

シンポジウム

土壌中のイオン移動現象への 化学的接近法と物理的諸問題

井上 隆弘*・三輪 睿太郎**

Some Soil Physical Problems Relating to Chemical Studies for
Predicting the Ion Movement in Soil

Takahiro INOUE and Eitaro MIWA

National Institute of Agricultural Sciences

I はじめに

土壌中のイオン移動現象を農業生産、環境保全といった実際面に応用しようとする場合、その出発点は、当面問題となる土壌が原位置 (in situ) において、どのような性質を備え、どのような拡がりをもって分布しているかというところに置かれる。原位置における土壌は、生成の歴史的過程を経て一定の諸性質を保持したものであり、その把握には多くの基礎科学からの接近と並行して応用科学としての農学からの接近がなされてきた。ひとつの現象について知見を求め、実際的な問題解決の技術として体系化するためには、これらの個別的な接近の成果を総合する必要がある。イオン移動についてこのような総合化を試みるとき、とくに、演繹的な手法をとる場合には、基礎科学、なかでも、化学と物理の両面からの接近が主体となろう。

そもそも、イオン移動現象は高地から低地へ向う一つの集水域における物質の連続的移動として把握されるべきで

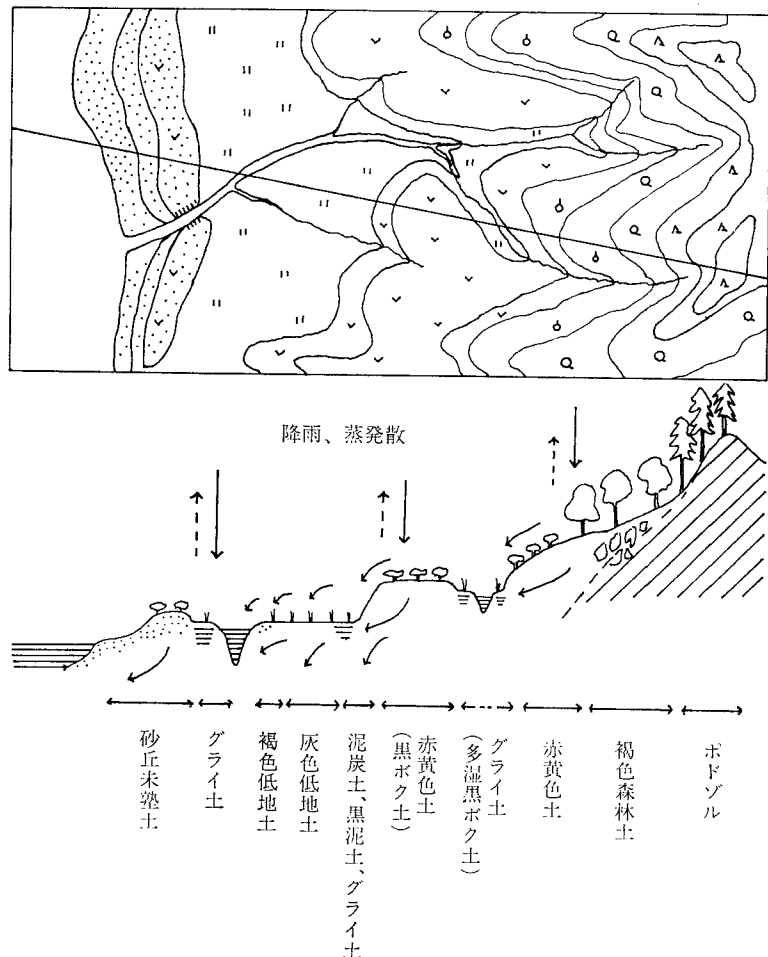


図-1 一つの集水域における土地利用、土壌分布パターンのモデル

* 農業技術研究所

** 農業技術研究所 (現在農林水産技術会議)

あり、当面問題となる一つの土壌断面中のイオン移動現象を理解するためには、その土壌の性質および隣接土壌との位置関係を明らかにしておかなければならない。図-1は一つの集水域における地形系列のなかでみられる土地利用、土壌分布パターンの一例である。これらについての詳細はペドロジーの著書に譲るとし、ここでは、土壌断面で生ずるイオン移動現象に着目し、土壌溶液濃度を規定する化学過程およびイオン移動の化学的評価法について述べ、次いで、このような化学過程の評価法を実際の土壌に適用する際に遭遇する土壌の物理的諸問題のいくつかについて触れることにする。

II 土壌溶液濃度を規定する
化学過程

1 土壌生態系におけるイオン移動

土壌中のイオンは土壌水を媒介として移動する。図-2は、土壌生態系における水とイオンの移動を模式化したものである。イオンの移動量とその方向を規定する過程はきわめて複雑であり、これらの過程を厳密に区別して論ずることは難しいが、本報では、

- a) 水の流れに伴う移動過程を物理過程、
- b) 生物活動に帰因する物質の吸収、無機化、形態変化などを生化学過程、
- c) 易溶性、難溶性塩類の溶解・沈澱反応、鉱物粒子表面で生ずるイオン交換・吸着反応などを化学過程と定義することにする。この観点から、イオン移動を化学的に評価するためには、まず、土壌溶液濃度を規定する化学過程について明らかにしておく必要がある。

2 溶解・沈澱反応

土壌中の易溶性あるいは難溶性の塩類が土壌水と平衡状態で存在するとき、溶液のイオン濃度は塩類の溶解度によって規定される。土壌溶液中に通常みられる陽イオン、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ および陰イオン、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- の組合せからなる塩類の溶解度¹⁾からみて、わが国のような湿润温帯の酸性の土壌では、これらの無機塩類が固相として存在することはほとんどない。しかしながら、施設栽培下の土壌、施肥直後の土壌あるいは一時的に乾燥状態におかれる土壌では土壌溶液濃度はこれらの塩類の溶解度に大きく支配される。二価陽イオンの炭酸塩、珪酸塩など難溶性塩類と平衡にある土壌溶液濃度は、適当な溶解度積のデータと化

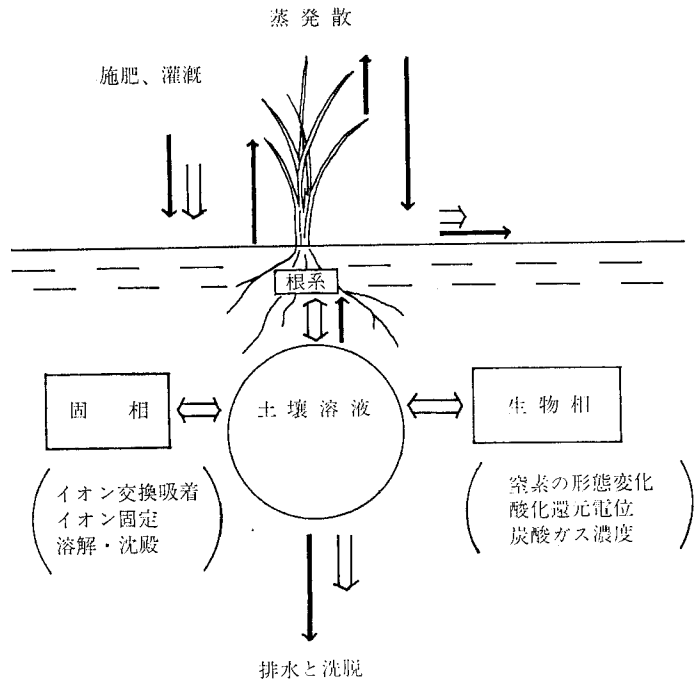


図-2 土壌生態系における水とイオンの流れ
(→: 水の流れ, ⇌: イオンの流れ)

