

Ca²⁺-Na⁺ イオン交換を伴う粘土中の溶質移動機構と特性

取出 伸 夫*・中 野 政 詩*

Transport of exchanging Ca²⁺ and Na⁺ in clay systems

Nobuo TORIDE and Masashi NAKANO

Faculty of Agriculture, The University of Tokyo

1. はじめに

近年、土中を移動する化学物質の挙動を、正確に予測する必要が増してきている。それは、地球規模の環境問題である地下水汚染、また土中から流れ出す化学物質も要因となる河川や湖沼の富栄養化などの問題の解決に深くかかわっているからである。土中水に溶解している溶質は、土粒子との吸着、またその逆の土粒子からの脱着といった反応を繰り返しながら水の流れとともに移動する。特に粘土を多く含む土中を溶質が移動する場合は、土中溶液のイオンと粘土粒子表面に吸着している交換性イオンとのあいだで生じるイオン交換が、その移動形態に大きな影響を及ぼす。さらにこのイオン交換により粘土粒子の物理化学的性質が変化するために、土の透水性や保水性が変化し、土中水の流れも影響を受ける¹⁾。そのため、イオン交換を伴う土中の溶質移動は、種々の因子の連鎖的变化を伴う現象として取り扱う必要がある²⁾。

イオン交換特性の溶質移動に及ぼす影響は、乾燥地の塩類土壌の改良目的を中心に、これまでも多くの研究がなされてきた³⁾。乾燥地で見られるCa²⁺-Na⁺イオン交換を伴う溶質移動には、Na⁺を多く吸着した難透水性のNa土壌のCa²⁺による改良、また塩類が土壌表面に集積する過程のNa土壌の生成などがある。しかし、そうした吸脱着を伴う溶質挙動を実測して解析した例は極めて少ない。特に、種々の因子の連鎖的变化を含めた溶質挙動の体系的な予測を行なうためには、多くのデータを蓄積する必要がある。そこで、Ca²⁺-Na⁺イオン交換を伴う溶質移動として、NaペントナイトへのCaCl₂溶液の浸透過程(リーチング)^{4,5)}と、NaCl溶液を地下水に持つCaペントナイトの水分蒸発過程を、実験室内で再現した。ここでは、まず観察された溶質挙動から

Ca²⁺-Na⁺イオン交換の溶質移動に及ぼす影響を調べる。そして、Ca²⁺-Na⁺イオン交換に伴う粘土の性質の変化と溶質挙動について、透水性と水分特性の変化に焦点をあてて整理する。

2. 実 験

2.1 供試試料

ここで用いた試料は、モンモリロナイトを65重量%程度含み、真比重が2.6のペントナイト(国峰鉱工業製、クミネV1)である。その陽イオン交換容量(CEC)は、交換性陽イオンの総和として求めると、約100 meq/100 g 乾土である。

この試料のバッチ法により求めたCa²⁺-Na⁺交換線をFig.1に示す。横軸は、溶液中のCa²⁺当量分率、縦軸は、Ca²⁺吸着当量分率である。溶液のトータル濃度は、0.05 N, 0.1 N および 0.4 N である。なお、Ca²⁺-Na⁺交換平衡式には、後述する(4)式のガボン式がよく用いられる⁷⁾。図にはガボン式による交換線も併記してある。ここでガボン定数は、[濃度]^{-0.5}の次元を持つ。慣習に従い濃度単位をmolで示すと、ここで用いたペントナイト試料のガボン定数は、0.1 N以下の溶液濃度の場合、0.32 (cm^{1.5}/mmol^{0.5})程度で一定となることがわかる。

実験に用いた2つの状態のペントナイト試料は、Naペントナイト(交換性Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺量がそれぞれ41.5, 45.9, 12.5 meq/100 g 乾土)と交換性陽イオンの大半をCa²⁺が占めるCaペントナイト(交換性Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺量がそれぞれ1.2, 94.6, 5.1 meq/100 g 乾土)である。以後、これをCa飽和ペントナイトと記す。このCa飽和ペントナイトは、試料を濃度1NのCaCl₂溶液と十分に混合し、そして純水で洗浄して作製した。なお、洗浄を繰り返すにつれ、試料が分散状態となり固液分離が不可能になるので、純水にメーターノールを段階的に加え、上澄み液の電気伝導度が10 μS/cm以下

*東京大学農学部 〒113 文京区弥生1-1-1

土壌の物理性 第62号 p.3~11 (1991)

受理月日 1990年10月1日

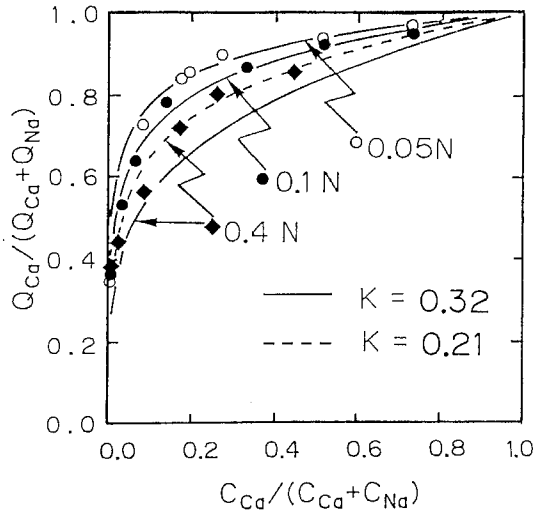


Fig. 1 Normalized Ca²⁺-Na⁺ exchange isotherm for bentonite clay

K: Gapon const. (cm^{1.5}/mmol^{0.5})

