

地下ダム水源の農業用水利施設における 炭酸カルシウムスケール問題に関する調査

田中良和*・向井章恵*・樽屋啓之*

目 次

緒 言	283	4 壁面付着物の顕微鏡撮影結果	290
地区の概要	283	5 藻類・貝類の分析結果	292
炭酸カルシウムスケールについて	284	6 聞き取り調査結果	293
調査内容	287	考 察	294
調査結果	288	結 言	296
1 水質分析結果	288	謝 辞	296
2 底質分析結果	288	参考文献	296
3 壁面付着物の目視観察結果	288	Summary	297

緒 言

沖縄県宮古島において、宮古土地改良区が行ったファームポンド内の清掃作業に合わせて、貯留水を排水したファームポンド内部の壁面に付着する炭酸カルシウムの結晶（以下、炭酸カルシウムスケール）の成長状況を調査したので、その分析結果について報告する。

地下ダムとは、地中に堤体を作り農業用水を貯水し、水中ポンプで揚水して水利用を行うダムである。堤体は不透水性地盤（島尻層）上に建設され、堤体の天端標高は地表の洪水が回避される埋設深さの位置にある。農業用水は地下ダム内にある多孔質体である琉球石灰岩層に貯留され、水中ポンプにてファームポンドに圧送された後、自然流下にて各圃場へ配水される仕組みである（Fig.1）。

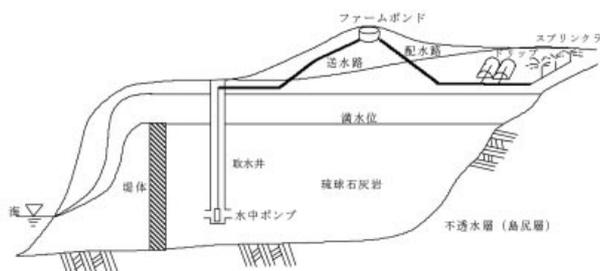


Fig.1 地下ダムの仕組み
Mechanism of underground dam

地下ダムに貯留される地下水は二酸化炭素濃度が高いために琉球石灰岩の炭酸カルシウムが溶解し、カルシウムイオン濃度が高いことが知られている。そのため、農業用水利施設では、施設の内部壁面に炭酸カルシウムスケールが付着成長し、通水断面が減少することによって水利機能に障害が生じる可能性が懸念されている。

しかし、地下ダムの炭酸カルシウムスケール問題に関する調査事例は筆者の知る限り無い。

よって、地下ダムを水源とする畑地灌漑用のパイプライン方式として運用実績がある宮古土地改良区の農業水利施設について炭酸カルシウムスケールの析出状況を調査することは、同様の地下ダムを水源とする農業水利施設における今後の維持管理に於ける参考になると考えられる。

地区の概要

宮古島は、東京から南西約2,000km、沖縄本島から南西約300kmに位置する（Fig.2）。気候は亜熱帯性であり、平均気温23℃、湿度80%の高温多湿である。雨量は2,200mmであるが、ほとんどが梅雨と台風による降雨であり、通常は降雨は少ない。

農業用水利施設は、地下ダムを水源とするクローズドタイプのパイプライン施設である。幹線水路の分水工では、圧力水頭が70m以上に達する。地下ダムでは雨水を不透水性基盤である島尻層の上の琉球石灰岩の空隙に貯留させる。地区内に178カ所の取水井があり、ファームポンドの水位で制御された水中ポンプによって地下ダムからファームポンドへ圧送する。再加圧が必要な一部の

*施設資源部水路工水理研究室

平成19年3月19日受理

キーワード：炭酸カルシウムスケール、溶解度積、地下ダム



Fig.2 宮古島の位置
Location of Miyako island

地域を除いて、ファームポンドから末端圃場へ自然流下にて送配水する。送水方式は、需要主導型である。

用水系統図はFig.3の通りである。今回行った調査場所は、野原岳ファームポンド下流の末端圃場と、清掃作業を実施した仲尾峰ファームポンド内部である。以下、それぞれを野原岳F.P.と仲尾峰F.P.と記す。内部の調査を行った仲尾峰F.P.は内径65m、高さ13.2m、有効容量43,800m³の大型の円形PCタンクである。

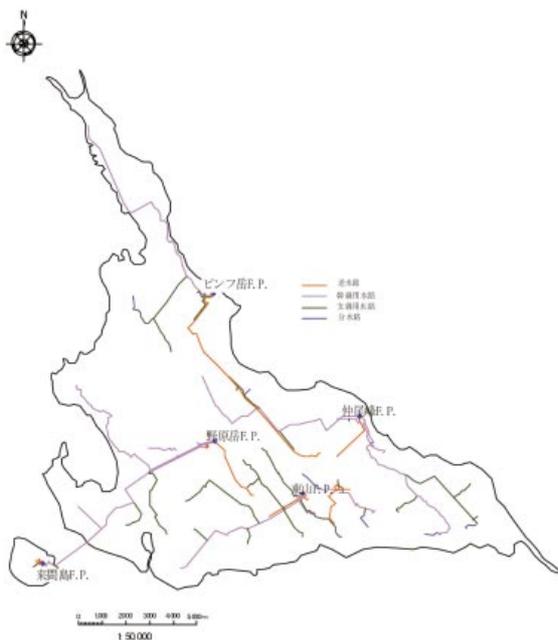
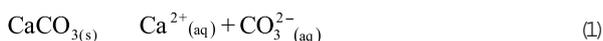


Fig.3 水利系統図
Water distribution diagram

炭酸カルシウムスケールについて

炭酸カルシウムスケール (CaCO₃) が生成する現象は、次式の反応モデルで表される。



CO₃²⁻_(aq) の供給は、水中における炭酸化学種が以下の詳細反応モデルにしたがって変化することにより行われる。



ここで、K_Hはヘンリー定数、K₁、K₂はCO₂の第1、第2解離定数である。

PlumerとBusnberg (1982)によれば、これらの平衡定数は、それぞれ次式の温度関数で表される。

$$\log(K_H) = 108.3865 + 0.01985076 T - 6919.53/T - 40.45154 \log T + 669365.0/T^2 \quad (5)$$

$$\log(K_1) = -356.3094 + 0.0609196 T + 21834.37/T + 126.8339 \log T - 1684915.0/T^2 \quad (6)$$

$$\log(K_2) = -107.8871 + 0.03252849 T + 38.92561/T + 38.92561 \log T - 563713.9/T^2 \quad (7)$$

ここで、Tは絶対温度 (K) である。

水面付近では、溶解していたCO_{2(aq)}は大気中に拡散してモル分率が減少するので、プロトンH⁺が減少してpHが上昇する。その結果、水中の炭酸系の成分とpHの関係は、Chan et al. (1989)によれば、Fig.4に示すような関係になることが知られている。よって、pHが高くなると増加したCO₃²⁻がCa²⁺と結合して炭酸カルシウムスケールが生成される。

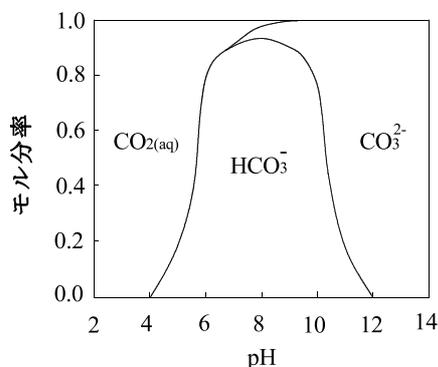


Fig.4 炭酸化学種とpHの関係 (Chanら (1989)による)
Relationship between carbonic acid chemical species and pH

