

傾斜堆積面からの嫌氣的溶出により発生する 化学成層流と栄養塩溶出・酸素消費の解析

道奥康治¹・金井健史²・東野誠³

¹正会員 工博 神戸大学教授 工学部建設学科 (〒657-8501神戸市灘区六甲台町1-1)

E-mail: michioku@kobe-u.ac.jp

²正会員 修(工) ㈱TIS, 東洋情報システム (〒564-0051吹田市豊津田9-1)

³正会員 博(工) 大分工業高等専門学校助教授 土木工学科 (〒870-0152大分市大字牧1666)

E-mail: higasino@oita-ct.ac.jp

富栄養化により貧酸素化した底泥堆積層においては、嫌氣的な溶出が水中の物質濃度と密度を増加させる。堆積層表面が勾配を有する場合には溶出成分の過剰密度によって傾斜ブルームが発生し、境界層の流れの構造を変えるために底泥からの物質溶出もまたその影響を受ける。堆積層系のリンと鉄の酸化還元反応・吸脱着ならびに好氣的分解による酸素消費を考慮し、水中でのリン・鉄・溶存酸素の保存則や運動量保存則を定式化して、壁面密度流と嫌氣的溶出に関する水系-堆積層系の連成解析が行われた。溶出水塊の密度、堆積面の傾斜角、周囲水の流速と溶存酸素濃度、堆積層のリンと鉄の濃度などが溶出フラックスや酸素消費速度におよぼす影響を明らかにした。

Key Words : water-sediment interface, reduction, inclined plume, phosphorus, iron, eutrophication

1. 序論

富栄養化した水域において深水層が貧酸素化すると、底泥堆積層から様々な物質が溶出し水質障害をもたらす。水域によっては、内部負荷が外部負荷を上回る場合もあり、嫌氣的環境における「水-堆積層」間の物質交換と酸素消費は有機汚濁に重要な役割を果たしている。そのため水環境分野では、栄養塩や金属イオンなどの嫌氣的溶出に関する研究が数多く実施されてきた。

これまでの検討から、わずかな流速変化に対しても界面での物質交換量は著しく変化することが明らかとなり、流れが水質輸送に重要な役割を果たすことが指摘されている。ただし通常、境界層の流速は水質現象を規定する与条件としかみなされない。一方、物質溶出は相当程度の過剰密度を生成するはずであるが、溶出成分の重力効果が考慮されたことはほとんどない。しかし現実には、傾斜した堆積面において溶出物質の相対重力が壁面ブルームを駆動し、これがまた物質溶出を規定することになる。このように堆積層との物質交換を考える上では、溶出により生ずる傾斜ブルームを考慮することが必要である。

著者らの観測^{1),2)}によって、図-1の上段図のよう

に、貧酸素水に接した湖盆傾斜面から溶出物質の過剰密度に起因する傾斜密度流が発生し、金属イオンや栄養塩を高濃度に含んだ汚濁水が貯水池の最深部へ輸送されていることが明らかとなった。その際、

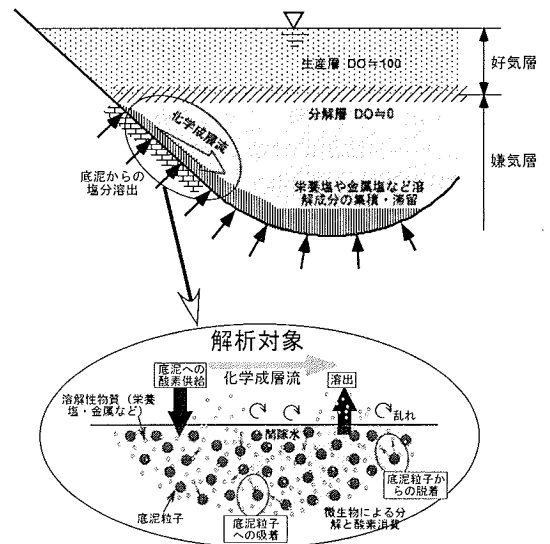


図-1 解析対象とする化学成層流

浅水部の暖かい水も連行され、底部に熱エネルギーが蓄積される。このメカニズムによって、最深部には逆転水温勾配をとまなう比重の大きな高塩分水塊が生成され、冬でも密度成層が消失することがない「部分循環状態」が維持されている。

本研究では、こうした傾斜ブルームが発生する場合の「水-堆積層」界面における物質交換を対象とする。図-1下段に示すように、堆積面の勾配、溶出水の密度、周囲水の流速や溶存酸素、堆積層内のリンと鉄の濃度などの水質因子が、物質交換や酸素消費におよぼす影響を理論的に明らかにする。理論モデルでは、堆積層系のリン・鉄の酸化還元反応や吸脱着、さらに酸素消費と水系の鉄・リン・溶存酸素の乱流輸送が定式化されており、水系-堆積層系の連成解析によって壁面密度流の速度・濃度分布、堆積面での物質フラックスと酸素消費量などに関する理論解が求められる。水質収支における「水-堆積層」間の相互干渉を考慮するために界面での物質濃度・フラックスの連続性が考慮される。本研究によって、嫌氣的溶出に対する傾斜堆積面上の密度流の影響が定量的に示される。

2. 関連する研究

堆積層による直上水中の溶存酸素 (DO) 消費や堆積層からの栄養塩溶出に関しては、主に現地泥を用いた室内実験によって検討されてきた。DO消費に影響を及ぼす因子やDOの消費速度については、堆積層系の生物・化学的過程に着目した検討が行われている³⁾。一方、リンの溶出についても、上述のような現地泥を用いた実験的検討が行われ、貧酸素化がリンの溶出速度を増大させることが明らかにされた⁴⁻⁷⁾。リンの溶出には堆積層中の鉄とリンとの間の吸脱着が密接に関連している。すなわち、好氣的条件下では間隙水中の第一鉄イオンが酸化されて水酸化第二鉄となり、リン酸イオン態リンを吸着するために溶出が抑制されると考えられている。Ishikawa and Nishimuraは、「水-堆積層」間でのリンや鉄のフラックスに及ぼすDO濃度の影響について、理論解析を試みた⁸⁾。