C_{Ca}: Ca²⁺ concentration in solution (meq/cm³)

C_{Na}: Na⁺ concentration in solution (meq/cm³)

Q_{Ca}: Exchangeable Ca²⁺ (meq/g·soil)

Q_{Na}: Exchangeable Na⁺ (meq/g·soil)

になるまで洗浄を繰り返した。この洗浄した試料を風乾し、0.156 mmの篩を通し、Ca飽和ベントナイト試料とした。

Fig. 2に含水比720%のNaベントナイト試料と、含水比150%のCa飽和ベントナイトの試料を用いて測定した排水過程の水分特性を示す。なお図には、次に示す浸透実験と同じ条件で、濃度0.4NのCaCl₂溶液を十分に浸透させた後のCaベントナイトの水分特性も併せて示す。

2.2 浸透実験

含水比720% (体積含水率約95%)のNaベントナイト試料を、下端に透水係数が10⁻⁴cm²/sec程度と十分に高いフィルターの敷いてある内径5 cm、高さ5 cmのコラムに一樣に充填した。その試料表面に濃度0.1NのCaCl₂溶液を、マリョット管を用いて7.5 cmの湛水として与えた。そして、排出水量より水分フラックスを求めた。また、適宜このコラムを5 mmずつに切断し、土中溶液濃度および粘土粒子に吸着している交換性陽イオン量を測定した。まず切断した試料の遠心上澄み液を土中溶液として採取し、そのCa²⁺と、Na⁺濃度を原子

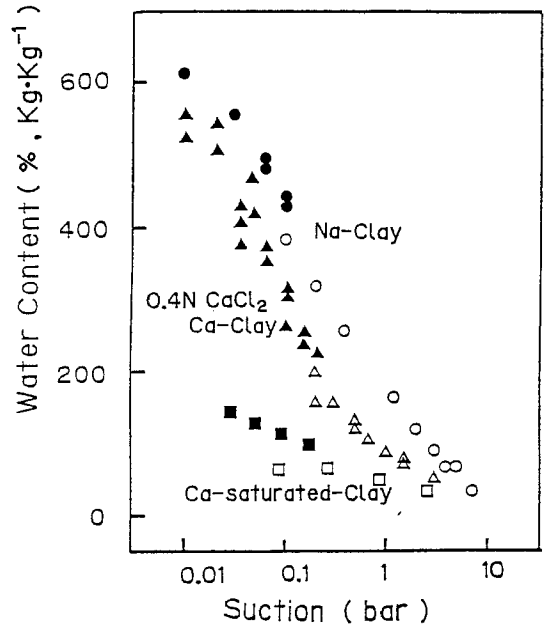


Fig. 2 Water retention curves for three different states of bentonite clay

●○-Na-Clay used in a leaching experiment

▲△-Ca-Clay leached with 0.4N CaCl₂ solution

■□-Ca-saturated-clay mixed with CaCl₂ solution

●▲■-suction method

○△□-pressure plate method

吸光法、Cl⁻濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定した。そして、上澄み液を採取した試料について、1N酢酸アンモニウムを用いて繰り返し洗浄し、酢酸アンモニウム中の陽イオン濃度から交換性陽イオン量を求めた⁶⁾。この浸透実験は、293 K (20℃)の定温条件で行なった。

2.3 水分蒸発実験

含水比100% (体積含水率72%)のCa飽和ベントナイトを、浸透実験と同様に、下端にフィルターを敷いてある内径5 cm、高さ5 cmのコラムに一樣に充填した。そしてマリョット管を用いて試料下端に濃度0.1NのNaCl溶液を地下水として与えた。土中溶液濃度分布および交換性陽イオン分布は、浸透実験と同様に、コラムを5 mmずつに切断して測定した。この水分蒸発実験は、303 K (30℃)、相対湿度40%の定温定湿条件で行なった。

3. 結果と考察

3.1 Ca²⁺-Na⁺ イオン交換を伴う溶質移動

(1) 溶質移動式

土中を Ca²⁺ や Na⁺ が移動して溶液中のイオン濃度と組成が変化すると、新たな交換平衡に向けて土中溶液と、粘土粒子に吸着されている交換性陽イオンとのあいだでイオン交換が生じる。このような Ca²⁺ と Na⁺ の溶質移動には、水分フラックスが一定で体積変化がなく、分散係数がイオン種に依らない場合、それぞれのイオンに対し、次の分散移流式が適用できる。

$$\frac{\partial C_{Ca}}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_{Ca}}{\partial Z^2} - \frac{J^v}{\theta} \frac{\partial C_{Ca}}{\partial Z} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial Q_{Ca}}{\partial t} \quad (1)$$

C_{Ca} : 土中溶液中の Ca²⁺ 濃度 (meq/cm³)

D_s : 分散係数 (cm²/d)

J^v : 水分フラックス (cm/d)

θ : 体積含水率 (cm³/cm³)

