

有機質土壤中に海水を浸透させた場合の 陽イオン交換及び微生物による 還元反応を考慮した主要イオン輸送解析

TRANSPORT ANALYSIS OF MAJOR IONS OF SEAWATER IN HUMIC SOIL
WITH CATION EXCHANGE AND BIOCHEMICAL REDUCTION REACTIONS

赤木啓悟¹・細川土佐男²・ゲラギンギン³・神野健二⁴・堤敦⁵・広城吉成⁶

Keigo AKAGI, Tosao HOSOKAWA, Gimging GUERRA, Kenji JINNO,
Atsushi TSUTSUMI and Yoshinari HIROSHIRO.

¹学生会員 九州大学大学院都市環境システム工学専攻修士課程 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

²正会員 工博 九州産業大学教授 都市基盤デザイン工学科 (〒813-8503 福岡市東区松香台 2-3-1)

³学生会員 九州大学大学院都市環境システム工学専攻博士課程 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

⁴正会員 工博 九州大学大学院教授 工学研究院環境都市部門 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

⁵正会員 フジコンサルタント株式会社 (〒840-0857 佐賀市鍋島町大字八戸 3197-2)

⁶正会員 工博 九州大学大学院助教授 工学研究院環境都市部門 (〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1)

Groundwater quality is affected by the various reactions such as precipitation of dissolved ions, solid-liquid phase interaction, and the bacteria mediated reduction-oxidation process. The geochemical properties in coastal aquifers are unique and important for the management of groundwater environment. Although the studies analyzing the hydrological behaviors have been intensively done up to now, a study of coupling both groundwater flow and geochemical analysis is limited. In this study, the one-dimensional multicomponent solute transport model which accounts for the cation exchange reaction and the reduction reaction induced by anaerobic degradation is studied. It is found out through both the experiment and numerical simulation that the cation exchange process is significant at the frontal part of the seawater infiltration, while reducing process by the bacteria mediation takes places at the entire soil column except for the top of the soil where dissolved oxygen infiltrates.

Key Words: coastal aquifer, cation exchange, bacteria mediation, reduced seawater, numerical model

1. はじめに

地下水の水質は様々な溶存イオンや土壌、帯水層を構成する固相により変化し、一般に湛水された土壌では微生物が関与する酸化物の還元反応が生ずることが知られている¹⁾。近年では、化学反応を含む物質輸送過程の解明に対して様々な手法が開発されている。Kinzelbach ら²⁾は液相、生物相とマトリックス相の 3 相間濃度輸送を考慮し、酸素、硝酸、有機炭素、微生物の相互作用を含

んだ微生物による脱窒過程のモデルを開発した。Lensing ら³⁾は上記の 3 相間の濃度輸送を含む微生物による酸化還元反応の多成分輸送反応モデルを検討している。また、Schafer ら^{4), 5)}は微生物の増殖による有機炭素の減少を考慮した生物化学的・化学的な反応輸送モデル(TBC)の妥当性を確認している。著者らは酸化的環境における主要な陽イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) の変動特性を再現する陽イオン交換反応を考慮した物質輸送モデルを提案しているが^{6), 7)}、沿岸部帯水層で還元状況下にある塩水中の化学種の動態は酸化的環境下とは異なるため、新た

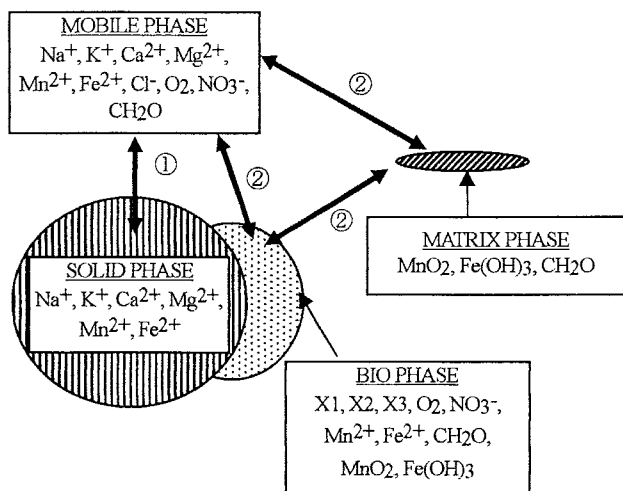


図-1 生物化学モデルの概念図

に生物化学的特性を考慮する必要がある。例えば Snyder ら⁸⁾は帯水層で起こる鉄とマンガンの還元と有機化合物の嫌気呼吸を考慮した鉄の微生物による還元過程が重要であることを明らかにしている。本研究では、国内外でもあまり研究されていない沿岸部帯水層の塩水化域での地下水水質の形成機構を予測するために、液相-固相間における6種の陽イオン(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+})による陽イオン交換、微生物の増殖による溶存酸素の消費、脱窒、マンガンおよび鉄の還元などの反応を含んだ鉛直1次元多成分化学輸送モデルの開発を行い、モデルに必要なパラメータに対する感度解析およびモデルの妥当性を確認するために室内実験との比較を行ったものである。