以上のように、溶存酸素・栄養塩・金属等の移動に関して多くの検討が行われているが、いずれも静水中を対象とした研究であり、界面直上の流れの影響は考慮されていない。しかし最近、空間分解能の高い微小電極が開発され、「水-堆積層」界面でのDO濃度分布の測定が可能となったため、堆積境界面でのDOフラックス (SOD) が流速とともに変化

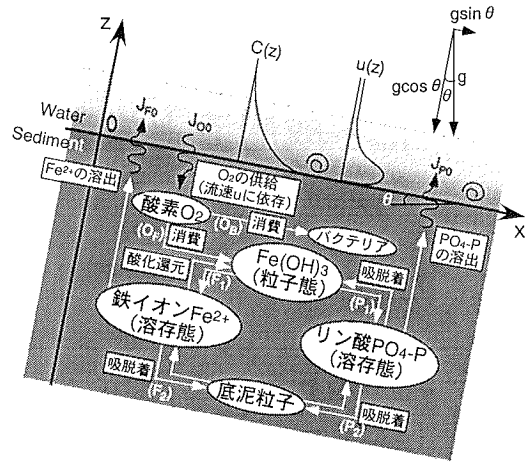


図-2 堆積層内部での $PO_4\text{-P}$, Fe^{2+} , DO の動態

することが明らかにされてきた^{9), 10)}。さらに、循環式水路を用いたSODの計測^{11), 12)}や理論モデル¹³⁾⁻¹⁵⁾によって界面での物質交換におよぼす流速の影響が詳細に検討されている。

リンや鉄の溶出フラックスは DO 濃度の影響を直接受けるので、これらもまた界面直上の流れとともに変化することになる。中村ら¹⁶⁾は、前述の Ishikawa and Nishimura のモデルと、SOD のモデルとを連成させて、界面でのリン・鉄のフラックスに及ぼす界面直上の流速と DO 濃度の影響を解析した。

以上の検討においては、溶出成分による水の比重増加の影響は考慮されていない。しかし、堆積層表面が傾斜している場合には、前述のように溶出成分の過剰密度が傾斜ブルームを駆動するため、密度流の影響によって濃度分布や物質交換量が変化する。著者らは、貯水地の水質観測に基づいてこのような傾斜ブルームの理論モデルを構築し、水理実験でこれを検証した¹⁷⁾。境界層近似と流れの自己相似性を仮定して、傾斜界面での濃度または濃度フラックスが一定の場合に発生する傾斜ブルームの濃度・流速分布、濃度フラックスの理論解を得た。水理実験では、濃度を熱浮力に置き換えてモデル化し、理論の妥当性が検証された。

実際には、堆積層中の様々な生物化学反応が介在しているが、以上の実験と解析ではその影響が考慮されていない。したがって、「堆積層中の水質反応」、「溶出にとまなう密度流の発生」、「流れによる濃度・速度境界層の変形と物質交換量の変化」の相互作用を考慮し、「水系-堆積層系」の現象を連成した解析が必要である。

3. 対象とする流れと物質収支

(1) 水系－堆積層系

既述2.のように、図-1に示す傾斜ブルームの駆動要因は、堆積層中の生物化学反応にともなう「水－堆積層」界面での浮力フラックスである。本研究ではこのような密度流を「化学成層流」と称する。様々な溶出物質が化学成層流の発生因になると考えられるが、堆積層中の反応や界面フラックスが明らかとなっている物質は数少ない。本研究では、富栄養化現象に重要な役割を果たし、しかもモデル化が可能であることから、図-2の水系－堆積層系における溶存酸素(DO)、第一鉄イオン(Fe^{2+})、リン酸イオン態リン($PO_4\text{-P}$)を対象とし、これらの物質収支にともなって発生する化学成層流を考える。現実にはその他の溶解物質も浮力を生成する可能性があるため、少なくともここで評価される以上の化学成層流が発生している可能性がある。

図-2を参照すると、堆積層中の Fe^{2+} と $PO_4\text{-P}$ の動態は界面直上水のDO濃度に依存する。その結果、堆積層から水中への Fe^{2+} と $PO_4\text{-P}$ の溶出フラックスもまたDO濃度に規定され、溶出によって発生する化学成層流は(Fe^{2+} , $PO_4\text{-P}$, DO)の影響を受けることになる。逆に、化学成層流は界面での速度せん断と拡散を介して物質輸送を規定するため、(Fe^{2+} , $PO_4\text{-P}$, DO)の分布や溶出フラックスもまた化学成層流の影響を受ける。このように、水系の流れや物質輸送と堆積層系の物質収支は相互に干渉し合いながら、水系－堆積層系全体の物質収支が規定されることになる。

理論解析においては流れ方向の変化は緩やかであると仮定し、図-2のような鉛直一次元の等流場を仮定する。「水－堆積層」界面は水理学的固定滑面とする。化学成層流の厚さは非常に薄く、生物化学的な物質変換や微生物の代謝を考えない。また、運動量・各物質の輸送量は界面での値に等しく一定に保たれると仮定する(Constant Flux Layerの仮定)。