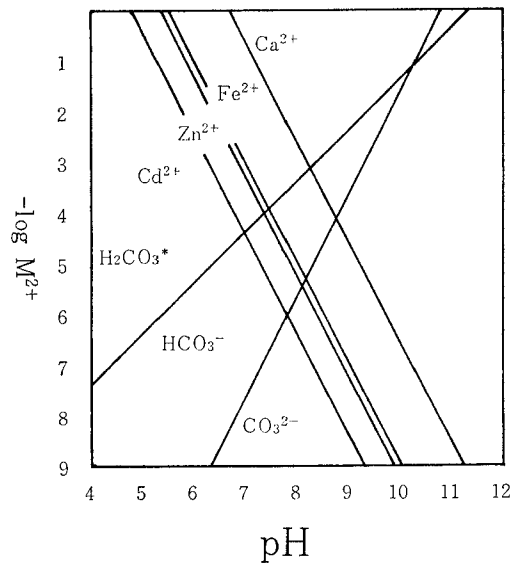


図-3 二価イオンの炭酸塩の溶解度におよぼす pHの影響 ($P_{CO_2}=0.3\text{mbar}$)

学平衡論とを適用することによってある程度予測することができる²⁾。たとえば、二価陽イオンの炭酸塩が大気と平衡状態にある土壌水と接している場合には、二価イオン濃度は、図-3のように、pHの関数として表わす

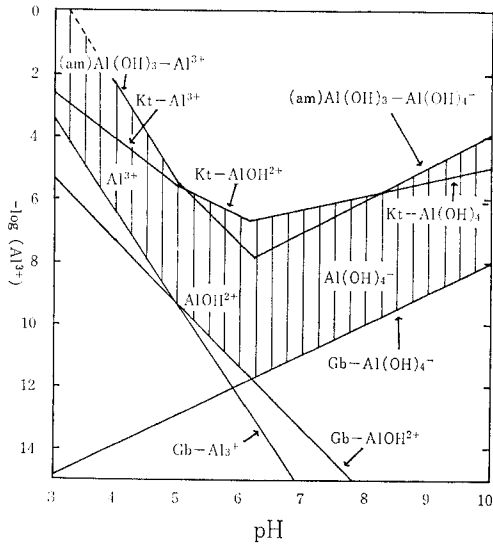


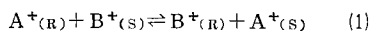
図-4 ギブサイト、カオリナイト、非晶質アルミナ共存下におけるAlの溶解度図

ことができる。また、アルミニウムやリン酸イオン種のように多数の土壌固相と平衡関係にあるイオンでも同様にとり扱うことができる³⁾。たとえば、Alイオンについては、ギブサイト、カオリナイト、非晶質アルミナ共存下では、図-4の例のように、一つの準安定な動的平衡が生じ、Alイオン濃度は図中の縦縞部の範囲に落ち着くと予想される。

3 イオン交換吸着反応

イオン交換吸着反応は土壌溶液濃度を決定的に支配する化学過程であり、土壌粘土鉱物がこの反応に重要な役割を果たす。これについては古くから多くの研究があり、反応に関与するイオンと粘土表面の電荷、結合様式および反応特性によって、陽イオン交換反応、陰イオン交換反応、陽イオン固定、陰イオン固定、陰陽イオン対吸着に大別されている⁴⁾。粘土が塩類を含む溶液と接したときに、どの型の反応が進行し、または、卓越するかは、粘土鉱物の結晶構造と化学組成、陰陽イオンの種類、溶液のpH、温度などに支配される。交換吸着量と土壌溶液濃度との関係は、イオン交換平衡式、吸着等温式から導くことができる。

陽イオンAで飽和した粘土に陽イオンBを含む溶液を加えると、吸着相(R)と液相(S)におけるA、Bイオン間で、次式で表わされるイオン交換平衡が成立する。



この交換平衡において、等価イオン系では、

$$K_N = \frac{N_B}{N_A} \frac{a_A}{a_B} \quad (2), \quad K'_N = \frac{N_B}{N_A} \frac{C_A}{C_B} \quad (2')$$

異価イオン系、たとえば、 $A^+ - B^{2+}$ イオン系では、

$$K_V = \frac{M_B}{M_A^2} \frac{a_B}{a_A^2} \quad (3), \quad K_E = \frac{N_B}{N_A^2} \frac{C_A^2}{C_A} \quad (4),$$

$$K_G = \frac{N_B}{N_A} \frac{a_A}{\sqrt{a_B}} \quad (5), \quad K'_G = \frac{N_B}{N_A} \frac{C_A}{\sqrt{C_B}} \quad (5')$$

等の量的関係が成立する。ここで、NおよびMは、それぞれ、吸着相のイオンの当量分率およびモル分率、aおよびCは、それぞれ、溶液相のイオンの活動度および濃度である。K_N、K_V、K_E、K_Gは(1)式に質量作用則を適用させても得られるが、各々の交換平衡理論の組み立て方の違い、とくに、吸着相の活動度の評価の違いによって異なった定義をもつ⁵⁾。しかし、粘土のイオン選択性を表わす有用な指標としてイオン選択係数とよばれ、粘土のCEC、A、Bイオン種が定めれば、かなり広い平衡溶液濃度の範囲にわたって一定の値をもつ。等価イオンが競合する場合、K_N>1は粘土がAよりBを選択的に吸着することを、K_N=1は選択性がないことを示す。

イオン選択係数(K)は各種の土壌あるいは粘土について多数測定されており、表-1にその報告例の一部を示す⁶⁾。土壌溶液の陽イオン濃度は、このイオン選択係数を(2)~(5)式に代入して求めることができる³⁾。

