J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 157, p.45 ～ 58 (2024)

Ca^{2+}- Na^{+} イオン交換を伴う土中の溶質移動
II. 溶液濃度と組成の及ぼす影響

取出伸夫 [1]・田崎小春 [2]・三口貴久代 [1]・徳本家康 [3]

Solute transport with Ca^{2+}- Na^{+} exchange in soils
II. Effects of solute concentrations and compositions

Nobuo TORIDE[1], Koharu TASAKI[2], Kikuyo MIKUCHI[1] and Ieyasu TOKUMOTO[3]

Abstract: Numerical simulations of solute transport with Ca^{2+}- Na^{+} exchange in soil under different solution concentrations and compositions of inflow and initial solutions were performed using the HP1 program (Hydrus1D-Phreeqc) under various solution concentrations and compositions. This research examined partial cation exchange, where only a portion of the exchangeable cations are replaced. When the Ca/Na mixture solutions flow through the soil, they reach equilibrium with the initial charge fraction of exchangeable cations at the midpoint of the concentration front, and no ion exchange occurs below this point. If the permeate concentration is lower than the initial solution concentration, a region emerges where the inflow concentration and a certain solution composition remain unchanged to maintain the initial exchangeable cation composition. In the lower regions, where the solution concentration approaches the initial solution concentration, ion exchange does not occur due to the balance between the effects of the total concentration and solution composition. However, even in the region where ion exchange does not occur, the transport of Ca^{2+} and Na^{+} is influenced by the cation-exchange property.

Key Words: Ca^{2+}- Na^{+} exchange, solution concentrations, solution compositions, partial cation exchange, numerical simulation

1. はじめに

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は，溶質移動の Ca^{2+} と Na^{+} の移流分散式，Ca^{2+}- Na^{+} 交換平衡式，表面電荷の電荷バランスに基づき与えられる．前報（取出ら, 2024，以下前報と記す）では，移動モデルの詳細を解説し，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 溶液が飽和浸透し，すべての交換性陽イオンを置き換える完全交換の 2 条件を示した．2 価の Ca^{2+} と 1 価の Na^{+} の Ca^{2+}- Na^{+} イオン交換は，溶液の組成に加えて Ca^{2+} と Na^{+} の和の溶液電荷濃度に依存する．しかし，Ca^{2+}- Na^{+} イオン交換を伴う溶質移動の既往の研究において，異なる溶液電荷濃度と組成に対する計算事例は限られている（たとえば Šimůnek and Suarez, 1997）．とりわけ，Ca^{2+} と Na^{+} の混合溶液により一部の交換性イオンが置き換わる部分的な交換の生じる条件（Bolt, 1980）については，利用できる計算事例はほとんどない．

本報では，続報として初期溶液と浸透溶液の濃度と組成が異なる 6 条件について解説する．そして，前報の 2 条件を加えた 8 条件の計算結果を比較検討することにより，Ca^{2+}- Na^{+} イオン交換を伴う土中の溶質移動に対する溶液濃度と組成の及ぼす影響を議論する．特に部分的な交換が生じる場合について，イオン交換特性と溶質移動に及ぼす影響に注目する．本報で用いる関係式，変数名，用語などはすべて前報と同じである．計算には，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 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点も前報と同じである．

2. 計算事例

初期溶液と浸透溶液の濃度と組成以外の条件はすべて前報（取出ら, 2024）と同じである．長さ $L = 100$ cm

[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]The United Graduate School of Agricultural Sciences, Kagoshima University. 鹿児島大学大学院連合農学研究科.
[3]Faculty of Agriculture, Saga University. 佐賀大学農学部.
2024 年 7 月 4 日受稿　2024 年 7 月 9 日受理

Table 1 条件 1 ～ 8 の初期溶液 c_i と浸透溶液 c_0 のモル濃度（mmol cm^{-3}）と対応する交換性 Ca と交換性 Na の電荷分率.

Condition	Solution	Ca^{2+}	Na^+	Cl^-	NO_3^-	$2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$	s_{Na}/σ_{CEC}
1	c_i	0	0.03	0	0.03	0	1
	c_0	0.05	0	0.1	0	1	0
2	c_i	0.015	0	0	0.03	1	0
	c_0	0	0.1	0.1	0	0	1
3	c_i	0	0.1	0	0.1	0	1
	c_0	0.015	0	0.03	0	1	0
4	c_i	0.05	0	0	0.1	1	0
	c_0	0	0.03	0.03	0	0	1
5	c_i	0.02×10^{-3}	0.96×10^{-3}	0	0.001	0.74	0.26
	c_0	0.045	0.01	0.1	0	0.98	0.02
6	c_i	0.025×10^{-3}	0.95×10^{-3}	0	0.001	0.92	0.08
	c_0	2.5×10^{-3}	0.095	0.1	0	0.40	0.60
7	c_i	0.015	0.07	0	0.1	0.75	0.25
	c_0	3×10^{-3}	4×10^{-3}	0.01	0	0.97	0.03
8	c_i	0.04	0.02	0	0.1	0.95	0.05
	c_0	0.25×10^{-3}	9.5×10^{-3}	0.01	0	0.77	0.23

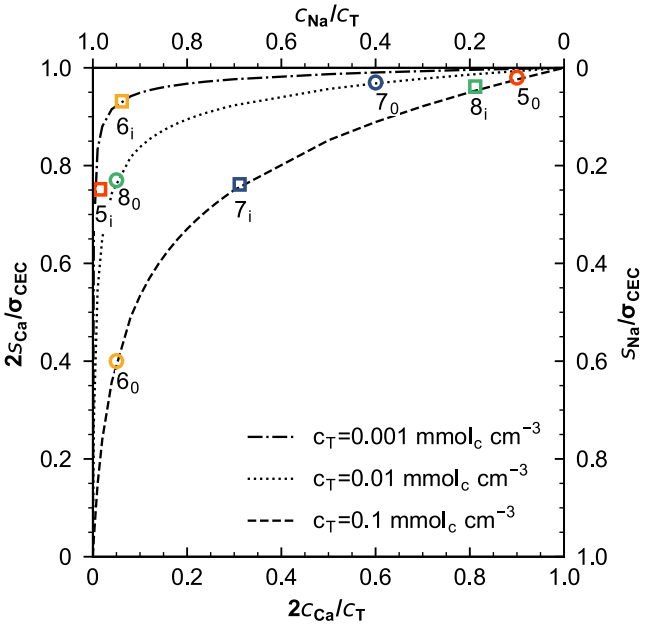


Fig. 1 Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線における条件 5 ～ 8 の初期溶液□と浸透溶液○の溶液電荷分率と交換性陽イオンの電荷分率．数字は条件番号，下添え字 i は初期溶液，0 は浸透溶液を示す．

の均一な土カラムに対して，水分フラックス $J_w = 6$ cm d^{-1} の水分量の変化しない飽和定常水分流れを与えた．体積含水率 $\theta = 0.46$ cm^3 cm^{-3}，平均間隙流速 $v = J_w/\theta = 13.04$ cm d^{-1}，乾燥密度 $\rho_b = 1.4$ g cm^{-3}，拡散係数 $D_0 = 1$ cm^2 d^{-1}，分散長 $\lambda = 1$ cm，陽イオン交換容量 $\sigma_{CEC} = 0.1$ mmol$_c$ g^{-1} であり，Ca^{2+}- Na^+ イオン交換特性（前報（5）式，Fig. 3）も同じである．なお，すべての計算において，イオン種によらず分散係数 D（$= D_0 + \lambda v$）は一定である．そのため，前報（11）式の溶液の電荷バランスは常に満たされる．

Table 1 は，前報の 2 条件（条件 1，2）と今回示す 6 条件（条件 3 ～ 8）の初期溶液 c_i と浸透溶液 c_0 の溶液成分のモル濃度，初期溶液と浸透溶液に平衡する交換性陽イオンの電荷分率である．ここで，交換性 Ca の電荷分率 $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ と交換性 Na の電荷分率 s_{Na}/σ_{CEC} の和は 1 である．奇数の条件番号は Ca^{2+} が交換吸着する条件，偶数番号は Na^+ が交換吸着する条件である．また，条件 1，2，5，6 は初期溶液の全電荷濃度より浸透溶液の全電荷濃度が高い条件，条件 3，4，7，8 は逆に初期溶液の全電荷濃度より浸透溶液の全電荷濃度が低い条件である．すべての条件において初期溶液の陰イオンは NO_3^- であり，浸透溶液の陰イオンは Cl^- である．そのため，陰イオンの溶液全電荷濃度 c_T の内訳分布において，NO_3^- は初期成分，Cl^- は浸透成分として分離することができる（前報（11）式，前報 Fig. 5（e），(f)）．なお，Table 1 の溶液濃度の単位には溶質移動式（前報（18）式 ～（21）式）に与えるモル濃度を用いたが，以下のすべての濃度単位は，省略して濃度と記した場合も含めて，価数 × モル濃度（mmol cm^{-3}）の電荷濃度（mmol$_c$ cm^{-3}）である．

条件 1 ～ 4 は Na 飽和土への $CaCl_2$ 溶液の浸透，あるいは Ca 飽和土への NaCl 溶液の浸透によりすべての交換性陽イオンを置き換える完全交換の条件である．条件 1，2 の初期溶液は $c_i = 0.03$ mmol$_c$ cm^{-3}，浸透溶液は

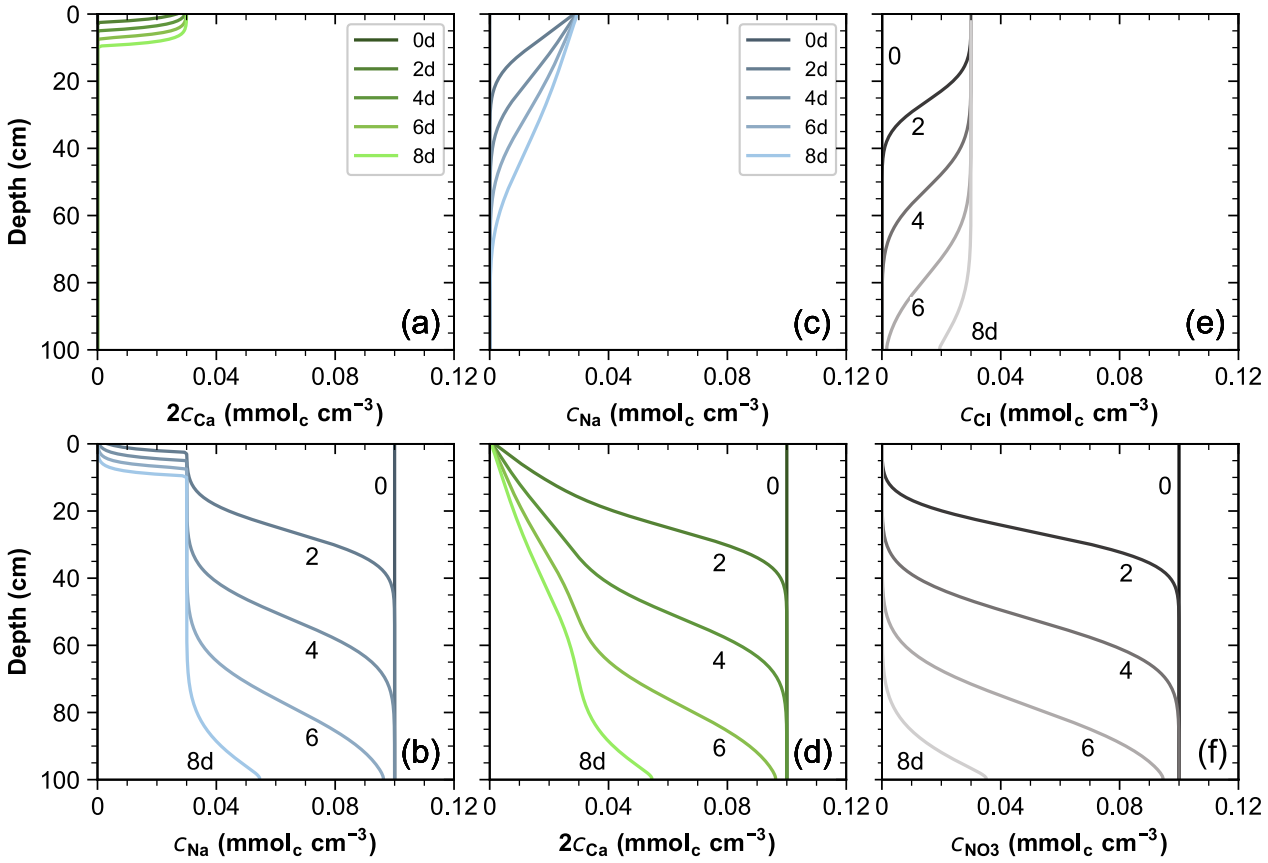


Fig. 2　条件 3（(a)，(b)）と条件 4（(c)，(d)）の Na^{+}，Ca^{2+}，Cl^{-}，NO_3^{-} の溶液電荷濃度分布（陰イオンは条件 3，4 共通）．