(2) 対象とする現象

水系、堆積層系のそれぞれにおいて対象とする現象は以下の通りである。

a. 水系

- ・周囲水の流速
- ・溶解物質の相対浮力に起因する密度流
- ・平均流による運動量・物質輸送
- ・分子・乱流拡散による運動量・物質輸送

b. 堆積層系

- ・物質(Fe^{2+} , $PO_4\text{-P}$, DO)の分子拡散
- ・鉄の酸化還元, $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe(OH)_3$: 図-2の F_1
- ・ Fe^{2+} の底泥粒子への吸脱着: 図-2の F_2
- ・ $PO_4\text{-P}$ の $Fe(OH)_3$ への吸脱着: 図-2の P_1
- ・ $PO_4\text{-P}$ の底泥粒子への吸脱着: 図-2の P_2
- ・鉄の酸化還元によるDOの増減: 図-2の O_F
- ・好気性分解によるDOの消費: 図-2の O_B

4. モデル方程式

(1) 水系の方程式

図-2のように、傾斜角 θ を有する「水－堆積層」界面に沿ってx軸、それと直角上向きにz軸を定義する。一次元の運動方程式は次式のように記述される。

$$(\beta_F C_F + \beta_P C_P)g \sin \theta + \nu \frac{d^2 u}{dz^2} + \frac{d}{dz} \left(\nu_t \frac{du}{dz} \right) = 0 \quad (1)$$

ここに、 u はx軸方向の平均流速、 C_F と C_P は、それぞれ、第一鉄イオン(Fe^{2+})、およびリン酸態リン($PO_4\text{-P}$)の濃度、 g は重力加速度、 ν は動粘性係数、 ν_t は渦動粘性係数である。 β_F と β_P はそれぞれ C_F と C_P の密度への換算係数である。

同様に物質*i*(*i*は Fe^{2+} , $PO_4\text{-P}$, DO)の保存は、濃度 C_i を用いて次式で表わされる。

$$0 = D_i \frac{d^2 C_i}{dz^2} + \frac{d}{dz} \left(K_z \frac{dC_i}{dz} \right) \quad (2)$$

ここで、(D_i , K_z)はそれぞれ分子拡散係数、乱流拡散係数である。

式(2)より高さ*z*における物質フラックス $J_i(z)$ は

$$J_i(z) = -(D_i + K_z) \frac{dC_i}{dz} \quad (3)$$

となる。ここで、 $J_i(z)$ は堆積層から水中へ向かう輸送を正とする。

前述のように境界層内で物質フラックスが一定と仮定し、 $J_i(z) \equiv J_i(0) \equiv J_{i0}$ とおく。ここで、 J_{i0} は「水－堆積層」界面での物質*i*のフラックスである。これより、上式は

$$J_{i0} = J_i(0) = -(D_i + K_z) \frac{dC_i}{dz} \quad (4)$$

となる。シュミット数 $S_{ci} = \nu/D_i$ を用い、さらに乱流シュミット数を $S_t = \nu_t/K_z = 1.0$ とすれば式(4)は次式のように書き直される。

$$\frac{dC_i}{dz} = -\frac{J_{i0}/v}{S_{ci}^{-1} + (v_i/v)} \quad (5)$$

上式において v_i/v の関数形は乱流の完結仮説に依存する。本文では、乱流モデルの精緻化が目的ではないので、中村ら¹³⁾が用いた次の0方程式モデルを用いて渦動粘性を記述する。

$$\frac{v_t}{v} = \left(A_m \frac{u_* z}{v} \right)^m \quad (6)$$

ここでは、 $m=3$ 、 $A_m=0.078$ とする。

(2) 堆積層系の方程式

図-2の堆積層系における物質収支はIshikawa and Nishimura⁸⁾のモデルによって記述する。このモデルでは、土粒子への Fe^{2+} と $PO_4\text{-P}$ の吸脱着や $PO_4\text{-P}$ の $Fe(OH)_3$ への吸脱着が一定のモル比で生ずると仮定されており、いずれか一方の成分だけが単独に挙動する場合を想定していない。すなわち、 Fe^{2+} あるいは $PO_4\text{-P}$ だけの酸化還元挙動を本モデルによって再現することはできない。しかし、実際には Fe^{2+} と $PO_4\text{-P}$ が連鎖的に溶出する場合が問題になることが多いので、このような単純化が現象の本質を損なうものではないと考えられる。

図-2を参考にして、 Fe^{2+} 、 $PO_4\text{-P}$ 、 DO の各保存則は以下のように定式化される。

$$\begin{aligned} [Fe^{2+}] : \quad & \varepsilon D_F \frac{d^2 C_F}{dz^2} \\ & = \frac{\varepsilon k_0 C_0(z) C_F(z)}{(F_1)} + \frac{1}{\alpha} k_{ad} \{ C_P(z) - C_P(-\infty) \} \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} [PO_4\text{-P}] : \quad & \varepsilon D_P \frac{d^2 C_P}{dz^2} \\ & = \alpha \varepsilon k_0 C_0(z) C_F(z) + k_{ad} \{ C_P(z) - C_P(-\infty) \} \end{aligned} \quad (8)$$

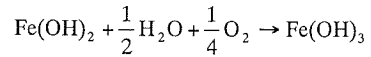
$$\begin{aligned} [DO] : \quad & \varepsilon D_O \frac{d^2 C_O}{dz^2} = \frac{1}{4} \varepsilon k_0 C_0(z) C_F(z) + k_b C_0(z) \end{aligned} \quad (9)$$

ここに、 k_{ad} は $PO_4\text{-P}$ の吸着速度定数、 α は1モルあたりの $Fe(OH)_3$ に吸着する $PO_4\text{-P}$ のモル数、 k_0 は Fe^{2+} の酸化速度定数、 ε は堆積層の空隙率、 $C_P(-\infty)$ は界面から十分下方に離れた堆積層内の $PO_4\text{-P}$ のバルク濃度、 k_b は好気性微生物による酸素消費速度定数である。