希薄溶液から比較的多量のイオンを特異的に吸着する反応、たとえば、粘土によるリン酸固定、重金属の特異吸着は、次式で表わされるLungmuirの等温吸着式によく適合することが知られている。

$$M_R = a k C / (1 + k C) \quad (6)$$

ここで、M_Rは吸着量、Cは平衡溶液濃度、aは最大吸着量を示す。kは定数である。表-2に、いくつかの選択性の高い重金属イオンについて求められた吸着定数の値および(2)式から求めたイオン選択係数の値を例示しておく⁵⁾。イオン交換平衡式でのとり扱いと同様に、この種の吸着平衡式から土壌溶液濃度のある程度定量化できることになるが、たとえば、吸着基の挙動が土壌の環境によって複雑に変化したり、単一の平衡式だけでは説明しきれない交換吸着現象が実際には数多く観察されている^{6),7)}。したがって、土壌中の固液相間で生ずる多くの化学過程を一つ一つ演繹的に明らかにしていくことが平衡系における土壌溶液濃度の定量的評価にとって、今後、一層重要な課題となつてこよう。

III イオン移動現象における化学的接近法

非吸着性物質を含む溶液が均質な多孔質内を一定の速度V_xで移動し、そこになら化学過程を伴わない場合、イオンの移動過程は、時間tと距離xの関係で、一般に次式で表わすことができる。

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} \quad (7)$$

表-1 各種土壤のイオン選択係数

| Soils | A | B | K-value | Equilibrium concentration (N) | Major exchangers |
|-------------------------|-----------------|-----------------|------------|-------------------------------|------------------|
| (monovalent-monovalent) | | | | | |
| Cegin soil | Na | K | 5.16 (KN) | 0.01 | — |
| Aiken clay | Na | NH ₄ | 5.13 (KN) | 0.001-0.05 | Kt |
| Yolo clay | K | NH ₄ | 0.99 (KN) | 0.001-0.05 | Mt |
| Cegin soil | K | Rb | 2.10 (KN) | 0.01 | — |
| Yolo clay | NH ₄ | Rb | 2.34 (KN) | 0.001-0.05 | Mt |
| (monovalent-divalent) | | | | | |
| Gharb soil | Na | (Ca+Mg) | 2.15 (Kg') | — | Mt, Chl |
| Gharb soil | K | (Ca+Mg) | 0.30 (Kg') | — | Mt, Chl |
| Houston C. | K | Ca | 0.26 (Kg') | 0.01 | Mt, Kt |
| Trumao soil | K | (Ca+Mg) | 0.05 (KN') | — | Allo |
| Mo clay | NH ₄ | Ca | 0.36 (KN') | 0.01 | Ill Vt |
| (divalent-divalent) | | | | | |
| Israel L. | Mg | Ca | 1.20 (KN') | 0.06 | Mt |
| France soil | Ca | Sr | 1.11 (KN) | 0.03 | Mt, Ill |
| (Al involved) | | | | | |
| Latosol | K | Al | 1.11 (KN) | 0.01 | Kt |
| Scottish s. | Ca | Al | 3.4 (KN) | 0.01 | Ill, Chl |
| (heavy metal) | | | | | |
| Yolo SiL | Ca | Cd | 4.7 (KN) | 0.002 | Mt, Mc |
| Winsum | Ca | Zn | 2.0 (KN) | — | Ill, Mt |
| Winsum | Cd | Zn | 1.4 (KN) | — | Ill, Mt |
| Winsum | Ca | Pb | 16.9 (KN') | 0.005 | Ill |
| Winsum | Ca | Cu | 4 (KN) | — | Ill, Mt |
| Cecil SL | Al | Cd | 1-2 (KN') | 0.006 | Kt, Vt |
| Cecil SiL | Al | Pb | 2-6 (KN') | 0.006 | Kt, Vt |

表-2 重金属の土壤への Lungmuir 型吸着

| Material | Ion (MR) | a (me/100g) | k | KN' | a/CEC | Minerals |
|------------|----------|-------------|-------|-------|-------|----------|
| Cecil SL | Zn | 1.1 | 2.0 | — | 0.2 | — |
| Cecil SL | Zn | 5.4 | 0.013 | — | 0.9 | — |
| Winsum | Zn | 1.6 | — | 13.6 | 0.1 | — |
| Prairie s. | Co | 0.1 | 2.2 | 79.8 | 0.002 | Mt |
| Krasnozem | Co | 0.12 | 4.0 | 107.8 | 0.003 | Kt |
| Ca-Kt | Cu | 0.09 | 36.0 | 340 | — | Kt |
| Ca-Mt | Cu | 0.93 | 51.9 | 406 | — | Mt |
| Bientina | Pb | 15.9 | 0.26 | 51.6 | 0.53 | — |
| Humic A. | Cd | 11.2 | 0.004 | — | — | — |
| Na-Mt | Cd | 0.17 | 223 | 0.05 | — | Mt |
| Fornacette | Cd | 8.1 | 0.14 | — | 0.50 | — |

ここで、 θ は液相率、 D はみかけの分散係数である。

土壌中では、この物理的移動過程のほかに、固液相間で生ずるイオンの出入量 (S)、いわゆる、化学過程を含む Storage-term が関与するので、全体としてのイオン移動過程は、

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial S}{\partial t} \quad (8)$$

で表わされるイオン移動方程式が成立する。Storage-term (S) としては、化学過程のほか、物理過程、生化学過程も考えられ、表-3のように、 $S = f(C)$ の形でまとめられる^{8),9)}。化学過程については、平衡系では、溶液濃度が薄い場合の一般式として(9)式、リン酸、重金属の特異吸着式として(11)式、二種イオン間の交換平衡式として(12)式が適用される。また、平衡到達に時間を要し、非平衡系としてイオン移動が進行する場合には、速度論にもとづいた(13)~(15)式を利用することになる。無機化、硝酸化成など窒素の形態変化、あるいは、Dead-end Poreによるイオンの滞留なども Storage-term としてモデル化し、移動方程式(8)式に組み入れることができる。

ところで、このような微分方程式を用いたイオン移動式をとり扱う前に、土壌に関するごく基本的な測定値からイオン移動の知見を得る方法について述べてみる。Boltら⁸⁾は、土壌に電解質溶液が加えられたとき、イオ

表-3 イオン移動のモデル

| ION MOVEMENT = TRANSPORT + STORAGE | |
|--|--|
| TRANSPORT: | $\theta \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_x \frac{\partial C}{\partial x}$ (7) |
| STORAGE: | |
| Chemical Process | |
| Adsorption or Exchange in Equilibrium System | |
| Linear | : $S = k_1 C + k_2$ (9) |
| Freundlich | : $S = k_3 C^{k_4}$ (10) |
| Langmuir | : $S = k_5 k_6 C / (1 + k_6 C)$ (11) |
| Competition | : $S_A = S_B (k_7 C_A / C_B)$ (12) |
| Adsorption or Exchange in Non-equilibrium System | |
| Linear | : $\partial S / \partial t = k_8 (k_1 C + k_2 - S)$ (13) |
| Freundlich | : $\partial S / \partial t = k_9 (k_3 C^{k_4} - S)$ (14) |
| Competition | : $\partial S / \partial t = k_{10} (C_A S_B - S_A C_B / k_7)$ (15) |
| Source, Dissolution-Precipitation | |
| | $S = k_{11}, S = S(x), S = -k_{12} C$ (16) |
| Biological Process | |
| Mineralization and Nitrification | |
| | $\partial C_{NH_4} / \partial t = k_{13} S - k_{14} C_{NH_4}$ (17) |
| Physical Process | |
| Dead-end Pore | : $S = \theta_d C_d, \partial S / \partial t = k_{15} (C - C_d)$ (18) |