従来、水中の炭酸カルシウムスケール (CaCO₃) が生成するか、溶解するかを判断する指標として、SI (Saturation Index) が用いられてきた。

Joint Task Group on Calcium Carbonate SaturationのMerrillら(1990)によれば、SIは次式で表される。

$$SI = pH - pH_s \quad (8)$$

ここで、pHは測定値、pH_sは[Ca²⁺]と[HCO₃²⁻]が存在する系でCaCO₃が平衡状態にあるときのpHの値である。

- SI > 0 CaCO₃の過飽和状態を示す。
- SI < 0 CaCO₃の未飽和状態を示す。
- SI = 0 CaCO₃の平衡状態を示す。

SIが過飽和状態を示す時、炭酸カルシウムスケール(CaCO₃)が生成され、未飽和状態を示す時、CaCO₃は溶解し、平衡状態を示す時は、見かけ上どちらにも反応が進む傾向はない。

また、SIは過飽和度比RSから導出することができ、次式のように過飽和度比RSの対数で表せる。

$$SI = \log_{10} RS \quad (9)$$

ここで、過飽和度比RSは次式の通りである。

$$RS = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (10)$$

ここで、[Ca²⁺]はCa²⁺の濃度、[HCO₃²⁻]はHCO₃²⁻の濃度、CaCO₃のK_{sp}は溶解度積である。

田中ら(2001)は、炭酸カルシウムスケールの生成条件として温度、pH、およびCaCO₃の初期濃度を挙げ、開水路と管路の水理実験装置内を層流状態で流した場合のスケールの生成量を計測し、同じ生成条件下においても、自由水面の有無によって生成量が異なることを明らかにした。

Atkinson et al. (1992)は、炭酸カルシウムスケールが生成する系において、気相が平衡定数の圧力の効果をもたらし、気相がある場合と無い場合の平衡定数は異なる値であることを明らかにした。

したがって、炭酸カルシウムスケールが生成するか溶解するかの判断において、溶解度積の適切な評価が必要であると考えられる。本報告では、気相と液相における圧力の影響を考慮して溶解度の評価を試み、炭酸カルシウムスケールの多形による溶解度との差から、仲尾峰F.P.と下流側のパイプラインシステムにおける炭酸カルシウムスケールの生成が進行する可能性について考察した。

1 炭酸カルシウムスケールの多形

炭酸カルシウムの結晶は多形があり、そのスケールの形態には、カルサイト、アラゴナイト、ファーテライトの3種類がある(Hasson et al. (1968), Joint Task Group

on Calcium Carbonate Saturation (1990))。溶解度積がこれらの形態によって異なる。カルサイトは生成速度は緩慢であり、アラゴナイトは生成速度が速い(Andritsos et al. (1997))。形態の違いによって、形状、密度、および強度も異なるため、形態の違いは、炭酸カルシウムスケールの除去や分離を検討する上で重要である。

Andritsos et al. (1997)によれば、これらの形態ごとの生成過程は以下のとおりである。

カルサイトは、基質の表面におびただしい数の核ができ、3次元方向に成長して合体する。それぞれの結晶がひしめき合いながら柱状に伸び、斜方六面体になる。生成速度は遅いが、基質表面に付着すると剥がれにくい。密度は1.8~2.2g/cm³である(Andritsos et al. (1997))。

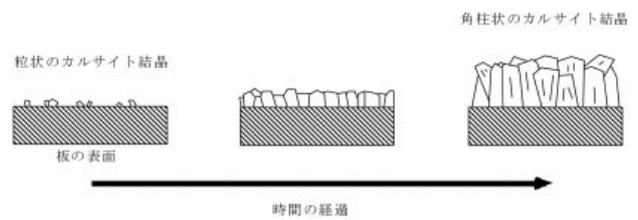


Fig.5 カルサイトの成長過程の模式図(Andritsos et al.(1997))
Schematic representation of the growth pattern of calcite

アラゴナイトは、基質表面から針が突出するような形態である。表面に対して垂直方向に樹枝状となり、カルサイトよりも急速に成長する。Fig.5のカルサイトと比較して空隙がとても多く、Fig.6のような状態における見掛けの密度は1.0g/cm³未満であると言われる(Andritsos et al. (1997))。

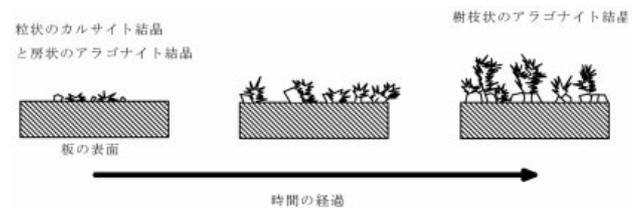


Fig.6 アラゴナイトの成長過程の模式図(Andritsos et al.(1997))
Schematic representation of the growth pattern of aragonite

ファーテライトは、準安定な結晶である。形状はいくつものパターンが報告されており、Andritsos et al. (1997)によれば、球状とカリフラワー状があり、Gabielli et al. (1999)によれば、火山状がある。



Fig.7 ファーテライトの形状の模式図
Schematic representation of pattern of vaterite

PlumerとBusnberg (1982)によれば、このような結晶の形態の違いによって溶解度積 K_{sp} は、温度の関数として次式のように分類されている。

カルサイト

$$\log(K_{sp}) = -171.9065 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log T \quad (11)$$

アラゴナイト

$$\log(K_{sp}) = -171.9773 - 0.077993T + 2903.293/T + 71.595 \log T \quad (12)$$

ファーテライト

$$\log(K_{sp}) = -172.1295 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log T \quad (13)$$

2 気相と液相における圧力の影響

式(1)~(4)の詳細反応モデルをまとめて一段総括反応モデルにすると、次式になる。



ここで、 K_{gl} は1atmにおける(11)式の平衡定数である。

炭酸カルシウムスケールが生成する系において気相が無い場合は、式(2)で表される二酸化炭素の水中と大気中との移動が無いので、反応モデルは次式になる。



ここで、 K_{ng1} は1atmにおける(12)式の平衡定数である。

Atkinson et al. (1994)は、炭酸カルシウムスケールが生成する系に気相がある場合と無い場合の平衡定数 K_g と K_{ng1} をそれぞれ次式のように導出した。

系に気相がある場合

$$\log(K_{gl}) = -239.623/R + 0.18866T/2R + 9.0767u \cdot 10^6/2RT^2 - 83810.8/RT + 1540.62/R \quad (16)$$

系に気相がない場合

$$\log(K_{ng1}) = -282.476/R - 0.7958T/2R - 14.5318u \cdot 10^6/2RT^2 + 102360.0/RT - 1772.44/R \quad (17)$$

Hessan et al. (1968)やChan et al. (1989)は、高温の壁面を持つ薄膜状の層流状態の流れや管内の乱流流れにおける(11)式に従う系内の炭酸カルシウムスケールの成長について実験と数値解析を行い、基質表面上における炭酸カルシウムスケールの成長について初期過程を除い

ては正確に再現した。しかし、これらの研究では、定圧条件下の熱交換機をモデル化していたため、基質表面近傍の温度のみが考慮され、溶解度積の圧力による影響は検討されていなかった。Atkinson et al. (1992)は、気相が平衡定数の圧力の効果を高めることを指摘した。ファームポンドを擁するクロズドタイプパイプラインでは、液相はファームポンドにおいて気相と接触し、かつ、管路末端において高圧状態にもなる。よって、農業用水利施設における炭酸カルシウムの溶解度積は、温度の影響に加えて、気相の有無と圧力変化の影響も作用すると考えられる。

水溶液中のイオンの平衡関係における圧力の効果に関する系統的な研究は、初期においてOwenとBrinkley (1942)によって行われた。平衡定数の圧力変化は次式のように与えられる。

$$RT \left[\frac{d \ln K}{dP} \right]_{T,m} = -\Delta V \quad (18)$$

Atkinson et al. (1994)は、気相がある場合と無い条件において、式(15)を圧力1atmから任意の圧力 P_{atm} まで積分して、任意の圧力におけるそれぞれの平衡定数を次式のように導出した。

系に気相がある場合

$$\ln \left[\frac{K_{gp}}{K_{gl}} \right] = \frac{-\Delta \bar{V}_{s,1}^0 \cdot \Delta \bar{V}_{\text{CO}_2(g)}^0}{RT} (P \cdot 1) + \frac{\Delta \bar{K}_{s,1}^0}{2RT} (P^2 \cdot 1) \quad (19)$$