Z : 位置 (cm)

t : 時間 (d)

ρ : 乾燥密度 (g/cm³)

Q_{Ca} : 乾土単位重量あたりの Ca²⁺ 吸着量 (meq/g)

$$\frac{\partial C_{Na}}{\partial t} = D_s \frac{\partial^2 C_{Na}}{\partial Z^2} - \frac{J^v}{\theta} \frac{\partial C_{Na}}{\partial Z} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial Q_{Na}}{\partial t} \quad (2)$$

C_{Na} : 土中溶液中の Na⁺ 濃度 (meq/cm³)

Q_{Na} : 乾土単位重量あたりの Na⁺ 吸着量 (meq/g)

ここで (1), (2) 式の左辺は溶液中の濃度変化を示す。右辺第1項は、分散項である。この分散は、土中水の局所的な流れのばらつきによって生じる水理学的分散と分子拡散により生じ、濃度勾配を緩やかにする効果を持つ。水理学的分散係数は、通常水分フラックスに比例するため、水分フラックスが非常に小さいときのみ水理学的分散に比べ分子拡散が卓越する。その水分フラックスの境界値は、分子拡散係数のオーダーの 1 cm/d 程度である⁸⁾。そして右辺第2項は、平均的な水分の流れとともに移動する移流項である。

右辺第3項は、吸着項である。イオン交換現象の特徴は、粘土粒子の持つ負荷電により、反対の符号を持つ陽イオンが静電氣的吸着をしている点である。そのため、電気的中性条件が常に満たされる。吸着イオン種が Ca²⁺ と Na⁺ の2種のみときは、粘土粒子の荷電量である陽イオン交換容量 (CEC) とのあいだに次式が成立する。

$$Q_{Ca} + Q_{Na} = Q_T \quad (3)$$

Q_T : 陽イオン交換容量 (meq/g)

これは、イオン交換が生じてあるイオンが吸着すると、等しい量の他のイオンが脱着することを示している。ところで、吸着量の Q_{Ca} と Q_{Na} が、溶液濃度の C_{Ca} と C_{Na} の両者に依存するため、(1), (2) 式をそれぞれの溶質挙動に対し、独立に適用することはできない。そのため、イオン交換は、競合吸着として他の吸着現象と区別される。

Ca²⁺-Na⁺ イオン交換平衡式には、古くから経験的にガボン式が用いられている。

$$\frac{Q_{Na}}{Q_{Ca}} = K \times \frac{C_{Na}}{\sqrt{(C_{Ca}/2)}} \quad (4)$$

K : ガボン定数 (cm^{1.5}/mmol^{0.5})

(1) ~ (4) 式を連立させ、適当な初期条件と境界条件を与えると、Ca²⁺ と Na⁺ の濃度と吸着量を求めることができる⁹⁾。なお、イオン交換の生じない Cl⁻ などの陰イオンの場合は、(1), (2) 式の吸着項のない単純な分散移流式が適用できる。

ところで、Fig. 1 に示したように、Ca²⁺-Na⁺ イオン交換の Ca²⁺ の選択性は、非常に高い。そのため、Ca²⁺ の溶液分率が非常に低いときに存在する Na 粘土は、わずかな Ca²⁺ の溶液分率の増加によって、Ca²⁺ の吸着が進む。一方、Na⁺ の Ca²⁺ に対する選択性は低い。そのため、Ca²⁺ の吸着分率の高い Ca 粘土では、Ca²⁺ の溶液分率が低下、すなわち Na⁺ の溶液分率が増加しても Na⁺ の吸着はあまり進行しない。この Ca²⁺ の選択性は、トータル濃度の増加と共にやや低下する傾向がある。このようなイオン交換特性を持つ場合は、(1), (2) 式の第3項が、第1項の分散項と並んで土中を移動する溶質の濃度分布の形状に大きな影響を及ぼす^{3, 10)}。そこで次に、浸透実験と水分蒸発実験について、このような観点から見てみる。

(2) Ca²⁺ の交換吸着する浸透過程

浸透実験では、実験期間中を通じ、試料の体積変化は非常に小さかった。そして水分フラックスは、実験開始から13日程度までは、0.05 cm/d と極めて小さく、その後急増して15日以降には 0.5 cm/d 程度となった (Fig. 3)。そのため、特に浸透初期では、移流による溶質移動量は小さい。また、水理学的分散に比べて分子拡散が卓越すると考えられる。そのため、表面に灌水された CaCl₂ 溶液は、主に拡散によって下方へと浸透する。

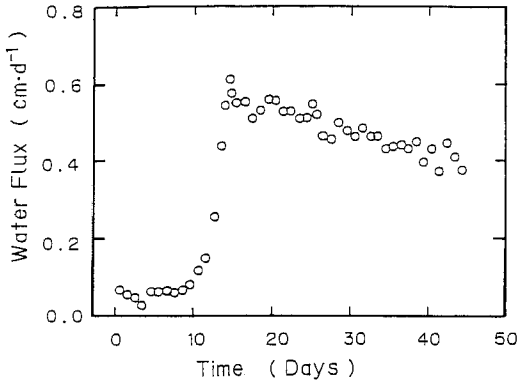


Fig. 3 Changes in water flux for a leaching experiment

ここで、陰イオンCl⁻と陽イオンのCa²⁺では、浸透の形態が異なる。陰イオンのCl⁻は、土粒子への吸着が生じない。そして5日には最下層に到達する (Fig. 4)。一方、陽イオンのCa²⁺は、Na⁺と交換して土粒子へと吸着しながら下方へと浸透する (Fig. 5)。そのため、Ca²⁺はCl⁻に比べ下方への浸透が遅れ、最下層に濃度前線が到達するのは、13日以降である。このCl⁻とCa²⁺の溶液濃度の差は、土粒子へのCa²⁺の吸着量である。