$c_0 = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} であり，条件 3，4 は逆に初期溶液は $c_i = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3}，浸透溶液は $c_0 = 0.03$ mmol$_c$ cm^{-3} の希薄溶液の浸透である．

条件 5 ～ 8 は，初期溶液，浸透溶液ともに Ca^{2+} と Na^{+} の混合溶液であり，一部の交換性陽イオンを置き換える部分的交換の条件である．条件 5，6 は，初期溶液の全電荷濃度は $c_T (= 2c_{Ca} + c_{Na}) = 0.001$ mmol$_c$ cm^{-3} であり，浸透溶液の全電荷濃度は $c_T = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} である．条件 5 では，初期溶液の Ca^{2+} 溶液電荷分率は $2c_{Ca}/c_T = 0.04$（Na^{+} 溶液電荷分率は $c_{Na}/c_T = 0.96$），浸透溶液は $2c_{Ca}/c_T = 0.9$ である．条件 6 では，初期溶液と浸透溶液ともに $2c_{Ca}/c_T = 0.05$ であり，100 倍の濃縮溶液の浸透である．条件 7，8 は，初期溶液は $c_T = 0.1$ mmol$_c$cm^{-3} であり，浸透溶液は $c_T = 0.01$ mol$_c$ cm^{-3} である．なお，低濃度溶液の浸透では溶質浸透量が小さくなるため，浸透溶液の濃度は初期溶液の 1/10 とした．条件 7 では，初期溶液は $2c_{Ca}/c_T = 0.3$，浸透溶液は $2c_{Ca}/c_T = 0.6$，条件 8 では，初期溶液は $2c_{Ca}/c_T = 0.8$，浸透溶液は $2c_{Ca}/c_T = 0.05$ である．

Fig. 1 は，条件 5 ～ 8 の初期溶液と浸透溶液に対応する Ca^{2+} の溶液電荷分率 $2c_{Ca}/c_T$ と交換性 Ca の電荷分率 $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ の Ca^{2+}- Na^{+} 交換等温線におけるプロットである．第 2 軸は，対応する Na^{+} の溶液電荷分率 c_{Na}/c_T と交換性 Na の電荷分率 s_{Na}/σ_{CEC} である．図には前報 Fig. 3 に示した $c_T = 0.001, 0.01, 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} の交換等温線を併記した．条件 5 ～ 8 の初期溶液と浸透溶液の c_T は 0.001, 0.01, 0.1 mmol$_c$ cm^{-3} の 3 種類であるため，図中のいずれかの c_T の交換線上にプロットされる．それぞれの条件においては，条件番号に下添え字 i の初期溶液□の位置から下添え字 0 の浸透溶液○の位置までのイオン交換が生じる．

2.1 低濃度溶液による Ca^{2+}（条件 3）と Na^{+}（条件 4）の完全な交換吸着

条件 3 と条件 4 は，前報で示した条件 1 と条件 2 の浸透溶液濃度と初期溶液濃度を逆転させた条件である．いずれかの陽イオンで飽和した土に対する浸透溶液による完全交換は共通であるが，浸透溶液の電荷濃度は初期溶液に比べて小さい点が異なる．前報の Fig. 4 ～ 6 と同じく Fig. 2 に溶液濃度分布，Fig. 3 に溶液全電荷濃度 c_T の積み上げ分布，Fig. 4 に単位土体積当たりの溶質量である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} の積み上げ分布を示す．なお，c_T の内訳分布と溶液イオンの土体積電荷濃度の積み上げ分布は，体積含水率 θ が一定の定常水分流れの条件であるため同じ形状を持つが，それぞれのイオンの溶液内の電荷濃度の内訳，また単位土体積中の溶質量と吸着量の相対的な関係を明確にするため，他の条件においても両方の図を示す．

Fig. 2 ～ 4 のそれぞれの図において，条件 3 の陽イオ

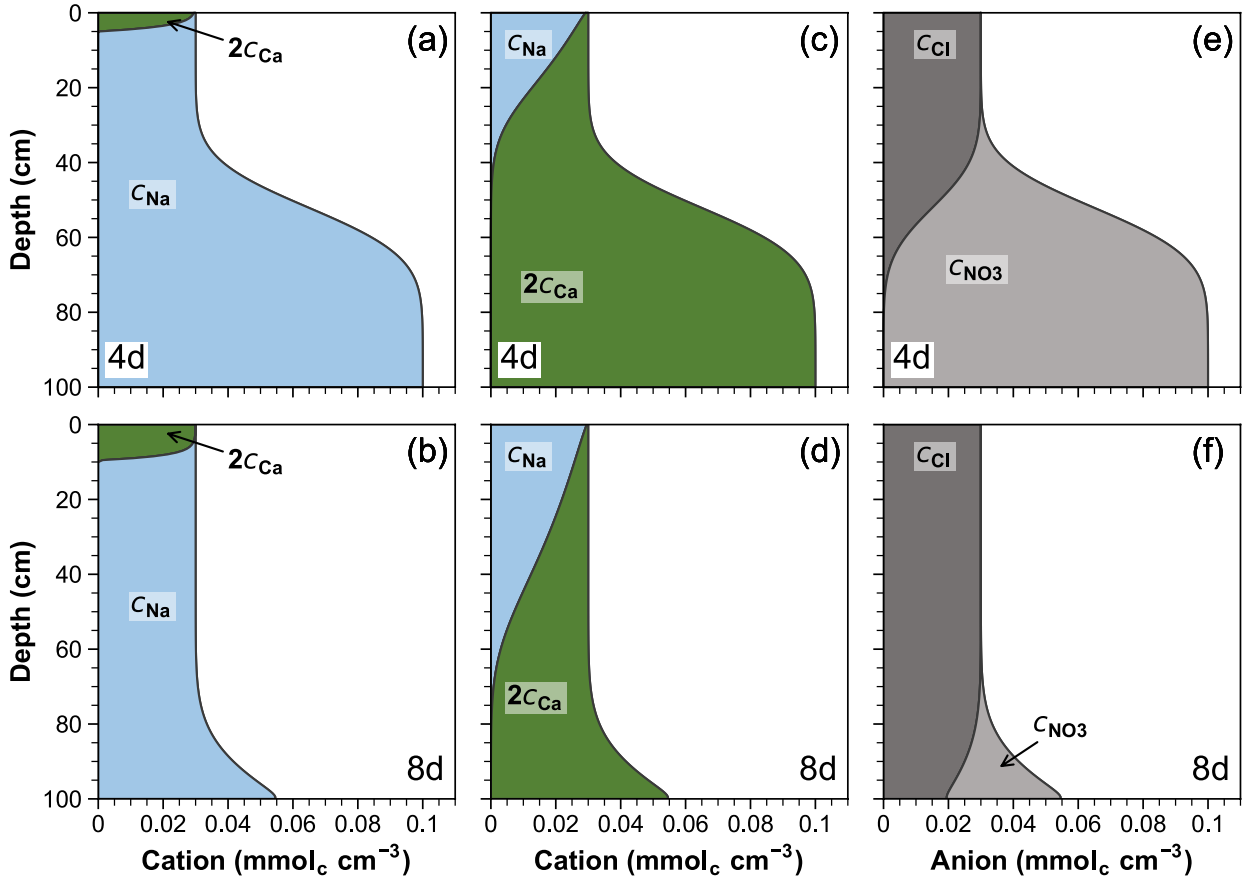


Fig. 3 条件 3（(a)，(b)）と条件 4（(c)，(d)）の Na^+ と Ca^{2+} の陽イオンと Cl^- と NO_3^- の陰イオンの溶液全電荷濃度 c_T 分布（陰イオンは条件 3，4 共通）．

ンは（a），(b)，条件 4 の陽イオンは（c），(d）である．陰イオンの（e），(f）は 2 条件で共通である．また，Fig. 3 と Fig. 4 は，浸透開始後 4 d と 8 d の分布である．こうした分布に対する電荷バランス，マスバランスなどの確認事項は前報の条件 1 と条件 2 とすべて同じである．ここでは，主に Ca^{2+} が交換吸着する条件 3 と Na^+ が交換吸着する条件 4 について，条件 1 と条件 2 との違いに焦点をあてて検討する．

イオン交換の生じない陰イオンは，浸透する Cl^- 濃度分布の形状と先端位置（Fig. 2（e)），また排出される NO_3^- の濃度分布の形状（Fig. 2（f)）は，Table 1 のすべての条件において同じである．これは，Cl^- と NO_3^- の CDE は他のイオンと独立に与えられ（前報（20）式，(21）式），すべての条件において，Cl^- に対しては初期濃度ゼロと表面境界濃度 c_0，NO_3^- に対しては初期濃度 c_i と表面境界濃度ゼロの初期境界条件を与えるためである（前報（13）式，(14）式）．そのため，条件により濃度の値は異なるが，Cl^- 濃度分布は濃度ゼロの土への Cl^- 溶液の浸透，NO_3^- 濃度分布は濃度ゼロの浸透液による初期 NO_3^- の排出を与える濃度分布となる．

Fig. 3（e)，(f）の陰イオンの c_T 分布の内訳は，低濃度の Cl^-（$c_{Cl} = 0.03$ mmol$_c$ cm^{-3}）が浸透して，高濃度の NO_3^-（$c_{NO_3} = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3}）が排出する過程を示す．浸透開始後 4 d の 28 cm の Cl^- 濃度は，浸透溶液濃度の 99 % の濃度である $c_{Cl} = 0.0297$ mmol$_c$ cm^{-3} である．また $c_T = 0.0307$ mmol$_c$ cm^{-3} であり，0 ～ 28 cm は浸透溶液濃度とほぼ等しい．35 cm では浸透溶液の 95 % の濃度の $c_{Cl} = 0.0285$ mmol$_c$ cm^{-3} になり，下方へ向けて Cl^- 濃度は減少，NO_3^- 濃度は増加する．77 cm では浸透溶液の 1 % の濃度の $c_{Cl} = 0.00027$ mmol$_c$ cm^{-3} となり，77 ～ 100 cm は初期状態とみなすことができる．以下の条件比較では，主に 4 d おける分布を用いる．イオン交換の生じない Cl^- 濃度分布の形状はすべての条件に共通であるので，特に 35 cm，77 cm 付近の陽イオン濃度分布に注目する．浸透開始後 8 d においては，NO_3^- の排出が進行し，下層の c_T 濃度は減少する．

Fig. 2（a)，(c）の浸透溶液の陽イオンは，条件 1，2（前報 Fig. 4（a)，(c)）に比べて濃度が小さく，濃度前線の先端位置も浅い．これは，溶液浸透量が小さいためである．条件 1 ～ 4 において浸透する Ca^{2+} 濃度前線の濃度勾配は大きく，Na^+ 濃度前線の濃度勾配は小さいのは共通である．Fig. 2（b)，(d）の初期溶液の陽イオン分布は，表層から濃度が減少するが，Fig. 2（f）の NO_3^- 濃度分布とは異なり，表層から脱着した陽イオンが加わる．下層部は，条件 1，2（前報 Fig. 4（b)，(d)）に見られた明瞭な濃度ピークは見られない．