系に気相がない場合

$$\ln \left[\frac{K_{ngp}}{K_{ng1}} \right] = \frac{-\Delta \bar{V}^0}{RT} (P \cdot 1) + \frac{\Delta \bar{K}^0}{2RT} (P^2 \cdot 1) \quad (20)$$

ここで、 K_{gp} と K_{ngp} は P_{atm} における平衡定数、 V は温度 $T(K)$ から $1(K)$ までの部分モル体積の変化量、 K は温度 $T(K)$ から $1(K)$ までの部分モル圧縮率の変化量、 $V_{s,1}$ はこの反応系における固相と液相の部分モル体積の総和、 $V_{\text{CO}_2(g)}$ は気相 $\text{CO}_{2(g)}$ の部分モル体積、 $K_{s,1}$ は固相と液相のみの部分モル圧縮率の変化、 P は圧力(bar)、 R は気体定数($83.314 \text{ cm}^3 \text{ bar/Kmol}$)である。

Atkinson et al. (1994)によれば、これらの変化量は次式の温度関数で表すことができる。

$$\Delta \bar{V}^0 = -61.90 + 20.231 \times 10^{-2} t - 24.45 \times 10^{-4} t^2 - 0.603 \times 10^{-6} t^3 \quad (21)$$

$$\Delta \bar{K}^0 = -13.517 \times 10^{-3} - 3.222 \times 10^{-5} t + 15.138 \times 10^{-7} t^2 - 12.919 \times 10^{-9} t^3 \quad (22)$$

$$\Delta \bar{V}_{s,l}^0 = -26.69 + 0.146365t - 15.7085 \times 10^{-4} t^2 - 1.0566 \times 10^{-6} t^3 \quad (23)$$

$$\Delta \bar{V}_{CO_2(g)}^0 = -1140.04 + 7.0075t - 0.015736t^2 + 1.2388 \times 10^{-5} t^3 + (-23.989 + 0.16158t - 3.6084 \times 10^{-4} t^2 + 2.6769 \times 10^{-7} t^3) u P + (82.418 + 82.428t + 2.0568 \times 10^{-3} t^2 - 1.9861 \times 10^{-6} t^3) / P \quad (24)$$

$$\Delta \bar{K}_{s,l}^0 = -11.883 \times 10^{-3} - 2.0853 \times 10^{-5} t + 8.5531 \times 10^{-7} t^2 - 5.3145 \times 10^{-9} t^3 \quad (25)$$

ここで、 t は温度()である。

3 溶解度積の導出

本調査では、ファームポンドや管路の内部において炭酸カルシウムスケールが生成する可能性があるかを予測することを試みる。

ファームポンド内の用水は自由水面を持つので、系に気相がある場合であり、管路内の用水は自由水面を持たないので、系に気相がない場合であると仮定すると、ファームポンド内と管路内の炭酸カルシウムスケールの溶解度積は、式(1)~(4)、(14)、(15)、(19)、および(20)を整理すると、それぞれ次式が導かれる。

ファームポンド内の溶解度積

$$K_{g_sp} = \frac{K_2}{K_1} \times \frac{1}{K_H} \times K_{gp} \quad (26)$$

管路内の溶解度積

$$K_{ng_sp} = \frac{K_2}{K_1} \times K_{ngp} \quad (27)$$

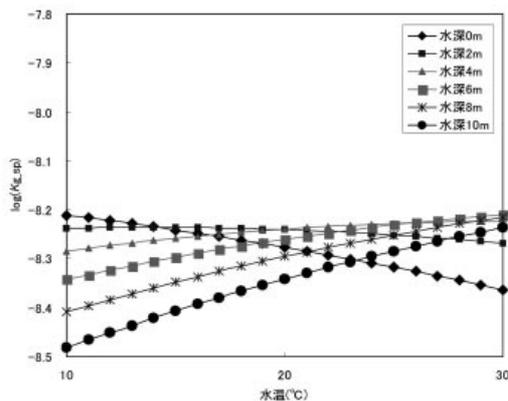


Fig.8 ファームポンド内の用水の溶解度積
Solubility product constant in Farm pond

ファームポンド内の用水の溶解度積を表す曲線は、水深が0mの時は、圧力水頭が0mの時の管路内の用水の溶解度積を表す曲線とほぼ同じであるが、水深が深くなると、つまり、圧力が大きくなると急激に変化し、水温に対して反比例するプロファイルへと変化する。

他方、管路内の用水の溶解度積を表す曲線は、ほぼ直線で表され、圧力水頭が高くなるにつれて、その直線の温度に対するプロファイルをほとんど変化させることなく上昇する。

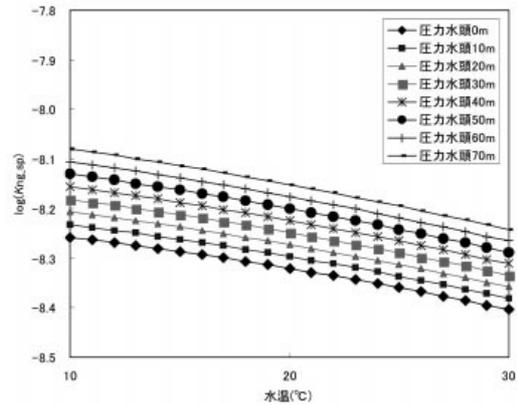


Fig.9 管路内の用水の溶解度積
Solubility product constant in pipeline

調査内容

2006年3月15日に調査を行った。はじめに、野原岳F.P.の下流にある末端圃場において、ビニールハウス内部の配水管に取り付けられたフィルターの内部を調査し、配水管の目詰まり状況について聞き取りを行った。その後、清掃作業を実施した仲尾峰F.P.内部の調査を行い、試料のサンプリングを行った。その後、以下に示す水質分析、底質分析、および壁面付着物の分析を行った。

1 水質分析方法

全カルシウム	JIS K 0102 50.2
塩化物イオン	JIS K 0102 35.3
ナトリウム	JIS K 0102 48.2
カリウム	JIS K 0102 49.2
全マグネシウム	JIS K 0102 51.2
全イオウ	下水試験法

2 底質の分析方法

- 質量分析
- 無機炭酸量の分析
- X線回折試験

3 壁面付着物の分析方法

- 目視観察

走査型電子顕微鏡による撮影

試料数は各 1 個、測定したX線回折装置は理学電気製 MutiFlex, 走査型電子顕微鏡はJEOL JSM-5600LV, 質量分析装置はサーモフィッシャーサイエンティフィック製 IRIS1000である。電子顕微鏡の撮影のみ、各水深ごとに試料数は 2 個である。

底質の分析手順は、Fig.10に示す。

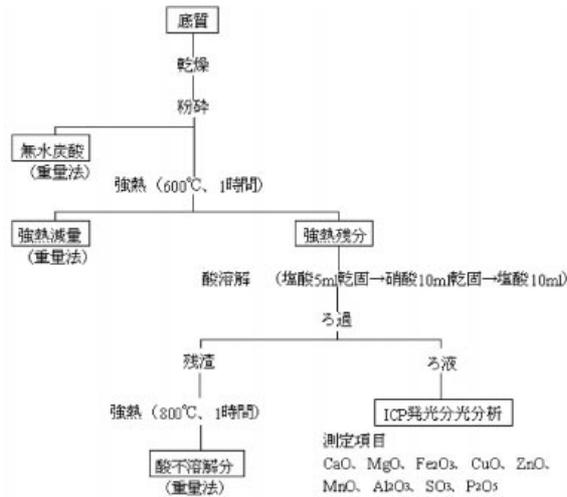


Fig.10 底質の分析手順

Analysis procedure of bottom material

調査結果

1 水質分析結果

仲尾峰F.P.内の水には、カルシウム成分が56.3mg/Lと、他成分に比べて最も多く含まれていた。pHは8.67と、アルカリ性であった。今回、遊離炭酸(CO₃²⁻)イオン濃度を計測することを怠ったが、pHがアルカリ性を示したので、pHと遊離炭酸成分の関係から、遊離炭酸(CO₃²⁻)イオンが多く存在し、炭酸カルシウムスケールが生成されやすい状態であることが推察される。