ン交換反応を経ながらイオンがどのように移動するかを概算している。CECが Q (keq/m³)、液相率 θ (m³/m³)の土壌カラムに、濃度 C (eq/l)の電解質溶液が添加した場合を考えると、重力方向に移動する添加陽イオンの平均浸透距離 X_p (m)と添加液量 V (m³/m²)との間には、質量保存則により、

$$X_p (Q + \theta C) = VC \quad (19)$$

の関係が成立する。したがって、平均浸透距離 X_p は、

$$X_p = \frac{V}{\theta} \cdot \frac{1}{1 + Q/\theta C} \quad (20)$$

の形で書かれる。ここで、 $Q/\theta C$ は、吸着相と液相の陽イオンの分配比であり、イオン選択係数から求めることができる。いま、半乾燥地のソーダ質土壌を石膏(CaSO₄)を含む灌漑物で表層35cmまで改良すると仮定する。(5)式を用いたNa-Caのイオン選択係数を0.5、CECを20meq/100g、液相率0.3、仮比重1.5、当初の土壌の陽イオン組成をCa, 10%, Na, 90%とした場合、石膏溶液濃度が0.01Nならば、灌漑水10m、石膏85t/haを要すると計算される。この場合、表層35cmが完全にCa飽和土壌に変化する。NaのCaに対するイオン選択性が低いことを利用すると、さらに効果的な改良法も考えられ、たとえば、灌漑水組成をCa, 0.01N, Na, 0.08Nに調整すれば、土壌のCa飽和度を約65%に保ちながら、かつ、水と石膏の供給量を3分の2に節約することができる。Boltらは、この手法をSrの土壌蓄積現象の評価に応用し、現実問題にかなり適用できると指摘している⁸⁾。

しかしながら、この手法は単純明解な反面多くの制限をもっている。実際の土壌では、多成分のイオンが交換反応に関与するにもかかわらず二成分系に近似せざるを得ないこと、溶解沈澱反応を評価し難いこと、物質の添加方式が複雑な場合にきめ細かな情報が得られないことなどがその理由である。先に述べたイオン移動の微分方程式(8)式をうまく利用すれば、こういった問題は原則的には解決することになる。ただ、(8)式を解析的に解くには、やはり単純なモデルの適用を強いられることになる。これは、当初の土壌断面のイオン分布あるいはイオン添加方式が複雑な場合でも初期条件を単純にすること、あるいはStorage-termを単純な一次式に近似しなければならぬ、といった問題に帰因している。

近年、電算機利用による微分方程式の数値解法が可能となり、初期条件、Storage-termを任意に規定しても、かなり複雑なイオン移動方程式が解けるようになってきた。そして、多様な物質添加方式に対応したイオン移動過程を把握するための電算機シミュレーションという新しい研究手法が開発されてきた。一例として、三成分イオン系の土壌カラム交換クロマトグラムにおけるイオン

移動過程のシミュレーションについて、著者の一人が行なった結果を示す¹⁰⁾。まず、均一に詰めた Ca 土壌カラムのある特定の位置に肥料成分として K, NH_4 イオンを添加した場合を考える。水飽和状態で重力方向に定速で透水したときのイオン移動過程に対して、(8)式および(9)式を用いてシミュレーションを行なった。移動過程は、実際には、液相を通じた物理過程とイオン交換による化学過程とが同時に進行するが、ここでは、この二つの過程が微小時間内に交互に繰返されるというモデルをとった。そして、微小時間毎の変化を計算し、一定時間後に生ずるイオン分布、すなわち、移動過程を計算した。このモデルを用いると、多成分系への拡張、あるいは、溶解、沈澱など吸着以外の Storage-term の組込みが容易にできることになる。図-5 は、イライト、クロライトを主とする荒川沖積土壌に KCl, NH_4Cl を加え、異なる透水条件を与えた場合のイオン移動のシミュレーションである。この図が示すように、カラムの特性値、すなわち、CEC、液相率、みかけの分散係数、イオン選択係数を定めた場合の一定時間後の Ca, K, NH_4 イオンの分布については、シミュレーションによる計算値と実測値とでよい一致がみられる。さらに様々なイオン選択係数、分散係数などのパラメータを用いれば、多様な透水

条件を想定したイオンの垂直分布を予測することができる。たとえば、実験的には測定困難な吸着相と溶液相のイオン分布を経時的に推定することも可能である。図-6 は、透水速度、CEC を異にする土壌カラム中の K イオンの移動例で、液相の K イオンが透水とともに下方へ移動する過程およびそれに伴い固相の K イオン分布が経時的に定まっていく過程を示したシミュレーションである。この図から、固相分布が確定するに要する時間と透水速度との関係、分布確定の因子も解析でき、この例では、透水速度は、固相分布確定までの時間のみ関与し分布それ自体にはほとんど影響しないこと、分布は CEC に大きく支配されることがわかる。

このようなシミュレーションによる物質移動の解析は土壌の化学性について最も多くの知見が集積された部分に対しては、ほとんど問題なく広く適用できる。しかしながら、土壌の化学性について不明瞭な部分も多く、たとえば、アロフェンの含む火山灰土壌のイオン吸着機構の複雑性、土壌有機物の影響の程度、有機・無機複合体形成に伴う電荷の変化など、シミュレーションのような演繹的手法を適用するには未解決な部分も多い。土壌化学の面でも、これらに関して一層の知見の集積が要求されていることはいうまでもない。

