

農耕地域地下水系の水質形成機構に関する研究

広城, 吉成

<https://doi.org/10.11501/3135208>

出版情報：九州大学, 1997, 博士（工学）, 論文博士
バージョン：
権利関係：

第6章 総括

本論文では、まず農耕地域における地下水中主要イオンの変動特性について、それらが農地利用形態変化に伴って変動する現象を検討している。福岡市西部に位置する農耕地域を調査対象地域とし、農地利用形態変化（水田、畑地、ビニールハウス）および圃場整備がもたらす地下水中主要イオンの変動特性、および化学平衡論的アプローチによるこの地域における本来の地下水水質について把握し、農耕地域地下水水質の変動特性を明らかにした。次に、カリウム、カルシウム、マグネシウムなどの陽イオンは、農作物にとって必須の栄養であり、そのうち、カルシウム、マグネシウムは農作物を栽培するのに適した土壌を維持するためにも散布されている。これら陽イオンの輸送に着目する基礎実験として、実際の畑地から土壌を不攪乱状態で採取し室内カラム実験を行った。カラム実験では不攪乱土壌カラム内部における陽イオンの空間分布を把握し、従来の研究には見られなかった陽イオン交換容量の空間分布特性および実験で得られた選択係数の評価を行った。次に、これらの特性を考慮した陽イオン輸送の数値モデルを構築しそのモデルの妥当性を確認した。一方、主要陰イオンの輸送特性についても検討した。肥料に含まれる主要な陰イオンである硫酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオンの3成分を混合した溶液を用い、不攪乱土壌カラムを用いて実験を行い、硫酸イオンの輸送に遅れが生じることがわかった。そこでカラム実験結果と遅れを伴う物質を考慮した解析モデルの適合性およびその妥当性について明らかにした。最後に、本論文で用いた陽・陰イオンの輸送に関する数値モデルを、農地（ここではビニールハウス）での施肥形態を考慮し計算した結果、施肥により各陽イオンの流出パターンに差異が認められ、本論文で提案した物質輸送モデルで考慮した選択係数および陽イオン交換容量（CEC）に依存することが明らかとなった。また、陽・陰イオンとも農地に施肥される肥料の種類や量、およびその適用時期によって変動することが確認された。

以下、本研究で検討した結果を整理し総括とする。

第1章では、農耕地域における地下水水質変動特性の現状、主要イオンの地下水への輸送に関する概要および研究の課題をまとめるとともに、本研究の目的と意義について述べた。

第2章では、農耕地域における農地利用形態変化（水田、畑地、ビニールハウス）および圃場整備がもたらす地下水中の主要イオンの変動特性について述べた。また、この地域における本来の地下水水質を、風化に関与した液相と固相との化学平衡論から解析した。すなわち、

- 1) 農地利用形態変化による施肥量はビニールハウスで多く、次いで畑、水田の順である。
- 2) W2~W6におけるナトリウム濃度は、W2が深井戸のためW1のナトリウム濃度(約 $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)より若干高いが、W3~W6では同程度となっている。従って、調査対象とした地域でのナトリウムはナトリウム長石の風化によって溶出されたと考えられる。次に、W2~W6におけるカルシウム濃度は、W1のカルシウム濃度(約 $8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)より高く、しかもW3~W6ではその変動も大きくなっている。W1におけるカルシウム濃度を、カルシウム長石の風化によって溶出するこの地域における本来のカルシウム濃度と考えると、明らかにW3~W6では人為的影響、すなわち施肥の影響を受けていることがわかる。
- 3) 人為的影響の小さい地下水中の主要イオン濃度の経時的変動は小さく安定している。
- 4) ECと主要イオン濃度間の相関係数マトリックスの利用により、ECと肥料成分である NO_3^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} は、施肥の多いビニールハウス近傍の地下水W3では相互に高い相関を示す。一方、人為的影響の小さい地下水W1はECと肥料成分である NO_3^- 、 K^+ とも低い相関となっており、MgとCa間にもみ高い相関関係が認められる。
- 5) 水田・畑作期における地下水中の硝酸態窒素濃度は、4月頃から減少し水田から畑に変わる9月頃に極小値を示す。次に、農地が水田から畑に変わると硝酸態窒素濃度は上昇に転じ、3月頃に濃度の極大値が出現する。
- 6) ビニールハウス近傍の井戸水中の硝酸態窒素濃度は1年を通じて高い濃度で推移し、ビニールハウスの周辺地域が水田に変わっても直接その影響を受けない。
- 7) 圃場整備に伴い農業生産活動が停止し施肥が行われなくなるが、その期間中は地下水中の硝酸態窒素濃度は減少する。
- 8) 水田・畑作期における溶存酸素量は、井戸周辺が水田となる地下水では、水田の湛水により減少する。従って、このような還元的な水が地下浸透したために、溶存酸素量は水田が湛水される5月頃から下降しはじめ、8月下旬頃に極小値を示す。水田が畑に変わる9月頃は、水田の湛水状態が終了し、徐々に地下水中の溶存酸素量は上昇する。地下水中の溶存酸素量は直接的には施肥などの人為的影響を受けず、農地が水田か畑地であるかによって決定される。
- 9) ビニールハウス近傍の井戸水中の溶存酸素量は、1年を通じて高く安定しており、ビニールハウスの周辺地域が水田に変わっても直接その影響を受けていない。
- 10) 圃場整備が行われると土地表面は酸化状態になり、地下水溶存酸素量の低下は小さい。
- 11) ビニールハウス近傍の井戸水中の陽イオンでは Ca^{2+} 濃度の変動が大きく、 K^+ 、 Mg^{2+}

濃度は Ca^{2+} 濃度の増減に連動した傾向を示す。

第3章では、地下水系における陽イオンおよび陰イオンの物質輸送過程を表すモデルについて説明した。陽イオンの輸送では、複数の化学種の化学的な相互作用を考慮した物質輸送解析のための数値モデル、すなわち移流分散と化学反応の2つの過程を同時に満足する数値モデルを提案した。移流分散方程式中の分散項は差分法により、移流項は特性曲線法により数値解析し、移流分散方程式中に含まれる未定の化学反応項の推定には、Levenberg - Marquardt 法³⁾¹⁾を適用する計算アルゴリズムを用いた。一方、陰イオンの輸送では、物質が土壌表面に吸着し輸送距離に遅れを生じる物質を考慮した物質輸送モデルを用いた。

第4章では、第3章で提案したモデルを検証する基礎的データを得るために、実際の畑地から土壌を不攪乱状態で採取し室内カラム実験を行い、固相と液相間の化学的作用を論ずる際に不可欠となる陽イオン交換容量や選択係数を評価した。ここでは特に、カラム実験で得られた各陽イオンの空間分布特性、従来の研究には見られなかった陽イオン交換容量の空間分布特性および実験で得られた選択係数の評価を行い、これらを考慮した陽イオン輸送の数値モデルの妥当性を確認した。さらに主要陰イオン（硝酸イオン、塩化物イオン、硫酸イオン）の輸送特性についても検討を行った。陰イオンの物質輸送のモデル化において、硫酸イオンの吸着の影響を明らかにした。吸着の影響を受けにくい塩化物イオンや硝酸イオンに対し、吸着する物質（硫酸イオン）の輸送特性を把握するために、肥料に含まれる主要な陰イオンであるこれら3成分を混合した溶液を用い、火山灰の影響のない実際の畑地から土壌を不攪乱状態で採取した土壌カラムを用いて実験を行った。次に、これら陰イオンの土壌中における物質輸送モデルの解析を行い、カラム実験結果と解析モデルの適合性について比較検討し、解析モデルの妥当性について確認した。すなわち、

- 1) K^+ を含んだ溶液を土壌表面に負荷すると K^+ は陽イオン交換反応によって固相に保持され、従前より固相に保持されていた Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} が液相中に放出され溶脱する。
- 2) 実験に用いた畑地土壌のCECは有機物質が含まれていると考えられる表層部と、マサ土が主体となっている下層部とでは異なり、表層部でのCECが下層部より大きな値を示した。即ち、CECは土壌の種類によって大きく値が変化することを示している。
- 2) 各陽イオンを基準にした Ca^{2+} の選択係数とそれぞれのモル分率との関係から、 K^+ のカラム浸透に伴い、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ のモル分率は低下し、 K^+ が卓越するようになる。異なる電価のイオン間の選択係数の値は変動が大きく、 Mg^{2+} を基準にした Ca^{2+} の選択係数のみが、概ね1~2.5と安定した値を示した。
- 3) 不攪乱土壌カラム中への高濃度のKCl溶液連続滴下実験に対し、本数値モデルを適用した

結果、実験結果と計算結果は概ねよい一致を示した。本研究のような多成分の陽イオン交換反応を取り扱った物質輸送解析では、土壌化学的パラメータ（選択係数、陽イオン交換容量）が重要なパラメータとなる。なかでも本研究では、従来のように選択係数や陽イオン交換容量を一定値として与えるのではなく、実験結果から示されたように、これらのパラメータが空間分布するということを数値計算に反映させる必要があることを示した。

- 5) 硫酸イオン吸着はバッチ式実験では測定困難であった。それにも拘わらずカラム実験においては塩化物イオンおよび硝酸イオンと比較して輸送は有意に遅れた。この結果は、土壌中の溶質輸送がごくわずかな吸着により大きく影響されることを示している。また、この結果は吸着を考慮する必要があるにも拘わらず、その吸着モデルの選択やモデルパラメータの決定を独立の実験により行なうことが困難である場合があることを示しており、カラム実験系を採用する必要があることを示唆している。また、遅れ係数を導入して、実験で観測された硫酸イオンの輸送の遅れをほぼ定量的に説明することができた。

第5章では、ビニールハウス近傍に存在する井戸の水質観測結果から、施肥実態をもとにした陽イオン成分について電気伝導度（EC）との相関を考慮し、両者の変動特性について検討した。次に、ビニールハウスでの施肥実態としてカリウムのみが施肥される時期、カリウム、カルシウム、マグネシウムの3者が同時に施肥される時期に分けて考え、それらを多成分陽イオン交換反応を考慮した物質輸送モデルの濃度の境界条件として計算を行った。また、陰イオンについては硝酸態窒素を考え、これについても施肥時期を考慮した輸送計算を行った。最後に、得られた計算結果と観測結果について比較検討を行い、ビニールハウス周辺での陽イオンおよび陰イオン（硝酸態窒素）を中心とした地下水水質の形成機構について明らかにした。すなわち、