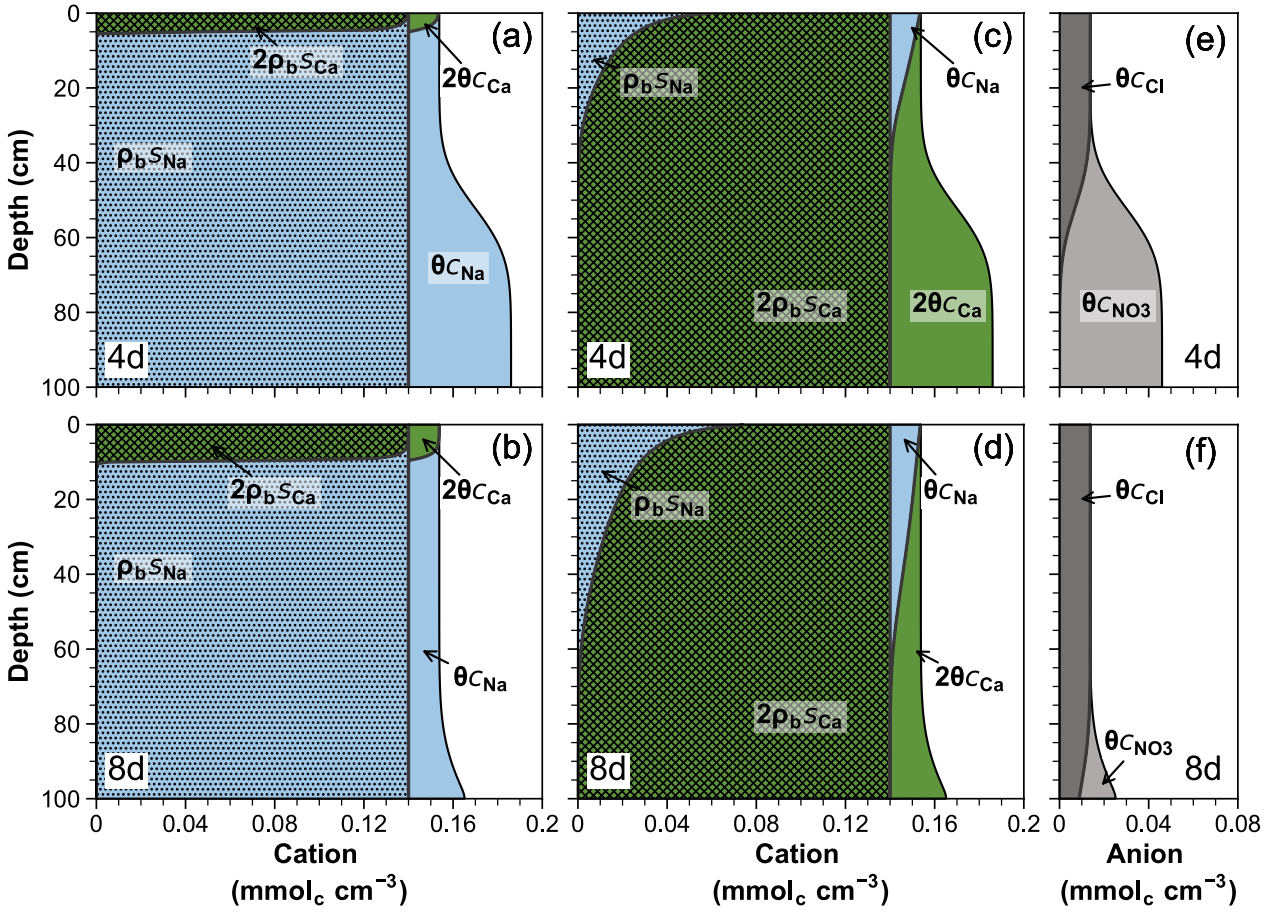


Fig. 4　条件 3（(a)，(b)）と条件 4（(c)，(d)）の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} と土体積全陰イオン電荷濃度 m_{Ta} の積み上げ分布（陰イオンは条件 3，4 共通）．

Fig. 3（a）～（d）の陽イオンの全電荷濃度 c_T 分布は，浸透溶液の陽イオンが脱着した陽イオンに置き換えられ，イオン交換の生じない浸透溶液の Cl^- に対して浸透が遅れる移動形態を示す．浸透溶液の 1 % 以下の濃度となる深さを濃度前線の先端位置とすると，4 d には条件 3 の Ca^{2+} の先端位置は 5 cm（Fig. 3（a）），条件 4 の Na^+ は 42 cm（Fig. 3（c））であり，Cl^- の先端位置である 77 cm（Fig. 3（e））に比べて上部の位置にある．また，8 d には条件 3 の Ca^{2+} の先端位置は 10 cm（Fig. 3（b）），条件 4 の Na^+ は 71 cm（Fig. 3（d））であり，Cl^- はすでに下端に到達している（Fig. 3（f））．

単位土体積当たりの溶質量である Fig. 4（a）～（d）の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} は，浸透陽イオンが吸着しながら下方へ移動する形態を示す．条件 3，4 における 4 d の浸透溶液の 1 cm^2 断面あたりの添加量は，$J_w c_0 \times 4$（d）$= 6$（cm d^{-1}）$\times 0.03$（$mmol_c$ cm^{-3}）$\times 4$（d）$= 0.72$ $mmol_c$ cm^{-2} である．条件 3 の Fig. 4（a）の分布の面積から求まる交換性 Ca 量（$2\rho_b s_{Ca}$）は 0.670 $mmol_c$ cm^{-2}，溶液中の Ca^{2+} 電荷量（$2\theta c_{Ca}$）は 0.050 $mmol_c$ cm^{-2} であり，土中の全 Ca 電荷量は浸透量に等しい．このとき，全 Ca 電荷量に対する交換性 Ca 量の割合は 0.93 であり，条件 1 の 4 d における 0.77（前報 Table 2）より高い．これは，浸透溶液の濃度が低いため相対的に溶質量が交換性 Ca 量に比べて小さいためである（前報（16）式）．さらに Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線（前報 Fig. 3）は，溶液全電荷濃度 c_T が低いほど Ca^{2+} の選択性が高い．そのため，濃度の小さい条件 3 の方が条件 1（前報 Fig. 6（a））に比べて Ca^{2+} 濃度前線の先端部においてより多くの交換吸着が生じている．

条件 4 の Fig. 4（b）の分布の面積から求まる交換性 Na 量（$\rho_b s_{Na}$）は 0.493 $mmol_c$ cm^{-2}，溶液中の Na^+ 電荷量（θc_{Na}）は 0.227 $mmol_c$ cm^{-2} であり，土中の全 Na 電荷量も浸透量に等しい．このとき，全 Na 電荷量に対する交換性 Na 量の割合は 0.68 であり，条件 2 の 4 d における 0.52（前報 Table 2）より高い．Na^+ の交換吸着に対する Ca^{2+}- Na^+ 交換特性は，c_T が低いほど Na^+ の選択性は低い．しかし，浸透溶液の濃度が低いために溶質量が交換性 Na 量より相対的に小さくなる効果の方が大きく，条件 4 は条件 2 より交換性 Na 量の割合が大きくなる．

完全交換の生じる条件 1 ～ 4 では，浸透溶液の濃度前線の先端部から全体で交換吸着が生じる．そして，溶液中の陽イオンは脱着した陽イオンに置き換わる．そのため，Cl^- が下端に到達していない 4 d においては，条件 1，3 では Cl^- 濃度分布と Ca^{2+} 濃度分布の差が脱着した Na^+ に相当し，条件 2，4 では Cl^- 濃度分布と Na^+ 濃度分布の差が脱着した Ca^{2+} に相当する（Fig. 3. 前報 Fig. 5）．この脱着した陽イオンと等しい量の浸透溶液の陽イ

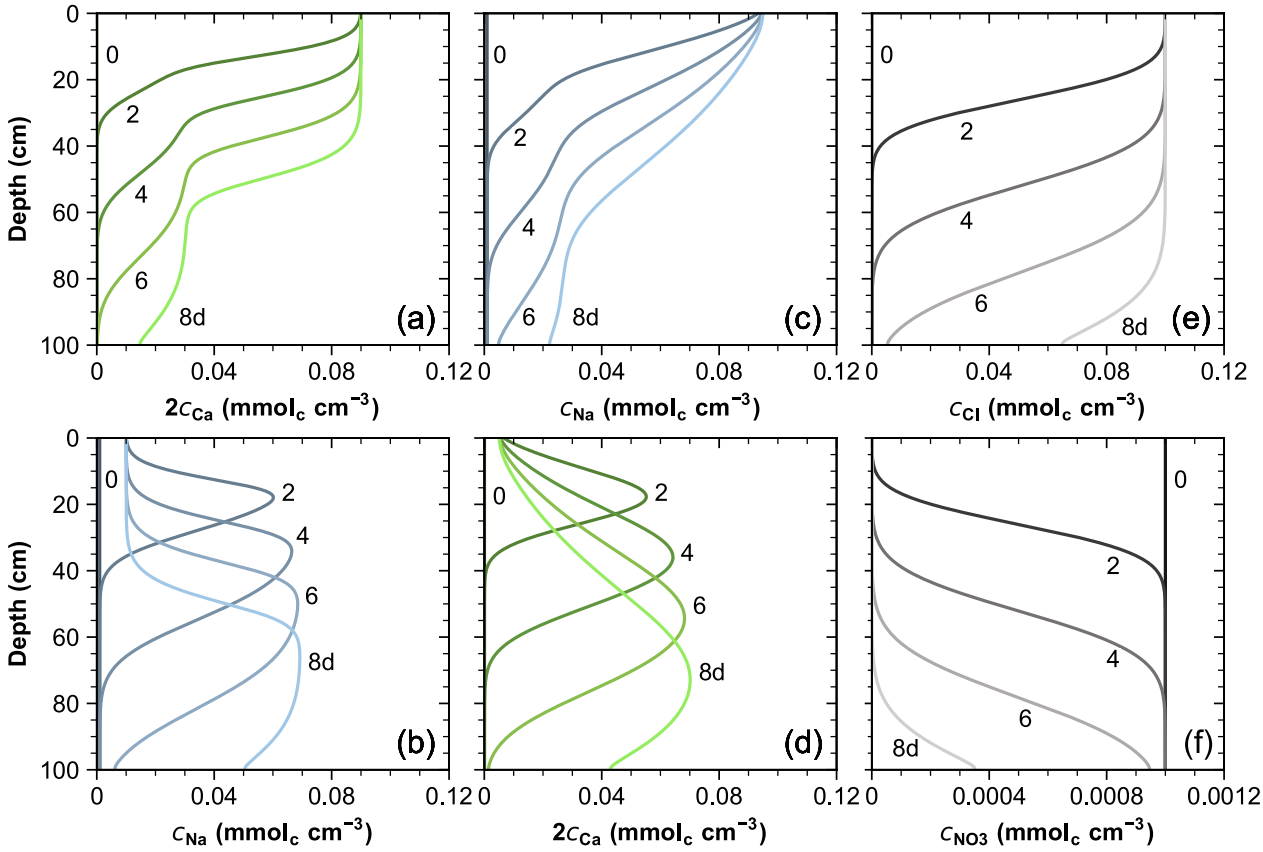


Fig. 5　条件 5（(a)，(b)）と条件 6（(c)，(d)）の Na^+，Ca^{2+}，Cl^-，NO_3^- の溶液電荷濃度分布（陰イオンは条件 5，6 共通）．