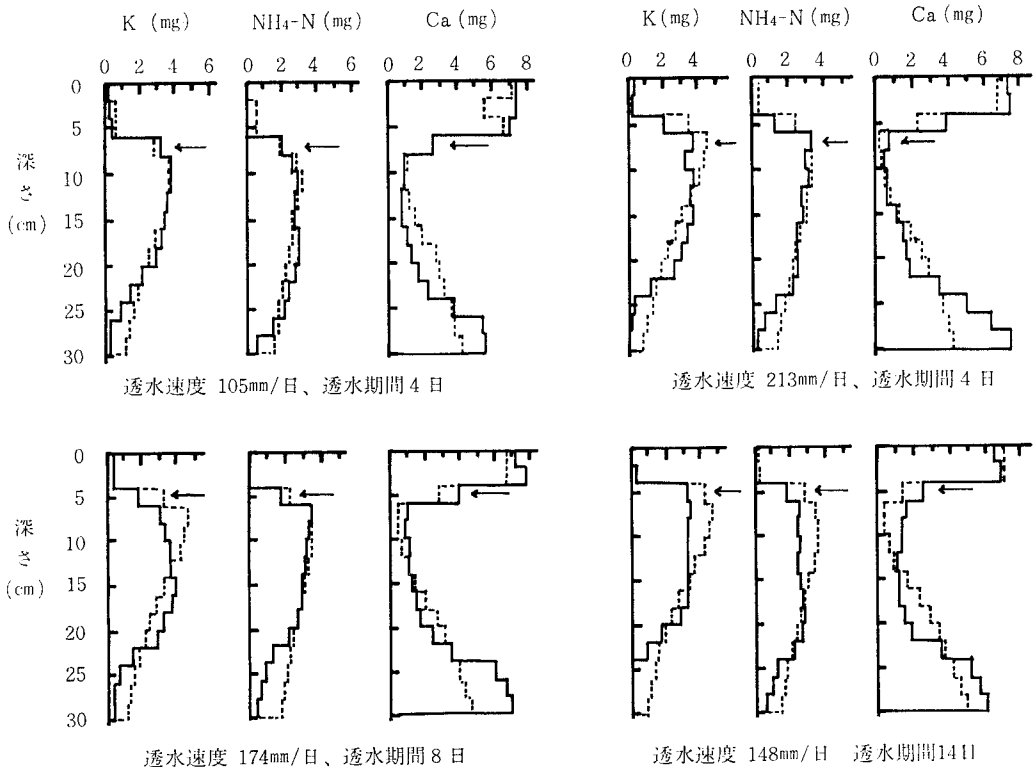
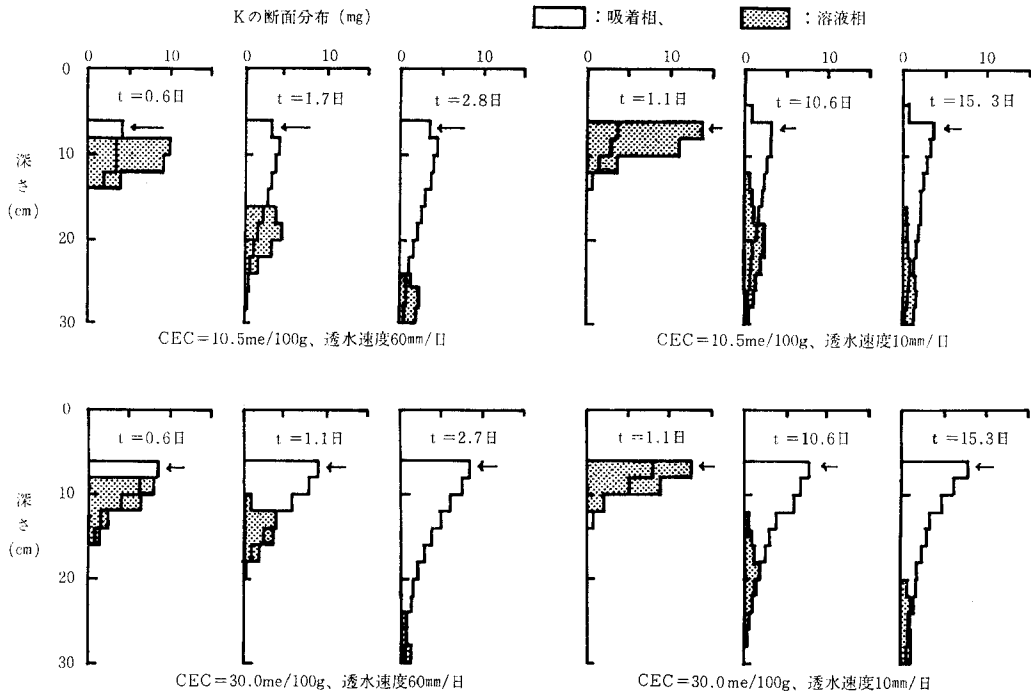


図-5 荒川土壌カラム (CEC=10.5me/100g) における K, NH_4 , Ca イオンの断面分布 (—; 実測値,; 計算値, 矢印は施肥位置を示す。)

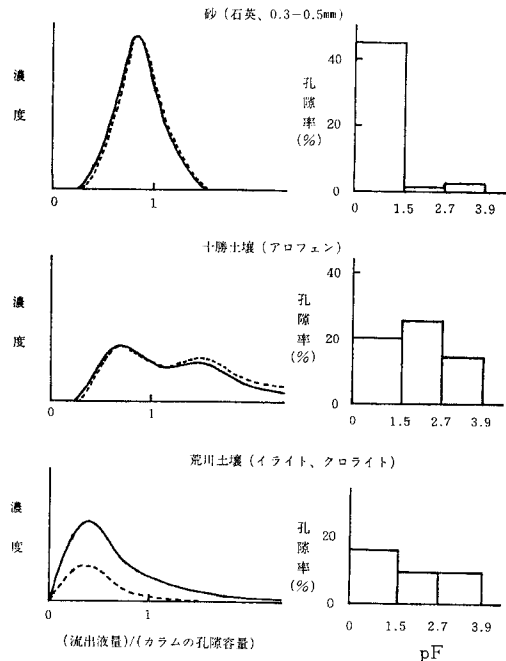


図一六 CEC, 透水条件を異にする土壌カラムの吸着相および溶液相のKイオン分布のシミュレーション (tは透水期間, 矢印は施肥位置を示す。)

IV イオン移動の解析における土壌の物理的諸問題

イオン移動現象を化学的に解析していく場合, (8)式に含まれる物理的要因としての流速および液相率は, 一般に, 空間的平均量, V_r, θ としてとり扱い, 流速分布の不均一性を分散係数 D で補正する方法がとられている。換言すれば, 化学的要因を数式化するときの空間的大きさに合せて物理的要因を平均量としてとり扱うため, 実際の土壌での物質の物理的不均一性を考えれば, 係数 D による補正を行なっても, 数式化自体の妥当性に限界が生じてくるのが当然予想される。次に, この限界を示すと考えられる物理的諸問題のいくつかを例示する。

砂あるいは団粒部分のみを詰めたCa土壌カラムにKClを加えた後, 透水を行なった場合の流出曲線とカラム充填土壌の孔隙分布とを図一七に示す¹¹⁾。単粒構造の砂では, 非吸着性物質の移動方程式(7)から予測できるようにほぼ, 左右対称の鋭いピークをもつK, Clの流出曲線が得られる。団粒構造をもたせた十勝土壌および荒川土壌では, イオンの移動方程式(8)からはとても予測し得ない形状の流出曲線が得られる。しかも, 添加Kイオン量はCEC相当量あるいはそれ以下であるにもかかわらず, 十勝土壌では添加量の約90%が, 荒川土壌では約40%がほとんど全く交換反応を経ずに流出する。イオン移動式



図一七 KClの流出曲線およびカラムの孔隙分布 (—; Cl,; K)