Table 1 水質分析結果

Results of water quality analysis

	(mol濃度)
Cl ⁻	0.001831
Na ⁺	0.001200
K ⁺	0.000613
Ca ²⁺	0.001408
Mg ²⁺	0.000255
SO ₄ ²⁻	0.000033

2 底質分析結果

強熱減量とICP発光分光による分析より、底質のほとんどが炭酸カルシウムスケールであることが判った。酸化カルシウム(CaO)が45.7%、無水炭酸(CO₂)が31.4%であることから炭酸カルシウムスケールの含有量は77%であると見積もった。残りの成分は、酸不溶解分

として土砂が7.7%あり、強熱減量として藻や巻き貝などが6.7%あった。

確認のために、無機炭酸量の計測に基づく炭酸カルシウムの含有量の計測を行った結果は76.9%となり、質量分析による底質中の炭酸カルシウムスケールの含有量の見積もり(77%)を追認した。

Fig.11のX線回折図から、カルサイトとアラゴナイトが存在することが分かる。定量解析の結果、カルサイトの含有量は約57%であった。アラゴナイトの定量解析は行っていないが、結晶形態の比率を推定すると、炭酸カルシウムの全体の含有量は、77%なので、残りの20%はアラゴナイト、およびそれ以外の物質で構成されると推察された。

Table 2 底質分析結果

Results of the bottom material analysis

	(重量%)
酸化カルシウム(CaO)	45.7
酸化鉄(Fe ₂ O ₃)	0.8
酸化アルミニウム(Al ₂ O ₃)	1.8
酸不溶解分	7.7
無水炭酸(CO ₂)	31.4
強熱減量(600°C±25°C)	6.7

Table 3 無機炭酸量分析結果

Result of mass spectroscopy about inorganic carbon

	無機炭素量(重量%)	炭酸カルシウム含有量(重量%)
被試験料	33.8	76.9

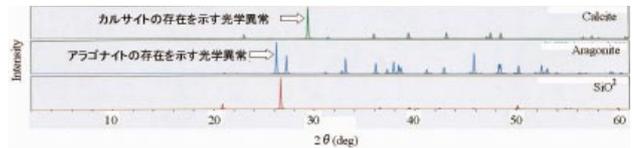


Fig.11 X線回折図

The X-ray diffraction diagram

Table 4 カルサイトの定量解析結果

Assay analytical result of calcite

	強度	カルサイト含有率(重量%)
積分強度(面積)	190137(count)	55.6
ピーク強度(高さ)	17538(cps)	58.2

3 壁面付着物の目視観察結果

仲尾峰F.P.内部の水位計と梯子階段に付着した炭酸カルシウムスケールの結晶形態について、目視と走査型電子顕微鏡による観察によって、水深ごとに分類した。採取場所をFig.12に示す。

水面付近

梯子階段に付着した付着物の厚さが、他の水深のものと比較して最も大きく、約3~5mmの厚さであった。表面の形状は凹凸の起伏が激しく、小さな空隙が多数あった。表面の強度は指で剥がすことができる程度に脆かつ

た。表面の色はピンクまたは黒ずんだ緑色をしていた。水面に浮遊していた藻類が固着して付いた色ではないかと考えられる。しかし、表面から内部に向かって、空隙がなくなり、爪で掻いても剥がれないほどに非常に固かった。内部の色は白色であった。強度に違いがあることから、炭酸カルシウムスケールの結晶形態に違いがあり、表面はファーテライトとアラゴナイトであり、内部はカルサイトで構成されると推察された。

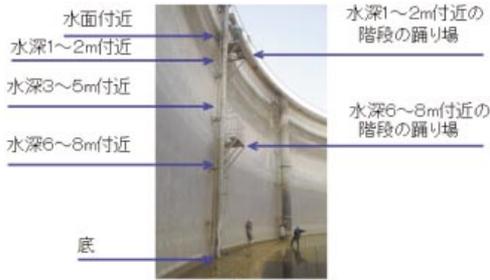


Fig.12 採取場所
Sampling position



Fig.13 水面付近の梯子階段に付着したスケール
Photo showing scale deposits cling to the ladder in the vicinity of water surface

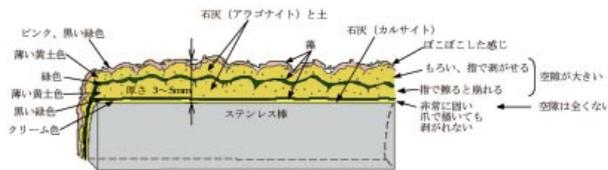


Fig.14 水面付近の梯子階段に付着したスケールの概念図
Schematic figure showing scale deposits cling to the ladder in the vicinity of water surface

水深 1 ~ 2 m 付近

付着物の表面の形状は、 と同様に凹凸の起伏が大きかった。多数の小さい空隙があった。厚さは よりも若干薄くなり、約2~3mm程度であった。表面は白い粉をまぶしたかのように覆れていた。表面の固さは、指で剥がせる程度であった。 と同様に、表面から内部に向かって、段々と固くなり、付着物の内部では、非常に固く、爪で剥がそうとしても剥がれなかった。色は白色であったが、少し緑色を呈した層がある。表面はファーテライ

トとアラゴナイト、内部はカルサイトで構成されると推察された。



Fig.15 水深1~2m付近の梯子階段に付着したスケール
Photo showing scale deposits cling to the ladder at water depth 1 ~ 2m

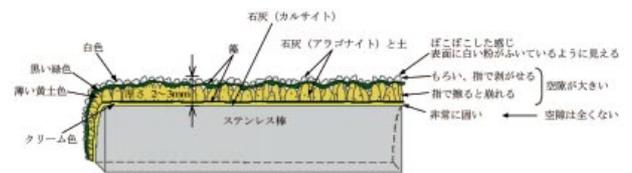


Fig.16 水深1~2m付近の梯子階段に付着したスケールの概念図
Schematic figure showing scale deposits cling to the ladder at water depth 1 ~ 2m

水深 3 ~ 5 m 付近

付着物の表面は、小さい球が付着したようなゴツゴツした感じであった。厚さは約1mm程度であった。色は白色であった。表面の固さは指で潰せる程度であったが、明らかに と の表面よりも固かった。ゴツゴツした小



Fig.17 水深3~5m付近の梯子階段に付着したスケール
Photo showing scale deposits cling to the ladder at water depth 3 ~ 5m

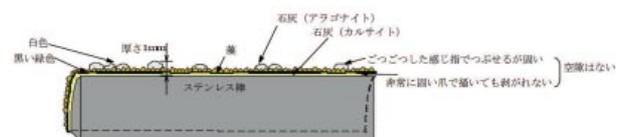


Fig.18 水深3~5m付近の梯子階段に付着したスケールの概念図
Schematic figure showing scale deposits cling to the ladder at water depth 3 ~ 5m

さい球を潰し、さらに内部を爪で掻こうとしても、その先は剥がれないほど固い。空隙はない密に詰まった状態であった。表面付近はアラゴナイトであり、内部はカルサイトで構成されていると推察された。

水深6～8m付近

付着物の表面は、より小さな球が付着しており、ブツブツした感じであった。この小さな球を指で潰そうとしても潰せない程に固かった。厚さは約0.5～1mm程度であった。付着物の表面の色は、の白色よりも黄土色に近い。表面と同様に、内部も固かった。空隙はなく、密に詰まった状態であった。、およびとの強度の違いから、そのほとんどがカルサイトであると推察された。



Fig.19 水深6～8m付近の梯子階段に付着したスケール
Photo showing scale deposits cling to the ladder at water depth 6～8m

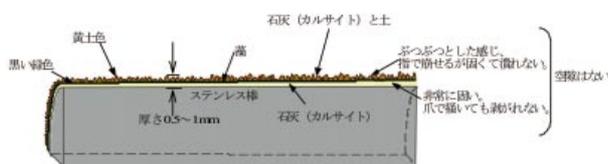


Fig.20 水深6～8m付近の梯子階段に付着したスケールの概念図
Schematic figure showing scale deposits cling to the ladder at water depth 6～8m