オンが交換性陽イオンとして吸着される（Fig. 4，前報 Fig. 6）．また，完全交換の場合には，陽イオン交換容量 σ_{CEC} のすべてが浸透溶液の陽イオンに交換吸着されて置き換わる．浸透溶液の濃度が低いと，土中水の溶質量が σ_{CEC} で与えられる交換性陽イオン量に対して相対的に小さくなり，交換性陽イオンの置換にはより多量の溶液の浸透が必要になる．

2.2 高濃度溶液による Ca^{2+}（条件 5）と Na^+（条件 6）の部分的な交換吸着

条件 5 と条件 6 は，低濃度の Ca^{2+} と Na^+ の初期混合溶液を高濃度の Ca^{2+} と Na^+ の混合溶液で置き換える条件である．そのため，条件 1，2 の高濃度溶液による完全交換と異なり，一部の交換性陽イオンの部分的な交換吸着が生じる．条件 5 は，$c_T\,(=2c_{Ca}+c_{Na})=0.001$ mmol$_c$ cm^{-3} における交換性 Ca の電荷分率 $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}=0.74$ から $c_T=0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} の $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}=0.98$ への Ca^{2+} の交換吸着，条件 6 は，$c_T=0.001$ mmol$_c$ cm^{-3} における交換性 Na の電荷分率 $s_{Na}/\sigma_{CEC}=0.08$ から $c_T=0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} の $s_{Na}/\sigma_{CEC}=0.60$ への Na^+ の交換吸着である（Table 1, Fig. 1）．いずれの条件も浸透溶液は初期溶液の 100 倍の c_T であるが，条件 6 は，浸透溶液と初期溶液の Ca^{2+} 電荷分率が $2c_{Ca}/c_T=0.05$ で等しく，初期溶液の 100 倍の濃縮溶液による浸透である．Fig. 5 に溶液電荷濃度分布，Fig. 6 に溶液全電荷濃度 c_T の積み上げ分布，Fig. 7 に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} の積み上げ分布を示す．Fig. 5 ～ 7 のそれぞれの図において，条件 5 の陽イオンは（a），(b)，条件 6 の陽イオンは（c），(d)，陰イオンの（e），(f）は 2 条件で共通である．

陽イオン交換の影響を受けない Fig. 5（e），(f）の陰イオンは，他の条件と濃度分布の形状は同じであるが（前報（20）式，(21）式），初期溶液の NO_3^- は 0.001 mmol$_c$ cm^{-3} であり，浸透溶液の Cl^- の 1/100 の濃度である．部分的な交換である条件 5 の Ca^{2+} 電荷濃度分布（Fig. 5（a））と条件 6 の Na^+ 電荷濃度分布（Fig. 5（c））は，分布形状が似ている．これは完全交換の条件 1，2（前報 Fig. 4（a），(c））と条件 3，4（Fig. 2（a），(c））において，Ca^{2+} と Na^+ の電荷濃度分布の前線位置と形状が大きく異なるのとは対照的である．また，いずれも濃度前線の溶液電荷濃度が 0.03 mmol$_c$ cm^{-3} 程度の深さにおいて濃度勾配が変化する特徴を持つ．Fig. 5（b），(d）の脱着する陽イオンは，条件 1，2（前報 Fig. 4（b），(d））と同様に濃度ピークを持つ．これは，ピーク位置より上部において脱着した陽イオンが溶液に加わるためである．ピーク上部の濃度勾配は，イオン交換の生じる領域の大きさに依存し，領域が小さいほど濃度勾配は大きい．そのため，条件 5 の Na^+ 濃度分布（Fig. 5（b））は，条件 6 の Ca^{2+} 電荷濃度分布（Fig. 5（d））に比べると濃度勾配は大きい．しかし，極めて狭い領域でイオン交換の生じる条件 1 の Na^+ 電荷濃度分布（前報 Fig. 4（b））に比

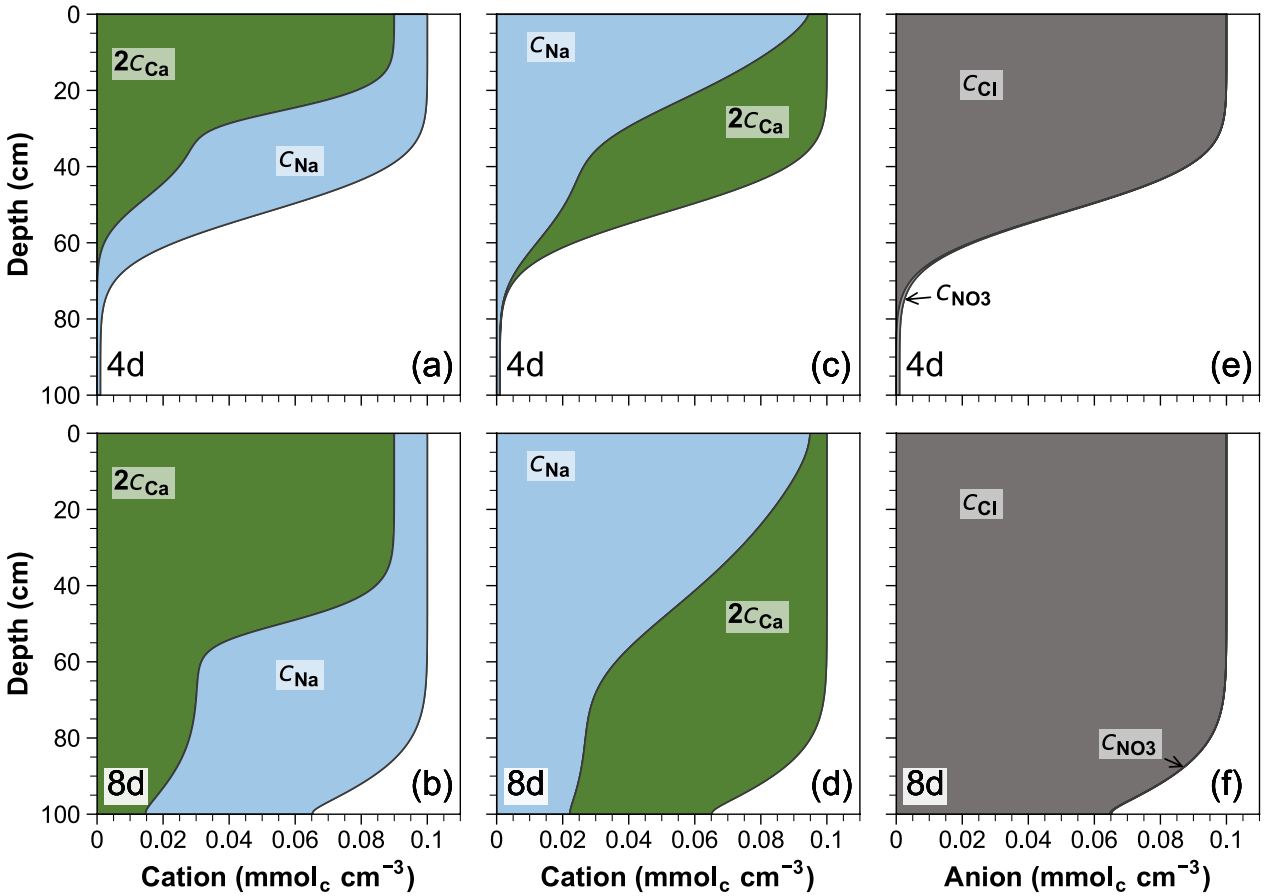


Fig. 6　条件 5（(a)，(b)）と条件 6（(c)，(d)）の Na^+ と Ca^{2+} の陽イオンと Cl^- と NO_3^- の陰イオンの溶液全電荷濃度 c_T 分布（陰イオンは条件 5，6 共通）．

べると濃度勾配は小さい．

Fig. 6（e），(f）の陰イオンの溶液全電荷濃度 c_T 分布では，大半を Cl^- が占め，NO_3^- は図では識別できない濃度である．浸透開始後 4 d の陽イオンの全電荷濃度 c_T 分布（Fig. 6（a），(c））の内訳は，Fig. 5 の濃度勾配を変化させる Ca^{2+} と Na^+ の電荷濃度分布を反映するため，完全交換の条件 1 ～ 4（Fig. 3，前報 Fig. 5）の分布形状とは異なる．表層は浸透溶液と同じ濃度と組成，77 ～ 100 cm は初期溶液の濃度と組成となる．また，浸透溶液の 1 % 以下の濃度となる先端位置は，完全交換の条件 1 の Ca^{2+} 濃度は 15 cm（前報 Fig. 5（a）），条件 2 の Na^+ 濃度は 60 cm（前報 Fig. 5（c））であるのに対して，部分的交換の条件 5 の Ca^{2+} 濃度は 64 cm（Fig. 6（a）），条件 6 の Na^+ 濃度は 77 cm（Fig. 6（c））であり，Na^+ 濃度の先端位置は Cl^- 濃度の先端位置（Fig. 6（e））と一致する．

条件 5 の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc}（Fig. 7（a），(b））における交換性陽イオン分布では，$2\rho_b s_{Ca}$ がほぼ一定の上部と下部のあいだの領域において Ca^{2+} の交換吸着が生じている，この交換領域は，4 d では 20 ～ 35 cm 付近，8 d では 40 ～ 60 cm 付近の深さであり，その下端位置は Ca^{2+} 濃度が勾配を変化させる深さとほぼ一致する．浸透開始後 4 d では，Cl^- 濃度の先端位置までの 35 ～ 77 cm においても Ca^{2+} の交換吸着は生じない．これは．完全交換の条件 1，3 において，Ca^{2+} 濃度の先端位置まで Ca^{2+} の交換吸着が生じる点と異なる（Fig. 4，前報 Fig. 6）．この 35 ～ 77 cm は，全電荷濃度 c_T 前線（Fig. 6（a））に相当し，c_T と Ca^{2+} の溶液電荷分率 $2c_{Ca}/c_T$ が先端部に向けて減少する．なお，脱着した陽イオンと等しい量の陽イオンが交換性陽イオンとして吸着される点は部分的な交換でも同じである．しかし，部分的な交換の場合には，初期溶液に吸着する陽イオン，また浸透溶液にも脱着する陽イオンが含まれる．そのため，完全交換の条件 1 ～ 4（Fig. 3，前報 Fig. 5）とは異なり，単位土体積当たりの Cl^- 濃度分布と交換吸着する陽イオン濃度分布の差はイオン交換量にはならない．

Fig. 8 は，条件 5 の 4 d における各深さの溶液電荷分率と交換性陽イオンの電荷分率（Fig. 7（a））の関係が与える Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線である．図中の数字は深さ（cm）を示す．Fig. 1 と同様に 3 種類の c_T の交換等温線を併記した（前報 Fig. 3）．地表面の 0 cm のプロットは Fig. 1 の浸透溶液 5_0（○），Cl^- 濃度の先端位置の 77 cm のプロットは初期溶液 5_i（□）にほぼ等しい．そのため，4 d における地表面から下端までの交換等温線は，浸透溶液が初期溶液を置き換える過程のイオン交換の形態を示す．以下，Fig. 8 の地表面から下端に向けての交換等温線を Fig. 7（a）の分布に対応させて検討する．