によると、ピーク流出に要する流出水量はカラムの全液相量、すなわち、 $Pore\ Volume = 1$ と一致するはずである。ところが、砂以外の土壌カラムでは、全く異なった位置にピークが出現し、場合によっては、二つの極大値をもつ流出曲線さえ得られることがある。粘土鉱物種および孔隙分布を異にするいろいろな土壌カラムを用いKClの流出曲線の形状に関する特性値、すなわち、ピーク濃度、ピーク巾、ピーク流出までの流出までの流出水量を測定することにより、K、Clイオンの移動過程におよぼす土壌の諸因子の影響を明らかにすることができるClイオンの流出曲線のピーク巾がpF1.5—2.5の細孔隙量にみかけ上比例して増大すること、全孔隙率が高く各種孔隙をもつ土壌カラムでのClの流出曲線の形状が複数個のピークをもつことなどから判断して、得られた流出曲線は、異なる流出機構をもついくつかの流出曲線の重ね合せとして解釈することができる¹³⁾。図-8は、これをごく定性的に示したものである。すなわち、当初流出する溶質は交換吸着反応を伴わない粒大孔隙を通過し、細孔隙を通過した溶質がその後につき、最後に、微細なアグリゲート間隙に滞留した溶質あるいは吸脱着反応を経た溶質が流出するものと推定される。

佐久間ら¹²⁾は、粗大粒団を含む未攪乱土壌カラムを用いたNO₃イオンの流出曲線に対して、砂質土壌のように単純な拡散モデルを適用できるものから、いくつかの流出要素が重なり合ったものまで4つのタイプにわけ、流出曲線の非定常性を粗大孔隙の存在に求め、イオン移動現象の解析に対して単純な拡散モデルを適用することに疑問をなげかけている。

粗大な孔隙を場として起こる非定常なイオンの流れの原因のもう一つに溶液の密度差による効果があげられ

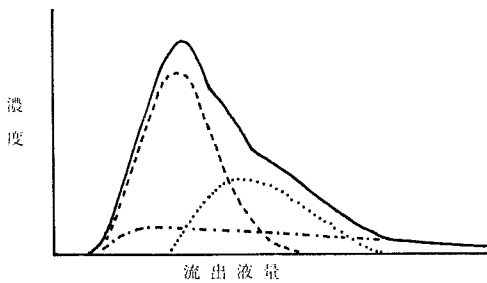


図-8 イオン流出パターン新模式図

- (-----) : 粗大孔隙 (pF 0—1.5) による流出曲線
- (.....) : 細孔隙 (pF 1.5—2.5) による流出曲線
- (- · - · -) : 微細孔隙 (pF 2.5—3.9) , 吸脱着による流出曲線
- (————) : 見かけの流出曲線

る。これは、密度の高い溶液が低い溶液の上に置かれたときに粗大孔隙内で生ずる現象であり、その後、混ぜ合せによって溶液の密度差が解消される過程を演繹的に調べることは困難であるが、簡単な実験によって密度差による効果の存在を明らかにできる。図-9は、均一に詰めた砂カラムに濃度の異なるKCl溶液を加え、流速を変えて水を浸透させた場合のClの流通曲線である。溶液のカラム通過時間が長いほど、また添加溶液密度が高いほど、Clの流出に要する浸透水量が $Pore\ Volume = 1$ より少なくなり、密度差0.003g/ccでさえ、非定常なイオンの流れが生ずることがわかる。

粘土表面が負電荷に卓越している場合、拡散二重層内の陰イオン濃度が土壌溶液の陰イオン濃度より低くなる現象、いわゆる、負吸着現象があり、この効果によって水の移動にClの移動が先行する現象も観察されている¹³⁾。また、土層の上下端に著しい温度差が生じた場合、溶液の蒸発、凝縮に伴う対流の結果、温端部にイオンの集積がみられることも報告されている¹⁴⁾。

このように、土壌の孔隙特性、温度勾配、溶液の密度差など、土壌カラム内の物理的要因がイオン移動の非定常性の原因となっており、これらについての法則性を見出すことがイオン移動の完全な理解にとって必要となろう。演繹的には、流体の不均一な挙動に対して力学的接近を導入するなど、既述の物理学の知見を活用することも、現象の解明に一つの手掛りを与えるものと思われる。

V 地下水汚染可能性への応用

ここで、イオン移動過程の中で果す物理過程あるいは

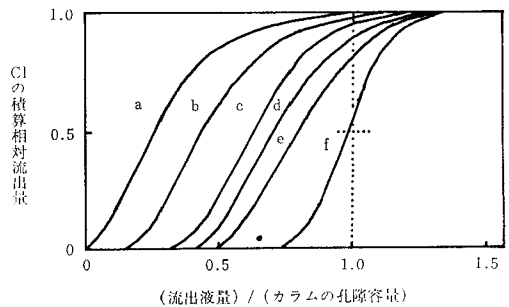


図-9 石英砂カラムにおけるClの流出曲線

| カラム | 添加KClの濃度 (eq/l) | 添加KClの密度 (g/cc) | 透水速度 (cm/sec) |
|-----|-----------------|-----------------|----------------------|
| a | 0.9 | 1,032 | 4.2×10^{-4} |
| b | 0.9 | 1,032 | 7.2×10^{-4} |
| c | 0.9 | 1,032 | 1.5×10^{-3} |
| d | 0.9 | 1,032 | 3.4×10^{-3} |
| e | 0.09 | 1,003 | 3.4×10^{-3} |
| f | 0.09 | 1,003 | 3.4×10^{-4} |