式(7)~(9)の右辺各項は、図-2の生物化学反応にともなう発生・消費量を表しており、下線部の記号

は図-2中の素過程に対応する。上述のように、 Fe^{2+} と $PO_4\text{-P}$ の底泥粒子への吸着は一定のモル比 α で生ずると考えている。したがって、式(8)の右辺第2項(P_2)のような一次反応式によって $PO_4\text{-P}$ が底泥粒子に吸着した場合、その $1/\alpha$ 倍に相当する Fe^{2+} も底泥粒子に吸着するので、式(7)の右辺第2項(F_2)に相当する Fe^{2+} が減少することになる。同じく、式(7)の右辺第1項(F_1)の割合で Fe^{2+} が $Fe(OH)_3$ へと酸化されると同時に、その α 倍の $PO_4\text{-P}$ が $Fe(OH)_3$ の粒子表面に吸着し、間隙水中から $PO_4\text{-P}$ が減少することになる(式(8)の右辺第1項(P_1))。 $Fe(OH)_3$ は粒子態であるので、もはや物質収支の中には現れない。また、 $PO_4\text{-P}$ の $Fe(OH)_3$ への吸着は Fe^{2+} の酸化と同時に瞬時に生じ、 $PO_4\text{-P}$ 濃度とは独立に生ずると考えている。ここでは、底泥粒子への吸着だけが $PO_4\text{-P}$ 濃度の一次反応式で律せられると仮定されている。

式(9)の右辺第1項(O_1)は、こうした Fe^{2+} の酸化、 $PO_4\text{-P}$ の吸着にともなう酸素消費量に相当する。ここで、水酸化第一鉄 $Fe(OH)_2$ の酸化反応式



における Fe^{2+} と O_2 のモル比が $Fe^{2+}:O_2=4:1$ であることから係数 $1/4$ が乗じられている。

(3) 境界条件

a. 境界条件

水系の式(1)、(5)の積分に要する境界条件は以下の通りである。

・無限上方 ($z \rightarrow \infty$) における境界条件

$$C_F(\infty) = 0 \quad (10)$$

$$C_P(\infty) = 0 \quad (11)$$

$$C_O(\infty) = C_{O\infty} \quad (12)$$

周囲水中の Fe^{2+} 、 $PO_4\text{-P}$ のバルク濃度は0とは限らないが、ここでは $z \rightarrow \infty$ におけるバルク濃度からの偏差を C_P 、 C_O と定義している。 $C_{O\infty}$ は水系における DO のバルク濃度である。

・「水-堆積層」界面 ($z=0_+$) における境界条件

$$u(0_+) = 0 \quad (13)$$

$$v \frac{du}{dz} \Big|_{z=0_+} = u_*^2 \quad (14)$$

ここに、 $z=0_+$ の" $+$ "は界面 ($z=0$) の上側 (水側) であることを意味する。 $u_* = \sqrt{\tau_0/\rho}$ は「水-堆積層」

界面での壁面せん断力 τ_0 に対する摩擦速度、 ρ は水の密度である。

b. 堆積層系の境界条件

一方、堆積層の物質収支式(7),(8),(9)を積分するための境界条件は以下のである。

・「水-堆積層」界面 ($z=0$) における境界条件

$$C_F(0)=C_F(0_+) \quad (15)$$

$$C_P(0)=C_P(0_+) \quad (16)$$

$$C_O(0)=C_O(0_+) \quad (17)$$

ここで、"."は界面 ($z=0$) の下側 (堆積層側) を意味する。式(15)~(17)は水系の濃度と堆積層系の物質濃度の界面における連続条件である。

なお、計算では各フラックス J_i の界面における連続性も境界条件としてさらに加えられる (後述の「6. 計算手順」参照)。

・無限下方 ($z \rightarrow -\infty$) における境界条件

$$C_F(-\infty) = C_{F\infty} \quad (18)$$

$$C_P(-\infty) = C_{P\infty} \quad (19)$$

$$C_O(-\infty) = 0 \quad (20)$$

ここで、 $C_{F\infty}$ 、 $C_{P\infty}$ はそれぞれ堆積層系の Fe^{2+} と PO_4-P のバルク濃度である。また、堆積層系のDOのバルク濃度は0と考えている。

5. 方程式の基準化と支配パラメータの導出

(1) 基準化に用いる代表量

中村らの解析¹⁶⁾と同様に支配物理量として(ϵ , D_P , k_{ad})などを用い代表スケールを次のように定義する。

$$[\text{速度}] \quad U_r = \sqrt{\epsilon D_P k_{ad}}$$

$$[\text{長さ}] \quad L_r = \sqrt{\epsilon D_P / k_{ad}}$$

$$[\text{物質濃度}] \quad (C_{F\infty}, C_{P\infty}, C_{O\infty})$$

$$[\text{物質拡散能}] \quad (D_F, D_P, D_O)$$

(2) 諸量の無次元化

以上の代表量を用いて諸量は次のように無次元化される。

$$\tilde{z} = \frac{z}{L_r} = \frac{z}{\sqrt{\epsilon D_P / k_{ad}}} \quad (21)$$

$$(\tilde{u}, \tilde{u}_*) = \frac{(u, u_*)}{U_r} = \left(\frac{u}{\sqrt{\epsilon D_P k_{ad}}}, \frac{u_*}{\sqrt{\epsilon D_P k_{ad}}} \right) \quad (22)$$

$$(\tilde{C}_F, \tilde{C}_P, \tilde{C}_O) = \left(\frac{C_F}{C_{F\infty}}, \frac{C_P}{C_{P\infty}}, \frac{C_O}{C_{O\infty}} \right) \quad (23)$$