深さ 0 ～ 20 cm は，浸透溶液にほぼ置き換わって Ca^{2+}

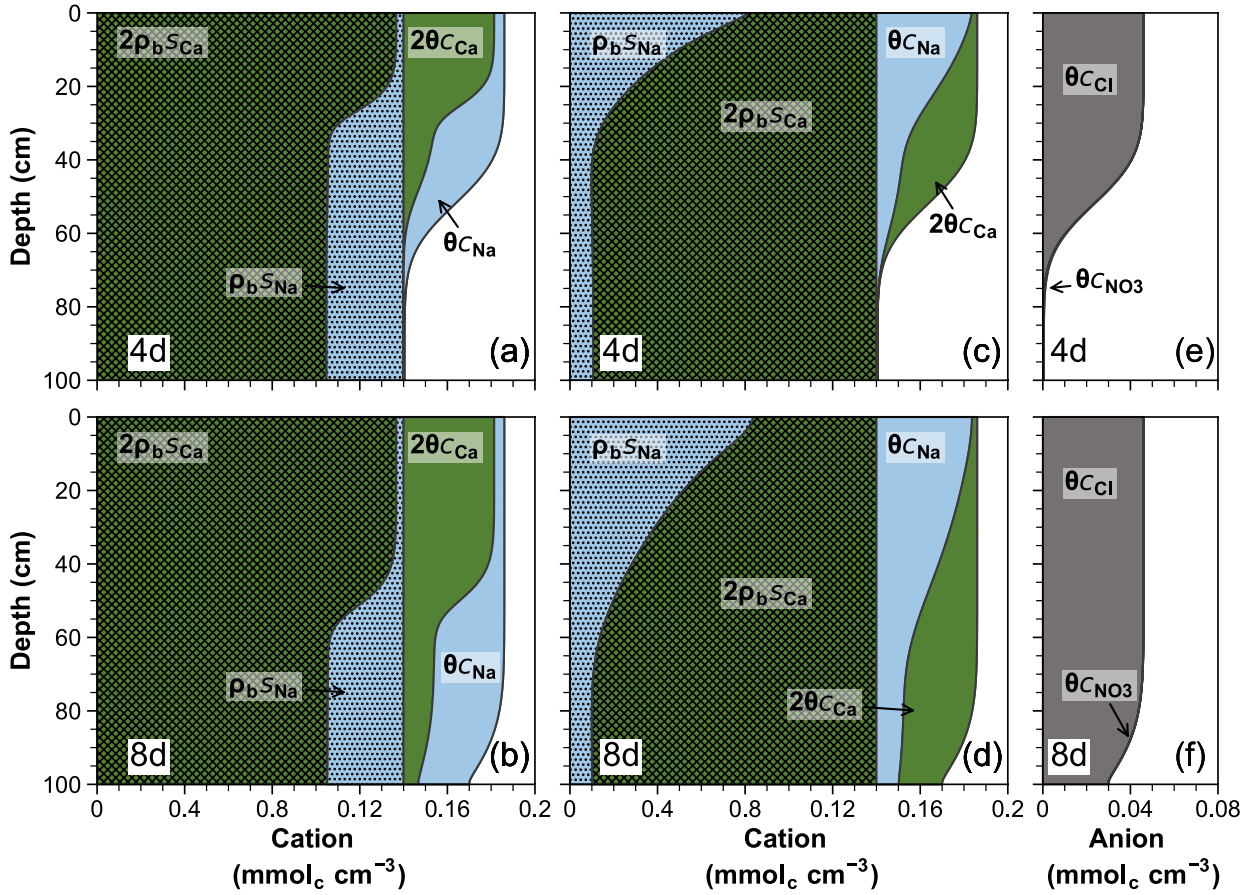


Fig. 7 条件 5（(a)，(b)）と条件 6（(c)，(d)）の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} と土体積全陰イオン電荷濃度 m_{Ta} の積み上げ分布（陰イオンは条件 5，6 共通）．

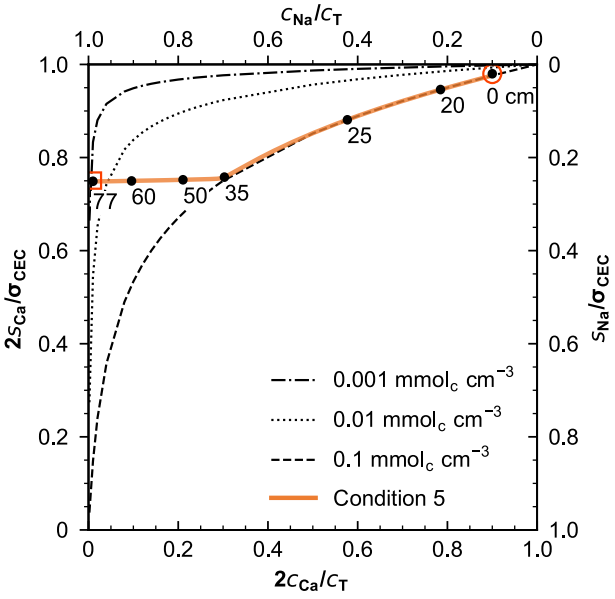


Fig. 8 条件 5 の 4 d における Na^+ と Ca^{2+} の電荷濃度分布から求まる Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線（図中の数字は深さ（cm），初期溶液□，浸透溶液○）．

の吸着が進行しているため（Fig. 7（a）），$2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ の変化は 0.03 程度と小さい．Ca^{2+} の吸着と Na^+ の脱着は，主に 20 ～ 35 cm で進行し，$c_T = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} の交換線上を交換性 Ca の電荷分率 $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ が低下する（Fig. 8）．深さ 35 cm では $c_T = 0.095$ mmol$_c$ cm^{-3} であり，Ca^{2+} の溶液電荷分率は $2c_{Ca}/c_T = 0.30$，交換性 Ca の電荷分率は $2s_{Ca}/\sigma_{CEC} = 0.76$ である．深さ 35 cm より下部では $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ はほぼ変化せずに c_T が低下するため，交換線は左水平方向に変化して初期溶液の $c_T = 0.001$ mmol$_c$ cm^{-3}，$2c_{Ca}/c_T = 0.04$，$2s_{Ca}/\sigma_{CEC} = 0.74$（Table 1）である□の位置に達する．初期状態の 77 ～ 100 cm は同じ位置にプロットされる．

部分的な交換の条件 5 では，Ca^{2+} の濃度前線の中程の 35 cm における溶液組成で初期の交換性陽イオンの電荷分率と平衡する．さらに下層の 35 ～ 77 cm では，$2c_{Ca}/c_T$ の低下は Ca^{2+} を脱着させる効果を与える．一方，c_T の低下は Ca^{2+} の選択性を高め，Ca^{2+} を吸着させる効果を与える．この両者の効果の釣り合いにより，35 cm より下層では Ca^{2+} の交換吸着は生じない．言い換えると，35 cm より下層に対して Ca^{2+} の浸透量が交換吸着には十分でないため，初期の交換陽イオンの組成を維持するように $2c_{Ca}/c_T$ と c_T が低下したと考えることができる．

浸透開始後 4 d における Ca^{2+} 濃度前線において，Ca^{2+} が交換吸着の進行する 20 ～ 35 cm では，濃度前線の下方への進行が遅れて大きな濃度勾配が形成される（Fig. 5（a），Fig. 6（a））．これは，完全交換の条件 1，3 と同じである（Fig. 2（a），前報 Fig. 4（a））．しかし，条件

5 の Ca^{2+} 濃度前線の濃度勾配が小さいのは，Ca^{2+} が交換吸着する $2s_{Ca}/\sigma_{CEC} = 0.74 \sim 0.98$（Table 1）においては Ca^{2+}- Na^{+} 交換等温線の勾配が小さく（Fig. 8），$2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ の低い範囲よりも Ca^{2+} の選択性が低いためである（Bolt, 1980; 石黒, 2021）．また，35 cm より下部では Ca^{2+} の交換吸着による移動の遅れがないため，Ca^{2+} の下方への浸透を速める．これが，Ca^{2+} 濃度分布が 35 cm 付近で濃度勾配を変化させた原因である（Fig. 6（a））．

一方，条件 6 の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc}（Fig. 7（c），（d））における交換性陽イオン分布は，表層から溶液の Na^{+} 電荷濃度 θc_{Na} が濃度勾配を変化させる深さまでの領域において，Na^{+} の交換吸着が生じて $\rho_b s_{Na}$ が増加する．おおよその交換領域は，4 d では 0 ～ 40 cm，8 d では 0 ～ 60 cm である．それより深い領域の $\rho_b s_{Na}$ は初期状態の値でほぼ一定である．Fig. 9 は，条件 6 の 4 d における各深さの溶液電荷分率と交換性陽イオンの電荷分率（Fig. 7（c））が与える Ca^{2+}- Na^{+} 交換等温線である．条件 6 においても Cl^{-} 濃度の先端位置の 77 cm は Fig. 1 の初期溶液 6_i（□），地表面の 0 cm は浸透溶液 6_0（○）にほぼ等しい．条件 5 と同様に，Fig. 9 の地表面から下端に向けての交換等温線を Fig. 7（c）の分布に対応させて検討する．

条件 5 の 4 d において Ca^{2+} の吸着が主に 20 ～ 35 cm の領域で進行したのに対して，条件 6 の 4 d における Na^{+} の交換吸着の領域は 0 ～ 40 cm と広い．そのため，$c_T = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} の交換線上を 0 cm の位置から 40 cm の位置まで $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ を増加，すなわち s_{Na}/σ_{CEC} が低下する深さ 40 cm（Fig. 9）では，$c_T = 0.088$ mmol$_c$ cm^{-3}，$c_{Na}/c_T = 0.30$，$s_{Na}/\sigma_{CEC} = 0.07$ である．条件 6 において交換領域が広いのは，Ca^{2+}- Na^{+} 交換等温線は Na^{+} の溶液電荷分率 c_{Na}/c_T に関して下に凸であり，Na^{+} の吸着の選択性が小さいためである．深さ 40 cm より下部では，s_{Na}/σ_{CEC} はほぼ変化せずに c_{Na}/c_T が増加しながら c_T が低下するため，交換線は左水平方向に変化して初期溶液の $c_T = 0.001$ mmol$_c$ cm^{-3}，$c_{Na}/c_T = 0.95$，$s_{Na}/\sigma_{CEC} = 0.08$（Table 1）である□の位置に達する．条件 5 の Fig. 8 と同様に，初期状態の 77 ～ 100 cm は同じ位置にプロットされる．

条件 6 においても，Na^{+} の濃度前線の中程の深さの 40 cm における溶液組成で初期の交換性陽イオンの電荷分率と平衡する．そのため，40 cm より下部の c_{Na}/c_T の増加は，Na^{+} を吸着させる効果を与える．一方，c_T の低下は Na^{+} の選択性を低下させ，Na^{+} を脱着させる効果を与える．この両者の効果の釣り合いにより，40 cm より下層では Na^{+} の交換吸着は生じない．すなわち，40 cm より下層に対して Na^{+} の浸透量が交換吸着には十分でないため，初期の交換陽イオンの組成を維持するように c_{Na}/c_T を増加させながら c_T が低下したと考えることができる．また，吸着のない 40 cm より下部では下方への Na^{+} の浸透が速くなり，Na^{+} 濃度分布が 40 cm 付近で濃度勾配を変化させたと解釈できる（Fig. 6（b））．

ここまで，Ca^{2+} と Na^{+} の空間的な濃度分布を示してきたが，ある深さにおける濃度の時間変化の一例として，Fig. 10 に条件 5 の 20 cm における積み上げ土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} の時間変化を示す．Fig. 7（a），Fig. 7（b）の積み上げ分布を 20 cm における時間変化としてプロットした図である．深さ 20 cm において浸透溶液の先端が到達するのは 0.5 d であるが，到達した陽イオンの大半は上部において脱着した Na^{+} に置き換わっているため，$2c_{Ca}/c_T$ は浸透溶液より低い．浸透開始後 0.5 ～ 2.1 d においては，c_T の増加による Ca^{2+} の選択性の低下の効果を相殺するように $2c_{Ca}/c_T$ が増加し，Ca^{2+} の交換吸着は生じない．そして，c_T が浸透溶液の濃度に近づいて変化が小さくなり，$2c_{Ca}/c_T$ の増加の効果が卓越し始める 2.1 d 以降では，Ca^{2+} の交換吸着が生じて