このCa²⁺濃度分布は、13日までの濃度勾配が変化しないのが特徴である。Ca²⁺が交換吸着する場合、前節で述べたように、その選択性が高いため、Ca²⁺の溶液分率が低い状態でCa²⁺の吸着とNa⁺の脱着が進行する。そのため、Na粘土中を下方へと浸透するCa²⁺の濃度分布は、低濃度の濃度先端ほど吸着量が多く、吸着の効果は、拡散とは逆の溶質の広がりを抑える効果を持つ。そのため、濃度勾配を増加させる吸着の効果と、その逆に濃度勾配を減少させる拡散の効果がつり合い、濃度勾配が変化しなかったと考えられる。このような選択性の高いイオン交換吸着は、積極的交換 (favorable exchange) と呼ばれている。

Ca²⁺の浸透に伴い土粒子表面に吸着していたNa⁺は、Ca²⁺と交換して土中溶液へと脱着する (Fig. 6)。このNa⁺濃度とCa²⁺濃度の和は、陰イオンのCl⁻濃度とはほぼ等しく、溶液中のNa⁺の大半が、Ca²⁺と交換脱着したものであることが確認された。ところで、13日までのNa⁺濃度分布には、下方に向けて増加しながら移動するピークが観察された。このピーク位置は、イオン交換が盛んに生じてNa⁺の脱着量の多いことを示している。そしてこのNa⁺濃度のピーク位置は、Ca²⁺濃度

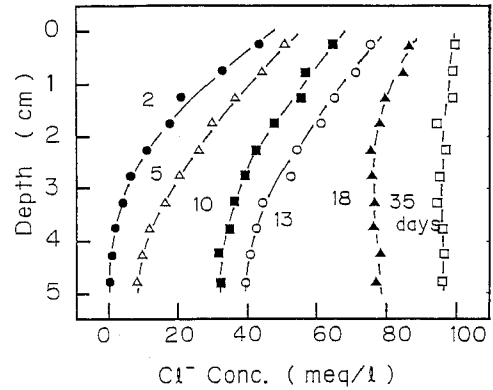


Fig. 4 Changes in Cl⁻ concentration profiles for a leaching experiment

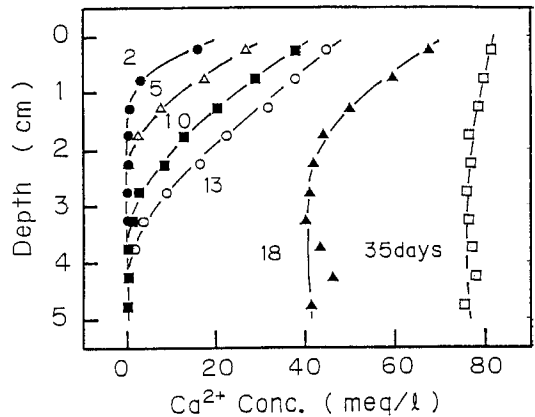


Fig. 5 Changes in Ca²⁺ concentration profiles for a leaching experiment

の前線位置とはほぼ一致する。Ca²⁺の浸透に伴いイオン交換領域が下方へ移動していくにつれ、そのピークの位置も下方に移動していく。そして、すでにCa粘土化の進行した上部より放出されたNa⁺が下方に移動してくるので、ピークは増加しながら下方に移動したと考えられる。

このような積極的交換によるCa粘土化の進行は、Fig. 7の交換性陽イオン分布で確認することができる。今、交換性Ca²⁺の割合が40~80%程度をイオン交換領域と考えると、イオン交換領域は、2日では深さ1 cm付近の位置である。これはCa²⁺濃度前線の位置及びNa⁺濃度分布のピーク位置とはほぼ一致する。そして、その交換性陽イオン分布の示す交換領域は、2日では、幅1 cm以下の非常に狭いものとなっている。これも、