2. 帯水層内の海水多成分物質輸送モデル

(1) モデルの概要

図-1 に本研究で考慮するモデルの概念図を示す。枠内には各相成分を、また各相間の矢印(①, ②)は相間で各成分の移動があることを示す。ここでは、陽イオン交換反応(①)と微生物が関与する還元反応(②)の2つの反応を考慮している。微生物は不動の生物相に生息し、すべての微生物活動は生物相内で行われるものとした。

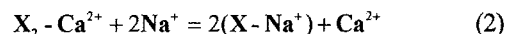
(2) 物質輸送の基礎式

空間座標を y とした場合に可動化学種に対する1次元移流分散方程式は(1)式で与えられる。ここに、 $[C_i]$: 間隙水中の化学種 $i(i=1, 2, \dots, 10)$ の濃度[mmol/L], t : 時間, S_i : 化学反応項, θ_w : 体積含水率, v : 実流速, D_L : 縦方向分散定数 α_L と実流速 v との積で与えられる流速依存型分散係数である。また、土壌間隙の捻れ率の影響は D_L の中に含まれている。

$$\frac{\partial [C_i]}{\partial t} + v \frac{\partial [C_i]}{\partial y} = \frac{1}{\theta_w} \frac{\partial}{\partial y} \left(\theta_w D_L \frac{\partial [C_i]}{\partial y} \right) + S_i \quad (1)$$

(3) 陽イオン交換反応

液相中の陽イオンと固相上に吸着している陽イオンとの間のイオン交換反応を考える。ここで対象とするのは、 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} の6種である。陽イオン交換反応の例として液相中の Na^+ 濃度が増加して、固相上に吸着していた Ca^{2+} が脱着し、液相中の Na^+ と交換する場合を考える。その反応は、固相を X とすると、(2)式のように表せる。



この反応は瞬時に起こるため反応速度論的な扱いは不要である。(2)式を質量作用の式で表すと(3)式が成立する。

$$K_{\text{Ca}/\text{Na}}^{\text{GT}} = \frac{E_{\text{Ca}} \cdot (\text{Na}^+)^2}{E_{\text{Na}}^2 \cdot (\text{Ca}^{2+})} \quad E_i = \frac{z_i \bar{m}_i}{\sum_{n=1}^M z_n \bar{m}_n} \quad (3)$$

ここに、 $K_{\text{Ca}/\text{Na}}^{\text{GT}}$: Gaines-Thomas の選択係数, E_i : 固相上の吸着陽イオンの当量分率, $()$: 各成分の活量, $\bar{m}_i$: 単位質量あたりの固相への陽イオンの吸着量[mmol/g], M : 固相上の陽イオン種数である(今回の場合は6種)。同様に、 Ca^{2+} と K^+ , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} との交換に対する選択係数は(4)式となる。

$$K_{\text{Ca}/\text{K}}^{\text{GT}} = \frac{E_{\text{Ca}} \cdot (\text{K}^+)^2}{E_{\text{K}}^2 \cdot (\text{Ca}^{2+})}, \quad K_{\text{Ca}/\text{Mg}}^{\text{GT}} = \frac{E_{\text{Ca}} \cdot (\text{Mg}^{2+})}{E_{\text{Mg}} \cdot (\text{Ca}^{2+})}, \quad (4)$$

$$K_{\text{Ca}/\text{Mn}}^{\text{GT}} = \frac{E_{\text{Ca}} \cdot (\text{Mn}^{2+})}{E_{\text{Mn}} \cdot (\text{Ca}^{2+})}, \quad K_{\text{Ca}/\text{Fe}}^{\text{GT}} = \frac{E_{\text{Ca}} \cdot (\text{Fe}^{2+})}{E_{\text{Fe}} \cdot (\text{Ca}^{2+})}$$