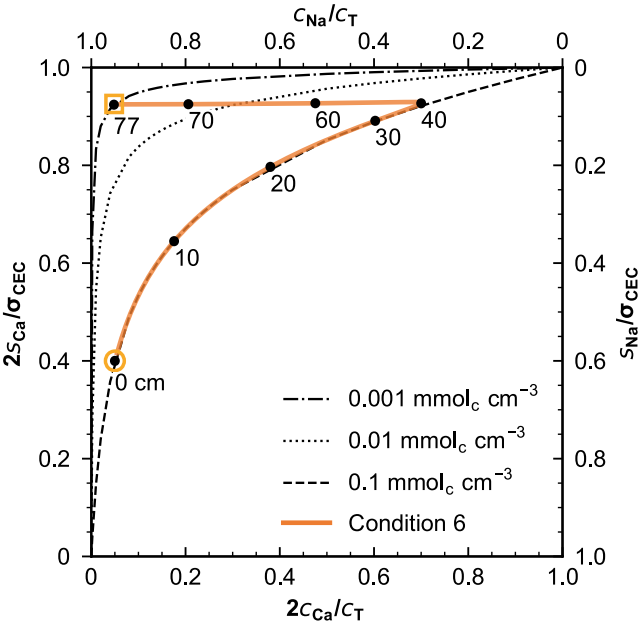


Fig. 9　条件 6 の 4 d における Na^{+} と Ca^{2+} の電荷濃度分布から求まる Ca^{2+}- Na^{+} 交換等温線（図中の数字は深さ（cm），初期溶液□，浸透溶液○）．

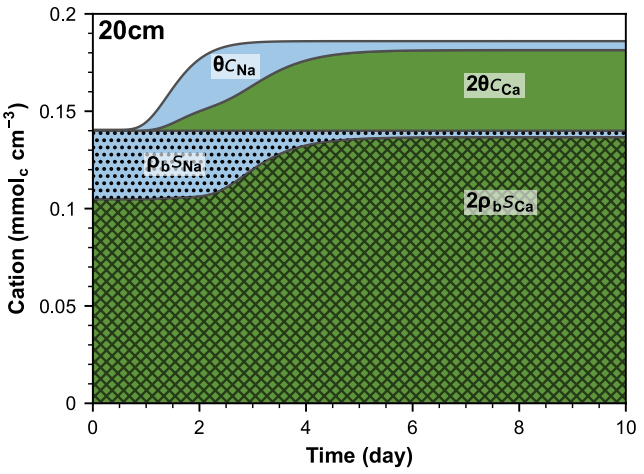


Fig. 10　条件 5 の 20 cm おける積み上げ土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} の時間変化

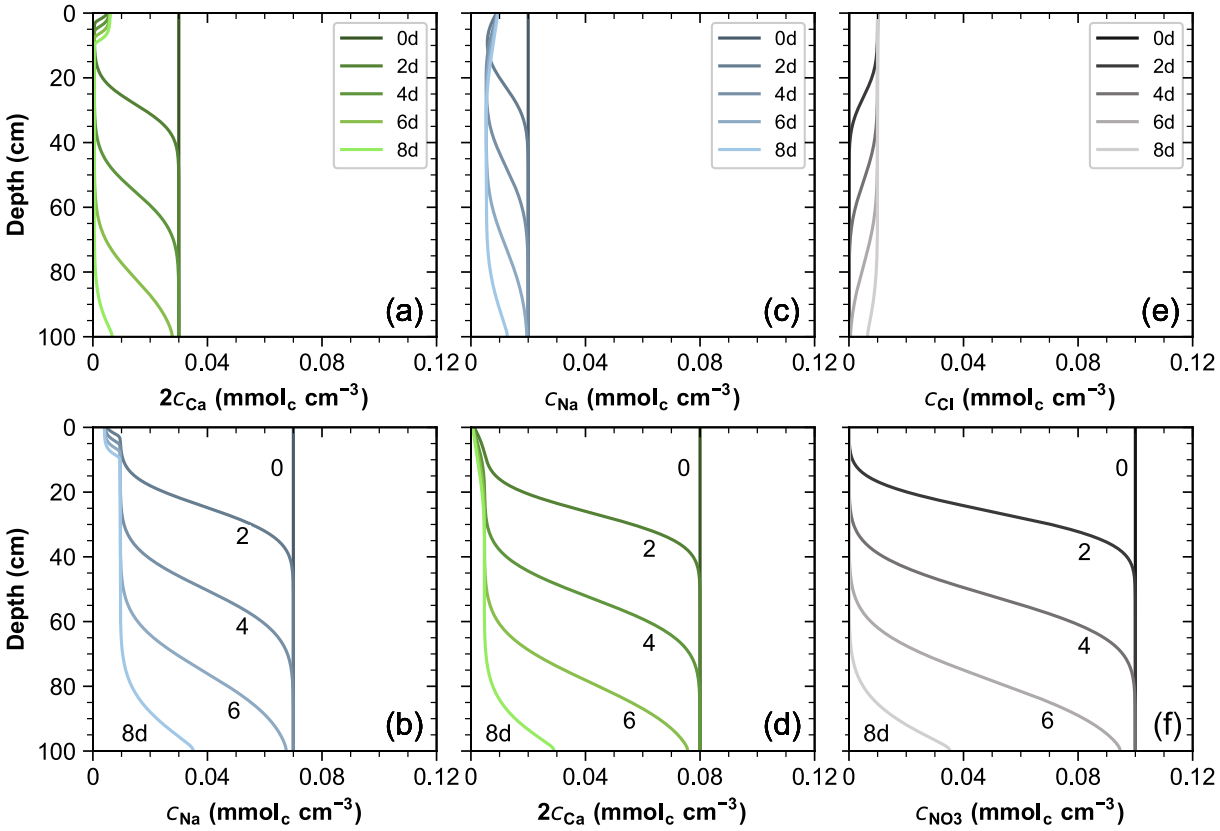


Fig. 11　条件 7（(a)，(b)）と条件 8（(c)，(d)）の Na^+，Ca^{2+}，Cl^-，NO_3^- の溶液電荷濃度分布（陰イオンは条件 7，8 共通）．

$2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ の増加が始まる．

これを Fig. 7 (a) の濃度分布で解釈すると，Ca^{2+} の濃度前線の濃度勾配が変化するまでの先端部の通過までは Ca^{2+} の交換吸着は生じず，濃度前線上部の通過により Ca^{2+} の交換吸着が始まることを示す．また，20 cm における溶液電荷分率と交換性陽イオンの電荷分率の時間変化を Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線として与えると，Fig. 8 の 4 d における電荷濃度分布に基づく交換等温線と一致する．初期溶液の $c_T = 0.001$ mmol$_c$ cm^{-3}，$2c_{Ca}/c_T = 0.04$，$2s_{Ca}/\sigma_{CEC} = 0.74$（Table 1）に対応する Fig. 8 の□の位置からスタートして，$2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ を保ちながら c_T が増加し，交換線を右水平方向に 2.1 d で 35 cm の位置に到達する．その後の 2.1 d 以降は，$c_T = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} の交換等温線に沿って $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ が増加し，十分な時間が経過すると浸透溶液の○の位置に到達する．多くの場合，濃度の空間分布の時間変化の方が移動現象を把握しやすいが，固定された深さのセンサーや溶液採取による濃度測定は，ある深さの時間変化として測定される．そのため，特に数値実験においては，両者の観点から現象を把握することは大切である．

2.3 低濃度溶液による Ca^{2+}（条件 7）と Na^+（条件 8）の部分的な交換吸着

条件 7 と条件 8 は，条件 5 と条件 6 とは逆に高濃度の Ca^{2+} と Na^+ の初期混合溶液に対して低濃度の Ca^{2+} と Na^+ の混合溶液を浸透させ，交換性陽イオンを部分的に交換吸着させる条件である．条件 7 は，$c_T = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} における交換性 Ca の電荷分率 $2s_{Ca}/\sigma_{CEC} = 0.75$ から $c_T = 0.01$ mmol$_c$ cm^{-3} の $2s_{Ca}/\sigma_{CEC} = 0.97$ への Ca^{2+} の交換吸着，条件 8 は，$c_T = 0.1$ mmol$_c$ cm^{-3} における交換性 Na の電荷分率 $s_{Na}/\sigma_{CEC} = 0.05$ から $c_T = 0.01$ mmol$_c$ cm^{-3} の $s_{Na}/\sigma_{CEC} = 0.23$ への Na^+ の交換吸着である（Table 1, Fig. 1）．Fig. 11 に溶液電荷濃度分布，Fig. 12 に溶液全電荷濃度 c_T の積み上げ分布を示す．両図において，条件 7 の陽イオンは (a)，(b)，条件 8 の陽イオンは (c)，(d)，陰イオンの (e)，(f) は 2 条件で共通である．

イオン交換の生じない Fig. 11 (e)，(f) の陰イオンは，低濃度溶液の浸透で濃厚な初期溶液を置き換える点で条件 3，4 の Fig. 2 (e)，(f) と類似である．ただし浸透溶液の濃度は，条件 3，4 では $c_T = 0.03$ mmol$_c$ cm^{-3} であるが，条件 7，8 は $c_T = 0.01$ mmol$_c$ cm^{-3} である．Fig. 11 (a)，(c) の交換吸着する陽イオンは，初期溶液にも浸透溶液よりも高濃度で存在するため，上層の溶液浸透と同時に下層の初期溶液が排出されていく．上層の交換吸着する陽イオンは，他の条件と同様に条件 7 の Ca^{2+} 濃度勾配は条件 8 の Na^+ 濃度勾配に比べて大きいが，浸透溶液の濃度が相対的に小さいため，図では濃度勾配の違いは明瞭でない．Fig. 11 (b)，(d) の脱着する陽イオンは，条件 3，4（Fig. 2 (b)，(d)）と同様に表層付近では濃度減少が見られるが，その減少量は小さい．これは浸透溶液が低濃度の Ca^{2+} と Na^+ の混合溶液であり，脱着する陽イオン濃度がゼロでないためである．下層部か

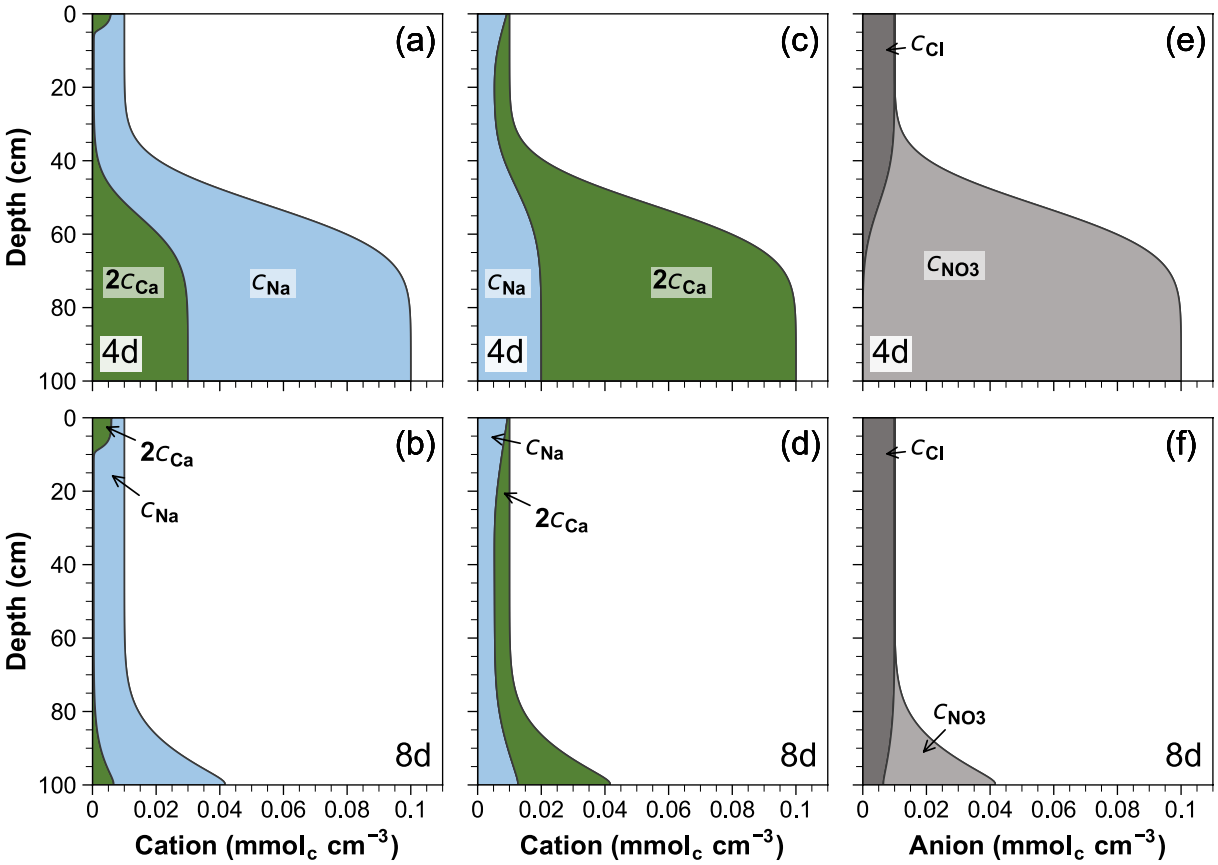


Fig. 12　条件 7（(a)，(b)）と条件 8（(c)，(d)）の Na^{+} と Ca^{2+} の陽イオンと Cl^{-} と NO_3^{-} の陰イオンの溶液全電荷濃度 c_T 分布（陰イオンは条件 7，8 共通）．