- 1) 実測値ではCaとMg濃度が3月～10月中旬の期間で高く、10月中旬～2月の期間で低くなる変動を示したが、本数値モデルによってその変動傾向は概ね再現できる。
- 2) 濃度の計算値は実測値より、Kは約50倍、Mgは約20倍、Caは約10倍、Nでは約2倍程度大きな値を示している。これは計算では、K、Mg、Ca、Nが農作物に吸収される影響や、肥料成分の溶解性、また地下水流動による帯水層中での濃度希釈の影響などが考慮されていないためと考えられる。
- 3) 5、9、3月は同じ施肥濃度が注入されたにもかかわらず、想定した地下水面における各陽イオン濃度の変動に相違がみられた。この相違について、液相中および固相上陽イオン濃度の空間分布を詳細に観察した結果、それ以前の固相上の各陽イオン濃度がどの

ような空間分布を示しているかにより、その後の濃度変動やそれぞれの空間分布に影響を及ぼす。

- 4) 本論文で用いた陽・陰イオンの輸送に関する数値モデルを、農地（ここではビニールハウス）での施肥実態を考慮し計算した結果、陽イオンに関してはCaとMgはともに似た変動パターンを示した。これは実測値においてCaとMgの相関が高かったことと一致しており、本数値計算モデルの適用の妥当性が確認された。また、肥料に含まれていないNaについては、計算値と実測値との間の変動パターンは再現できなかったが、両者の濃度レベルは一致する結果が得られた。KはCa、Mgに比べ植物に多量に吸収されるため、計算値は実測値より約50倍大きな値を示した。また、Kの実測値の変動は小さくなっているが、これについても植物によるKの多量吸収による影響と考えられる。以上、陽イオンに関する地下水水質の形成機構は、施肥により各陽イオンの流出パターンに差異が認められ、本論文で提案した物質輸送モデルで詳細に考慮した選択係数および陽イオン交換容量(CEC)に依存することがわかる。また、農地に施肥される肥料の種類や量、およびその適用時期によって変動することがわかる。一方、陰イオンに関しては、ビニールハウスの施肥に含まれる硝酸態窒素について、計算値は実測値の変動パターンを再現したものとなっており、ビニールハウスや畑などの酸化的土壌環境中では、比較的容易にその濃度の予測を行うことができる。従って、陰イオンに関する地下水水質の形成機構は、農地に施肥される肥料の種類や量、およびその適用時期によって変動することがわかる。

付録

A. 1 不飽和浸透流の基礎式

不飽和土壌中での鉛直 1 次元による水分移動の基礎式は、土壌中の水が非圧縮性で密度が一定の流体と仮定し、土壌中の溶質の密度効果を見捨すれば、次式で表される。

$$C_w \frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left\{ k \left(\frac{\partial h}{\partial z} + 1 \right) \right\} \quad (\text{A. 1})$$

ここに、 C_w : 比水分容量 ($C_w = d\theta / dh$) [cm^{-1}]、 h : 圧力水頭 [cm]、 k : 透水係数 [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$] 土壌の不飽和浸透特性に関しては、van Genuchtenが提案した次式³⁶⁾を用いることができる。

$$\theta = \theta_r + \frac{\theta_s - \theta_r}{\left\{ 1 + (\alpha|h|)^n \right\}^{m/2}} \quad (\text{A. 2})$$

$$k_r = \frac{k}{k_{sat}} = \frac{\left[1 - (\alpha|h|)^{n-1} \cdot \left\{ 1 + (\alpha|h|)^n \right\}^{-m} \right]^2}{\left\{ 1 + (\alpha|h|)^n \right\}^{m/2}} \quad (\text{A. 3})$$

$$C_w = \frac{\alpha \cdot m \cdot n (\theta_s - \theta_r) (\alpha|h|)^{mn}}{\left\{ 1 + (\alpha|h|)^n \right\}^{m+1}} \quad (\text{A. 4})$$

ここに、 θ : 体積含水率、 θ_r : 残留含水率、 θ_s : 飽和含水率、 k_r : 相対透水係数、 k_{sat} : 飽和透水係数、 α, m, n : 土壌ごとに決まる定数。

A. 2 物質輸送の基礎式の解法

物質輸送の基礎式である移流分散方程式の計算に際しては、粒子移動法^{30), 37)} (特性曲線法)を用いる。粒子移動法を説明するにあたって、簡単のため鉛直 1 次元の液相中の物質輸送に関する移流分散方程式を考える。

$$\frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \frac{v}{R_d} \frac{\partial(\theta C)}{\partial z} = \frac{1}{R_d} \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (\text{A.5})$$

ここに、 θ : 体積含水率 [-]、 C : 液相中の物質の濃度 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]、 v : 実流速 [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]、 R_d : 液相中の物質の遅れ係数 [-]、 D : 液相中の物質の分散係数 [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]である。

式 (A.5) の左辺は流体力学的微分を用いると次式で表される：

$$\frac{d(\theta C)}{dt} = \frac{\partial(\theta C)}{\partial t} + \frac{v}{R_d} \frac{\partial(\theta C)}{\partial z}, \quad \frac{dz}{dt} = \frac{v}{R_d} \quad (\text{A.6})$$

従って、式 (A.5) は式 (A.6) を用いて次式のように書き換えられる：

$$\frac{d(\theta C)}{dt} = \frac{1}{R_d} \frac{\partial}{\partial z} \left[\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad (\text{A.7})$$

この式の左辺は、伝播速度 v/R_d で移動する流体粒子に付属している濃度の時間的变化を意味しており、見かけ上移流項がない形になっている。従って、粒子移動法では式 (A.6) と式 (A.7) を解くことになる。

以下に粒子移動法による数値計算の概略を述べる。

- 1) ある濃度を持つ流体粒子を全領域に配置し、その位置の伝播速度で移動させ、 Δt 時間後の移動位置を求める：

$$z(t + \Delta t) = z(t) + \frac{v}{R_d} \Delta t$$

- 2) 各節点 j の支配領域内に存在する粒子 (N 個) の算術平均値をその節点での仮濃度 C_j とする：

$$C_j = \frac{1}{N} \sum_k^N C_p^n(k)$$

ここで、 $C_p^n(k)$: 粒子濃度、 k : 粒子番号である。

- 3) 仮濃度 C_j を用いて、式 (A.7) から分散項による濃度増分 ΔC_j を求める。なお、 θ に場所的時間的変化がない場合には：

$$\Delta C_j = \frac{D_{j+1/2}(C_{j+1} - C_j) - D_{j-1/2}(C_j - C_{j-1})}{R_{d_j} \cdot \Delta z^2} \cdot \Delta t$$

- 4) Δt 時間後の節点濃度 C_j^{n+1} を求める：

$$C_j^{n+1} = C_j + \Delta C_j$$

- 5) 各節点での濃度増分を 1 次補間により、節点近傍の粒子濃度の増分 $\Delta C_p(k)$ として与え、 Δt 時間後の粒子濃度 $C_p^{n+1}(k)$ を求める。

$$C_p^{n+1}(k) = C_p^n(k) + \Delta C_p(k)$$

実際の計算では、節点の支配領域内に配置する粒子の個数が問題となってくる。粒子の個数は 1 次元では 2 ~ 3 個が最適とされている。しかし、初期に各節点に 2 個の粒子を配置しても、局所的な流速の変化のために粒子の個数が減少あるいは増加する節点が現れ、算術平均値として求める仮濃度の精度が悪くなる節点もでてくる。この場合には、粒子数が最適数よりも少なければ濃度が既知な節点上に新しい粒子を配置し、多ければ余分な粒子を取り除くことによって、粒子の個数を調整することが必要となる。なお、取り除かれた粒子や計算領域から流出する粒子は余分な粒子を貯蔵する仮想タンクを作り、そこに一旦戻し再利用することによって、プログラムにおける粒子の配列領域が小さくなり、また粒子追跡の計算時間の短縮にもなる。

移流分散方程式を計算する場合、移流項が分散項に比べて卓越する状況では移流項の離散化誤差が問題となり、この誤差を発生させないことが重要である。これまで、神野ら³⁰⁾や 舩井³⁷⁾ によって粒子移動法を用いると移流項の離散化誤差が発生しないことが確認されている。