この反応については(1)式の右辺第2項で考慮する。具体的な化学反応項の算定アルゴリズムについては参考文献9)を参照されたい。

(4) 微生物の増殖式

生物相では他相との濃度差による物質輸送および $X1$ (好気性/嫌気性バクテリア), $X2$ (マンガン還元バクテリア), $X3$ (鉄還元バクテリア) の3種類の微生物による還元反応を考える。ここでは $X3$ を例に挙げる。(5)式は $X3$ の成長モデルである。

$$\left[\frac{\partial X3}{\partial t} \right]_{\text{Iron}} = v_{\text{max}}^{\text{Fe(OH)}_3} \cdot \frac{IC_{\text{NO}_3^-}}{IC_{\text{NO}_3^-} + [\text{NO}_3^-]_{\text{bio}}} \cdot \frac{[\text{CH}_2\text{O}]_{\text{bio}}}{K_{\text{CH}_2\text{O}} + [\text{CH}_2\text{O}]_{\text{bio}}} \cdot \frac{[\text{Fe(OH)}_3]_{\text{bio}}}{K_{\text{Fe(OH)}_3} + [\text{Fe(OH)}_3]_{\text{bio}}} \cdot X3 - v_{X3\text{dec}} \cdot X3 \quad (5)$$

ここに、 $v_{\text{max}}^{\text{Fe(OH)}_3}$: 最大比増殖速度[1/sec], $IC_{\text{NO}_3^-}$: 阻害定数[mmol/L], $K_{\text{CH}_2\text{O}}$, $K_{\text{Fe(OH)}_3}$: 半飽和定数[mmol/L], $v_{X3\text{dec}}$: 死滅速度[1/sec]である。微生物の成長モデルは、増殖項と死滅項からなる。全ての微生物は CH_2O を栄養源として消費し、 $X1$, $X2$, $X3$ はそれぞれ、 O_2 および NO_3^- , MnO_2 , Fe(OH)_3 を還元することにより増殖する。 $IC_{\text{NO}_3^-}$ を含む阻害項は、 $X3$ の増殖が NO_3^- により抑制されること

を表している。また、死滅は微生物濃度に比例する。

(5) 微生物反応による生物相の成分の変化

X3 の増殖による還元反応は、(6)式で表される。



ここで次式に Schafer ら^{4), 5)}, 広城ら⁷⁾が用いた生物-液相間の濃度輸送方程式を示す。

$$\frac{\partial(\theta_{bio}[\text{Fe}^{2+}]_{bio})}{\partial t} = \frac{1}{P_{\text{Fe}^{2+}}} \left[\frac{\partial \theta_{bio} X3}{\partial t} \right]_{\text{grow}} - \alpha([\text{Fe}^{2+}]_{bio} - [\text{Fe}^{2+}]_{mob})$$

(生成係数 $P_{\text{Fe}^{2+}} = Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe(OH)}} / 4(1 - Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe(OH)}})$)

(7)

ここに、 α : 生物-液相間の濃度交換係数、 $Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe(OH)}}$: 収率係数、 θ_{bio} : 生物相の体積比である。この α は各相の占める体積比が粒子径によって変化する。いま、生物相と液相の境界における濃度勾配による質量フラックスの連続条件を考える。生物相、液相それぞれの微小長さを δ_I , δ_{II} とする。生物相と液相間の境膜での分子拡散による質量フラックスが連続であるので、

[生物相と液相間の濃度勾配による質量フラックス]

$$= -\frac{T_b'(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_{bio} D_{bio} / \delta_I \cdot \theta_w D_{mob} / \delta_{II}}{\theta_{bio} D_{bio} / \delta_I + \theta_w D_{mob} / \delta_{II}} ([\text{Fe}^{2+}]_{bio} - [\text{Fe}^{2+}]_{mob})$$

(8)

となる。ここに、 n : 空隙率[-], T_b' : 生物-液相間の濃度輸送係数(ろ材を球形粒子とした場合には $T_b' = 6$)、 a : 土壌粒子の平均粒径[cm]である。このとき、輸送係数は二相間の質量フラックスの輸送および土壌の平均粒径より算出する土壌粒子の全表面積を考慮している。 Fe^{2+} の場合は後述の(12)式のように X3 の増殖により生成されるが、 Fe(OH)_3 の場合は逆に消費される。(8)式において $D_{bio} = D_{mob} = D_M$ (分子拡散係数[cm²/sec])とし、各相中での分子拡散により両相の境界近傍での濃度勾配が平衡になるような時間を δt とおき、 $D_M = \delta_I^2 / 2\delta t = \delta_{II}^2 / 2\delta t$ を考慮すると(7)式は次式のようにも書くことができる。

$$\frac{\partial(\theta_{bio}[\text{Fe}^{2+}]_{bio})}{\partial t} = \frac{1}{P_{\text{Fe}^{2+}}} \left[\frac{\partial \theta_{bio} X3}{\partial t} \right]_{\text{grow}} - \frac{T_b'(1-n)}{a\sqrt{2\delta t}} \cdot \frac{\theta_{bio}\theta_w\sqrt{D_M}}{\theta_{bio} + \theta_w} ([\text{Fe}^{2+}]_{bio} - [\text{Fe}^{2+}]_{mob})$$