らの初期濃度の排出分布の形状は，条件 7 の Na^{+} 濃度分布（Fig.11（b）），条件 8 の Ca^{2+} 濃度分布（Fig.11（d）），NO_3^{-} 濃度分布（Fig.11（f））において等しい．

Fig. 12 の溶液全電荷濃度 c_T 分布は，c_T 分布の形状，陰イオンの内訳は条件 3，4 の Fig. 3 の条件 3 に類似している．浸透開始後 4 d における c_T 分布は，0 ～ 35 cm でほぼ一定であり，下方に向けて増加して 77 ～ 100 cm は初期溶液の濃度である（Fig.12（e））．そして，8 d においては初期溶液は 80 cm 程度まで排出される（Fig.12（f））．一方，陽イオンの内訳は浸透溶液と初期溶液と浸透溶液の組成に依存した分布となる．条件 7 の 4 d における Ca^{2+} 濃度分布（Fig. 12（a））は，濃度前線の先端位置は 8 cm であるが，条件 3（Fig. 3（a））に比べて濃度前線の濃度勾配は緩やかである．濃度前線下部に $2c_{Ca} = 0.0005$ mmol$_c$ cm^{-3} 程度で一定の低濃度領域が 40 cm 程度まであり，40 ～ 77 cm では下方に向けて初期溶液の濃度へと増加する．条件 8 の 4 d における Na^{+} 濃度前線（Fig. 12（c））も，18 cm における $c_{Na} = 0.007$ mmol$_c$ cm^{-3} まで濃度が減少し，下方に向けての濃度上昇を示すが，Ca^{2+} 濃度分布（Fig. 12（a））に比べて緩やかな変化である．また，Fig. 12（a）と同様に 18 ～ 29 cm において $c_{Na} = 0.005$ mmol$_c$ cm^{-3} 程度で一定である．

Fig. 13 は，条件 7 の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} の積み上げ分布と溶液部分の拡大図である．浸透開始後 4 d における Ca^{2+} 溶液濃度前線（Fig. 13（a）拡大図，Fig. 12（a））に対応して交換性 Ca の $2\rho_b s_{Ca}$ は増加して，吸着前線の先端位置は 8 cm である（Fig. 13（a））．また，8 d における $2\rho_b s_{Ca}$ の先端位置は 13 cm である（Fig. 13（b））．吸着の進行が遅いのは浸透溶液の Ca^{2+} 濃度が小さく浸透量が少ないためである．いずれの経過時間の分布においても吸着前線下部の $2\rho_b s_{Ca}$ はほぼ一定であり，初期状態の交換性陽イオンの吸着割合である．

前報の Table 2 と同様に 4 d における 1 cm^2 断面における 100 cm の土層全体の Ca 電荷量を Fig. 13（a）の分布面積から求めると，交換性 Ca 量（$2\rho_b s_{Ca}$）= 10.672 mmol$_c$ cm^{-2}，Ca^{2+} 溶液電荷量（$2\theta c_{Ca}$）= 0.633 mmol$_c$ cm^{-2} であり，全 Ca 電荷量 = 11.305 mmol$_c$ cm^{-2} である．一方，4 d の期間の浸透溶液の添加量は，$J_w c_0 \times 4$ (d) = 6（cm d^{-1}）×0.006（mmol$_c$ cm^{-3}）×4（d）= 0.144 mmol$_c$ cm^{-2} であり，下端からの初期溶液の排出量は，$J_w c_i \times 4$（d）= 6（cm d^{-1}）×0.03（mmol$_c$ cm^{-3}）×4（d）= 0.72 mmol$_c$ cm^{-2} である．初期状態の土層全体の Ca 電荷量も同様に求めると，交換性 Ca 量（$2\rho_b s_{Ca}$）= 10.501 mmol$_c$ cm^{-2}, Ca^{2+} 溶液電荷量（$2\theta c_{Ca}$）= 1.380 mmol$_c$ cm^{-2}，全 Ca 電荷量 = 11.881 mmol$_c$ cm^{-2} である．初期全 Ca 電荷量に 4 d までの添加量を加えて排出量を減じると，11.881 + 0.144 − 0.72 = 11.305 mmol$_c$ cm^{-2} であり，4 d における全 Ca 電荷量とのマスバランスを確認できる．なお，初期の交換性 Ca からの増加量を Fig. 13（a）の分布面積から求めると，0 ～ 8 cm にお

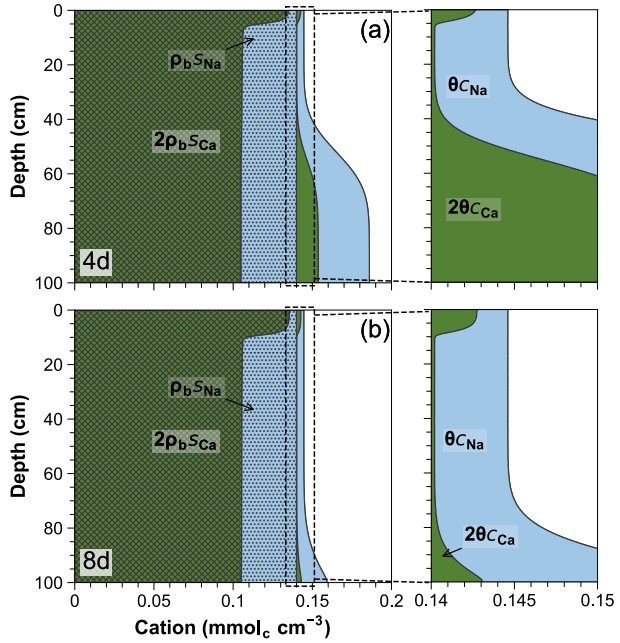


Fig. 13 条件 7（(a) 4 d, (b) 8 d）の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} の積み上げ分布．右図は溶液部分の拡大図．

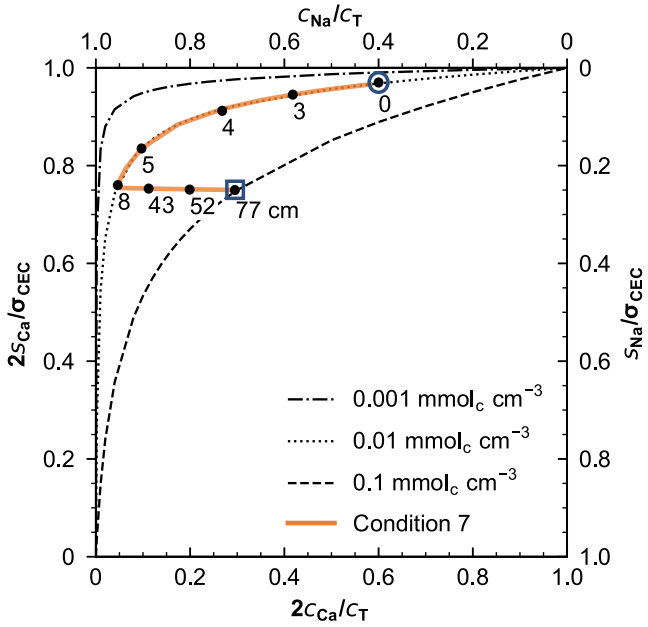


Fig. 14 条件 7 の 4 d における Na^+ と Ca^{2+} の電荷濃度分布から求まる Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線（図中の数字は深さ（cm），初期溶液□，浸透溶液○）．

いて 0.143 mmol$_c$ cm^{-2} であり，さらに変化の小さな下層部も加えた全層では 0.171 mmol$_c$ cm^{-2} となる．これは，浸透溶液の添加量の 0.144 mmol$_c$ cm^{-2} より大きく，初期溶液の Ca^{2+} の一部も交換吸着したことを示す．

Fig. 14 は，条件 7 の 4 d における Na^+ と Ca^{2+} の電荷濃度分布（Fig. 13（a））から得られる Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線である．0 ～ 8 cm では $c_T = 0.01$ mmol$_c$ cm^{-3} の交換等温線上を Ca^{2+} の吸着と Na^+ の脱着が進行する．8 ～ 30 cm では，$2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ は 0.76 → 0.75，$2c_{Ca}/c_T$ は 0.046 → 0.050，c_T は 0.01 → 0.011 mmol$_c$ cm^{-3} と変化が小さく，図中の 8 cm のプロットとほぼ重なる．30 ～ 77 cm では $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ は 0.75 で一定，$2c_{Ca}/c_T$ は 0.050 → 0.299，c_T は 0.011 → 0.099 mmol$_c$ cm^{-3} と変化し，交換線は右水平方向に変化する．

この交換線の変化は，条件 5，6 と同様に陽イオンの交換吸着がほぼ生じていない下層の領域における陽イオンの移動も，Ca^{2+}- Na^+ 交換特性により決まることを示している．溶液全電荷濃度 c_T が一定の 8 ～ 30 cm では，浸透溶液の Ca^{2+} が到達していないため，初期状態の交換性 Ca の電荷分率である $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ を維持する溶液電荷分率である $2c_{Ca}/c_T = 0.05$ が維持される．そのため，$2c_{Ca}/c_T = 0.05$ の割合の初期溶液の Ca^{2+} は排出されずに留まる．30 ～ 77 cm では，条件 5 の 35 ～ 77 cm とは逆に $2c_{Ca}/c_T$ の増加は Ca^{2+} を吸着させる効果を与えるが，c_T の増加は Ca^{2+} の選択性を低下させ，Ca^{2+} を脱着させる効果を与える．この両者の効果の釣り合いにより，35 cm より下部においても Ca^{2+} の交換吸着は生じない．

Fig. 15 は，条件 8 の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} の積み上げ分布と溶液部分の拡大図である．浸透開始後 4 d における Na^+ 溶液濃度前線（Fig. 15（a）拡大図，Fig. 12（c））に対応して交換性 Na の $\rho_b s_{Na}$ は増加して，吸着前線の先端は 18 cm である（Fig. 15（a））．また，8 d における $\rho_b s_{Na}$ の先端位置は 35 cm であり（Fig. 15（b）），条件 7 の Ca^{2+} の吸着前線（Fig. 13（b））より深い位置にある．交換性陽イオン分布の Ca^{2+} と Na^+ の形状の違いは他の条件と同じである．また，ここでは具体的な計算結果は示さないが，条件 7 の場合と同様に 4 d における 100 cm の土層全体の全 Na 電荷量は，初期全 Na 電荷量，4 d までの添加量と排出量から得られる全 Na 電荷量と一致し，マスバランスを確認できる．