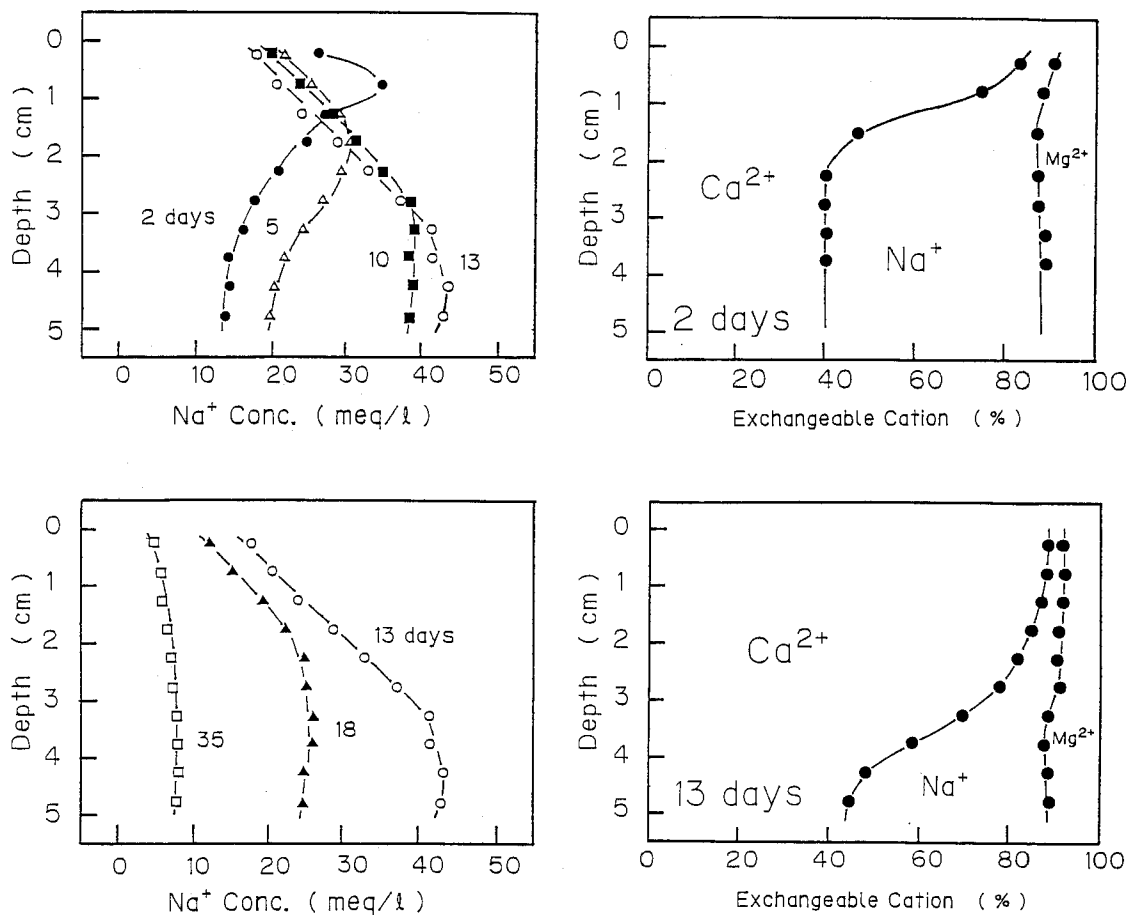


Fig. 6 Changes in Na^+ concentration profiles for a leaching experiment

Ca^{2+} の濃度前線付近でのみ Ca^{2+} の交換吸着が進行する積極的交換の特徴を示している。また、13日には、わずかに最下層のみが未交換の Na 粘土として存在したことがわかる。

(3) Na^+ が交換吸着する水分蒸発過程

一方、 NaCl 溶液を地下水に持つ Ca ベントナイトの水分蒸発過程では、地下水の NaCl が表面に集積する過程で、浸透過程とは逆の、 Na^+ の吸着、 Ca^{2+} の脱着が進行する。ところで、地下水供給水フラックスは、実験期間中を通じて 0.28 cm/d 程度で一定であり、しかも試料の体積変化および含水比分布に大きな変化はなかった。そのため、この水分蒸発実験では、試料位置に依らない上向き定常水分フラックスが生じたことが確認され

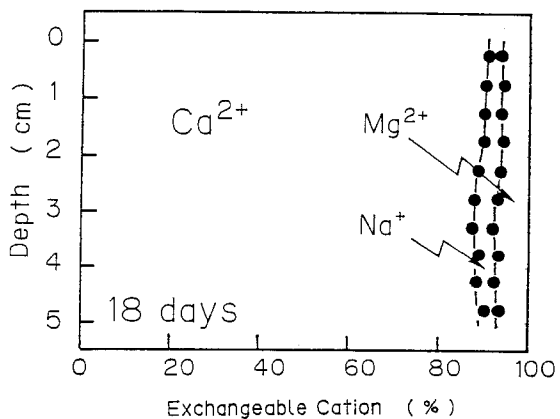


Fig. 7 Exchangeable cations as a percent of the equivalent ratio for a leaching experiment

た。

CaCl₂ 溶液の浸透過程と同様に、土粒子への吸着の生じない Cl⁻ 濃度分布と、土粒子表面に吸着する Na⁺ 濃度分布とを比較することにより、イオン交換の溶質移動に及ぼす影響がわかる (Fig. 8, 9)。蒸発過程の Cl⁻ 濃度は、5 日に表層の濃度が増加した。この 2 日と 5 日の Cl⁻ 濃度分布は、濃度が増加する方向は逆であるが、Fig. 4 の浸透過程の Cl⁻ 濃度分布と形状がほぼ類似なものとなっている。これは、蒸発過程の水分フラックスも 0.28 cm/d と小さいため、上方へと濃度が増加する実験初期の移動は、浸透過程と同様に、分子拡散が卓越したためである。その後 Cl⁻ は、水分蒸発にともない表層