(9)

いま $\delta_I = \delta_{II} = 0.2\text{mm}$ と仮定すると $D_M = 1.0 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}]$ に対して $\delta t = 20 [\text{sec}]$, $\delta_I = \delta_{II} = 0.1\text{mm}$ とすると $\delta t = 5 [\text{sec}]$ となる。これは後出の数値解析での差分時間間隔 30[sec] よりも小さく、両相の境界近傍での濃度勾配は十分に平衡状態に達している。このとき例えば $\delta t = 30 [\text{sec}]$ とすると $T_b' [1/\text{sec}^{1/2}] = T_b' / \sqrt{2\delta t}$ は 0.775 であり、広城ら⁷⁾が経験的に用いた α より求めた $T_b = 0.215$ の値より

りもやや大きい値となっている。最終的に(7)式の α は

$$\alpha = \frac{T_b'(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_{bio}\theta_w\sqrt{D_M}}{\theta_{bio} + \theta_w} \quad (10)$$

のように表され θ_{bio} , θ_w を取り込むことができる。適用にあたっては δ_I および δ_{II} の値は定量化が困難であることや土壌粒子の不規則性などから、 T_b の値は経験的に設定しなければならない。

(6) 鉄の水和酸化物(マトリックス相)および液相の成分の変化を記述する方程式

(11)式は Fe(OH)_3 の濃度変化を記述する方程式である。

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_{mat} [\text{Fe(OH)}_3]_{mat}) = \frac{T_m(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_{bio}\theta_{mat}\sqrt{D_M}}{\theta_{bio} + \theta_{mat}} ([\text{Fe(OH)}_3]_{bio} - [\text{Fe(OH)}_3]_{mat})$$

(11)

ここに、 θ_{mat} : マトリックス相の体積比[-], T_m : マトリックス-生物相間の輸送係数[1/sec^{1/2}]である。右辺が生物相~マトリックス相間の濃度輸送項である。ここで液相中での Fe^{2+} の方程式は次式で示される。

$$\frac{\partial(\theta_w[\text{Fe}^{2+}]_{mob})}{\partial t} + v' \frac{\partial(\theta_w[\text{Fe}^{2+}]_{mob})}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\theta_w D_L \frac{\partial[\text{Fe}^{2+}]_{mob}}{\partial y} \right) + \frac{T_b'(1-n)}{a} \cdot \frac{\theta_{bio}\theta_w\sqrt{D_M}}{\theta_{bio} + \theta_w} ([\text{Fe}^{2+}]_{bio} - [\text{Fe}^{2+}]_{mob}) + S3_{Fe}$$

(12)

ここに、 $S3_{Fe}$: Fe^{2+} と他の陽イオンとの陽イオン交換反応項で(1)式中の S_i に該当する。すなわち、 $S3_{Fe}$ は、図-1 に示すような液相中の陽イオンと固相上に吸着している陽イオン間の交換反応による項であり、固相上における陽イオンの濃度変化は、次式で表される。

$$\frac{\partial(\rho_s[\text{Fe}^{2+}]_m)}{\partial t} = -\theta_w S3_{Fe}, \quad [\text{Fe}^{2+}]_m = \frac{(1-n)\rho_s}{\theta_w} \bar{F}_{\text{Fe}^{2+}} \quad (13)$$

ここに、 $[\text{Fe}^{2+}]_m$: 固相上イオン濃度[mmol/l], ρ_s : 土壌密度[g/cm³], $\bar{F}_{\text{Fe}^{2+}}$: 固相上の陽イオンの吸着量[mmol/g] である。

3. 有機質土壌による海水の浸透還元実験

実験装置は幅 190cm×奥行き 190cm×深さ 50cm の平面水槽であり、海水を土壌中に浸透させて還元させる。鉄やマンガンなどの酸化物を含む土壌として水田土壌を使用した。底面から 5cm の高さまで砂を敷き、その上部 30cm に水田土壌(透水係数 : $1.1 \times 10^{-4} \text{cm/sec}$) を敷き詰め、上部から海水を浸透させ湛水深を 12cm として、水槽内を飽和状態に保った。表-1 は土壌の各成分の分類結果で各数値は重量%を示している。表-2 には実験に用いた海水及び土壌により還元された浸透海水の主要成分の分析値、さらには後出の数値計算結果を示す。陽イオン交換容量