A. 3 陽イオン交換反応を考慮した物質輸送解析プログラムリスト

第3章で記述した陽イオン交換反応を考慮した物質輸送解析のプログラムリストを以下に示す。

```
* ++++++ *
* METHOD OF CHARACTERISTICS WITH CHEMICAL REACTION *
* CHEMICAL REACTION-BASED SOLUTE TRANSPORT MODEL *
* ++++++ *

PROGRAM MOC_CHEMI
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
REAL*8 KCAMG, KCANA, KCAK
DIMENSION S(500,4)
DIMENSION XMODEL(4), FMODEL(5)

*
COMMON /NO1/ CONCEN(500,5), XA(500,4), XAOLD(500,4)
COMMON /NO2/ KCAMG, KCANA, KCAK, CEC(500), BULK(500), POROSI,
&          CAK1, CAK2, XK1K, XK2K
COMMON /NO3/ JPOINT
COMMON /NO4/ CAVE(500,5), YP(1000), DELC(500,5),
&          KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000,5)
COMMON /NO5/ CBACK(5), CINJ(5)
COMMON /NO6/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
COMMON /NO7/ DC, VK
COMMON /NO8/ SOLD(4)
CHARACTER*20 DSN
C+++++
EXTERNAL MODEL
C+++++
* NUMERICAL CONSTANTS
JDIM=500
JSPEC=5
KDIM=1000
NMODEL=4
* Number of Objective Functions
MMODEL=5
ITEND=500
ITENDO=ITEND
*
```

```
TOL=1.0D-25
* ++++++ <input routine> ++++++
WRITE(*,*) 'PLEASE INPUT THE FOLLOWING CONSTANTS:'
WRITE(*,*) 'File Name for output: <C:FileName.DAT> ;'
READ(*,22) DSN
22 FORMAT(A20)
* FLOW TIME TO STOP CALCULATION
WRITE(*,*) 'INPUT FINAL CALCULATION TIME IN min:( min) '
READ(*,*) HMIN1
HR1=HMIN1/60.0
TEND=HR1*3600.0
DY=1.0
* CALCULATION LENGTH : YMAX [CM]
YMAX=45.0
* GRID SPACING
JMIN=1
JMAX=YMAX/DY+1
* INJECTION TIME IN SEC
* TIMEO>TEND : CONTINUOUS INJECTION
TIMEO=TEND+1000.0
* POROSITY OF AQUIFER MATERIAL : POROSI [-]
* Soil Moisture Content (cm3/cm3)
POROSI=0.572
* CONSTANT TO CONTROL TIME INCREMENT
TETA=0.5
* CONSTANT PORE VELOCITY : VK [CM/SEC]
VK=(2.75D-4)/POROSI
* DISPERSIVITY IN CM
AL=2.8
* LONGITUDINAL DISPERSION COEFFICIENT : DC [CM2/SEC]
DC=AL*VK
* CATION EXCHANGE CAPACITY
CALL CECDATA
* BULK DENSITY : BULK [g/cm3]
CALL BULKDATA
*
DO 1011 J=JMIN, JMAX, 3
YDEP=(J-1)*DY
WRITE(*,112) J, YDEP, BULK(J), CEC(J)
```

```
112 FORMAT('(', I3, F8.1, 'cm) Bulk Density=', F9.4, ' CEC=', F9.4)
1011 CONTINUE
C
WRITE(*,*) 'INPUT 1 TO CONTINUE : '
READ(*, 22) ABCDE
C
ISTEP=0
TIME1=0.0
* BACKGROUND CONCENTRATIONS
* CA++ (mmol/l)
CBACK(1)=2.89
* MG++
CBACK(2)=0.913
* NA+
CBACK(3)=0.969
* K+
CBACK(4)=0.442
* CL- : TOTAL ANION (meq/l)=(mmol/l)
CBACK(5)=2.0*CBACK(1)+2.0*CBACK(2)+CBACK(3)+CBACK(4)
*THE INPUT OF THE HIGH k CONCENTRATION WATER TO THE FLOW
* CA++ (mmol/l)
CINJ(1)=CBACK(1)
* MG++
CINJ(2)=CBACK(2)
* NA+
CINJ(3)=CBACK(3)
* K+
CINJ(4)=260.0+CBACK(4)
* Cl-: TOTAL ANION
CINJ(5)=260.0+CBACK(4)+CBACK(3)+CBACK(2)*2.0+CBACK(1)*2.0
* ADSORBED AMOUNTS OF CATIONS EXPRESSED AS FRACTIONS
* XA1+XA2+XA3+XA4=1.0
* FRACTION (NON DIMENSION)
ADCA=0.727
ADMG=0.152
ADNA=0.058
ADK =0.063
* SELECTIVITY COEFFICIENTS
* CONVERSION FACTOR 1000.0 TO MMOL/L FROM MOL/L
```

```
* AVERAGE: KCAMG, KCANA
  KCAMG=1.556
  KCANA=0.3525*1000.0
* K-CaK depends on Xk
  CAK1=0.0000208
  CAK2=20.6963
  XK1K=0.3
  XK2K=0.7
  ADK0=ADK
  IF (ADK0.LE.XK1K) ADK0=XK1K
  IF (ADK0.GE.XK2K) ADK0=XK2K
  AK=CAK1*DEXP(CAK2*ADK0)
+++++
  KCAK=AK*1000.0
  WRITE(*,*) '*** INITIAL K_CAK = ',KCAK
*
  DO 364 J=1, JMAX
* CA++
  XA(J,1)=ADCA
* MG++
  XA(J,2)=ADMG
* NA+
  XA(J,3)=ADNA
* K+
  XA(J,4)=ADK
364 CONTINUE
  TOTALX=XA(1,1)+XA(1,2)+XA(1,3)+XA(1,4)
  WRITE(*,*) 'TOTAL XA=',TOTALX,' ..... OK ?'
*STEP<2> INITIAL CONDITION *
  DO 12 N=1, JSPEC
  DO 12 J=JMIN, JMAX
  CONCEN(J,N)=CBACK(N)
  12 CONTINUE
*STEP<3> BOUNDARY CONDITION ON TOP
  DO 14 N=1, JSPEC
  14 CONCEN(JMIN,N)=CINJ(N)
*INITIAL CHEMICAL EQUILIBRIUM CONDITIONS
  DO 256 J=JMIN, JMAX
  JPOINT=J
```

```
CALL ION
256 CONTINUE
*INITIAL ABSORPTION CONCENTRATION
  XA1=XA(JMAX,1)
  XA2=XA(JMAX,2)
  XA3=XA(JMAX,3)
  XA4=XA(JMAX,4)
*STEP<4> STABILITY CONDITION
* < TIME INCREMENT DT >
  DTNEW=TETA*(DY**2)/DC
  DTMIN=TETA*DY/VK
  IF (DTMIN.GT.DTNEW) THEN
    DT=DTNEW
  ELSE
    DT=DTMIN
  END IF
  WRITE(*,*) '#### TIME INCREMENT #### DT=',DT,' sec'
  WRITE(*,*) ' You should give DT less than above DT...'
*
  write(*,*) ' Input NEW DT in sec : '
  read(*,*) DT
  IDT=DT
  DT=IDT
  DTSTART=DT
  WRITE(*,911) DT
  911 FORMAT(1X,'### TIME INCREMENT #### DT=',F10.1,' sec')
*INITIAL ASSUMPTION OF S(J,N)
  DO 412 N=1,NMODEL
  DO 412 J=JMIN,JMAX
    S(J,N)=0.0
  412 CONTINUE
* MOC
* NUMBER OF PARTICLES IN ONE CELL
  NGR=4
  YU=(JMAX-1)*DY+DY/FLOAT(NGR)
  YL=0.0
*MOC : STEP (0) ARRANGEMENT OF PARTICLE
  CALL INI(NGR)
  CALL GRID
```

```
DO 111 N=1, JSPEC
DO 111 K=1, KOSU
IF (K.EQ.1) THEN
CP(K,N)=CINJ(N)
ELSE
CP(K,N)=CBACK(N)
END IF
111 CONTINUE
*
OPEN (9, FILE=DSN)
OPEN (8, FILE='A:ERROR8.DAT')
WRITE(8,*) '+++++ CHECK ACCURACY +++++'
DO 1637 J=JMIN, JMAX
*FRACTION
*CONCENTRATION IN MMOL/L
*TRANSFORMATION PARAMETER : TRANS
TRANS=(CEC(J)*BULK(J)/POROS1)*1000.0
XAJ1=XA(J,1)*TRANS/2.0
XAJ2=XA(J,2)*TRANS/2.0
XAJ3=XA(J,3)*TRANS
XAJ4=XA(J,4)*TRANS
SUMXA=XAJ1+XAJ2+XAJ3+XAJ4
1637 CONTINUE
*//// NEXT TIME STEP ////*/
5555 TIME1=TIME1+DT
ISTEP=ISTEP+1
*////////////////////*/
HR=TIME1/3600.0
HMIN=TIME1/60.0
HDAY=HR/24.0
WRITE(*,60) ISTEP,HMIN
60 FORMAT(1X,'////// Time Step',I5,' :',F11.1,' min //////')
WRITE(*,63) DT
63 FORMAT(10X,'DT=',F9.1,' sec')
* (#) BOUNDARY CONDITION
XA(JMIN,1)=XA1
XA(JMIN,2)=XA2
XA(JMIN,3)=XA3
XA(JMIN,4)=XA4
```

```
C   WRITE(*,*) ' CHECK : C(JMIN,4)=' ,CONCEN(JMIN,4)
*
*MOC : STEP(1) MOVEMENT OF PARTICLE WITH ACTUAL VELOCITY VK
      CALL MOVE
*MOC : STEP(2) GRID POINT FOR INDIVIDUAL PARTICLE
      CALL GRID
*MOC : STEP(3) CALCULATION OF AVERAGE CONCENTRATION
      CALL MEAN
*MOC : NON REACTIVE SPECIES OF CL-:TOTAL ANION
      DO 252 J=JMIN+1,JMAX
        JPOINT=J
* Subroutine DISP2 not included Chemical Reaction Term S
      CALL DISP2
      252 CONTINUE
*CALCULATION OF S(J,N)
      DO 212 J=JMIN+1,JMAX
        DO 223 N=1,NMODEL
          XMODEL(N)=S(J,N)
          SOLD(N)=S(J,N)
        223 XAOLD(J,N)=XA(J,N)
*
        JPOINT=J
*
        ITRY=0
      258 CONTINUE
        IF(ITRY.GT.10) STOP
        CALL NLS(XMODEL,NMODEL,MODEL,MMODEL,TOL,FMODEL,
& RES,ITEND,INF)
*
        IREPEAT=0
        N=1
      259 IF(CONCEN(J,N).LT.1.0D-15) THEN
          XMODEL(N)=0.01*XMODEL(N)
          IREPEAT=IREPEAT+1
        END IF
        N=N+1
        IF(N.LE.NMODEL) GO TO 259
        IF(IREPEAT.NE.0) THEN
          ITRY=ITRY+1
```



```
WRITE(*,*) '          *** Negative Concentration Appeared!'
WRITE(*,*) '          *** ReTry No. = ',ITRY,' *****'
WRITE(*,*) ' '
ITEND=ITENDO
GO TO 258
END IF
*
DO 224 N=1,NMODEL
S(J,N)=XMODEL(N)
224 CONTINUE
*
212 CONTINUE
*+++++*
*CHECK
*Accuracy of chemical analysis
*+++++*
EMAX = 0.0
ENMAX= 0.0
JEN=99
JERROR=999
DO 6051 J=JMIN+1,JMAX-1
SUMXA=X A(J, 1)+X A(J, 2)+X A(J, 3)+X A(J, 4)
WRITE(*, 875) SUMXA, J
875 FORMAT(5X, ' Total Fraction=',F9.4,' at J=',I4)
671 FORMAT(2X, '(', I3, ') ',4F10.5,' SUM=',F10.4)
*
CHANGE=0.001
VIS1=2.0*(CONCEN(J, 1)+CONCEN(J, 2))*CHANGE
VIS2=0.5*(CONCEN(J, 3)+CONCEN(J, 4)+CONCEN(J, 5))*CHANGE
VIS=VIS1+VIS2
*ACTIVITY COEFFICIENTS
G1L=-(0.511*(DSQRT(VIS)/(1.0+DSQRT(VIS))-0.3*VIS))
G2L=-(0.511*4.0*(DSQRT(VIS)/(1.0+DSQRT(VIS))-0.3*VIS))
G1=10.0**G1L
G2=10.0**G2L
C WRITE(*,*) 'ACTIVITY COEFF. G1=',G1,' : G2=',G2
*ACTIVITY=(CONCENTRATION)*(ACTIVITY COEFFICIENT)
A1=CONCEN(J, 1)*G2
A2=CONCEN(J, 2)*G2
```

```
A3=CONCEN(J, 3)*G1
A4=CONCEN(J, 4)*G1
*
TEST1=SUMXA
*
TEST2=(XA(J, 1)*A2)/(XA(J, 2)*A1)
CALC2=TEST2
TEST2=TEST2/KCAMG
*
TEST3=(XA(J, 1)*(A3**2))/((XA(J, 3)**2)*A1)
CALC3=TEST3
TEST3=TEST3/KCANA
*
TEST4=(XA(J, 1)*(A4**2))/((XA(J, 4)**2)*A1)
CALC4=TEST4
ADK0=XA(J, 4)
IF (ADK0. LE. XK1K) ADK0=XK1K
IF (ADK0. GE. XK2K) ADK0=XK2K
DEX=CAK1*DEXP(CAK2*ADK0)
KCAK=DEX*1000. 0
TEST4=TEST4/KCAK
*
T51=2. 0*CONCEN(J, 1)+2. 0*CONCEN(J, 2)
T52=CONCEN(J, 3)+CONCEN(J, 4)
TEST5=T51+T52
CALC5=TEST5
TEST5=TEST5/CONCEN(J, 5)
ENEUTRAL=(CALC5-CONCEN(J, 5))/(CALC5+CONCEN(J, 5))
ENEUTRAL=ENEUTRAL*100. 0
*
ERR1=(1. 0-TEST1)**2
ERR2=(1. 0-TEST2)**2
ERR3=(1. 0-TEST3)**2
ERR4=(1. 0-TEST4)**2
ERR5=(1. 0-TEST5)**2
ERROR=ERR1+ERR2+ERR3+ERR4+ERR5
*
IF (ERROR. GT. EMAX) THEN
EMAX=ERROR
```

```
JERROR=J
VALUEK=KCAK
CALC=CALC4
C2=CALC2
C3=CALC3
CALca=XA(JERROR, 1)
CALmg=XA(JERROR, 2)
CALna=XA(JERROR, 3)
CALk =XA(JERROR, 4)
TFC=CALCA+CALMG+CALNA+CALK
RATIO2=TEST2
RATIO3=TEST3
RATIO4=TEST4
END IF
*
IF (ENEUTRAL. GT. ENMAX) THEN
  ENMAX=ENEUTRAL
  JEN=J
END IF
*
6051 CONTINUE
*
WRITE(*,*) ' 1) Error Max : J=', JERROR, ' Error**2=', EMAX
WRITE(*,*) ' 2) Neutrality: J=', JEN, ' Error=', ENMAX, '(%)'
WRITE(*,*) ' 3) Given      K_ca/k  =', VALUEK
WRITE(*,*) '      Calculated K_ca/k  =', CALC
WRITE(*,*) ' 4) Given      K_ca/mg =', KCAMG
WRITE(*,*) '      Calculated K_ca/mg =', C2
WRITE(*,*) ' 5) Given      K_ca/na =', KCANA
WRITE(*,*) '      Calculated K_ca/na =', C3
WRITE(*,*) '              Ratio of K_ca/k  =', RATIO4
WRITE(*,*) '              Ratio of K_ca/mg =', RATIO2
WRITE(*,*) '              Ratio of K_ca/na =', RATIO3
WRITE(*,*) ' '
WRITE(*, 866) CALca
WRITE(*, 867) CALmg
WRITE(*, 868) CALna
WRITE(*, 869) CALk
WRITE(*, 871) TFC
```

```
WRITE(*,*) ' '
WRITE(8,888) HMIN, JERROR, EMAX, JEN, ENMAX
C      J=JMAX
C      XAJ1=XA(J,1)*CEC(J)*100.0
C      XAJ2=XA(J,2)*CEC(J)*100.0
C      XAJ3=XA(J,3)*CEC(J)*100.0
C      XAJ4=XA(J,4)*CEC(J)*100.0
C      WRITE(*,886) XAJ1, XAJ2, XAJ3, XAJ4
C 886 FORMAT(3X, 'Absorbed meq/100g : ', 4F10.3)
866 FORMAT(27X, 'X_ca =', F10.4)
867 FORMAT(27X, 'X_mg =', F10.4)
868 FORMAT(27X, 'X_na =', F10.4)
869 FORMAT(27X, 'X_k =', F10.4)
871 FORMAT(16X, ' Total Fraction =', F10.4)
888 FORMAT(3X, F10.2, ' J=', I4, ' Error2=', E13.4, 3X,
& ' J=', I4, ' E.N.=', F13.7, ' %')
*
WRITE(*,*) ' OK... CONVERGED ! '
WRITE(*,*) ' '
*
*STEP(5) CALCULATION OF PARTICLE CONCENTRATION
*
CALL CONP
*
IF (KOSU.GE.KDIM) THEN
WRITE(*,*) ' STOP DUE TO EXCESS PARTICLE NUMBER:', KOSU
STOP
END IF
*
DT=DTSTART
*
IF (TIME1.LT.TEND) THEN
DELT=TEND-TIME1
IF (TIME1+DT.GT.TEND) DT=DELT
GO TO 5555
END IF
*
CLOSE(8)
*//////////////////////////*
```