$$(\tilde{J}_{F0}, \tilde{J}_{P0}, \tilde{J}_{O0}) = \left[\frac{J_{F0}}{\epsilon D_F \left(\frac{C_{F\infty}}{L_r} \right)}, \frac{J_{P0}}{\epsilon D_P \left(\frac{C_{P\infty}}{L_r} \right)}, \frac{J_{O0}}{\epsilon D_O \left(\frac{C_{O\infty}}{L_r} \right)} \right] \\ = \left(\frac{J_{F0}}{\epsilon D_F \frac{C_{F\infty}}{\sqrt{\epsilon D_P / k_{ad}}}}, \frac{J_{P0}}{C_{P\infty} \sqrt{\epsilon D_P k_{ad}}}, \frac{J_{O0}}{\epsilon D_O \frac{C_{O\infty}}{\sqrt{\epsilon D_P / k_{ad}}}} \right) \quad (24)$$

(3) モデル方程式と境界条件の基準化

水系-堆積層系の方程式と境界条件は次のように基準化される。

a. 水系の方程式

式(1)の運動方程式は次式となる。

$$\tilde{G}_p \tilde{C}_p + \gamma_{FP} \tilde{G}_p \tilde{C}_F + \frac{S_{CP}}{\epsilon} \left[\frac{d^2 \tilde{u}}{d\tilde{z}^2} + \frac{d}{d\tilde{z}} \left\{ \left(A_m \frac{\epsilon}{S_{CP}} \tilde{u}, \tilde{z} \right)^m \frac{d\tilde{u}}{d\tilde{z}} \right\} \right] = 0 \quad (25)$$

式(25)において、新しい二つの無次元パラメータ \tilde{G}_p と γ_{FP} が導出されている。

\tilde{G}_p は化学成層流に及ぼす重力効果と反応効果の比をあらわし、次式で定義される。

$$\tilde{G}_p = \frac{\beta_P C_{P\infty} g \sin \theta}{\sqrt{\epsilon D_P k_{ad}}} : \frac{[\text{重力効果}]}{[\text{反応効果}]} \quad (26)$$

\tilde{G}_p が大きいほど化学成層流の駆動に対して、重力が堆積層内の生物化学反応よりも支配的に作用する。以降のパラメータ解析においては、 \tilde{G}_p の増減を界面傾斜角 θ の変化によってあらわす。

γ_{FP} は Fe^{2+} と PO_4-P の濃度密度比であり次式で定義される。

$$\gamma_{FP} = \frac{\beta_F C_{F\infty}}{\beta_P C_{P\infty}} \quad (27)$$

一方、物質の保存式(5)は、それぞれの溶解成分に関して以下のように無次元化される。

$$[Fe^{2+}] \quad \frac{d\tilde{C}_F}{d\tilde{z}} = - \frac{\tilde{J}_{F0}}{1 + S_{CF} \left(A_m \frac{\epsilon}{S_{CP}} \tilde{u}, \tilde{z} \right)^m} \quad (28)$$

$$[\text{PO}_4\text{-P}] \quad \frac{d\tilde{C}_p}{d\tilde{z}} = - \frac{\tilde{J}_{p0}}{1 + S_{CP} \left(A_m \frac{\varepsilon}{S_{CP}} \tilde{u}_* \tilde{z} \right)^m} \quad (29)$$

$$[\text{DO}] \quad \frac{d\tilde{C}_o}{d\tilde{z}} = - \frac{\tilde{J}_{o0}}{1 + S_{CO} \left(A_m \frac{\varepsilon}{S_{CP}} \tilde{u}_* \tilde{z} \right)^m} \quad (30)$$

ここで、 (S_{CF}, S_{CP}, S_{CO}) はそれぞれ $(\text{Fe}^{2+}, \text{PO}_4\text{-P}, \text{DO})$ のシュミット数である。

b. 堆積層系の方程式

堆積層系の物質保存式(7), (8), (9)は

$$\frac{d^2 \tilde{C}_F}{d\tilde{z}^2} = \frac{\tilde{k}_o \tilde{C}_{o\infty} \tilde{C}_o (\tilde{z}) \tilde{C}_F (\tilde{z})}{(F_1)} + \frac{(\tilde{C}_F (\tilde{z}) - 1)}{(F_2)} \quad (31)$$

$$\frac{d^2 \tilde{C}_p}{d\tilde{z}^2} = \frac{\tilde{k}_o \tilde{C}_{o\infty} \tilde{C}_o (\tilde{z}) \tilde{C}_F (\tilde{z})}{(P_1)} + \frac{(\tilde{C}_p (\tilde{z}) - 1)}{(P_2)} \quad (32)$$

$$\frac{d^2 \tilde{C}_o}{d\tilde{z}^2} = \frac{\tilde{k}_o}{4\alpha \tilde{D}_o} \tilde{C}_o (\tilde{z}) \tilde{C}_F (\tilde{z}) + \frac{\tilde{k}_b}{\tilde{D}_o} \tilde{C}_o (\tilde{z}) \quad (33)$$