表-1 土壌の化学成分

分析項目	含有量(%)
Fe ₂ O ₃	5.34
MnO ₂	0.05
Al ₂ O ₃	8.09
SiO ₂	77.58
有機物量	6.08
C	1.96
H	0.76
N	0.15
計	100.01

は 5.724[mmolc/100g]であり、室内実験に使用した土壌の分析値を用いている。選択係数は、定常状態における吸着陽イオンの荷電分率から吸着陽イオンの活量を求め、(3)式、(4)式より求めた。体積比は $\theta_w=48\%$ 、 $\theta_{bio}=2\%$ 、 $\theta_{mat}=50\%$ とした⁷⁾。 $IC_{NO_3^-}$ は 1.0×10^{-2} [mmol/l]とした⁷⁾。

4. 数値計算モデルの適合性

計算条件を表-3に、また数値計算に用いた諸パラメータを表-4に示す。表-2中の計算結果は室内実験開始から60日後における還元海水の計算値である。数値計算結果は後述する微生物が消費する有機物量、即ち代謝可能な有機物量を強熱減量の0.01%としている。分析値の海水と還元海水を比較すると微生物による還元反応により液相中のDOおよびNO₃⁻が減少し、それに続く還元反応でMn²⁺およびFe²⁺が増加していることがわかる。一方、実測のTOCは浸透させた海水に比べて増加している。これは土壌中の有機物が海水に溶解したものと考えられる。本節ではこのような実験結果を再現するために、移流分散方程式に追加する陽イオン交換反応項や還元反応項をコントロールする選択係数および微生物群X1、X2、X3の増殖・死滅速度係数、各相間の輸送係数などのパラメータに対する応答特性について検討する。

(1) 微生物の有機物消費率による感度解析

表-1中の有機物量は強熱減量により求められたものである。ところで、微生物による代謝可能な有機物量は強熱減量によって得られる全有機物量のごく僅かであると言われている¹⁰⁾。そこで、代謝可能な有機炭素量を評価するために、Fe²⁺濃度の計算値と実測値の差が最も小さくなるような強熱減量(強熱減量の0.1、0.05、0.01%の場合)を検討する。土壌表面を原点とし、鉛直下向きにy軸を取る。図-2には、代謝可能な有機物量を強熱減量の0.1、0.05、0.01%と変えた時のy=29.5cmの点、すなわち土壌と砂との境界面より1つ上の格子点での還元海

表-2 分析値と数値計算結果

	分析値 (実験開始から60日後)		計算結果 (還元海水)
	海水	還元海水	
DO[mg/l]	0.200	0.016	0.121
Ca ²⁺ [meq/l]	21.059	20.260	20.257
Mg ²⁺ [meq/l]	98.745	106.970	106.956
Na ⁺ [meq/l]	487.170	482.820	482.811
K ⁺ [meq/l]	12.328	11.586	11.586
S-Mn[meq/l]	0.000	0.011	0.196
T-Mn[meq/l]	0.000	0.013	
S-Fe[meq/l]	0.005	0.027	0.651
T-Fe[meq/l]	0.426	0.423	
Cl ⁻ [meq/l]	552.850	507.720	507.720
NO ₃ ⁻ N[meq/l]	0.004	0.001	0.001
S-TOC[meq/l]	0.056	0.333	0.008

表-3 数値計算条件

計算条件	設定値
計算区間	30[cm]
計算期間	60[days]
差分格子間隔	0.5[cm]
差分時間間隔	30[sec]
断面平均流速	1.385×10^{-5} [cm/sec]

水中のFe²⁺の濃度時系列を示している。横軸は浸透開始からの経過日数を示している。この図から代謝可能な有機物量の違いによりFe²⁺は変化し、代謝可能な有機物量が小さくなるとFe²⁺は溶出しにくいという結果が示された。代謝可能な有機物量を強熱減量の0.1%とした場合、濃度は4.082[meq/l]となった。同様に0.05%では1.988[meq/l]、0.01%では0.651[meq/l]となった。いずれの場合も実測のS-Feに比べて計算値の方が大きくなった。実験装置の土壌中に鉄の硫化物と考えられる黒色の沈殿物が見られたが、本モデルでは硫化物イオンを考慮していないために、数値計算結果のFe²⁺濃度は分析値のS-Fe(Fe²⁺)とT-Fe(全鉄)の濃度の和(0.450[meq/l])よりやや大きな値になると考えられる。数値計算結果ではFe²⁺濃度が0.651[meq/l]となった、代謝可能な有機物量を強熱減量の0.01%とした場合を今回の微生物による有機物の消費率の目安とした。表-2の分析値の海水と数値計算結果の還元海水とを比較すると、海水に比べて還元海水ではDOおよびNO₃⁻の濃度が減少し、Mn²⁺およびFe²⁺の濃度は増加している。還元海水中のS-TOC濃度の分析値と数値計算結果で比較すると、数値計算結果は分析値よりも小さな値となっている。これは本モデルが数値計算結果のS-TOC濃度に代謝不可能な有機物量を考慮していないためである。