* WRITE ON FLOPPY THROUGH UNIT 9

```

WRITE(9,*) '++++ FINAL RESULTS : '
WRITE(9,989) HR
WRITE(9,988) DY
WRITE(9,987) DTSTART
WRITE(9,986) YMAX
WRITE(9,*) '++++ SOLUTE CONCENTRATION IN meq/l +++++'
WRITE(9,*) '++++ Ca Mg Na K Cl SumCations +++++'
DO 967 J=JMIN, JMAX
CON1=CONCEN(J, 1)*2.0
CON2=CONCEN(J, 2)*2.0
CON3=CONCEN(J, 3)
CON4=CONCEN(J, 4)
CON5=CONCEN(J, 5)
CONALL=CON1+CON2+CON3+CON4
WRITE(9,958) J, CON1, CON2, CON3, CON4, CON5, CONALL

```

967 CONTINUE

*

```

WRITE(9,*) '++++ ABSORBED CONCENTRATION IN meq/100g +++++'
DO 637 J=JMIN, JMAX

```

*UNIT IN meq/100g

```

XAJ1=XA(J, 1)*CEC(J)*100.0
XAJ2=XA(J, 2)*CEC(J)*100.0
XAJ3=XA(J, 3)*CEC(J)*100.0
XAJ4=XA(J, 4)*CEC(J)*100.0
SUMXA=XAJ1+XAJ2+XAJ3+XAJ4
WRITE(9,638) J, XAJ1, XAJ2, XAJ3, XAJ4, SUMXA

```

637 CONTINUE

*

```

WRITE(9,*) '++++++ SCa SMg SNa SK ++++++'
DO 977 J=JMIN, JMAX
WRITE(9,959) J, S(J, 1), S(J, 2), S(J, 3), S(J, 4)

```

977 CONTINUE

*

```

989 FORMAT(2X, ' TIME=', F10.3, ' hours')
988 FORMAT(2X, ' DY =', F10.1, ' cm')
987 FORMAT(2X, ' DT =', F10.1, ' sec')
986 FORMAT(2X, ' YMAX=', F10.1, ' cm')
638 FORMAT(2X, I3, 2X, 4F12.5, ' CEC=', F10.4)

```

```

958 FORMAT(2X, 13, 2X, 6F11. 4)
959 FORMAT(2X, 13, 2X, 4F11. 4)
CLOSE(9)
*////////////////////*
STOP
END
*
SUBROUTINE MODEL (XM, NM, FM, MM)
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
DIMENSION XM(4), FM(5)
REAL*8 KCAMG, KCANA, KCAK
COMMON /N01/ CONCEN(500, 5), XA(500, 4), XAOLD(500, 4)
COMMON /N02/ KCAMG, KCANA, KCAK, CEC(500), BULK(500), POROSI,
&          CAK1, CAK2, XK1K, XK2K
COMMON /N03/ JPOINT
COMMON /N04/ CAVE(500, 5), YP(1000), DELC(500, 5),
&          KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000, 5)
COMMON /N05/ CBACK(5), CINJ(5)
COMMON /N06/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
COMMON /N07/ DC, VK
COMMON /N08/ SOLD(4)
*
J=JPOINT
CALL DISP(XM)
*
TRANS=(CEC(J)*BULK(J)/POROSI)*1000.0
*
DO 300 N=1, NM
BAI=0.5
IF(N.GT.2) BAI=1.0
*+++++
SHALF=0.5*(XM(N)+SOLD(N))
*+++++
ABSC=BAI*TRANS*XAOLD(J,N)-SHALF*DT
XA(J,N)=ABSC/(TRANS*BAI)
IF(XA(J,N).LT.0.0) THEN
WRITE(*,*) ' FRACTION OF XA(' , J, N, ') IS NEGATIVE : STOP'
STOP
END IF

```

```

300 CONTINUE
*
  CALL CATION(FM, MM)
*
  RETURN
  END
*
  SUBROUTINE CATION(FM, NM)
  IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
  DIMENSION FM(5), A(4)
  REAL*8 KCAMG, KCANA, KCAK
  REAL*8 IS
  COMMON /N01/ CN(500, 5), XA(500, 4), XAOLD(500, 4)
  COMMON /N02/ KCAMG, KCANA, KCAK, CEC(500), BULK(500), POROS1,
&             CAK1, CAK2, XK1K, XK2K
  COMMON /N03/ JPOINT
  *++++*
  * CATION EXCHANGE ROUTINE *
  * Solution Concentration [mmol/l] *
  * CN(1) CN(2) CN(3) CN(4) CN(5) *
  * Ca++ Mg++ Na+ K+ Cl- *
  * Equivalent Fraction of Ions [-] *
  * XA(1) XA(2) XA(3) XA(4) *
  * X-Ca X-Mg X-Na X-K *
  *++++*
  * IONIC STRENGTH
  J=JPOINT
  CHANGE=0.001
  VIS1=2.0*(CN(J, 1)+CN(J, 2))*CHANGE
  VIS2=0.5*(CN(J, 3)+CN(J, 4)+CN(J, 5))*CHANGE
  IS=VIS1+VIS2
  C WRITE(*, *) ' IONIC STRENGTH IS=', IS
  *ACTIVITY COEFFICIENTS
  G1L=-(0.511*(DSQRT(IS)/(1.0+DSQRT(IS))-0.3*IS))
  G2L=-(0.511*4.0*(DSQRT(IS)/(1.0+DSQRT(IS))-0.3*IS))
  C WRITE(*, *) ' G1L=', G1L, ' : G2L=', G2L
  G1=10.0**G1L
  G2=10.0**G2L
  IF(G1.GT.1.0) THEN