Fig. 16 は，条件 8 の 4 d における Na^+ と Ca^{2+} の電荷濃度分布（Fig. 15（a））から得られる Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線である．表層の 0 cm のプロットが浸透溶液の○と一致しないのは，Na^+ の選択性が低いために 4 d では浸透溶液の濃度と組成に達しないためである．深さ 0 ～ 18 cm では $c_T = 0.01$ mmol$_c$ cm^{-3} 上を Na^+ が吸着して s_{Na}/σ_{CEC} が増加，すなわち Ca^{2+} が脱着して $2s_{Ca}/\sigma_{CEC}$ が低下する．深さ 18 ～ 29 cm では，s_{Na}/σ_{CEC} は 0.048 → 0.047，c_{Na}/c_T は 0.53 → 0.51，c_T は 0.01 → 0.011 mmol$_c$ cm^{-3} と変化が小さく，図中の 18 cm のプロットとほぼ重なる．29 ～ 77 cm では s_{Na}/σ_{CEC} は 0.047 → 0.050，c_{Na}/c_T は 0.51 → 0.2，c_T は 0.011 → 0.099 mmol$_c$ cm^{-3} と変化し，交換線は右水平方向に変化する．

条件 8 においても，4 d における陽イオンの交換吸着が生じない下層の c_T が一定の 18 ～ 29 cm では，浸透溶液の Na^+ が到達していないため，初期状態の s_{Na}/σ_{CEC} を維持する溶液電荷分率である $c_{Na}/c_T = 0.47$ が維持される．そのため，条件 7 よりも大きな割合の初期溶液の Na^+ は排出されずに留まる．深さ 29 ～ 77 cm では，c_{Na}/c_T 低下は Na^+ を脱着させる効果を与えるが，c_T の

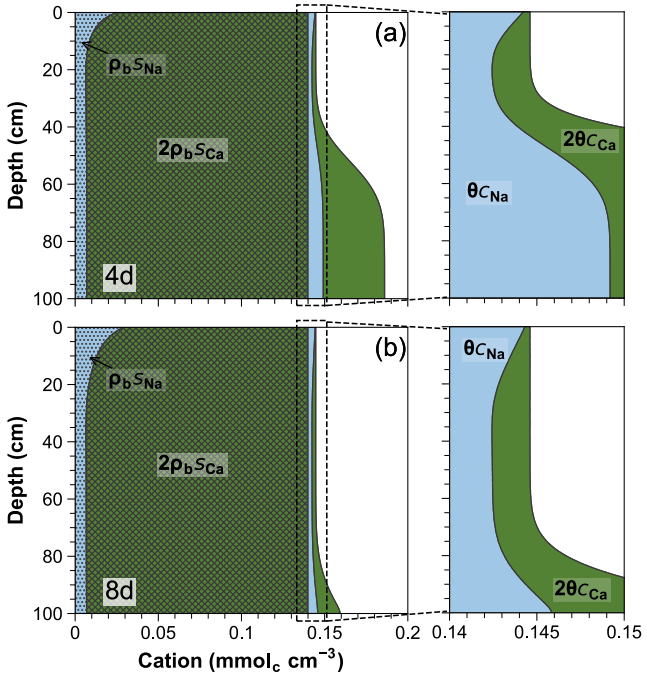


Fig. 15　条件 8（(a) 4 d, (b) 8 d）の土体積全陽イオン電荷濃度 m_{Tc} の積み上げ分布．右図は溶液部分の拡大図．

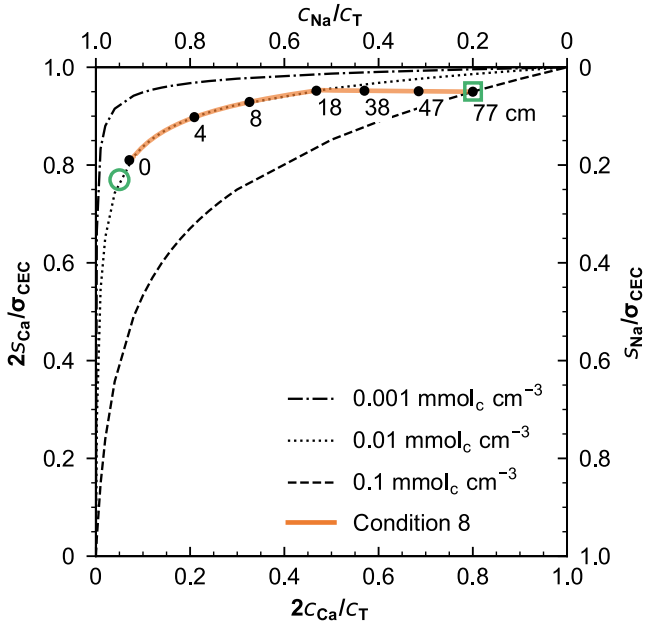


Fig. 16　条件 8 の 4 d における Na^+ と Ca^{2+} の電荷濃度分布から求まる Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線（図中の数字は深さ（cm），初期溶液□，浸透溶液○）．

増加は Na^+ の選択性を高め，Na^+ を吸着させる効果を与える．この両者の効果の釣り合いにより，29 cm より下層において Ca^{2+} の交換吸着は生じない．

3. おわりに

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について，前報で解説した 2 条件を加えた初期溶液と浸透溶液の濃度と組成が異なる 8 条件の計算事例について，陽イオン，陰イオンの移動形態を比較検討した．まず，Na 飽和土と Ca 飽和土を対象にそれぞれ $CaCl_2$ 溶液と NaCl 溶液を浸透させてすべての交換性陽イオンを置き換える完全交換の 4 条件について，Ca^{2+} と Na^+ の交換特性の違いが移動形態に及ぼす影響に加えて，浸透溶液の濃度が低下すると，陽イオン交換容量 σ_{CEC} に対して溶液電荷量が相対的に小さくなる効果を示した．

初期溶液，浸透溶液ともに Ca^{2+} と Na^+ の混合溶液であり，一部の交換性陽イオンが置き換わる部分的交換の生じる条件は，高濃度の浸透溶液により Ca^{2+} と Na^+ がそれぞれ交換吸着する 2 条件と，低濃度の浸透溶液により Ca^{2+} と Na^+ がそれぞれ交換吸着する 2 条件について検討した．混合溶液が浸透すると，浸透溶液中の陽イオンは交換吸着するが，濃度前線の中程の位置における溶液全電荷濃度 c_T の溶液電荷分率において，初期の交換性陽イオンの電荷分率と平衡する．そして，この地点より下部においてはイオン交換が生じない．浸透溶液濃度が初期溶液濃度より低い場合には，初期の交換性陽イオン組成を維持するために，浸透溶液の c_T と溶液電荷分率が変化しない領域が現れる．さらに下層では，初期溶液の c_T への変化と溶液電荷分率の変化の効果が釣り合ってイオン交換は生じない．このような部分的交換が生じる 4 条件について，4 d における Ca^{2+} と Na^+ の溶液電荷濃度分布と交換性陽イオンの電荷分率に基づき Ca^{2+}- Na^+ 交換等温線を作成した．そして，部分的交換の生じる条件においてイオン交換が生じない領域においても，Ca^{2+} と Na^+ の移動はイオン交換特性により決まることを示した．

ここまで示した計算事例を通して，イオン交換による交換吸着を伴う溶質移動は，Ca^{2+} と Na^+ の移動式を，表面電荷の電荷バランス，Ca^{2+}- Na^+ イオン交換等温線を用いて（前報（1）式，(6) 式，(7) 式，(8) 式），交換性陽イオンの電荷濃度と溶液電荷濃度を求める必要性が理解できると考える．Ca^{2+}- Na^+ イオン交換を伴う溶質移動は，全溶液電荷濃度 c_T と溶液電荷分率に依存する複雑な現象であるため，さらなる数値実験によるデータの蓄積は必要である．その際，自ら計算し，結果について十分な時間をかけて検討することが理解を深めるためには大切である．是非，本報の論文ダウンロードサイトの HYDRUS プロジェクトを活用頂きたい．次報では，非定常水分移動の水分蒸発過程における Ca^{2+}- Na^+ イオン交換を伴う塩類集積過程を解説する．

付記

交換性陽イオンの活量係数 $\gamma\prime$ に関する前報の誤記を以下に訂正する．PHREEQC の $\gamma\prime$ に対する 2 種類のオプションは，(1) 前報 (5) 式，前報 (A7) 式において $\gamma\prime = 1$，(2) 交換性陽イオンの $\gamma\prime$ を溶液の γ と等しいと仮定したモル濃度に基づく前報 (6) 式，前報 (A8) 式である．前報，本報の計算には，すべて (1) $\gamma\prime = 1$ の

Ca^{2+}- Na^{+} 交換等温線を用いた．また，前報 Fig. 8 の凡例を Fig.17 に訂正する．なお，3 種類の交換平衡式は，$c_T = 0.1$ mol$_c$ dm^{-3} 以上の高濃度で違いが現れるが，いずれの交換平衡線における計算結果も，本報における議論には影響は及ぼさない．

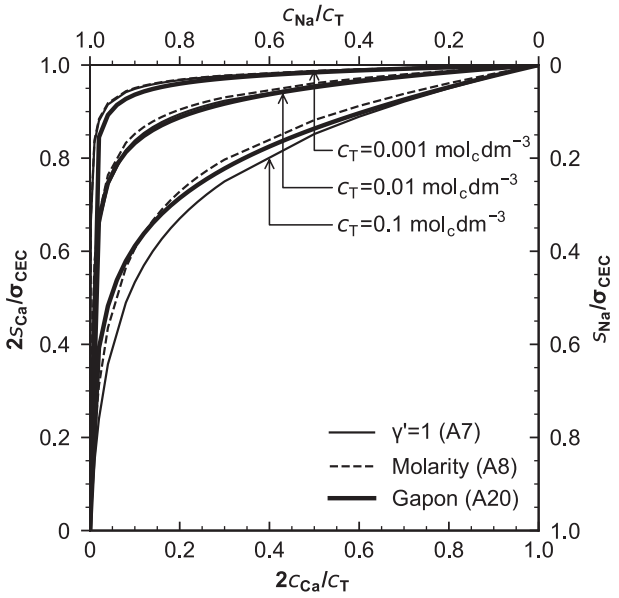


Fig. 17 3 種類の交換平衡式による Ca^{2+}- Na^{+} 交換等温線：(1) $\gamma\prime = 1$ とした活量に基づく前報（A7）式，(2) $\gamma = \gamma\prime$ としたモル濃度に基づく前報（A8）式，(3) Gapon 式（前報（A20）式）．

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.

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.

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.

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., 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.

取出伸夫，田崎小春，三口貴久代，徳本家康（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．土壌の物理性, 156: 15–27.

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

Ca^{2+}- Na^{+} イオン交換を伴う土中の溶質移動について初期溶液と浸透溶液の濃度と組成が異なる条件に対して HP1 による数値計算を行い，交換性陽イオンの部分的交換に焦点をあてて比較検討した．初期溶液，浸透溶液ともに Ca^{2+} と Na^{+} の混合溶液の条件では，交換吸着する陽イオンの濃度前線の中程の位置において，溶液全電荷濃度 c_T と溶液電荷分率が初期の交換性陽イオンの電荷分率と平衡する．浸透溶液濃度が初期溶液濃度より低い場合には，初期の交換性陽イオン組成を維持するために浸透溶液の c_T と溶液電荷分率が変化しない領域が現れる．初期溶液の c_T と溶液電荷分率に近づく下層領域では，初期の交換陽イオンの組成を維持するように c_T と溶液電荷分率が変化する．Ca^{2+} と Na^{+} の移動形態は，イオン交換が生じない下層領域においても，Ca^{2+}- Na^{+} イオン交換特性により決まることを示した．

キーワード：Ca^{2+}- Na^{+} イオン交換，溶液濃度，溶液組成，部分的陽イオン交換，数値計算