(2) パラメータの感度解析

海水の還元状況を示す1つの指標とし Fe^{2+} に着目し、パラメータによる感度解析を行う。ここで、微生物による有機物消費量は強熱減量の0.01%としている。検討するパラメータはカルシウムに対する鉄・マンガンの選択係数、増殖速度、死滅速度、輸送係数である。まず、選択係数 $K_{\text{Ca}/\text{Mg}}$ 、 $K_{\text{Ca}/\text{Fe}}$ を共に1.1454とし、10倍した11.4540、1/10倍した0.1145と変えて計算した。図-3は $y=29.5\text{cm}$ の点での還元海水中の Fe^{2+} の濃度時系列を示している。選択係数を11.4540とした場合には1.1454の場合と比較して、 Fe^{2+} 濃度のピークが増大し、25日ほどで Fe^{2+} 濃度勾配が0に漸近した。0.1145とした場合では Fe^{2+} 濃度のピークが低下し、60日目でも Fe^{2+} 濃度勾配が0に漸近しない結果となった。

図-4は $y=29.5\text{cm}$ の点での増殖速度 $v_{\text{max}}[\text{day}^{-1}]$ を0.5とし、1.0、0.05に変え、死滅速度 v_{dec} を v_{max} に対して15%とし、30(%)に変えて計算した時の $y=29.5\text{cm}$ の Fe^{2+} 濃度の時系列である。0.5 $[\text{day}^{-1}]$ の場合と比較すると増殖速度の大小により Fe^{2+} 濃度が増減するものの30日ほどで Fe^{2+} 濃度が安定していることが見られた。しかし、60日目での濃度には大きな差が出なかった。また、死滅速度を30%と変えた場合は Fe^{2+} 濃度が小さくなった。

図-5は $y=29.5\text{cm}$ の点での輸送係数 T_b を0.775と0.215の場合の Fe^{2+} の濃度時系列を示している。 T_b を0.775から0.215に小さくするとピーク出現後の濃度が減少したが、60日後では0.644 $[\text{meq/l}]$ と大きな差が出なかった。

(3) 陽イオン (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}) の輸送特性

図-6に $y=29.5\text{cm}$ での6種の陽イオンの反応項 $S[\text{mol}/\text{m}^3/\text{sec}]$ の経時変化を示す。この図より Ca^{2+} が脱着し、ほかの陽イオンが吸着している様子が示された。30日以降は大きな変化が見られなかった。

(4) O_2 , NO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} の輸送特性

図-7は $y=29.5\text{cm}$ での数値解析による液相中における O_2 , NO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度の経時変化を示す。微生物の増殖によって、 O_2 に続いて NO_3^- が還元され急激に減少し、その後 MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が還元され、 Mn^{2+} および Fe^{2+} が液相に溶出してくる様子が再現されている。これは著者らが行った下水処理水を水田土壌に浸透させた実験においても確認されている¹⁾。

5. 結論

本研究では、海岸帯水層の塩水化域での地下水水質形成機構を予測する第一歩として、鉛直1次元多成分化学種輸送モデルの検討を行った。本研究によって陽イオン交換過程と海水の還元による鉄およびマンガンイオンの