```

```

WRITE(*,*) '(?) ACTIVITY COEFF. G1=',G1,' : G2=',G2
G1=1.0
END IF
IF(G2.GT.1.0) G2=1.0
C WRITE(*,*) 'ACTIVITY COEFF. G1=',G1,' : G2=',G2
*ACTIVITY=(CONCENTRATION)*(ACTIVITY COEFFICIENT)
A(1)=DABS(CN(J,1))*G2
A(2)=DABS(CN(J,2))*G2
A(3)=DABS(CN(J,3))*G1
A(4)=DABS(CN(J,4))*G1
* (1) Objective Function : FM(1),FM(2),FM(3),FM(4),FM(5)
* Weight Coefficient: W1,W2,W3,W4,W5
W1=1.0
FM(1)=1.0-(XA(J,1)+XA(J,2)+XA(J,3)+XA(J,4))
FM(1)=W1*FM(1)
* (2)
XX1=DLOG10(XA(J,1))
XX2=DLOG10(XA(J,2))
XX3=DLOG10(XA(J,3))
XX4=DLOG10(XA(J,4))
AA1=DLOG10(A(1))
AA2=DLOG10(A(2))
AA3=DLOG10(A(3))
AA4=DLOG10(A(4))
*
W2=1.0
FM(2)=XX1+AA2-XX2-AA1-DLOG10(KCAMG)
FM(2)=W2*FM(2)
* (3)
W3=1.0
FM(3)=XX1+2.0*AA3-2.0*XX3-AA1-DLOG10(KCANA)
FM(3)=W3*FM(3)
* (4)
ADK0=XA(J,4)
IF(ADK0.LE.XK1K) ADK0=XK1K
IF(ADK0.GE.XK2K) ADK0=XK2K
DEX=CAK1*DEXP(CAK2*ADK0)
KCAK=DEX*1000.0
W4=1.0

```



```

FM(4)=XX1+2.0*AA4-2.0*XX4-AA1-DLOG10(KCAK)
FM(4)=W4*FM(4)
* (5)
W5=1.0
FM5=1.0-(2.0*CN(J,1)+2.0*CN(J,2)+CN(J,3)+CN(J,4))/CN(J,5)
FM(5)=W5*FM5
*
RETURN
END
*
* CALCULATION OF CHEMICAL REACTION
* [#] CATION EXCHANGE routine
SUBROUTINE ION
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
REAL*8 KCAMG, KCANA, KCAK
REAL*8 IS
COMMON /NO1/ CN(500,5), XA(500,4), XAOLD(500,4)
COMMON /NO2/ KCAMG, KCANA, KCAK, CEC(500), BULK(500), POROSI,
&          CAK1, CAK2, XK1K, XK2K
COMMON /NO3/ JPOINT
COMMON /NO6/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
DIMENSION A(4)
J=JPOINT
CHANGE=0.001
IS=2.0*(CN(J,1)+CN(J,2))*CHANGE+0.5*(CN(J,3)+CN(J,4)+CN(J,5))*CHANGE
*ACTIVITY COEFFICIENTS
G1=10**(-(0.511*(DSQRT(IS)/(1.0+DSQRT(IS))-0.3*IS)))
G2=10**(-(0.511*4.0*(DSQRT(IS)/(1.0+DSQRT(IS))-0.3*IS)))
IF(G1.GT.1.0) G1=1.0
IF(G2.GT.1.0) G2=1.0
C WRITE(*,*) 'ACTIVITY COEFF. G1=', G1, ' : G2=', G2
*ACTIVITY=(CONCENTRATION)*(ACTIVITY COEFFICIENT)
A(1)=CN(J,1)*G2
A(2)=CN(J,2)*G2
A(3)=CN(J,3)*G1
A(4)=CN(J,4)*G1
*
P=A(2)/(A(1)*KCAMG)
Q=(A(3)**2)/(A(1)*KCANA)

```

```

R=(A(4)**2)/(A(1)*KCAK)
*
AC=Q/2.0+SQRT(Q*R)+R/2.0+P+1.0
BC=1.0/((1.0+P)**2)
*
C WRITE(*,*) 'A, B, C, AC, BC =', P, Q, R, AC, BC
*New equivalent fraction of ions
*
ROOT1=(AC*BC)**2-BC
IF(ROOT1.LT.0.0) THEN
WRITE(*,*) ROOT1, ' ..... NEGATIVE VALUE IN SQRT?!'
ROOT1=0.0
END IF
XA(J,1)=AC*BC-(ROOT1)**0.5
*
XA(J,2)=P*XA(J,1)
*
XA(J,3)=SQRT(Q*XA(J,1))
*
XA(J,4)=SQRT(R*XA(J,1))
1212 CONTINUE
RETURN
END
*
*SUBROUTINE FOR MOC
*STEP(0) ARRANGEMENT OF PARTICLE
SUBROUTINE INI(NO)
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
COMMON /NO4/ CAVE(500,5), YP(1000), DELC(500,5),
&          KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000,5)
COMMON /NO6/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
*
C WRITE(*,*) '(#) NO=', NO, ' JMAX=', JMAX, ' KOSU=', KOSU
DELY=DY/NO
KOSU=NO*(JMAX-1)+1
YP(1)=0.0
DO 10 K=2, KOSU
YP(K)=YP(K-1)+DELY
C WRITE(*,*) '( , K, )', YP(K)

```

```
10 CONTINUE
  WRITE(*,*) '(1) TOTAL NUMBER OF PARTICLES=',KOSU
  RETURN
END
* STEP (1)
  SUBROUTINE MOVE
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON /N04/ CAVE(500,5), YP(1000), DELC(500,5),
&           KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000,5)
  COMMON /N05/ CBACK(5), CINJ(5)
  COMMON /N06/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
  COMMON /N07/ DC, VK
C
  DO 10 K=1, KOSU
* NEW POSITION OF PARTICLE AFTER TIME DT
*//////////////////////*
  YP(K)=YP(K)+VK*DT
*//////////////////////*
  IF (YP(K).GT.YU) THEN
  YP(K)=YL
  KGRID(K)=1
  DO 111 N=1, JSPEC
  CP(K,N)=CINJ(N)
111 CONTINUE
  END IF
10 CONTINUE
*
C  WRITE(*,*) '***** PARTICLE CONCENTRATION '
C  DO 22 K=1, KOSU
C 22 WRITE(*,*) ' CP(' ,K,')=', CP(K,1), CP(K,2), CP(K,3), CP(K,4),
C  &           CP(K,5)
  RETURN
  END
*
*STEP(2) GRID POINT OF PARTICLE K
  SUBROUTINE GRID
  IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
  COMMON /N01/ C(500,5), XA(500,4), XAOLD(500,4)
  COMMON /N04/ CAVE(500,5), YP(1000), DELC(500,5),
```

```
&          KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000, 5)
COMMON /NO6/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
INTEGER JEMP(100)
* JGRID(J) : PARTICLE NUMBER IN THE J-GRID CELL
DO 20 J=JMIN, JMAX
  JGRID(J)=0
20 CONTINUE
DO 10 K=1, KOSU
  J0=YP(K)/DY+1.0
  YPOINT=(J0-1)*DY+DY/2.0
  IF (YP(K).GT.YPOINT) THEN
    JK=J0+1
  ELSE
    JK=J0
  ENDIF
* KGRID(K) : GRID POINT OF PARTICLE NO. K
  KGRID(K)=JK
  JGRID(JK)=JGRID(JK)+1
10 CONTINUE
*
  KARA=0
DO 33 J=JMIN, JMAX
  IF (JGRID(J).EQ.0) THEN
    KARA=KARA+1
    JEMP(KARA)=J
  END IF
33 CONTINUE
  KALL=KARA
  IF (KALL.EQ.0) GO TO 66
  IF (KALL.GE.1) THEN
    WRITE(*,*) ' ***** SUB. GRID ***** '
    WRITE(*,*) ' STOP DUE TO MANY EMPTY GRIDS=', KALL
    WRITE(*,*) ' ***** STOP STOP ***** '
    STOP
  ELSE
    END IF
*
  KARA=1
67 KOSU=KOSU+1
```

```

      JJK=JEMP(KARA)
      JGRID(JJK)=JGRID(JJK)+1
      KGRID(KOSU)=JJK
      DO 112 N=1, JSPEC
      CP(KOSU, N)=C(JJK, N)
112 CONTINUE
      YP(KOSU)=(JJK-1)*DY
      KARA=KARA+1
      IF(KARA.LE.KALL) GO TO 67
      66 RETURN
      END
*
*STEP(3) CALCULATION OF AVERAGE CONCENTRATION
      SUBROUTINE MEAN
      IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
      COMMON /NO4/ CAVE(500, 5), YP(1000), DELC(500, 5),
&              KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000, 5)
      COMMON /NO5/ CBACK(5), CINJ(5)
      COMMON /NO6/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
      DO 20 N=1, JSPEC
      DO 20 J=JMIN+1, JMAX
20 CAVE(J, N)=0.00
      DO 11 N=1, JSPEC
      DO 10 K=1, KOSU
      JK=KGRID(K)
      IF(JK.EQ.JMIN) GO TO 10
      NP=JGRID(JK)
      CAVE(JK, N)=CAVE(JK, N)+CP(K, N)/NP
10 CONTINUE
11 CONTINUE
C
      DO 26 N=1, JSPEC
      CAVE(JMIN, N) = CINJ(N)
C      WRITE(*, *) ' Cave(J=JMIN, ', N, ') = ', CAVE(JMIN, N)
26 CONTINUE
      RETURN
      END
*
*STEP(4) CALCULATION OF DISPERSION TERM WITH SINK TERM OF S(J, N)