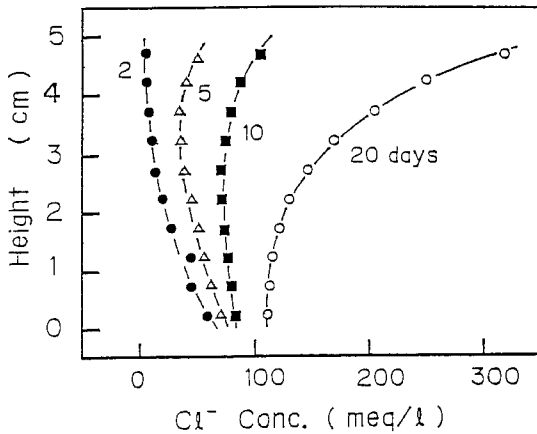


Fig. 8 Changes in Cl⁻ concentration profiles for an evaporation experiment

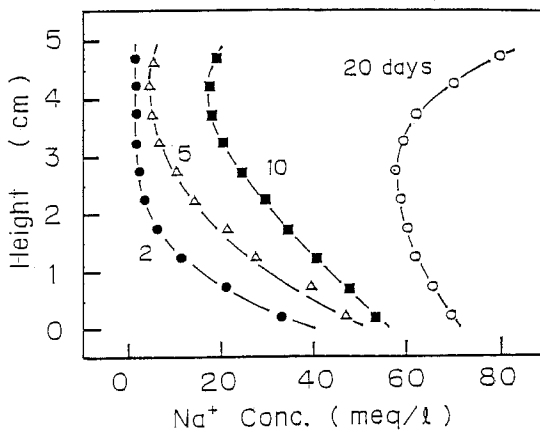


Fig. 9 Changes in Na⁺ concentration profiles for an evaporation experiment

での集積が進行した。

一方、土粒子表面に吸着する Na⁺ の溶液濃度は、Cl⁻ 濃度に比べて常に低くなる。この Cl⁻ と Na⁺ の溶液濃度の差は、浸透過程の場合と同様に、土粒子への Na⁺ の吸着量である。この水分蒸発過程は、浸透過程と比べて乾燥密度が大きいため単位体積当たりの陽イオン交換容量が大きく、しかも厳密には水分フラックスも異なる。しかしここで、実験初期の Cl⁻ 濃度分布の変化が浸透過程と相似であったことに注目し、溶質挙動の違いが主にイオン交換特性によるものであると考え、イオン交換特性の溶質移動に及ぼす影響を考えてみる。

水分蒸発過程の Na⁺ 濃度前線は、5 日に試料表面に達し、土粒子への吸着が生じない Cl⁻ 濃度前線に対する遅れが小さい。これは浸透過程の Ca²⁺ の濃度前線が、5 日では深さ 2 cm に存在したように、Cl⁻ 濃度前線の移動に比べて大きく遅れたことと対照的である。水分蒸発過程のように Ca 粘土中を Na⁺ が移動する場合、Na⁺ の Ca²⁺ に対する選択性が低いいため、Na⁺ の溶液分率が増加しても Na⁺ の吸着、すなわち Ca²⁺ の脱着はあまり進行しない。そのため、低濃度の濃度先端ほど吸着量が小さく、吸着の効果は、時間の経過とともに濃度勾配を緩やかにする。そして、水分蒸発過程の Na⁺ 濃度分布では、吸着と拡散の効果の両者によってその濃度勾配が緩やかになり、吸着の生じない Cl⁻ 濃度と前線の移動速度に違いが生じなかったと解釈できる。このような選択性の低いイオン交換は、積極的交換に対し消極的交換 (non-favorable exchange もしくは unfavorable exchange) と呼ばれている。なお、表面に Cl⁻ と Na⁺ が到達した後、両イオンとも表面での集積が進行するが、

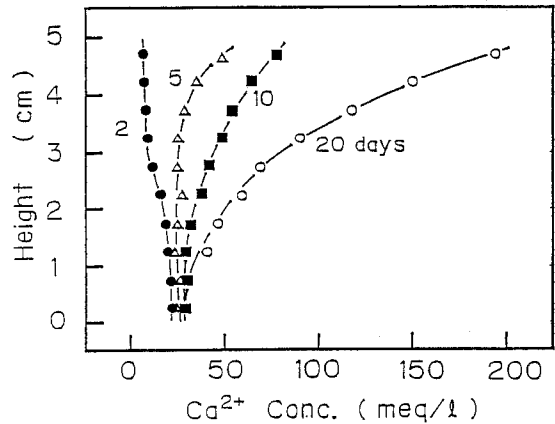


Fig. 10 Changes in Ca²⁺ concentration profiles for an evaporation experiment

Na⁺の吸着が継続的に進行するため、Cl⁻とNa⁺の濃度差は拡大した。

Na⁺の吸着に伴い、土粒子に吸着していたCa²⁺は土中溶液に放出される。Fig. 6の浸透過程のNa⁺濃度分布では、脱着量の大きい位置に濃度ピークが観察されたが、Fig. 10の水分蒸発過程のCa²⁺濃度分布にはそのようなピークはみられない。これは、Na⁺が交換吸着する場合には、脱着量が局所的に大きい部位の存在しなかったことを示している。また表層での塩類集積が進行する10日から20日の間に、交換性のNaの吸着割合は、全層にわたり一様に4%程度増加した(Fig. 11)。このように、消極的交換によるNa粘土化は、継続的に徐々に進行するのが特徴である。