表-4 数値計算で用いたパラメータ

パラメータ		設定値
選択係数	$K_{\text{Na}/\text{Mg}}$ $K_{\text{Ca}/\text{Mn}}$ $K_{\text{Ca}/\text{Fe}}$	1.1454
	$K_{\text{Ca}/\text{Na}}$	13.5625
	$K_{\text{Ca}/\text{K}}$	34.9903
輸送係数	T_b	$7.7460 \times 10^{-1} [1/\text{sec}^{1/2}]$
	T_{mw}^{η}	$1.6832 \times 10^{-6} [1/\text{sec}^{1/2}]$
	T_{nb}^{η}	$6.8594 \times 10^{-7} [1/\text{sec}^{1/2}]$
Monod 定数	$K_{\text{CH}_2\text{O}}^{\eta}$	0.10 $[\text{mmol/l}]$
	K_{O_2} , K_{MnO_2} $K_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$	$1.0 \times 10^{-3} [\text{mmol/l}]$
好気性 バクテリア X1	収率係数 $Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{O}_2 \eta}$	0.1 $[\text{mol cell-C/mol OC}]$
	最大増殖速度 $v_{\text{max}}^{\text{O}_2 \eta}$	5.0 $[\text{day}^{-1}]$
	死滅速度 v_{X1dec}^{η}	0.75 $[\text{day}^{-1}]$
	収率係数 $Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{NO}_3^- \eta}$	0.081 $[\text{mol cell-C/mol OC}]$
	最大増殖速度 $v_{\text{max}}^{\text{NO}_3^- \eta}$	4.05 $[\text{day}^{-1}]$
	死滅速度 v_{X1dec}^{η}	0.75 $[\text{day}^{-1}]$
マンガン 還元 バクテリア X2	収率係数 $Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{MnO}_2 \eta}$	0.015 $[\text{mol cell-C/mol OC}]$
	最大増殖速度 $v_{\text{max}}^{\text{MnO}_2 \eta}$	0.5 $[\text{day}^{-1}]$
	死滅速度 v_{X2dec}^{η}	0.075 $[\text{day}^{-1}]$
鉄還元 バクテリア X3	収率係数 $Y_{\text{CH}_2\text{O}}^{\text{Fe}(\text{OH})_3 \eta}$	0.010 $[\text{mol cell-C/mol OC}]$
	最大増殖速度 $v_{\text{max}}^{\text{Fe}(\text{OH})_3 \eta}$	0.5 $[\text{day}^{-1}]$
	死滅速度 v_{X3dec}^{η}	0.075 $[\text{day}^{-1}]$

溶出過程を再現することができた。また、微生物が増殖するために消費する代謝可能な有機物量の値を変化させ、 Fe^{2+} 濃度の計算値と実測値の差が最も小さくなる割合を検討した。その結果、代謝可能な有機物量は強熱減量の0.01%程度に見積もればよいことがわかった。今後は Fe^{2+} の動態のみならず、対象化学種を増やし、実測の各深度における各成分濃度の経時変化を再現できるモデルの構築を行う予定である。

謝辞：本研究を遂行するに当たり、九州産業大学工学部細川研究室の岩満公正副手、また中村好二氏（佐賀県庁）には大変ご助力を頂きました。ここに記して深く感謝いたします。

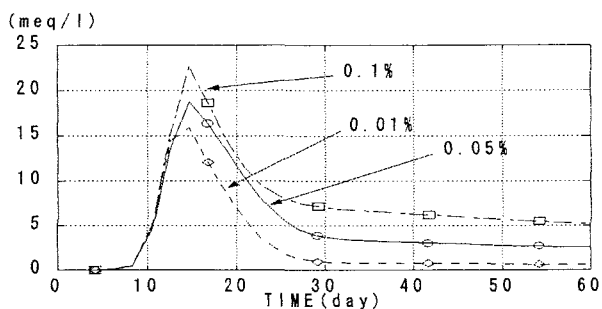


図-2 強熱減量に対する代謝可能有機炭素消費量の違いによる Fe^{2+} 濃度の経時変化

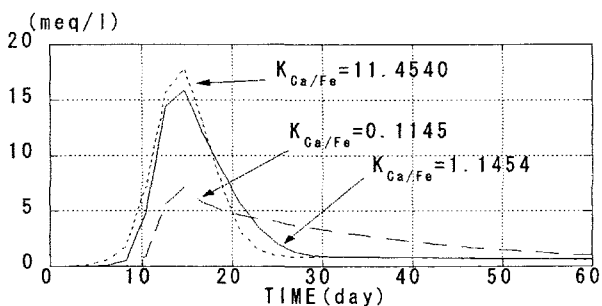


図-3 $K_{\text{Ca}/\text{Fe}}$ の違いによる Fe^{2+} 濃度の経時変化

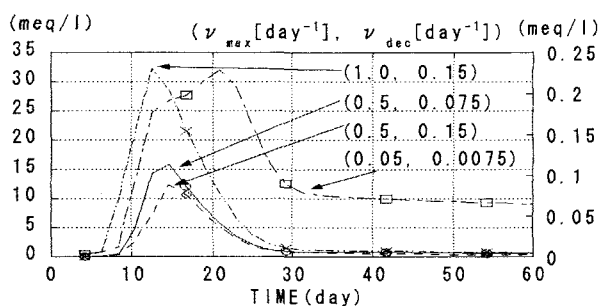


図-4 ν_{max} , ν_{dec} の違いによる Fe^{2+} 濃度の経時変化 ($\nu_{\text{max}}=0.05 \text{ (day}^{-1}\text{)}$ のみ第2軸で表している。)