のように無次元化される。式(31)~(33)においては、新たに次の無次元パラメータが導出されている。

[リンの吸着速度と鉄の酸化速度の比
= 堆積層中の無次元鉄イオン濃度]

$$\tilde{k}_o = \frac{\alpha \varepsilon k_o C_{F\infty}}{k_{ad}} \quad (34)$$

[堆積層中のリンと水中の溶存酸素のバルク濃度比
= 溶存酸素の無次元バルク濃度]

$$\tilde{C}_{o\infty} = C_{o\infty} / C_{p\infty} \quad (35)$$

[リンと酸素の拡散係数比]

$$\tilde{D}_o = D_o / D_p \quad (36)$$

[好氣的分解による酸素消費速度とリンの吸着速度の比]

$$\tilde{k}_b = k_b / k_{ad} \quad (37)$$

式(31)と(32)の比較から確認されるように、堆積層の無次元方程式系においては、変数 \tilde{C}_F と \tilde{C}_p が交換可能であり、両者は同一の挙動を示す。

c. 境界条件

式(10)~(20)の境界条件は次のように基準化される。
[水系の無限上方において ($\tilde{z} \rightarrow \infty$)]

$$\tilde{C}_F(\infty) = 0 \quad (38)$$

$$\tilde{C}_p(\infty) = 0 \quad (39)$$

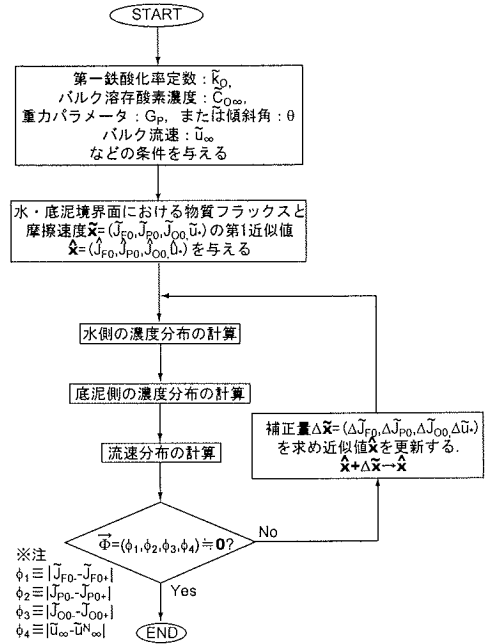


図-3 計算手順

$$\tilde{C}_o(\infty) = 1 \quad (40)$$

[「水-堆積層」界面において ($\tilde{z} = 0$)]

$$\tilde{u}(0_+) = 0 \quad (41)$$

$$\left. \frac{d\tilde{u}}{d\tilde{z}} \right|_{z=0_+} = \frac{\varepsilon}{S_{CP}} \tilde{u}_*^2 \quad (42)$$

$$\tilde{C}_F(0_-) = \tilde{C}_F(0_+) \quad (43)$$

$$\tilde{C}_p(0_-) = \tilde{C}_p(0_+) \quad (44)$$

$$\tilde{C}_o(0_-) = \tilde{C}_o(0_+), \quad (45)$$

[水系の無限上方において ($\tilde{z} \rightarrow -\infty$)]

$$\tilde{C}_F(-\infty) = 1 \quad (46)$$

$$\tilde{C}_p(-\infty) = 1 \quad (47)$$

$$\tilde{C}_o(-\infty) = 0 \quad (48)$$

6. 計算手順

流速と物質濃度の解は、図-3を参考にして以下の手順で求められる (\tilde{D}_o , \tilde{k}_b など他のパラメータは物性に関する諸定数から一定値として与えられる)。

① 現象を規定する無次元支配パラメータ

$\tilde{C}_{o\infty} (=1.0)$: DOの無次元バルク濃度

\tilde{u}_* : 周囲水の無次元バルク流速

\tilde{G}_p (または θ): 重力係数 (または傾斜角)

- \tilde{k}_0 : Fe²⁺の無次元酸化速度係数
を与える。
- ② 「水-堆積層」界面における水系側の
 \tilde{J}_{FO^+} , \tilde{J}_{PO^+} , \tilde{J}_{OO^+} : 無次元濃度フラックス
 \tilde{u} : 無次元摩擦速度
を仮定する。
- ③ 上端 $\tilde{z} = \infty$ での境界条件のもとに各保存式を数値積分し、水系の濃度分布 $\tilde{C}_F(\tilde{z})$, $\tilde{C}_P(\tilde{z})$, $\tilde{C}_O(\tilde{z})$ を求める。
- ④ 得られた界面濃度 $\tilde{C}_F(0)$, $\tilde{C}_P(0)$, $\tilde{C}_O(0)$ を上端境界条件として、堆積層系の濃度分布 $\tilde{C}_F(\tilde{z})$, $\tilde{C}_P(\tilde{z})$, $\tilde{C}_O(\tilde{z})$ を求める。
- ⑤ 堆積層系の濃度解 $\tilde{C}_F(\tilde{z})$, $\tilde{C}_P(\tilde{z})$, $\tilde{C}_O(\tilde{z})$ から、堆積層側の界面フラックス (\tilde{J}_{FO^-} , \tilde{J}_{PO^-} , \tilde{J}_{OO^-}) を計算する。
- ⑥ \tilde{u} に対して、境界条件 $\tilde{u}(0) = 0$ の下で水系の運動方程式を数値積分し、流速分布 $\tilde{u}(\tilde{z})$ と上端での流速 $\tilde{u}^N(\infty)$ の解を得る。
- ⑦ $\tilde{u}^N(\infty)$ が①で与えたバルク流速 $\tilde{u}(\infty)$ と一致していること、(\tilde{J}_{FO^-} , \tilde{J}_{PO^-} , \tilde{J}_{OO^-}) が②で仮定した界面フラックス (\tilde{J}_{FO^+} , \tilde{J}_{PO^+} , \tilde{J}_{OO^+}) と一致していることを判別する。一致していない場合には (\tilde{J}_{FO^+} , \tilde{J}_{PO^+} , \tilde{J}_{OO^+} , \tilde{u}) を修正し更新する。
- ⑧ ⑦の判別条件を満足するまで③~⑥の計算手順を繰り返す。