```

```

SUBROUTINE DISP(XM)
  IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
  DIMENSION XM(4)
  COMMON /NO1/ CONCEN(500, 5), XA(500, 4), XAOLD(500, 4)
  COMMON /NO3/ JPOINT
  COMMON /NO4/ CAVE(500, 5), YP(1000), DELC(500, 5),
&          KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000, 5)
  COMMON /NO6/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
  COMMON /NO7/ DC, VK
  COMMON /NO8/ SOLD(4)
  J=JPOINT
  DO 111 N=1, 4
    IF (J.EQ. JMAX) CAVE(J+1, N)=CAVE(J-1, N)
    RHS=CAVE(J+1, N)-2.0*CAVE(J, N)+CAVE(J-1, N)
*//////////
    DELC1=RHS*DC*DT/(DY**2)
    DELC2=XM(N)*DT
    DELC(J, N)=DELC1+DELC2
*//////////
    CONCEN(J, N)=CAVE(J, N)+DELC(J, N)
    IF (CONCEN(J, N).LT. 0.0) THEN
      CONCEN(J, N)=1.0D-16
    END IF
  111 CONTINUE
  RETURN
  END
*
*STEP(5) CALCULATION OF PARTICLE CONCENTRATION
SUBROUTINE CONP
  IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
  COMMON /NO1/ CONCEN(500, 5), XA(500, 4), XAOLD(500, 4)
  COMMON /NO4/ CAVE(500, 5), Y(1000), DELC(500, 5),
&          KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000, 5)
  COMMON /NO6/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
  DO 111 N=1, JSPEC
  DO 10 K=1, KOSU
    IF (Y(K).LT. YL) GO TO 15
    IF (Y(K).GT. YU) GO TO 15

```

```

JK=KGRID(K)
*
YJ=(JK-1)*DY
YMAX=(JMAX-1)*DY
*
IF (DEL(C(JK,N).LT.0.0) THEN
CP(K,N)=CONCEN(JK,N)
GO TO 24
END IF
*
IF (Y(K).GT.YMAX) THEN
DCP=DEL(C(JK,N)
GO TO 23
END IF
*
IF (Y(K).GT.YJ) THEN
IF (DEL(C(JK+1,N).LT.0.0) THEN
CP(K,N)=CONCEN(JK,N)
GO TO 24
END IF
A=(DEL(C(JK+1,N)-DEL(C(JK,N))/DY
ELSE
IF (DEL(C(JK-1,N).LT.0.0) THEN
CP(K,N)=CONCEN(JK,N)
GO TO 24
END IF
A=(DEL(C(JK,N)-DEL(C(JK-1,N))/DY
END IF
*
B=DEL(C(JK,N)-A*YJ
DCP=A*Y(K)+B
23 CONTINUE
CPOLD=CP(K,N)
CP(K,N)=CP(K,N)+DCP
24 CONTINUE
IF (CP(K,N).LT.0.0) THEN
WRITE(*,*) '+++++++ NEGATIVE CP(K) in COMP ++++++'
WRITE(*,*) ' CP(K=',K,' JSPEC=',N,')= ',CP(K,N),' DCP=',DCP,
& ' CP_old=',CPOLD

```

```

WRITE(*,*) ' Yp=', Y(K)
CP(K, N)=CONCEN(JK, N)
END IF
*
15 CONTINUE
10 CONTINUE
111 CONTINUE
RETURN
END
*STEP(6) CALCULATION OF DISPERSION TERM WITHOUT SINK TERM OF S(J, N)
SUBROUTINE DISP2
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
COMMON /NO1/ CONCEN(500, 5), XA(500, 4), XAOLD(500, 4)
COMMON /NO3/ JPOINT
COMMON /NO4/ CAVE(500, 5), YP(1000), DELC(500, 5),
& KGRID(1000), JGRID(500), CP(1000, 5)
COMMON /NO6/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
COMMON /NO7/ DC, VK
J=JPOINT
N=5
IF(J.EQ.JMAX) CAVE(J+1, N)=CAVE(J-1, N)
RHS=CAVE(J+1, N)-2.0*CAVE(J, N)+CAVE(J-1, N)
*////////////////////
DELC(J, N)=RHS*DC*DT/(DY**2)
*////////////////////
CONCEN(J, N)=CAVE(J, N)+DELC(J, N)
C WRITE(*,*) ' C(J=', J, N, ')=', CONCEN(J, N)
RETURN
END
C ***** C
C NONLINEAR LEAST SQUARES SOLUTIONS BY C
C LEVENBERG-MARQUARDT METHOD C
C ***** C
SUBROUTINE NLS(X, N, MODEL, M, TOL, F, RES, IT, INF)
PARAMETER (MUP=100, NUP=50)
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
COMMON /NO3/ JPOINT
DIMENSION X(4), F(5), WK1(MUP+NUP, NUP+1), WK2(MUP, NUP), WK(2*NUP),
& IWK(NUP)

```



```

IF(N.LT.0.OR.N.GT.NUP.OR.M.LT.0.OR.M.GT.MUP.OR.
& TOL.LT.0.0D0.OR.IT.LE.0) THEN
INF=40
ELSE
INF=20
EPS=16.0D0**(-18)
H=DSQRT(EPS)
PMARUP=1.0D0/EPS
LOOP=0
IF(IT.LT.1) RETURN
ITMAX=IT
IT=1
C+++++
CALL MODEL(X,N,F,M)
C+++++
1000 CONTINUE
LOOP=LOOP+1
RES1=0.0D0
XNR1=0.0D0
DO 10 I=1,N
RES1=RES1+F(I)*F(I)
XNR1=XNR1+X(I)*X(I)
10 CONTINUE
XNR1=DSQRT(XNR1)
IF(IT+N.GT.ITMAX) RETURN
IT=IT+N
DO 30 J=1,N
SAVE=X(J)
X(J)=SAVE+H
*+++++
CALL MODEL(X,N,WK2(1,J),M)
*+++++
DO 20 I=1,M
WK2(I,J)=(WK2(I,J)-F(I))/H
20 CONTINUE
X(J)=SAVE
30 CONTINUE
IF(LOOP.EQ.1) THEN
PMAR0=0.0D0

```

```
DO 50 J=1,N
SUM=0.0D0
DO 40 I=1,M
SUM=SUM+WK2(I,J)*WK2(I,J)
40 CONTINUE
IF(PMARO.LT.SUM) PMARO=SUM
50 CONTINUE
DFLAT=FLOAT(M)
PMARO=DSQRT(PMARO/DFLAT)
PMAR=PMARO
ENDIF
2000 CONTINUE
DO 80 J=1,N
DO 60 I=1,M
WK1(I,J)=WK2(I,J)
60 CONTINUE
DO 70 I=1,N
WK1(I+M,J)=0.0D0
70 CONTINUE
WK1(J+M,J)=PMAR
WK1(J+M,N+1)=0.0D0
80 CONTINUE
DO 90 I=1,M
WK1(I,N+1)=-F(I)
90 CONTINUE
CALL LLS(WK1,MUP+NUP,M+N,N,WK1(I,N+1),WK,IWK,INFD)
IF(INFD.NE.0) THEN
INF=30
ELSE
XNR2=0.0D0
DO 110 I=1,N
WK(I)=X(I)+WK1(I,N+1)
XNR2=XNR2+WK1(I,N+1)*WK1(I,N+1)
110 CONTINUE
XNR2=DSQRT(XNR2)
IF(IT+1.GT.ITMAX) RETURN
IT=IT+1
C WRITE(*,*) ' IT=',IT
*****
```

```
CALL MODEL (WK, N, WK1 (I, N+1), M)
*+++++
RES2=0.0D0
DO 120 I=1, N
RES2=RES2+WK1 (I, N+1)*WK1 (I, N+1)
120 CONTINUE
IF (RES2.LT.RES1) THEN
IF (XNR2.LE.DMAX1 (1.0D0, XNR1)*TOL) GO TO 3000
DO 130 I=1, N
X(I)=WK(I)
130 CONTINUE
DO 140 I=1, M
F(I)=WK1 (I, N+1)
140 CONTINUE
IF (PMAR.EQ.PMAR0) PMAR=0.5D0*PMAR
PMAR0=PMAR
GO TO 1000
ELSE
PMAR=2.0D0*PMAR
IF (PMAR.LT.PMARUP) GO TO 2000
INF=30
ENDIF
3000 CONTINUE
INF=10
IF (RES1.LT.RES2) THEN
RES=RES1
ELSE
DO 150 I=1, N
X(I)=WK(I)
150 CONTINUE
DO 160 I=1, M
F(I)=WK1 (I, N+1)
160 CONTINUE
RES=RES2
ENDIF
ENDIF
ENDIF
RETURN
END
```

```
C THIS SUBROUTINE COMPUTES LINEAR LEAST SQUARES SOLUTIONS BY USING
C HOUSHOLDERIS ORTHOGONAL TRANSFORMATION.
SUBROUTINE LLS(A, IA, M, N, B, W, IW, IRC)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
DIMENSION A(IA, N), B(N), W(2*N), IW(N)
C MACHINE EPSILON
EPS=16.0D0**(-18)
C
C COMPUTE NORMS FOR EACH COLUMN OF ORIGINAL MATRIX
C
C SET UP PIVOTING INFORMATION
C
IRC=0
SIG=-1.0
DO 20 J=1, N
SUM=0.0D0
DO 10 I=1, M
10 SUM=SUM+A(I, J)*A(I, J)
W(J)=SUM
IW(J)=J
IF(SIG.LT.SUM) SIG=SUM
20 CONTINUE
EPS=SIG*EPS*EPS
C
C HOUSHOLDER TRANSFORMATION
C
DO 100 K=1, N
C
C SEARCH PIVOT COLUMN WHICH HAS THE BIGGEST NORM
C
SIG=-1.0
DO 30 J=K, N
IF(SIG.GT.W(J)) GOTO 30
SIG=W(J)
IP=J
30 CONTINUE
C
C PIVOTING (COLUMN INTERCHANGE)
C
```

```
IF (IP.NE.K) THEN
  IW(K)=IP
  W(IP)=W(K)
  DO 40 I=1, M
    TEMP=A(I, K)
    A(I, K)=A(I, IP)
    A(I, IP)=TEMP
40 CONTINUE
  ENDIF
C
  SUM=0.0D0
  DO 50 I=K, M
    50 SUM=SUM+A(I, K)*A(I, K)
C
C SET UP ORTHOGONAL MATRIX OF K-TH STAGE
C
  IF (SUM.GT.EPS) THEN
    DK=-SIGN(SQRT(SUM), A(K, K))
    BK=1.0D0/(SUM-A(K, K)*DK)
    A(K, K)=A(K, K)-DK
    W(K)=DK
    DO 70 J=K+1, N
      SUM=0.0D0
      DO 60 I=K, M
        60 SUM=SUM+A(I, J)*A(I, K)
        W(N+J)=SUM*BK
      70 CONTINUE
C
      DO 90 J=K+1, N
        DO 80 I=K, M
          A(I, J)=A(I, J)-A(I, K)*W(N+J)
        80 CONTINUE
        W(J)=W(J)-A(K, J)*A(K, J)
      90 CONTINUE
    ELSE
      ICR=10
      RETURN
    ENDIF
  100 CONTINUE
```

```
C
C APPLY ORTHOGONAL TRANSFORM TO CONSTANT VECTOR
C
      DO 130 J=1,N
      SUM=0.0D0
      DO 110 I=J,M
      SUM=SUM+A(I,J)*B(I)
110 CONTINUE
      SUM=SUM/(W(J)*A(J,J))
      DO 120 I=J,M
120 B(I)=B(I)+SUM*A(I,J)
130 CONTINUE
C
C COMPUTE SOLUTION BY BACKWARD SUBSTITUTIONS
C
      B(N)=B(N)/W(N)
      DO 160 I=N-1,1,-1
      SUM=0.0D0
      DO 150 J=I+1,N
150 SUM=SUM+A(I,J)*B(J)
      B(I)=(B(I)-SUM)/W(I)
160 CONTINUE
C
C REORDER THE SOLUTION ACCORDING TO PIVOTING HISTORY
C
      DO 170 J=1,N
      I=N-J+1
      TEMP=B(I)
      B(I)=B(IW(I))
      B(IW(I))=TEMP
170 CONTINUE
      RETURN
      END
*
```

```
SUBROUTINE CECDATA
IMPLICIT REAL*8(A-H, O-Z)
REAL*8 KCAMG, KCANA, KCAK
COMMON /NO2/ KCAMG, KCANA, KCAK, CEC(500), BULK(500), POROS1,
&           CAK1, CAK2, XK1K, XK2K
```

```

COMMON /N06/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
C  unit meq/g
C  Measured Data Input
C  Profile of CEC
C  CEC=0.2429 EXP(-0.06703 Depth)
C  7.5 cm < Depth < 22.5 cm
    JS=9
    JE=23
    A1=0.2429
    A2=-0.06703
    DO 10 J=JMIN, JS-1
      CEC(J)=0.147
10 CONTINUE
    DO 11 J=JS, JE
      DEPTH=(J-1)*DY
      CEC(J)=A1*DEXP(A2*DEPTH)
11 CONTINUE
    DO 12 J=JE+1, JMAX
      CEC(J)=0.0538
12 CONTINUE
    RETURN
    END
*
SUBROUTINE BULKDATA
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
REAL*8 KCAMG, KCANA, KCAK
COMMON /N02/ KCAMG, KCANA, KCAK, CEC(500), BULK(500), POROS1,
&          CAK1, CAK2, XK1K, XK2K
COMMON /N06/ JDIM, JMIN, JMAX, DY, DT, JSPEC, KOSU, YU, YL, KDIM
C  TWO-LAYER MODEL
C  Bulk Density : Top Soil   = 1.108
C                : Lower Soil = 1.294
YBULK1=10.0
YBULK2=25.0
BULK1 =1.108
BULK2 =1.294
C
A1=(BULK2-BULK1)/(YBULK2-YBULK1)
B1=BULK1-A1*YBULK1