底

ファームポンドの底には厚さ30mm程度の泥が堆積していた。ファームポンドの側壁付近の方が、堆積層が厚



Fig.21 ファームポンドの底における堆積物の堆積状況
Schematic figure showing sediments on bottom of farm pond

く、約100mm程度あった。堆積層の色は大別して3色あり、上から茶色、黄土色、および黒色であった。茶色、黄土色の泥は、粒子が細くなめらかであった。黒色の層からは異臭がした。また、側壁と水面の間では、5mm程度の巻き貝の群が生息しており、タイワンモノアラガイであることが分かった。

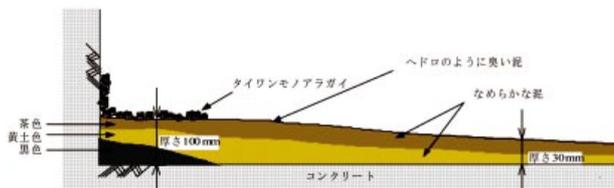


Fig.22 ファームポンドの底における堆積物断面の概念図
Schematic figure showing cross section of sediments

4 壁面付着物の顕微鏡撮影結果

水面付近

針状の結晶が多く見られた。この結晶形態はアラゴナイトである。内部には、針状の結晶に混じって角柱状の結晶が見られる。この角柱状の結晶は、カルサイトである。表面はアラゴナイトで形成され、内部はカルサイトが含まれているように見える。表面は、空隙が多いのに対して、裏面は空隙が少ない。

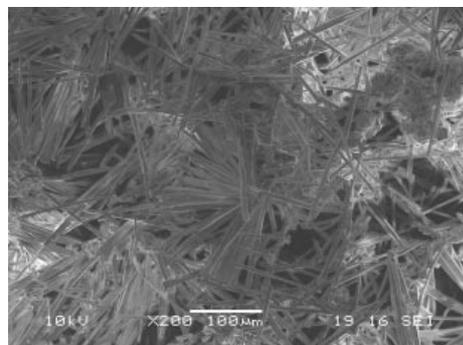


Fig.23 水面付近の付着物の表面のSEM写真
SEM micrograph of the surface of scale deposits around water surface

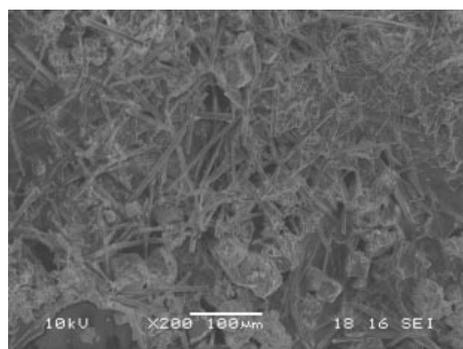


Fig.24 水面付近の付着物の裏面のSEM写真
SEM micrograph of the back side of scale deposits around water surface

水深 1 ~ 2 m 付近

水面付近と比較して、針状の結晶があまり多く見られなかった。角柱状の結晶が多く見られ、アラゴナイトよりもカルサイトが多く含まれていると考えられる。表面は、空隙が多いのに対して、裏面は空隙が少なかった。

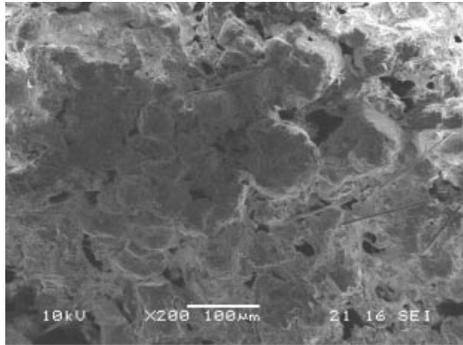


Fig.25 水深1~2mの付着物の表面のSEM写真
SEM micrograph of the surface of scale deposits at water depth 1 ~ 2 m

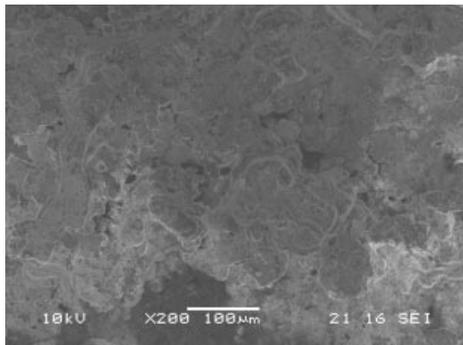


Fig.26 水深1~2m付近の付着物の裏面のSEM写真
SEM micrograph of the back side of scale deposits at water depth 1 ~ 2 m

水深 1 ~ 2 m 付近の梯子階段の踊り場

針状の結晶がバラバラになり、藻類に絡まって乾燥したように見える。位相差顕微鏡の写真観察から、藻類は藍藻類のコレモであることが分かっている。コレモも糸

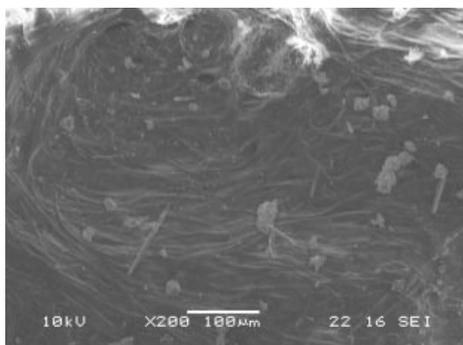


Fig.27 水深1~2mの梯子階段踊り場の付着物の表面のSEM写真
SEM micrograph of the surface of scale deposits on terrace of ladder at water depth 1 ~ 2 m

状の形態をしているので、両者の違いを判断するのは難しいが、角柱状の結晶があまり見られず、針状の形態が多く見られる。よって、カルサイトよりもアラゴナイトが多く含まれていると推察された。

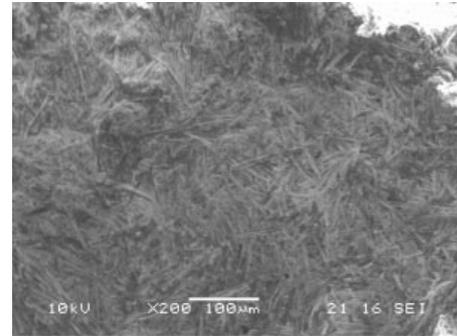


Fig.28 水深1~2mの梯子階段踊り場の付着物の裏面のSEM写真
SEM micrograph of the back side of scale deposits on terrace of ladder at water depth 1 ~ 2 m

水深 6 ~ 8 m 付近

表面には、針状の結晶が糊で固められたように堆積付着しているように見える。裏面では、角柱状の結晶が多く見られ、針状の結晶は少なかった。表面は、空隙が多いのに対して、裏面は空隙が少なかった。表面はアラゴナイト、裏面はカルサイトで構成されていると推察された。

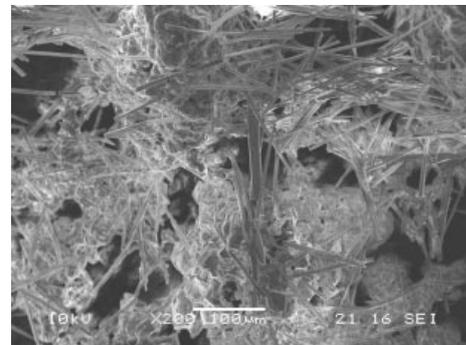


Fig.29 水深6~8mの付着物の表面のSEM写真
SEM micrograph of the surface of scale deposits at water depth 6 ~ 8 m

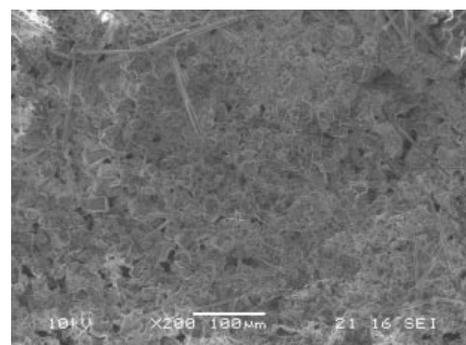


Fig.30 水深6~8mの付着物の裏面のSEM写真
SEM micrograph of the back side of scale deposits at water depth 6 ~ 6 m