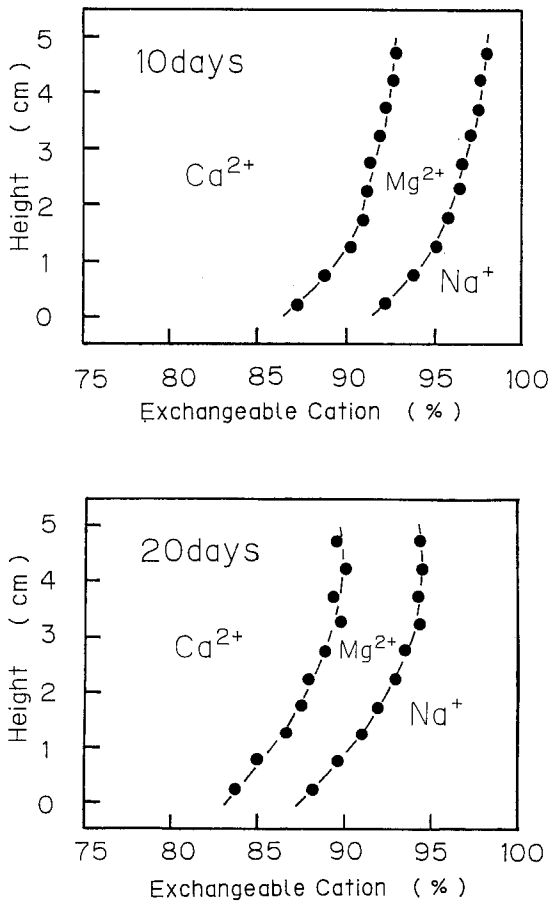


Fig. 11 Exchangeable cations as a percent of the equivalent ratio for an evaporation experiment

3.2 イオン交換と水分移動特性の変化

イオン交換を伴った溶質移動が生じると、当然のことながら粘土の諸性質も変化する。ここでは、イオン交換と粘土の水分移動特性の変化について、透水性、水分特性に焦点をあてて考える。

浸透過程では、積極的なイオン交換が生じて、Fig. 7の交換性陽イオン分布にみられたように、コラム内が上層のCa粘土と下層のNa粘土に成層化した。そして、全層がCa粘土となる13日から18日の間に水分フラックスは急増した(Fig. 3)。一般に、粘土の透水性は、Na⁺の吸着分率が高いほど、また溶液濃度が低いほど低下することが知られている^{1,2)}。そのため浸透初期には、下層部の透水性の低いNa粘土が透水を制限し、水分フラックスが小さかったと考えることができる(Fig. 7)。そして全層が透水性の高いCa粘土に変化したために、水分フラックスが増加したと理解できる。このようなCa粘土化による水分フラックスの増加は、下方への移流による溶質移動量を増加させる。そのため水分フラックスが増加した13日以降、Fig. 3のCl⁻濃度とFig. 4のCa²⁺濃度は大きく増加し、またFig. 5のNa⁺濃度は減少した。

ところで、吸着イオン種は、透水性のみならず、水分特性にも影響を及ぼす(Fig. 2)。浸透実験に用いたNaベントナイトは、0.01 barでは600%と低サクシジョンの含水比が高く、そしてサクシジョンの増加とともに大きく含水比が減少する。このNaベントナイトへCaCl₂溶液を浸透させて作製したCaベントナイトは、Naベントナイトに比べ同じサクシジョンに対する含水比は小さい。これは、体積変化が小さく、含水比が不変であった浸透実験においても、透水性の変化と共に、粘土の水分特性も変化したことを示している。

一方、水分蒸発実験に用いたCa飽和ベントナイトの含水比は、浸透により作成したCaベントナイトに比べ同じサクシジョンでの含水比は極端に低く、たとえば、0.1 barでは含水比100%程度となっている。浸透により作製したCaベントナイトは、Ca飽和ベントナイトに比べた場合、むしろNaベントナイトに近い水分特性である。同じCaベントナイトの水分特性がこのように大きく違うことは、その生成過程の履歴の違いから異なった粒子構造が形成されたためと考えられる。

このように、ベントナイトの水分特性は、試料の状態により著しく変化する。そしてここに示した以外の状態では、条件に応じて様々な水分特性を示し、それらは、NaベントナイトとCa飽和ベントナイトの間の水分特性曲線を与えると考えられる。今までに示した浸透過程

と水分蒸発過程は、一様な水分分布の土コラム中の定常水分フラックスの下での溶質移動であり、しかもイオン交換に伴う水分特性の変化は、浸透過程ではCa飽和ベントナイトとの水分特性の違いと比べると、あまり大きくなかった。しかし、より現実的に非定常な水分移動の生じている粘土中の溶質移動を考えると、水分フラックスを定量化する際に、水分特性の把握は透水係数と並んで重要となる。その際、土中溶液の状態や、試料の履歴等を十分考慮する必要があることをFig. 2は示している。