```

C

JB1=YBULK1/DY+1

JB2=YBULK2/DY+1

DO 10 J=JMIN, JB1

BULK(J)=BULK1

10 CONTINUE

C

DO 15 J=JB1+1, JB2

DEPTH=(J-1)*DY

BULK(J)=A1*DEPTH+B1

15 CONTINUE

C

DO 11 J=JB2+1, JMAX

BULK(J)=BULK2

11 CONTINUE

RETURN

END

参考文献

- 1) 藤縄克之：汚染される地下水，共立出版，1990.
- 2) 神野健二：地下水汚染の解析とモニタリングの方法，水工学シリーズ90-A-6，pp.A-6-1-A-6-25，1990.
- 3) Bolt, G.H. and Bruggenwert, M.G.M. (岩田進午, 他訳)：土壌の化学，学会出版センター，1980.
- 4) 環境庁：地下水質保全対策調査-硝酸性窒素地下水汚染基礎調査-，1991.
- 5) 川西琢也・川島博之・尾崎保夫：地下水の硝酸態窒素濃度の上昇と農業生産，用水と廃水，第33巻，第9号，pp.725-736，1991.
- 6) 小川吉雄・酒井一：水田における窒素浄化機能の解明，日本土壌肥科学雑誌，第56巻，第1号，pp.1-9，1985.
- 7) 鶴巻道二：浅層地下水の硝酸態窒素，地下水学会誌，第34巻，第3号，pp.153-162，1992.
- 8) 尾崎保夫・関矢博幸・木方展治・阿部薫：水田の水質浄化容量(1)，地下水学会誌，第34巻，第3号，pp.195-204，1992.
- 9) 川島博之・津村昭人・木方展治・山崎慎一・藤井國博：水田周辺地下水中の硝酸塩濃度，水環境学会誌，第15巻，第12号，pp.924-927，1992.
- 10) 川島博之・津村昭人・木方展治・山崎慎一・藤井國博：水田周辺地下水中の硝酸塩濃度-変動機構の解明-，水環境学会誌，第16巻，第2号，pp.108-113，1993.
- 11) Appelo, C. A. J., and Willemssen, A. :Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, I.A combined geochemical/mixing cell model, J.Hydrol., 94, pp.313-330, 1987.
- 12) Kinzelbach, W. and Schafer, W. :Coupling of chemistry and transport, Quantity and Quality, IAHS Publication No.188, pp.237-259, 1989.
- 13) Lai, S.-H., and Jurinak, J. J. :Numerical approximation of cation exchange in miscible displacement through soil columns, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 35, pp.894-899, 1971.
- 14) Rubin, J. :Transport of reacting solutes in porous media:Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions, Water Resour. Res., 19, pp.1231-1252, 1983.
- 15) Mansell, R. S., Bond, W. J. and Bloom, S. A. :Simulating cation transport during water flow in soil. Two approaches, Soil Sci. Soc. Am. J., 57, pp.3-9, 1993.

- 16) 波多野隆介：土壤中におけるイオンの挙動, 日本土壤肥料学会編『移動現象』博友社, pp.41-82, 1987.
- 17) 中野政詩：土の物質移動学, 東京大学出版会, pp.45-83, 1991.
- 18) van Genuchten, M. Th. And Wierenga, P. J. :Mass transfer studies on sorbing porous media. I. Analytical solutions, Soil Sci. Soc. Am. J., 40, pp.473-480, 1976.
- 19) Schulz, H. D. and Reardon, E. J. :A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater, Water Resour. Res., 19, pp.493-502, 1983.
- 20) Cho, C. M. :Ionic transport in soil with ion-exchange reaction, Soil Sci. Soc. Am. J., 49, pp.1379-1386, 1985.
- 21) Appelo, C. A. J., Willemssen, A., Beekman, H. E. and Griffioen, J. :Geochemical calculations and observations on salt water intrusions.II.Validation of a geochemical model with laboratory experiments, J. Hydrol., 120, pp.225-250, 1990.
- 22) Kinzelbach, W., Schafer, W. and Herzer, J. :Numerical modeling of natural and enhanced denitrification processes in aquifers, Water Resour. Res., 27, pp.1123-1135, 1991.
- 23) Selim, H. M. and Ma, L. :Transport of reactive solutes in soils. A modified two-region approach, Soil Sci. Soc. Am. J., 59, pp.75-82, 1995.
- 24) 永井茂：地下水汚染の水文化学的アプローチ—無機汚染の実態と問題点—, 地下水学会誌, 第33巻, 第3号, pp.145-154, 1991.
- 25) 福岡市水道局：室見川流域地質調査委託総括報告書, 1978.
- 26) 安田裕・神野健二・上田年比古：室見川流域における水田からの地下水涵養, 九州大学工学集報, 第56巻, 第6号, pp.781-788, 1983.
- 27) 福岡市環境局環境保全部：福岡市の環境, 1994.
- 28) 宗宮功 編著：自然の浄化機構, 技報堂出版, pp.65-70, 1990.
- 29) 日本化学会編：土の化学, 学会出版センター, pp.6-18, 1989.
- 30) 神野健二・上田年比古：粒子移動法による移流分散方程式の数値解法の検討, 土木学会論文報告集, Vol.271, pp.45-53, 1978.
- 31) 大野豊・磯田和男監修：新版数値計算ハンドブック, オーム社, pp.783-785, 1990.
- 32) Vanselow, A. P. :Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites, Soil Sci., 33, pp.95-113, 1932.

- 33) Sposito, G. :The future of an illusion, Ion activity in soil solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, pp.521-536, 1984.
- 34) Gaines, G. L., Jr. and Thomas, H. C. :Adsorption studies on clay minerals. II, A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption, *J. Chem. Phys.*, 21, pp.714-718, 1953.
- 35) 和田信一郎 : 地下水水質化学の基礎. 4. 吸着現象, 地下水学会誌, 第39巻, 第3号, pp.229-239, 1997.
- 36) van Genuchten, M. Th. :A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, pp.892-898, 1980.
- 37) 舩井和朗 : 差分法と特性曲線法による物質輸送解析の応用, 地下水学会誌, 第33巻, 第3号, pp.177-184, 1992.
- 38) Bruggenwert, M. G. M. and Kamphorst, A. :Survey of experimental information on cation exchange in soil systems, In *Soil Chemistry B. Physico-Chemical Models*, Ed. G. H. Bolt, Elsevier, Amsterdam, pp.141-203, 1979.
- 39) Schweich, D. and Sardin, M. :Adsorption, Partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns- A review, *J. Hydrol.*, 50, pp.1-33, 1981.
- 40) Mangold, D. C. and Tsang, C. -F. :A summary of subsurface hydrological and hydrochemical models. *Rev. Geophys.*, 29, pp.51-79, 1991.
- 41) 舩井和朗・神野健二・塩崎功・和田信一郎 : 化学反応を考慮した地下水における物質輸送解析-数値モデル開発と室内実験への適用-, 地下水学会誌, 第38巻, 第2号, pp.113-125, 1996.
- 42) 神野健二 : 水理化学的物質輸送解析, 応用地質, 第33巻, 第3号, pp.35-45, 1992.
- 43) Grant, S. A., Mansell, R. S., Bloom, S. A. and Rhue, R. D. :Simulated transport of three cations through porous media. Effect of different approaches to modeling cation exchange reactions, *Water Resour. Res.*, 31, pp.185-198, 1995.
- 44) Appelo, C. A. J. and Postma, D. :*Geochemistry, groundwater and pollution*, Balkema, Rotterdam, 1994.
- 45) 亀和田國彦 : 畑地における土壌中陰イオン含量の垂直分布, 日本土壌肥科学雑誌, 65, pp.225-265, 1994.