水深6～8m付近の梯子階段の踊り場

針状の結晶はほとんど見られなくなり、角柱状の結晶が多く堆積しているように見える。これは、ほとんどカルサイトであると考えられる。また、糸状や円盤状の底性植物が多少含まれているようである。

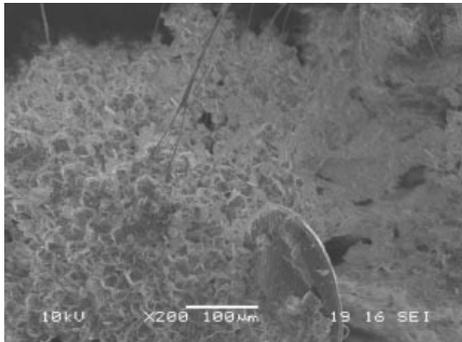


Fig.31 水深6～8mの梯子階段踊り場の付着物の表面のSEM写真

SEM micrograph of the surface of scale deposits on tenace of ladder at water depth 6～8m

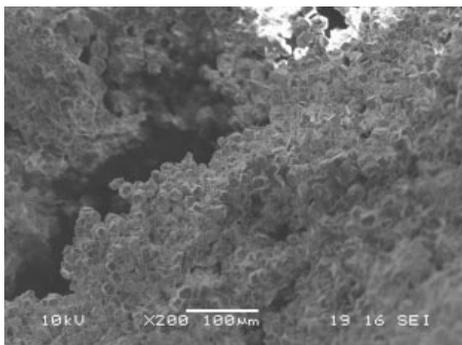


Fig.32 水深6～8mの梯子階段踊り場の付着物の裏面のSEM写真

SEM micrograph of the surface of scale deposits on tenace of ladder at water depth 6～8m

水深8～11m付近

ほとんど針状の結晶は見られず、角柱状の結晶が成長していた。角柱状の結晶はカルサイトであり、互いに密に接触し、空隙がほとんど無い状態である。

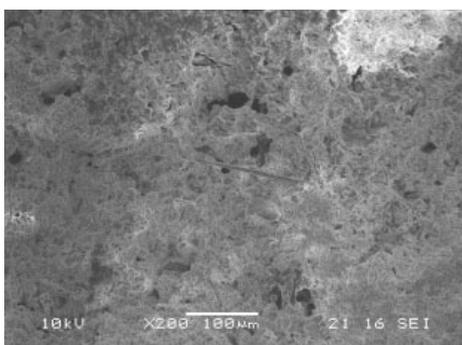


Fig.33 水深8～11mの付着物の表面のSEM写真
SEM micrograph of the surface of scale deposits at water depth 8～11m

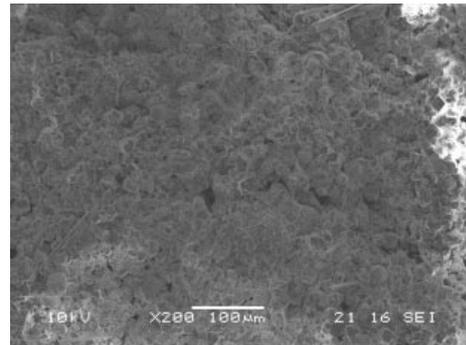


Fig.34 水深8～11mの付着物の裏面のSEM写真
SEM micrograph of the back side of scale deposits at water depth 8～11m

5 藻類・貝類の分析結果

野原岳F.P.の末端圃場にあるビニールハウス内の洗浄フィルター内には、炭酸カルシウムスケールは見つからなかったが、貝と藻が生息していた。これらは、フィルターの目詰まりの原因になるため、頻りにフィルターの蓋をはずして除去する維持管理作業が必要となる。これらの貝と藻について、種の同定を行った。



Fig.35 フィルター内部に生息していた貝
Gastropoda (*Semisulcospira tuberculatus chinensis*)
in water filter

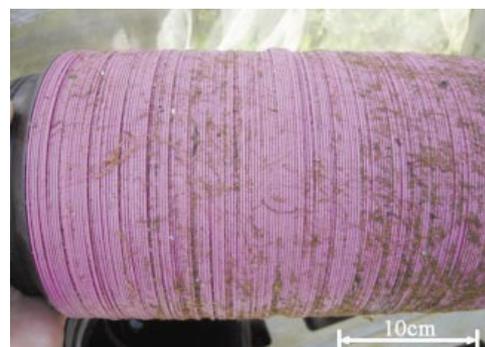


Fig.36 フィルター内部に生息していた紅藻類
Algae (*Rhodophyta*) in water filter



Fig.37 仲尾峰F.P.の底内部に生息していた貝の群体
Crowds of Gastropoda (*Radix seinhoe*) on lowest point
in farm pond

Fig.35の野原岳F.P.末端のビニールハウスのフィルター内部にいた貝は、「タイワンカワニナ」と推察される。この貝は台湾原産の移入種であるが、日本では、東京湾や八重山諸島以南に生息していると言われる。本来の生息場所は河川や側溝である。

Fig.36は、紅藻類の「おごのり」と呼ばれる紅藻の一種であると推察される。直径2mm程度の細長い円柱状をしており、軸から不規則に枝分かれしていた。

また、Fig.37の仲尾峰F.P.の底の縁側にいた貝は、「タイワンモノアラガイ」と推察される。この貝も台湾原産の移入種であるが、日本では、沖縄や南西諸島に生息していると言われる。生息場所は溝、小川、池沼などの水草が一般的である。コモノアラガイというタイワンモノアラガイの一種でオキナワモノアラガイと呼ばれる貝である可能性も高い。

Fig.38の水深1～2m付近の階段の踊り場に堆積した藻を位相差顕微鏡にて観察した結果がFig.39であり、藍藻植物のコレモであると推察される。コレモの細胞はガス胞を持たず、移動しない。極めて普通に見られ、底生生活をするものや他の物に付着することが多い。



Fig.38 水深1～2m付近の階段の踊り場付近の藻の発生状況
Occurrence of algae on the terrace of ladder at water
depth 1～2m

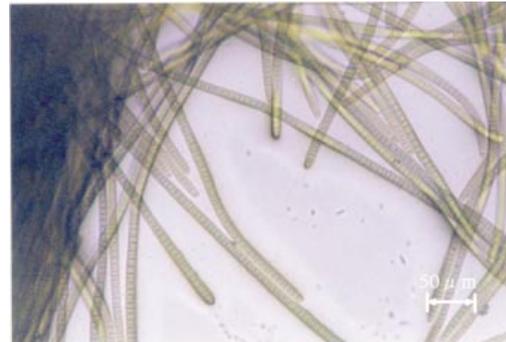


Fig.39 藍藻類の位相差顕微鏡写真
Phase-contrast microscope picture of algae(*Oscillatoria* sp)

6 聞き取り調査結果

宮古土地改良区が平成18年2月から平成19年3月までの1年間において、福里地下ダムと仲尾峰F.P.における用水中のpHと水温を測定した結果、地下ダムのpHは7.3～7.6、水温は23.6～25.2、仲尾峰F.P.のpHは7.41～8.27(平成18年10月～平成19年2月)、水温は23.6(平成18年10月のみ)であった。よって、おおむね、pHは7.5～8.5、水温は23～25程度であると言える。

Fig.40は宮古土地改良区が実施したポンプの分解整備時の水中ポンプの内部写真である。このような水中ポンプは地区内に178カ所ある。写真で見える限り、ポンプの内部には、錆が見られるものの、カルシウムスケールの付着は見られない。