以上の trial and error は、下記の計算残差 ϕ_i ($i=1,2,3,4$) が 0 となるまで (\tilde{J}_{FO^-} , \tilde{J}_{PO^-} , \tilde{J}_{OO^-} , \tilde{u}) の解を逐次近似で求めることに等しい。

$$|\tilde{J}_{\text{FO}^-} - \tilde{J}_{\text{FO}^+}| = \phi_1(\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u}) = 0 \quad (49)$$

$$|\tilde{J}_{\text{PO}^-} - \tilde{J}_{\text{PO}^+}| = \phi_2(\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u}) = 0 \quad (50)$$

$$|\tilde{J}_{\text{OO}^-} - \tilde{J}_{\text{OO}^+}| = \phi_3(\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u}) = 0 \quad (51)$$

$$|\tilde{u}(\infty) - \tilde{u}^N(\infty)| = \phi_4(\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u}) = 0 \quad (52)$$

式(49)~(52)は未知量ベクトル $\tilde{\mathbf{x}} = (\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u})$ に関する非線形 4 元連立方程式である。これを Newton-Raphson 法で求めるために、 $\tilde{\mathbf{x}}$ の第 1 近似値 $\hat{\mathbf{x}} = (\hat{J}_{\text{FO}^-}, \hat{J}_{\text{PO}^-}, \hat{J}_{\text{OO}^-}, \hat{u})$ と補正量 $\Delta\tilde{\mathbf{x}} = (\Delta\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \Delta\tilde{J}_{\text{PO}^-}, \Delta\tilde{J}_{\text{OO}^-}, \Delta\tilde{u})$ を用いて式(49)~(52)の Taylor 第 1 近似を次のようにあらわす。

表-1 諸元の設定

$C_{\text{Poo}} = 126.0 \times 10^{-6}$ [M(mol/l)] = 12.0 (mg/l) (基準値)
$C_{\text{Foo}} = 126.0 \times 10^{-6}$ [M(mol/l)] = 7.0 (mg/l) (基準値)
$D_F = D_P = 3.6 \times 10^{-6}$ (cm ² /sec), $D_O = 1.0 \times 10^{-5}$ (cm ² /sec)
$k_0 = 310 \times 10^{-6}$ (M ⁻¹ s ⁻¹) = 12.0 (l/mg s ⁻¹)
$k_{\text{ad}} = 2.8 \times 10^{-4}$ (s ⁻¹), $k_0 = 5.0 \times 10^{-4}$ (s ⁻¹)
$\varepsilon = 0.94$, $\alpha = 1.0$, $\beta_F = \beta_P = 1.0 \times 10^{-6}$ [M ⁻¹ (l/mg)]
$S_{\text{CP}} = 2,700$, $S_{\text{CO}} = 500$

$$\tilde{\Phi} \equiv \begin{bmatrix} \phi_1(\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u}) \\ \phi_2(\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u}) \\ \phi_3(\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u}) \\ \phi_4(\tilde{J}_{\text{FO}^-}, \tilde{J}_{\text{PO}^-}, \tilde{J}_{\text{OO}^-}, \tilde{u}) \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \phi_1(\hat{J}_{\text{FO}^-}, \hat{J}_{\text{PO}^-}, \hat{J}_{\text{OO}^-}, \hat{u}) \\ \phi_2(\hat{J}_{\text{FO}^-}, \hat{J}_{\text{PO}^-}, \hat{J}_{\text{OO}^-}, \hat{u}) \\ \phi_3(\hat{J}_{\text{FO}^-}, \hat{J}_{\text{PO}^-}, \hat{J}_{\text{OO}^-}, \hat{u}) \\ \phi_4(\hat{J}_{\text{FO}^-}, \hat{J}_{\text{PO}^-}, \hat{J}_{\text{OO}^-}, \hat{u}) \end{bmatrix}$$

$$+ \begin{bmatrix} \frac{\partial \phi_1}{\partial \tilde{J}_{\text{FO}^-}} & \frac{\partial \phi_1}{\partial \tilde{J}_{\text{PO}^-}} & \frac{\partial \phi_1}{\partial \tilde{J}_{\text{OO}^-}} & \frac{\partial \phi_1}{\partial \tilde{u}} \\ \frac{\partial \phi_2}{\partial \tilde{J}_{\text{FO}^-}} & \frac{\partial \phi_2}{\partial \tilde{J}_{\text{PO}^-}} & \frac{\partial \phi_2}{\partial \tilde{J}_{\text{OO}^-}} & \frac{\partial \phi_2}{\partial \tilde{u}} \\ \frac{\partial \phi_3}{\partial \tilde{J}_{\text{FO}^-}} & \frac{\partial \phi_3}{\partial \tilde{J}_{\text{PO}^-}} & \frac{\partial \phi_3}{\partial \tilde{J}_{\text{OO}^-}} & \frac{\partial \phi_3}{\partial \tilde{u}} \\ \frac{\partial \phi_4}{\partial \tilde{J}_{\text{FO}^-}} & \frac{\partial \phi_4}{\partial \tilde{J}_{\text{PO}^-}} & \frac{\partial \phi_4}{\partial \tilde{J}_{\text{OO}^-}} & \frac{\partial \phi_4}{\partial \tilde{u}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta\tilde{J}_{\text{FO}^-} \\ \Delta\tilde{J}_{\text{PO}^-} \\ \Delta\tilde{J}_{\text{OO}^-} \\ \Delta\tilde{u} \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (53)$$

上式を補正量ベクトル $\Delta\tilde{\mathbf{x}}$ に関して解き、 $\hat{\mathbf{x}} + \Delta\tilde{\mathbf{x}}$ を新たな近似値 $\hat{\mathbf{x}}$ として更新しながら、残差ベクトル $\tilde{\Phi}$ が十分 $\mathbf{0}$ ベクトルに近づくまで逐次計算を繰り返す。