4. まとめ

ここまで、Ca²⁺-Na⁺イオン交換を伴う粘土中の溶質移動として、Na粘土に交換吸着するCaCl₂溶液のNaベントナイトへの浸透過程、またCa粘土にNa⁺が交換吸着するNaCl溶液を地下水に持つCaベントナイトからの水分蒸発過程について溶質挙動を中心に示した。特にこれらを、積極的交換と消極的交換のイオン挙動の2つのタイプに分類し、浸透過程と水分蒸発過程の溶質挙動について、それぞれ対比するを行なった。浸透過程では、Ca²⁺の選択性が高いため、積極的交換が生じて、Ca²⁺の濃度前線付近でCa²⁺の吸着とNa⁺の脱着が進行し、Ca粘土化が進行した。それに対し、水分蒸発過程では、Na⁺の選択性が低いため、消極的交換が生じて、試料全体に継続的にNa⁺の吸着とCa²⁺の脱着が進行した。

また、Ca²⁺-Na⁺イオン交換に伴う粘土の性質の変化として、浸透過程では、Ca粘土化に伴い透水性が増加し、それにより水分フラックスが増加して溶質移動量が増加した。またCa²⁺の浸透によりCa粘土化すると、同じサクションでの含水比が低下することを水分特性曲線から示した。さらに同じCa粘土であっても、試料の生成履歴によって水分特性が著しく異なることを示した。土中の溶質移動の定量的な予測を行なうためには、水分フラックスの予測が最も重要な要因である。特に、イオン交換が透水性や水分特性に大きな影響を及ぼす粘土中の溶質移動現象では、今回述べたような溶質移動に伴う一連の連鎖的相互作用について、さらに詳細なデー

タを蓄積する必要があると考える。

謝辞 東京大学農学部大学院生加藤邦彦氏とは、水分蒸発実験を共同に進めさせて頂いた。また東京大学農学部井本博美技官には実験全般にわたり御協力を頂いた。ここに厚く謝意を表する。

引用文献

- 1) Russo, D., E. Bresler: Effect of mixed Na-Ca solutions on the hydraulic properties of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 713-717 (1977)
- 2) Nielsen, D. R., M. Th. van Genuchten, J. W. Bigger: Water flow and solute transport in unsaturated zone, *Water Resour. Res.*, 22, 89S-108S (1986)
- 3) Bolt, G. H., M. G. M. Bruggenwert: 土壌の化学, 岩田進午ら訳, 学会出版センター, 136-156 (1978)
- 4) 取出伸夫, 中野政詩: CaCl₂溶液によるNaベントナイトの脱ソーダ質化過程, *農土論集*, 136, 39-45 (1988)
- 5) 取出伸夫, 塩沢昌, 中野政詩: CaCl₂溶液の浸潤下におけるNaベントナイト中の溶質移動の解析, *農土論集*, 136, 47-52 (1988)
- 6) 日本粘土学会編: 粘土ハンドブック第二版, 技報堂出版, 681-684 (1987)
- 7) US Salinity Laboratory Staff: Diagnosis and improvement of saline and alkali soils, *US Dept. Agri. Handbook* 60, 25-28 (1954)
- 8) Rubin, J., R. V. James: Dispersion-affected transport of reacting solutes in saturated porous media: Galerkin method applied to equilibrium-controlled exchange in unidirectional flow, *Water Resour. Res.*, 9, 1332-1356 (1973)
- 9) Nielsen, D. R., R. D. Jackson, J. W. Cary and D. D. Evans (eds): "Soil Water", 121-154, *Am. Soc. Agro., Maison, Wisconsin*. (1972)
- 10) 石黒宗秀, 岩田進午: 土の中の物質移動—土中におけるイオンの交換吸着現象—, *農土誌*, Vol. 56, No. 10, 87-94, 1988

Summary

Solute transport in clay systems is strongly governed by ion exchange phenomena. We carried out two kinds of experiments in order to investigate the effect of $\text{Ca}^+ - \text{Na}^{2+}$ ion exchange on the transport of solutes. One was a leaching experiment of Na-bentonite with CaCl_2 solutions. The other was an evaporation experiment of Ca-bentonite having groundwater consisting of NaCl solution. Since $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ exchange is nonlinear, two types of ion exchange can take place: favorable exchange due to a high affinity for Ca^{2+} and non-favorable exchange due to a low affinity for Na^+ .

Favorable exchange could be observed in the leaching experiment. Penetrating Ca^{2+} exchanged with almost all adsorbed Na^+ at the moving front of the Ca^{2+} concentration profile. Then, the Ca^{2+} front became steep. On the other hand, non-favorable exchange could be observed in the evaporation experiment. The penetrating front of Na^+ concentration profile became flat.

$\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ ion exchange affects the hydraulic properties of soils. In the leaching experiment, the water flux was suddenly increased when the whole clay from the surface to the bottom was transformed into a Ca-clay system having higher hydraulic conductivity. Water retention also varies significantly depending on the clay systems. For a given water suction, the water content of Ca-bentonite leached with CaCl_2 solution is less than that of Na-bentonite, whereas it is much greater than that of Ca-saturated-bentonite mixed with CaCl_2 solution. Predicting the changes in the hydraulic properties caused by ion exchange is important to quantify the transport of exchanging solutes in soils.

(Soil Phys. Cond. Plant Growth, Jpn., **62**, 3 -11, 1991)