Fig.40 水中ポンプの内部
Inside of submerged pump

末端圃場の配水系においても、炭酸カルシウムスケールによる維持管理上の問題は顕在化していなかった。また農家からの苦情は無いが、宮古土地改良区では、Fig.41のようなビニールハウス内の給水栓のバルブが完全に閉じにくくなったり、バルブの固くなって開け閉め操作に力を込めないと出来なかったりすることを経験上認識している。



Fig.41 ビニールハウス内の給水栓
Hydrant in PVC greenhouse

考 察

今回の調査では、末端圃場において炭酸カルシウムスケールが原因となる維持管理上の問題はあまり無かったが、仲尾峰F.P.の水面付近における炭酸カルシウムスケールの生成量が多かった。さらに、末端圃場ではフィルター内に貝や藻の増殖による維持管理問題が発現していた。

仲尾峰F.P.において水深による炭酸カルシウムスケールの形態の違いが、内部の目視、電子顕微鏡写真、および底質の分析からも明らかになった。つまり、目視と電子顕微鏡写真による観察によって、Fig.42に示すように、水深が浅い箇所ではアラゴナイトがカルサイトの割合よりも多く、水深が深い箇所ではカルサイトがファーターライトとアラゴナイトの割合よりも多い傾向があることが示された。また、底質分析において、底質にはカルサイトがアラゴナイトの割合よりも多いことが示された。

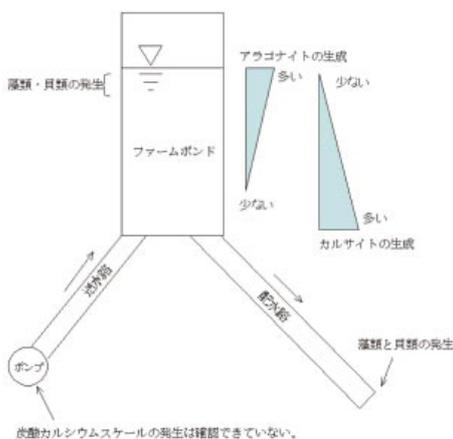


Fig.42 ファームポンドと管内の付着物の状態
State of scale in farm pond and pipeline

結晶形態の溶解度積の違いから、仲尾峰F.P.の水深ごとの炭酸カルシウムスケールの生成しているかどうかの予測をする。この予測に際し、仲尾峰F.P.において、熱力学的な状態量は平衡に達していると仮定する。

溶液平衡が式(1)で表されるので、 Ca^{2+} の飽和濃度 s は次式で表される。

$$s = \sqrt{K_{sp}} \tag{28}$$

以下、水温が23 と25 の場合で考察すると、飽和濃度はTable 5のようになる。

Table 5 Ca^{2+} イオンの飽和濃度
Saturated concentration of Ca^{2+} ions

	(mol濃度)	
	23	25
カルサイト	5.94×10^{-5}	5.76×10^{-5}
アラゴナイト	7.04×10^{-5}	6.80×10^{-5}
ファーターライト	1.16×10^{-4}	1.11×10^{-4}

ファームポンド内と管路内の水中の Ca^{2+} イオン濃度は次式で表される。

ファームポンド内

$$[Ca^{2+}] = K_{g-sp} / [CO_3^{2-}] \tag{29}$$

管路内

$$[Ca^{2+}] = K_{ng-sp} / [CO_3^{2-}] \tag{30}$$

ここで、 CO_3^{2-} の濃度は、次式の通りである。

$$[CO_3^{2-}] = K_1 K_2 K_H \times (PCO_2 \times \gamma) / [H^+]^2 \tag{31}$$

ここで、大気中の二酸化炭素の濃度 PCO_2 を 3.0×10^{-4} mol/Lとし、フガシティー係数を0.96とした。

(29)式に従い、ファームポンドにおいて、用水中の Ca^{2+} 濃度と水深の関係を、水温23 と25 の場合について、Fig.43とFig.44に図示する。図には、カルサイト、アラゴナイト、およびファーターライトが生成するときの飽和濃度を付記した。これらの飽和濃度は、水中の Ca^{2+} 濃度が飽和濃度以上であれば溶解し、飽和濃度以下であれば析出する可能性があることを意味している。

さらに、pHは宮古土地改良区による測定値である7.5 ~ 8.5の場合と本調査で測定したpH8.67として、それぞれpH7.5, 8.0, 8.5, および8.67について、 Ca^{2+} の濃度を計算した。

Fig.43から、水温23 の場合、pH7.5 ~ 8.0においては Ca^{2+} 濃度が飽和濃度よりも高いため、炭酸カルシウムスケールの生成は余り起こらないことが予測される。しかし、pH8.5 ~ 8.67においては、飽和濃度よりも低くなる箇所が生じる。 Ca^{2+} 濃度は緩やかに上に凸型の放物線になり、水面付近と水深が深い箇所において Ca^{2+} 濃度が減少し、炭酸カルシウムスケールが生成されやすいことが推察される。

さらに水温が高く25 の場合であるFig.44はFig.43とほとんど同様の傾向であった。

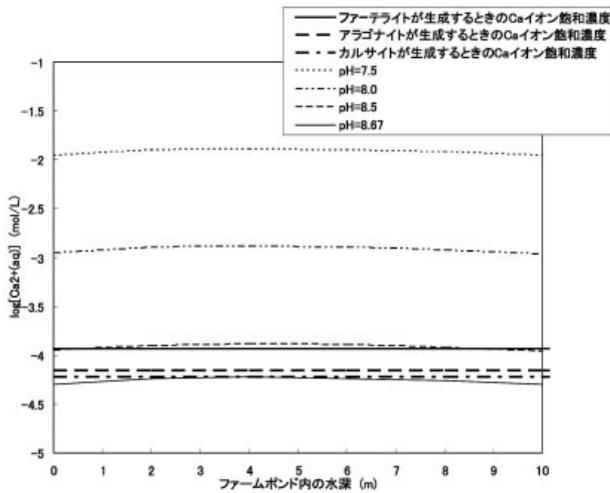


Fig.43 水温23 におけるファームポンド内のCa²⁺イオン濃度と水深の関係
Relationship between Ca²⁺ ion concentration and water depth in farm pond at water temperature 23

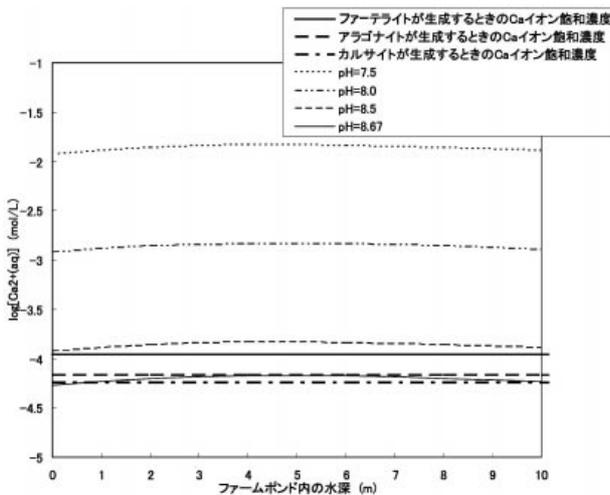


Fig.44 水温25 におけるファームポンド内のCa²⁺イオン濃度と水深の関係
Relationship between Ca²⁺ ion concentration and water depth in farm pond at water temperature 25

他方、(30)式に従い、管路内における用水中のCa²⁺濃度と圧力水頭との関係を、水温23 と25 の場合について、Fig.45とFig.46に図示する。末端圃場は畑地かんがいであり、スプリンクラーで散水するため、ファームポンドから末端圃場まではクローズドタイプの管路形式になっており、幹線水路から支線水路への引き継ぎ圧力水頭は約70mと高圧である分水工が多数存在する。

Fig.45に示されるように、Ca²⁺濃度は管内圧力に比例して高くなる線形に近い曲線で表され、管路内では圧力水頭が高いほど、用水中のCa²⁺濃度が高くなる傾向がある。pHが7.5～8.0では、用水中のCa²⁺濃度は、飽和濃度