化学過程の重要性を、実際面から整理してみよう。陽イオンについては、一般に、土壌の吸着能が高いことから化学過程が支配的であると考えられる。陰イオンについては、水に伴う移動過程が支配的となるため、物理的要因が重要となる。しかも、土壌肥料的あるいは環境保全的にみれば、NO₃イオンのようにきわめて重要なイオンが陰イオンとして挙動する。すでに述べたように、単純な手法の適用を妨げる多くの物理的要因が存在するため、基礎的知見を技術として応用するには多くの問題を残すことになる。そこで、差し迫った問題解決にあたっては、現在まで得られている土壌の物理性に関する観察的、記載的な知見を活用して、問題に対処せざるを得ない。一例として、NO₃⁻による地下水汚染の可能性からみた土壌区分について示す¹¹⁾。まず、対象地域に出現する土壌の特徴とその分布パターンを野外調査から明らかにした。そこで識別した各種土壌別にNO₃イオンの流出曲線の特徴を実験室的に調べた。この場合、土層の長さを異にする土壌カラムから得られる流出曲線の特性値（ピーク濃度、ピーク幅、ピーク流出までの浸透水量）を測定し、土層がさらに長くなった場合の流出曲線の形状を推定した。前述のように粗大孔隙を含む土壌カラムでは流出曲線の形状が非正常となり、移動式(8)が適用できないため、実験値を外そうとする方法をとった。(7)式適用可能な砂カラムについてシミュレーションを行なった例を図-10、図-11に示す。このようにして得られた各種土壌についての流出特性値と液相率から、透水条件に対応したNO₃の断面分布を求めることができる。図-12は、年間透水量500mm、透水係数 2×10^{-3} cm/sec、年間NO₃⁻投入量60kg/10aの場合に推定されるn年後のNO₃イオンの断面分布である。粗孔隙のみからなる砂質土壌では、地下3m付近における流出濃度が最高3~4ppmにも達することが予想される。pF1.5~2.5の細孔隙に富み、孔隙率も高い火山灰土壌では、ピークの移動が緩慢となり分散も著しい。孔隙量が比較的少なく、加えて、各種孔を一様にもつ鉅質土壌では、ピークの移動および分散が共に顕著となる。この結果を現位置における土壌に対応させると、NO₃イオンによる地下水汚染の可能性の高い土壌として、砂質土壌のように均質な孔隙をもつ土壌、粗大孔隙あるいは大きな亀裂を常時保有する土壌、水系までの浸透距離が短い土壌が考えられる。逆に、汚染の可能性の低い土壌として、火山灰土壌に存在するDead-end PoreのようにSink的機能をもつ微細孔隙にとむ土壌、水系から離れた土壌が考えられる。これらの基準を考慮して、茨城県等の台地、低地、水系を含む一地域について、NO₃イオンによる地下水汚染回避のための土壌区分図を製作した。図-13は対象地域の土壌図である。この土壌図に、地形および土地利用形態を加

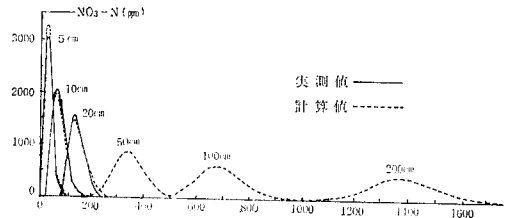


図-10 石英砂カラムにおけるNO₃移動のシミュレーション (NO₃-N添加量60kg/10a, 透水速度 2×10^{-3} cm/sec, 見かけの孔隙率0.34, 見かけの分散係数 $0.23\text{cm}^2/\text{min}$)

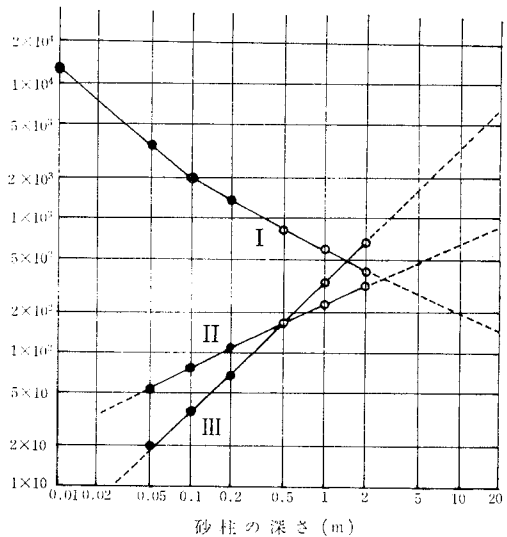


図-11 石英砂カラムにおけるNO₃-Nの分布状態 (I: ピーク濃度(ppm), II: ピーク幅(mm), III: ピーク流出までの浸透水量(mm), ●: 実測値, ○: 計算値, 点線: 外そう)

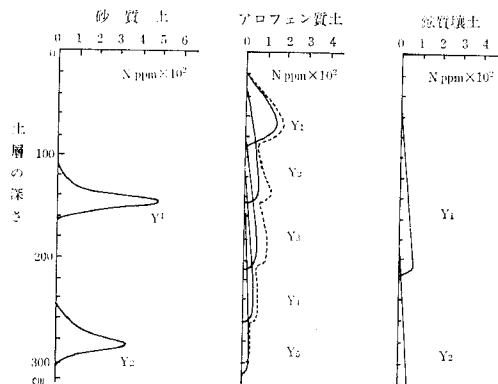
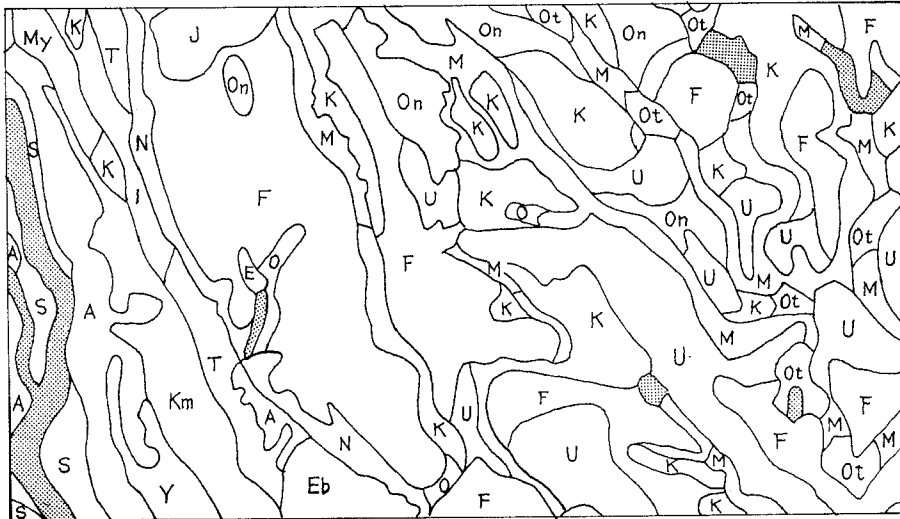


図-12 各種土壌におけるNO₃イオンの分布モデル (浸透水量500mm, 透水速度 2×10^{-3} cm/sec, NO₃-N添加量60kg/10a/年とする。Ynはn年度のピーク)

味して、さきの分級基準を当てはめて土壌区分を行なったものが図-14である。この作業の過程で最も不備と考えられる点は、水およびイオン移動に関する知見を、土壌調査から得られる記載的知見とどのように対応させるかという点である。この区分図では、結果的には、流出特性を支配する要因として孔隙特性のみをとり上げたこ

ととなり、土壌の立地条件に応じて土層の長さを定めたとしても、土壌区分図の凡例はあくまで相対的なものとなり、精度の点でも疑問が残る。すなわち、ここでの試みにしても、流速分布の不均一性を平均化して考えている点で現位置の土壌に照らして問題がある。実際のイオン移動現象には、孔隙分布のみならず、土壌物質の配列