- 46) Manepong, S. and Wada, S.-I. : Stability of Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- and SO_4^{2-} surface complexes at synthetic goethite/aqueous electrolyte interfaces, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 37, pp.141-150, 1991.
- 47) Wada, S.-I., Kakuto, Y., Itoi, R. and Kai, T. : Evaluation of calcium dihydrogenphosphate solution as an extractant for inorganic sulfate applied to soils, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 25, pp.1947-1955, 1994.
- 48) 山内豊聡 : 土質力学, 理工図書, pp.11, 1983.
- 49) 村本稷司・後藤逸男・蜷木翠 : 振とう浸出法による土壤の交換性陽イオンおよび陽イオン交換容量の迅速分析, *日本土壤肥料学雑誌*, 第36巻, 第2号, pp.210-215, 1992.
- 50) Page, A. L., Miller, R. H. and Keeney, D. R. : METHODS OF SOIL ANALYSIS Part2-Chemical and Microbiological Properties, Second Edition, RHOADES, J.D. : Cation Exchange Capacity, Soil Science Society of America, Inc., pp.149-151, 1982 .
- 51) 日本土壤肥料学会編 : 土壤の吸着現象-基礎と応用-, 博友社, pp.5-84, 1991.
- 52) Poonia, S. R. and Niederbudde, E. A. : Exchange equilibria of potassium in soils. V. Effect of natural organic matter on K-Ca exchange, *Geoderma*, Vol.47, pp.233-242, 1990.
- 53) Sposito, G. : The Thermodynamics of Soil Solutions., Oxford University Press, pp.126-186, 1981.
- 54) Wada, S.-I., Seki, H. : Ca-K-Na exchange equilibria on a smectitic soil. Modeling the variation of selectivity coefficient, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 40(4), pp.629-636, 1994.
- 55) Yong, R. N., Mohamed, A. M. O. and Warkentin, B. P. (福江正治・加藤義久・小松田精吉, 訳) : 地盤と地下水汚染の原理, 東海大学出版会, pp.200-204, 1995.
- 56) 土木学会編 : 土木工学における数値解析-基礎編, サイエンス社, pp.67-76, 1974.
- 57) 伊達昇編 : 肥料便覧(第4版), 農山漁村文化協会, 1990.
- 58) 水収支研究グループ : 地下水資源・環境論-その理論と実践, 共立出版, pp.97-98, 1993.
- 59) 久馬一剛, 他 : 新土壌学, 朝倉書店, pp.227, 1993.

謝辞

本論文は、九州大学工学部六本松地区図形情報学講座（旧：九州大学教養部図学教室）において、著者が行ってきた研究成果をとりまとめたものであります。

本研究を遂行するにあたり、九州大学工学部教授神野健二先生には、終始懇切丁寧なご指導とご援助を賜りました。ここに、深く感謝申し上げます。また、九州大学工学部教授小松利光先生、同大学工学部教授江崎哲郎先生、同大学工学部教授福田道博先生、同大学理学部助教授横山拓史先生には、本論文に対する適切なご指導、ご批判を賜りました。厚く御礼申し上げます。

本研究は多くの方々のご指導、ご協力により遂行されました。

九州大学工学部教授神野健二先生は、著者が九州大学在学中からの恩師であり、先生の研究者としての厳しい姿勢と教育者としての温かい姿勢を、また同大学工学部教授小松利光先生は、学問の楽しさをご教授下さいました。同大学理学部助教授横山拓史先生には、無機・分析化学に関する基礎を、同大学農学部助教授和田信一郎先生には、土壌化学に関する基礎を、鹿児島大学農学部助教授初井和朗先生には、数値計算に関する基礎をお教えいただきました。ここに改めて感謝申し上げます。

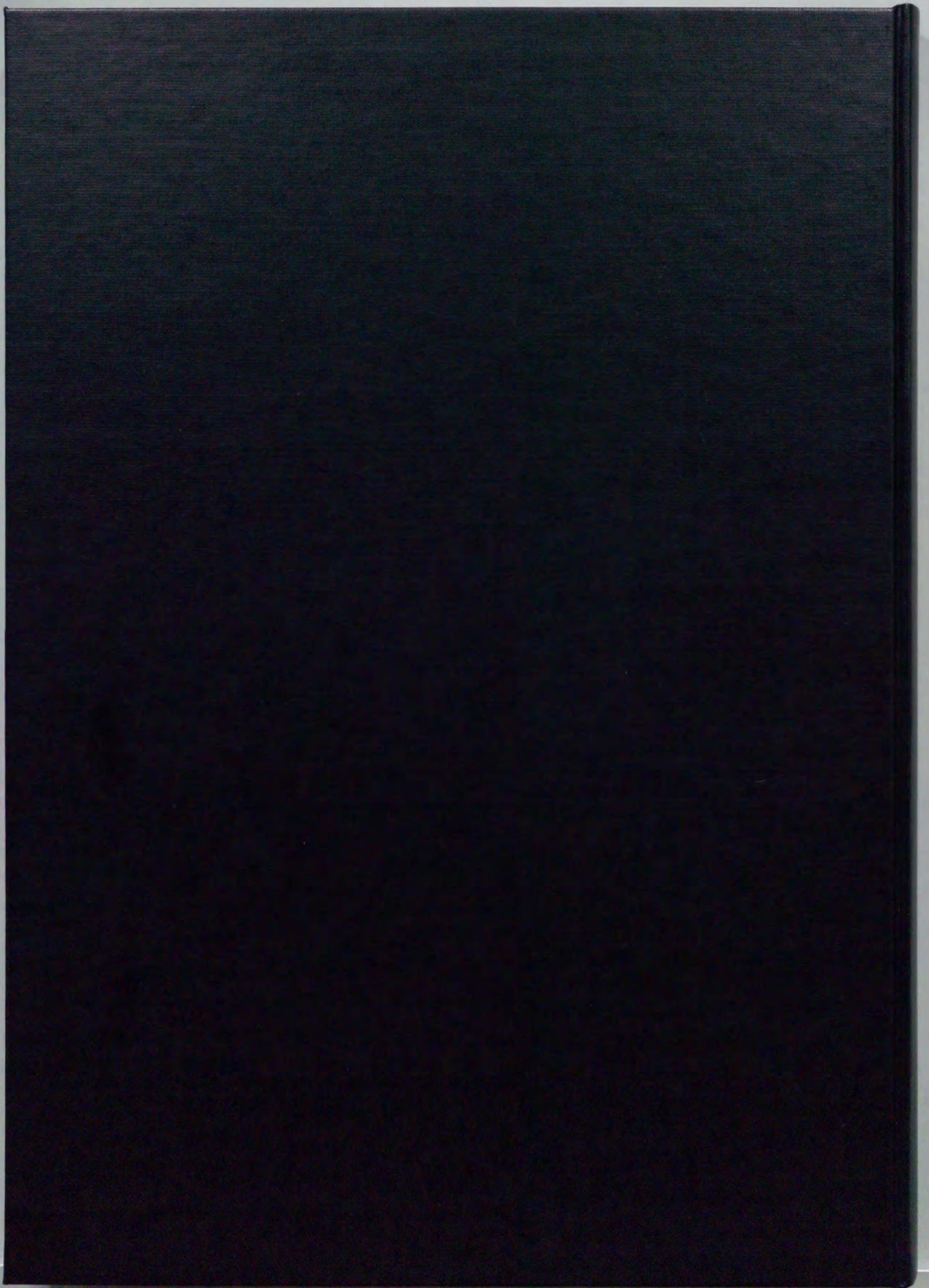
九州大学理学部助教授千葉仁先生、同大学工学部助教授糸井龍一先生、同大学農学部助教授筑紫二郎先生、九州東海大学工学部教授市川勉先生、九州産業大学工学部助教授細川土佐男先生には、研究に関する様々なご協力とご助言を、同大学工学部技官大石秀人氏には、学生の頃よりひとかたならぬご指導、ご協力を賜りました。また、当時学生でありました佐藤貞夫氏（現、長崎県庁）、幸俊宏氏（現、日本工営（株））、川谷逸樹氏（現、パシフィックコンサルタンツ（株））、岩村直子氏（現、福岡市役所）、さらに九州大学大学院工学研究科に在学中の斎藤啓一氏には、本研究を進めるにあたり多大なご協力をいただきました。心から深く感謝致します。

本論文をまとめるにあたり、九州大学大学教育研究センター助教授小山紘三先生、同大学工学部六本松地区助教授有吉省吾先生、同大学工学部助教授河村明先生、都市水圏システム工学研究室所属の教職員、並びに学生の皆様には温かい励ましとご配慮をいただきました。また、カラム実験用の畑地土壌を快く提供して下さいました福岡市早良区東入部にご在住の樋口重人様には、多大なご協力をいただきましたことを心から深く感謝申し上げます。

最後に、勉学に対する姿勢を幼少の頃より示して下さいました著者の叔父、完山力夫に感謝いたしますとともに、著者に大学進学の手助けをしてくれた父 柱泰、母 貞子には心か

ら深く感謝いたします。また、著者を支え励ましてくれた弟 幸吉と妹 成江、我が家での論文作成に細やかな配慮で協力してくれた妻 敦子と最愛の息子 佑樹、そして母 貞子、温かく見守ってくれました徳丸家の皆様に深く感謝いたします。

改めて諸先生方、同輩の方々、学生諸氏に厚く御礼申し上げます。



inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue Cyan Green Yellow Red Magenta White 3/Color Black



Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A 1 2 3 4 5 6 M 8 9 10 11 12 13 14 15 B 17 18 19