よりも高いため、管路内においてアラゴナイトとカルサイトの析出はないと推察される。しかし、pH8.5付近では管内の圧力が低い箇所では炭酸カルシウムスケールが生成する可能性が示唆された。水温が25 になっても、管路内では圧力水頭が高いほど、用水中のCa²⁺濃度が高くなる傾向は同じである。この場合もpH8.5～8.67では、管内の圧力が低い箇所に炭酸カルシウムスケールが生成する可能性がある。

Ca²⁺濃度の変化のパターンをまとめると、ファームポンドでは水面付近と水深の深い箇所において減少し、管路では管内圧力の低い箇所でも減少していた。これらのCa²⁺濃度が低い箇所において、炭酸カルシウムスケールが生成される可能性が高いと推察される。Ca²⁺濃度と飽和濃度との大きさの関係が、ファームポンドと管路の双

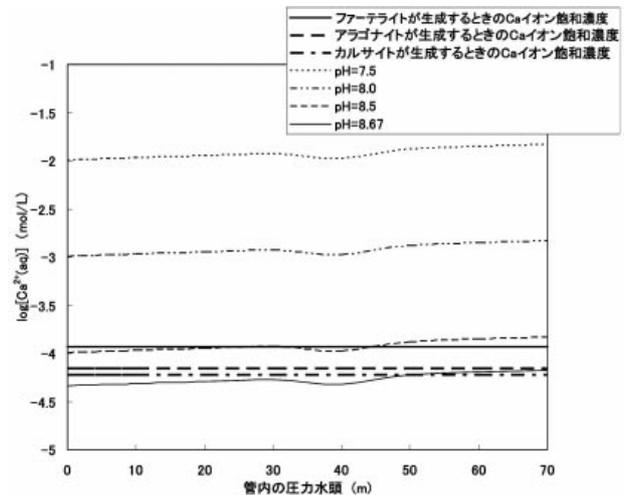


Fig.45 水温23 における管路内のCa²⁺イオン濃度と水深の関係
Relationship between Ca²⁺ ion concentration and water depth in pipeline at water temperature 23

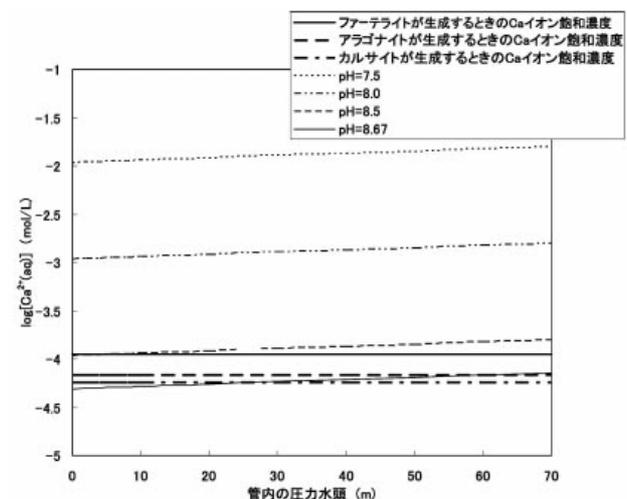


Fig.46 水温25 における管路内のCa²⁺イオン濃度と水深の関係
Relationship between Ca²⁺ ion concentration and water depth in pipeline at water temperature 25

方においてpH8.5～8.67の範囲において急激に変化するため、この領域のpHは炭酸カルシウムスケールが生成するか溶解するかの判断において重要であると言える。本報告では、水質調査は1回のみ行われただけで、厳密なものではなかった。今後、詳細にpHと水温を測定し、判断する必要があると考えられる。

また、もう一つの顕著な問題として、管路内における貝と藻の増殖問題があった。これは、水中のCa²⁺濃度と生育に関係がある可能性も考えられる。現時点においては、フィルターの蓋を取り外すという簡単な維持管理によって除去でき、重大な維持管理問題となっていないが、今後ともモニタリングが必要であると考えられる。

結 言

底質分析の結果、ファームポンドの底質の77%が炭酸カルシウムスケールであった。そのうちの57%がカルサイトであった。

電子顕微鏡写真より、ファームポンド内の炭酸カルシウムスケールの形態は、水面付近では結晶性の低いアラゴナイトが、水深が深い箇所では、カルサイトの割合が高いことが示唆された。

貝や藻類が増殖していることが分かり、今後、スケールの析出问题と同様に注意が必要な維持管理問題であることが示唆された。

用水中のCa²⁺イオン濃度を見積もり、炭酸カルシウムスケールが生成する可能性について検討した。pH7.5～8.0では、ファームポンドと管路において炭酸カルシウムスケールが生成する可能性は無いが、pH8.5付近では生成する可能性が高くなり、pH8.5～8.67では炭酸カルシウムスケールが生成する箇所が多くなった。

用水中のCa²⁺イオン濃度は、ファームポンドでは水面付近と水深が深い箇所で減少した。管路では管内の圧力が低い箇所でも減少した。

謝 辞

今回の調査にあたり、宮古土地改良区、宮古市庁、沖縄総合事務局に現地案内、情報提供のご協力を頂きました。

走査型電子顕微鏡 (SEM) の利用について、食品総

合研究所計測工学研究室の曲山主任研究官、塚本研究員にご指導頂きました。

ここに記してお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) Chan S.H. and Ghassemi K.F.(1989):Analysis modeling of calcium carbonate deposition for laminar film and turbulent flow in annuli: Part 1, National Heat Transfer Conference, 245-252
- 2) C.Gabrielli, G.Maurin, G.Poindessou, R.Rosset (1999):Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process, Journal of Crystal Growth,200, 236-250
- 3) Gordon Atkinson, K.U.G.Raju and Robert D. Howell (1992), Thermodynamics of "Scale" Mineral Solubilities: The Effect of Pressure, CORROSION92, Paper No.31
- 4) Gordon Atkinson, Miroslav Mecik (1994), CaCO₃ "Scale" Formation: How do we deal with the effects of pressure, CORROSION94, PaperNo.610
- 5) Hasson D., Avriel M., Resnick W., T. and Windreich S. (1968): Mechanim of calcium carbonate scale deposition on heat-transfer surfaces, I & EC Fundamentals, 7(1),59-65
- 6) Joint Task Group on Calcium Carbonate Saturation (1990), Suggested Mehods for Calculating and Interpreting Calcium Carbonate Saturation Indexes, JOURNAL AWWA, JULY, 71-77
- 7) L.Niel Plummer and Burybiades Busenberg(1982): The solubilities of calcite and vatelite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 , and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.46, 1101-1040
- 8) N.Andritsos, A.Karabelas, and P.G.Koutsoukos(1997), Morphology and Structure of CaCO₃ Scale Layers Formed under Isothermal Flow Conditions, Langmuir, 2873-2879
- 9) Owen B.B. and Brinkley, Jr. S. R. (1941): Calculation of the effect of presure upon ionic equilibra in pure water and in salt solutions, Chem.Rev. 29, 461-474
- 10) 田中良和・島 武男・中 達雄 (2001) : CaCO₃スケール生成作用に及ぼす水路流動システムの影響, 平成13年度農業土木学会講演要旨集, 546-547

Investigation on Calcium Carbonate Scale Problem in Irrigation Facilities which Water Source is Underground Dam

TANAKA Yoshikazu, MUKAI Akie and TARUYA Hiroyuki

Summary

We investigated the growth situation of calcium carbonate scale in Irrigation facilities of Miyako Island. These irrigation facilities has been closed type pipeline system of which has five farm ponds. Photograph of the electron microscope reveal that aragonites tend to cling to inner wall of farm pond around water surface, by contrast, that calcites tend to do in the deep position in farm pond. In addition, the possibility in which the calcium carbonate scale deposited in farm pond and pipe line was estimated by appropriately deducing the solubility product. As the result, it was estimated that the calcium carbonate scale dose not deposit in farm pond and pipe line, when pH changed from 7.5 to 8.0. However, it was estimated that calcium carbonate deposited, when pH is over 8.5. In the future, it will be expected that this survey result and estimation method are refered in the maintenance of similar irrigation facilities.

Keywords : calcium carbonate scale, solubility product, underground dam