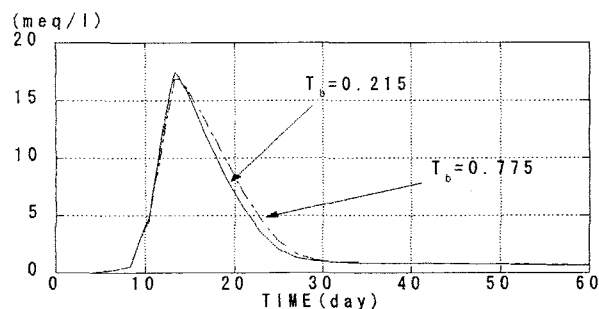


図-5 T_b の違いによる Fe^{2+} 濃度の経時変化

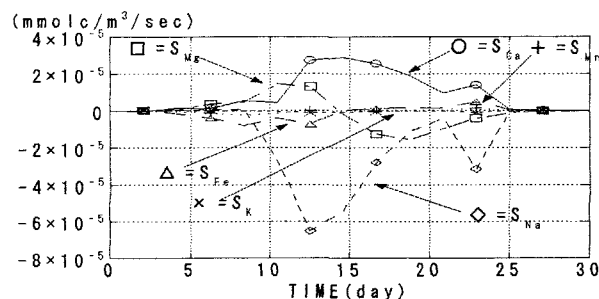


図-6 陽イオン反応項の経時変化

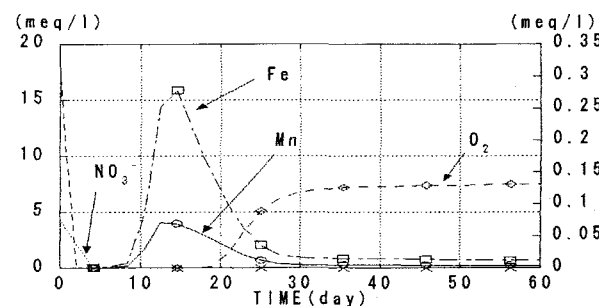


図-7 O_2 , NO_3^- , Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度の経時変化 (O_2 のみ第2軸で表している。)

参考文献

- Guerra, G. Jinno, K. Hiroshiro, Y.: Behavior of chemical species under redox environment using multicomponent solute transport model, *Annual Journal of hydraulic Engineering*, Vol.47, February, pp.319-324, 2003.
- Kinzelbach, W. Schafer, W. Herzer, J.: Numerical modeling of natural and enhanced denitrification process in aquifer, *Water Resources Research*, Vol.27(6), pp.1149-1159, 1991.
- Lensing, H.J. Vogt, M. Herrling, B.: Modelling of biologically mediated redox processes in the subsurface, *Journal of Hydrology*, Vol.159, pp.125-143, 1994.
- Schafer, D. Schafer, W. Kinzelbach, W.: Simulation of reactive process related to biodegradation in aquifers 1. Structure of the three-dimensional reactive transport model, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol.31(1), pp.167-186, 1998.
- Schafer, D. Schafer, W. Kinzelbach, W.: Simulation of reactive process related to biodegradation in aquifers 2. Model application to column study on organic carbon degradation, *Journal of Contaminant Hydrology*, Vol.31(1), pp.187-209, 1998.
- Momii, K. Hiroshiro, Y. Jinno, K. Berndtsson, R.: Reactive solute transport with a variable selectivity coefficient in an undisturbed soil column, *Soil Science Society of America Journal*, Vol.61, pp.1539-1546, No.6, 1997.
- Hiroshiro, Y. Jinno, K. Yokoyama, T. Kubota, M.: Multicomponent solute transport with cation exchange in a redox subsurface environment, *Calibration and Reliability in Groundwater Modelling (Proceeding of the ModelCARE99)*, pp.474-480, 1999.
- Snyder, M. Tallefert, M. Ruppel, C.: Redox zonation at the saline-influenced boundaries of a permeable surficial aquifer, *Journal of Hydrology*, 296, pp.164-178, 2004.
- 神野健二, 初井和朗, 藤野和徳, 中川啓, 細川土佐男, 江種伸之, 広城吉成: 地下水中の物質輸送数値解析, 九州大学出版会, pp.127-145, 2001.
- 日本地下水学会編: 地下水水質の基礎, 理工図書, pp.97-112, 2000.

(2004. 9. 30 受付)