地温変化に伴う気泡体積変化の計算法

2005 年 9 月 23 日

地下水面下でガスは気相、すなわちバブル状態で存在するか、もしくは液相中に溶けて存在する。気相中では各ガス種 i について気体の状態方程式が成立する。すなわち、

$$P_i V_g = n_{g,i} R T \tag{1}$$

ただし P_i はガス i の分圧（Pa）、V_g は気体の体積（m^3、あるいは気相率 %）、$n_{g,i}$ は気相中に存在するガス i の物質量 (mol)、R は気体定数で $8.314\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$、$T$ はケルビン温度（K）である。

また液相中に溶けて存在するガスについても、無次元ヘンリー定数 $\mathrm{H_i}$ を用いると気相中と同じように状態方程式を立てることができる。

$$\frac{P_i}{\mathrm{H_i}} V_w = n_{w,i} R T \tag{2}$$

ここで $\mathrm{H_i}$ は $\dfrac{\text{気相中ガス濃度}\ (\mathrm{mol\,L^{-1}})}{\text{液相中ガス濃度}\ (\mathrm{mol\,L^{-1}})}$ と定義される。V_w は液相の体積（m^3 もしくは体積含水率 %）、$n_{w,i}$ は溶存するガス i の物質量 (mol) である。

地温が変化すると、気泡の体積はシャルルの法則に従って膨張・収縮するだけでなく、ヘンリー定数が変化するため（$\mathrm{H_i} = \mathrm{H_i}(T)$ である）液相-気相間での再分配も生じる。この再分配の度合いはヘンリー定数に依存するため各ガスによって異なる。したがって地温変化が生じると気泡中のガスの組成が変化することになる。

ここではまず始めに、ガスの組成が変化しないと仮定した場合について説明し、次にガス組成変化を考慮に入れた場合の計算法を説明する。

1　ガス組成が変化しない場合

外部の系とガスの交換がないとすると、気相に存在する物質量 $\dfrac{P_i V_g}{RT}$ (mol) と溶けて存在する物質量 $\dfrac{P_i V_w}{\mathrm{H_i} RT}$ (mol) の合計は地温変化前後で変化しないため、以下の式が成立する。

$$\frac{P_i V_g}{RT} + \frac{P_i V_w}{\mathrm{H_i} RT} = \Theta_i = const. \tag{3}$$

さらにここでは、ガス組成が変化しない、つまり P_i が変化しないという仮定を採っているので、両辺に $\dfrac{R}{P_i}$ をかけて、

$$\frac{V_g}{T} + \frac{V_w}{\mathrm{H_i} T} = C_i = const. \tag{4}$$

とできる。次に V_g と T の関係式を得るために式 (4) を T で微分し、両辺に T を掛けて整理すると以下のようになる。

$$\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}V_g}{\mathrm{d}T} - \frac{V_g}{T^2} - \frac{V_w}{\mathrm{H_i} T^2} - \frac{V_w}{\mathrm{H_i}^2 T}\frac{\mathrm{dH_i}}{\mathrm{d}T} = 0$$

$$\Longrightarrow \frac{\mathrm{d}V_g}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{V_g}{T} + \frac{V_w}{\mathrm{H_i} T}\right) + \frac{V_w}{\mathrm{H_i}^2}\frac{\mathrm{dH_i}}{\mathrm{d}T} = C_i + \frac{V_w}{\mathrm{H_i}^2}\frac{\mathrm{dH_i}}{\mathrm{d}T} \tag{5}$$

これで地温と気泡体積の関係式が求まった。式 (5) の両辺を T_1 から T_2 まで積分すれば、地温変化に対する気泡体積 V_g の変化が求まる。ただし 1 と 2 はそれぞれ地温変化前と変化後を意味する添え字である。

$$\int_{V_{g1}}^{V_{g2}} \mathrm{d}V_g = \int_{T_1}^{T_2} C_i \mathrm{d}T + \int_{H_{i1}}^{H_{i2}} \frac{V_w}{\mathrm{H_i}^2}\mathrm{dH_i}$$

$$\Longrightarrow V_{g2} - V_{g1} = (T_2 - T_1)\,C_i + V_w\left(\frac{1}{\mathrm{H_{i1}}} - \frac{1}{\mathrm{H_{i2}}}\right) \tag{6}$$

式 (5) は Fechner-Levy & Hemond (1996) に示されている物と同等だが、厳密には正しくないので使わない方がよい。

2　ガス組成が変化する場合

式 3 より、

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{P_i V_g}{RT} + \frac{P_i V_w}{\mathrm{H_i} RT}\right) = \frac{\mathrm{d}\Theta_i}{\mathrm{d}t} = 0 \tag{7}$$

よって

$$\int_{\Theta_{i1}}^{\Theta_{i2}} \mathrm{d}\Theta_i = 0$$
$$\Longrightarrow \Theta_{i2} = \Theta_{i1}$$
$$\Longrightarrow \frac{P_{i2}}{RT_2}\left(V_{g2} + \frac{V_w}{\mathrm{H_{i2}}}\right) = \Theta_{i1}$$

$$\Longrightarrow P_{i2} = \Theta_{i1} RT_2 \left(V_{g2} + \frac{V_w}{\mathrm{H_{i2}}}\right)^{-1} \tag{8}$$

式 8 が各ガス i について成立するので、温度変化後の全圧（$= \sum P_{i2}$）が元の圧力（$= \sum P_{i1}$）に等しいという条件の元で連立方程式を解けば、V_{g2} と各 P_{i2} が求まる。実際に計算する場合は、まず $V_{g2} = V_{g1}$ とおいて仮の P_{i2} をだしておき、$\sum P_{i2} = \sum P_{i1}$ となるように V_{g2} を動かすのが良い。エクセルのソルバーを使えば非常に簡単に求められる。V_{g2} を明示的に示さなかったのはこのためである。

なお $\sum P_{i2} \neq \sum P_{i1}$ とすれば、気圧変化が生じたときの気泡体積変化も求めることができる。すなわち式 8 は地温変化だけでなく圧力変化も対応できる万能式である。