の物理性, 147: 35–42.

松中照夫 (2018): 土壌学の基礎 生成 · 機能 · 肥沃度 · 環境, p. 248. 農文協, 東京.

中川 啓 · 和田信一郎 · 朝倉 宏（2018): 火山灰土における塩吸着機構に着目したイオン交換反応輸送特性について, 土木学会論文集 G(環境) 74: I_95-I_102.

Šimůnek, J., and Suarez, D.L. (1997): Sodic soil reclamation using multicomponent transport modeling, ASCE J. Irrig. and Drain. Engineering, 123: 367–376.

Šimůnek, J., Suarez, D.L., and Šejna, M. (1996): The UNSATCHEM software package for simulating one-dimensional variably saturated water flow, heat transport, carbon dioxide production and transport, and multicomponent solute transport with major ion equilibrium and kinetic chemistry, Version 2.0, Research Report No. 141, p. 186. U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, California.

Šimůnek, J., Šejna, M., Brunetti, G. and van Genuchten, M.Th. (2022): The HYDRUS Software Package for Simulating the One-, Two, and Three-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably Saturated Media, Technical Manual I, Hydrus 1D, Version 5.0, p. 3334. PC Progress, Prague, Czech Republic.

Strawn, D.G., Bohn, H.L., and O'Connor, G.A. (2020): Soil chemistry 5th edition, p. 356. Wiley Blackwell, Oxford, UK.

取出伸夫 · 中野政詩 (1991): $Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換を伴う粘土中の溶質移動機構と特性, 土壌の物理性, 62: 47–52.

取出伸夫 · 坂井勝 · 斎藤広隆 (2006): 土中の溶質移流分散モデルにおける境界条件, 土壌の物理性, 104,: 75-84.

US Salinity Laboratory Staff (1954): Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils. Agricultural Handbook No. 60, p.160. USDA, USA.

和田信一郎 (2018): 土壌学, 2.03 版, https://soilsci.info/Books.html.

Weil, R.R. and Brady, N.C. (2017): The nature and properties of soils 15th edition, p.1086. Pearson, England.


This article is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

## 要　　旨

一定の負電荷を持つ土に $Ca^{2+}$ と $Na^{+}$ の 2 種類の陽イオンが存在して，$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換を伴う土中の溶質移動を解説した．$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換特性は平衡式で与え，CEC で与える土の負電荷は，交換性陽イオンにより電荷バランスを満たすと仮定した．それぞれのイオン種の移流分散式に対しては分散係数を一定として，常に溶液の電荷バランスを満たす条件を与えた．計算事例は，水分飽和した Na 飽和土と Ca 飽和土に対して，それぞれ溶液濃度の高い $CaCl_2$ 溶液と NaCl 溶液が飽和浸透する 2 条件を示した．そして，溶液中の陽イオン，陰イオンの電荷濃度分布と土単位体積当たりの溶質と交換性陽イオンの電荷濃度分布に基づき，各成分のマスバランス（質量保存）及び表面電荷と溶液のそれぞれの電荷バランスを確認した．そして，$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換特性を反映した各成分の溶液電荷濃度分布，土単位体積当たりの溶質と交換性陽イオンの電荷濃度分布が形成されることを示した．

**キーワード**：$Ca^{2+}$- $Na^{+}$ イオン交換，溶質移動，移流分散式，陽イオン交換容量，電荷バランス