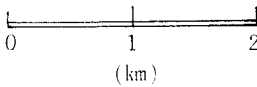
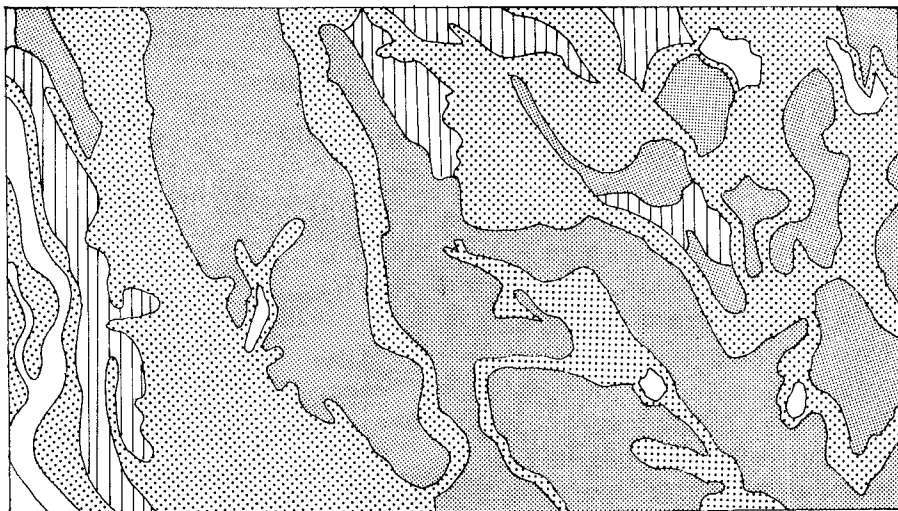
- | | | |
|-------------------|--------------|---|
| 淡色黒ボク土壌……J | 黒泥土壌……………T |  河川、ため池  (km) |
| 黒ボク土壌……………F, My | 褐色森林土壌……………N | |
| 厚層黒ボク土壌……U, | 褐色低地土壌……………A | |
| 多湿黒ボク土壌……On, K, M | 粗粒褐色低地土壌…S | |
| 黒ボクグライ土壌…E | 細粒灰色低地土壌…Km | |
| 低位泥炭土壌……Ot, I, Eb | 灰色低地土壌……………Y | |

図-13 対象地域の土壌図——国土調査、水戸より抜粋——



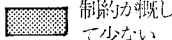
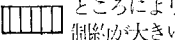
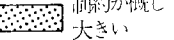
- | | | |
|---|--|---|
|  制約が概して少ない |  ところにより制約が大きい |  制約が概して大きい |
|---|--|---|

図-14 NO₃による地下水汚染回避のための土壌分布図

の仕方(土壤構造), 溶液の密度差, 温度勾配などが大きく効いてくることは当然予想される。このような点を土壤物理の面からどう解決し, 現位置の土壤に対して適用させていくかが今後の大きな問題となる。

引用文献

- 1) 国際協力事業団: 乾燥地農業開発に関する基礎調査(第2次)報告書, 175~180 (1977)
- 2) Stumm, W. and Morgan, J. J.: Aquatic Chemistry, 167~183. Wiley-Interscience, A Div. John Wiley & Sons Inc. (1970)
- 3) Bolt, G. H. and Bruggenwert, M. G. M.: Soil Chemistry, A, 54~72, 113~118, 126~140, Elsevier Sci. Pub. C. (1976)
- 4) 和田光史: 粘土ハンドブック, 日本粘土学会編, 94~107, 技報堂 (1966)
- 5) Bolt, G. H.: Soil Chemistry, B, 141~203, Elsevier Sci. Pub. Co. (1979)
- 6) Wada, K. and Okamura, Y.: Measurements of Exchange Capacities and Hydrolysis as Means of Characterizing Cation and Anion Retentions by Soils. Proc. Int. Seminar on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture (SEFMIA), Tokyo. 811~815 (1977)
- 7) Wada, K. and Abd-Elfattah, A.: Characterization of Zinc Adsorption Sites in Two Mineral Soils, Soil Sci. Plant Nutr., 24, 417~426 (1978)
- 8) Boast, C. W.: Modeling the Movement of Chemicals in Soils by Water, Soil Sci., 115, 224~230 (1973)
- 9) Jury, W. A., Gardner, W. R., Saffigna, P. G. and Tanner, C. B.: Model for Predicting Simultaneous Movement of Nitrate and Water through a Loamy Sand, Soil Sci., 122, 36~43 (1976)
- 10) Miwa, E.: Simulation of Behavior of Fertilizer Materials in Soil. I. Model of Tri-component Exchange Chromatographic Transport, Soil Sci. Plant Nutr., 26, 175~184, (1980)
- 11) 古畑 哲・井上隆弘・阿部和雄: 「農林漁業における環境保全的技術に関する総合研究」試験成績書(第4集), 土壤養水分の変動からみた保全的土地利用基準, とくに肥料成分の流出可能性による土壤区分について, 農林水産技術会議事務局編, 220~227 (1979)

- 12) 佐久間敏雄・老松博行・飯塚文男・岡島秀雄: 粗大粒団を含むカラムからの NO_3^- の流出, 土肥誌, 50, 17~24 (1979)
- 13) 佐久間敏雄・飯塚文雄・岡島秀夫: 畑土壤における水分と無機塩類の挙動(第2報), イオン交換をとまなう流出過程の検討, 土肥誌, 47, 470~476 (1976)
- 14) 飯塚文雄・佐久間敏雄・岡島秀夫: 畑土壤における水分と無機塩類の挙動(第4報), 温度勾配下の水分と塩の挙動, 土肥誌, 50, 133~137 (1979)

[1980.3.29.受稿]

質疑応答

陽(農技研) 土壤中の陽イオンの移動現象は, 化学的接近法で追求できること, 陰イオンは物理的な現象としてつめることが必要という意見が述べられた。これについては一般的に認められることだと考える。しかし, 陰イオンの移動の例として NO_3^- が提示されたことに対して質問したい。この NO_3^- イオンは例えば還元状態が進むと微生物によって N_2O または N_2 のガス態へと変化して土壤空气中に現れたり, または大気へ拡散するものであるから, 物理的接近法も大事であろうが, むしろ微生物的な接近法が要求されると思う。この点についてのデータは多い。このイオンの物理的および生物的な接近方法のちがいをなどについての意見をお伺いしたい。

井上(農技研) NO_3^- は, 土壤窒素の循環のなかの一化学種であり, 同じ陰イオンでも Cl^- とは異なり, 生物過程の影響を大きく受ける, しかも, 環境上重要なイオンである。ただ, 化学と物理との接点という観点からとりあげると, 本報後半の例のようなとり扱いとなる。土壤環境に応じた窒素の形態変化に関する多くの基礎データに基いて, NO_3^- の生物的消長が今後(仮)のようにモデル化されると, 原理的には, イオン移動式に適用が可能となる。生物的接近を行なう場合にも, 物理的接近と同様の, 空間的, 時間的不均一性の問題が生じ, この面での研究が急がれよう。たしかに, NO_3^- 移動については, 化学, 物理のみならず, 生物過程を含めた総合化が重要である。