7. 諸元の設定

定数パラメータに関しては、中村ら¹⁰⁾が採用したものと同様に表-1の値を用いる。すなわち、拡散係数 ($D_F = D_P$, D_O) やシュミット数 (S_{CP} , S_{CO}) などは物性にに基づく値を用い、反応定数 (k_0 , k_{ad} , k_b) や (ε , α) に関しては、既往の知見に基づき決定された値を採用する。これらはいずれも物性定数であり、それほど大きく変化する量ではない。一方、(C_{Poo} , C_{Foo}) に関して、中村ら¹⁰⁾は表-1のように設定し解析している。しかし、これらは本来、堆積層の条件により変化する量である。本解析においては、(C_{Poo} , C_{Foo}) が無次元パラメータ (\tilde{k}_0 , \tilde{G}_p) に含まれるので、(C_{Poo} , C_{Foo}) の影響は (\tilde{k}_0 , \tilde{G}_p) の変化として表現される。そこで、表-1に示した (C_{Poo} , C_{Foo}) (基準値と記す) を用いて、(\tilde{k}_0 , \tilde{G}_p) の変化範囲をおおよそ設定し、(\tilde{k}_0 , \tilde{G}_p) の化学成層流におよぼす影響をパラメータ解析する。例えば、表-1の $C_{\text{Poo}} = 12.0$ mg/l, $C_{\text{Foo}} = 7.0$ mg/l に対して $\tilde{k}_0 = 131$ となり、これを \tilde{k}_0 の基準値とする。後述

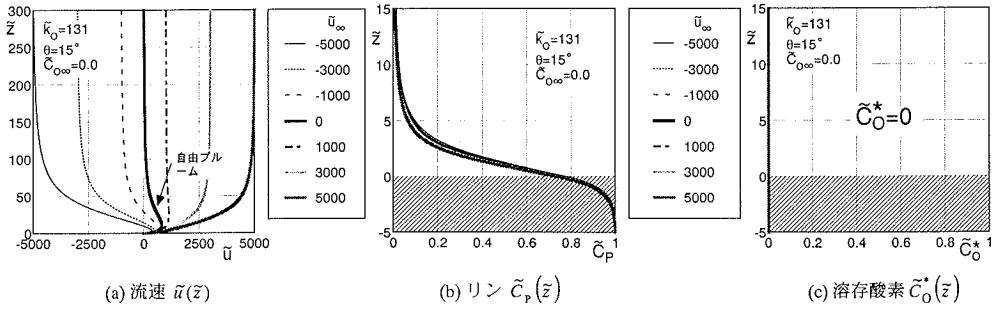


図-4 バルク流速 \tilde{u}_∞ ともなう流速・濃度分布の変化 ($\tilde{C}_{0\infty}=0.0, [\tilde{k}_0 = 131, \theta=15^\circ]$)

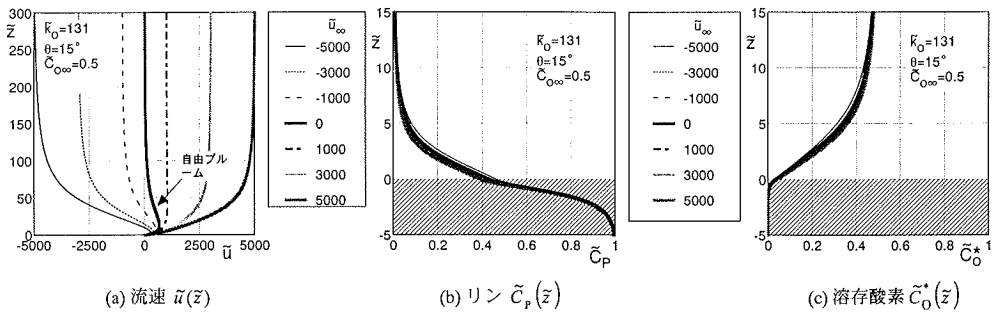


図-5 バルク流速 \tilde{u}_∞ ともなう流速・濃度分布の変化 ($\tilde{C}_{0\infty}=0.5, [\tilde{k}_0 = 131, \theta=15^\circ]$)

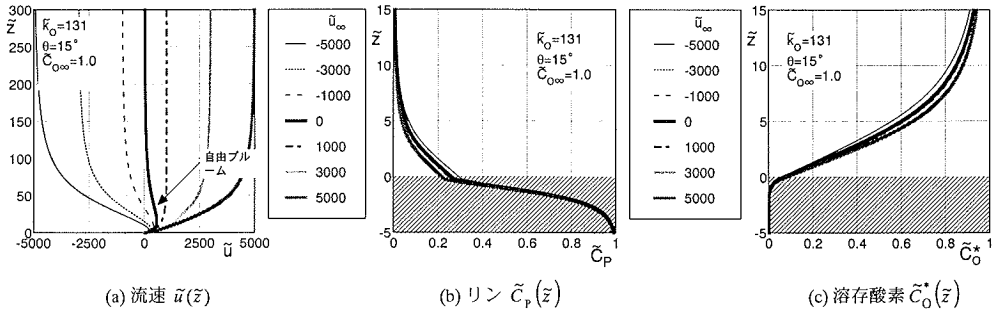


図-6 バルク流速 \tilde{u}_∞ ともなう流速・濃度分布の変化 ($\tilde{C}_{0\infty}=1.0, [\tilde{k}_0 = 131, \theta=15^\circ]$)

のように、他の無次元パラメータが化学成層流におよぼす影響に関しては基準値 $\tilde{k}_0 = 131$ を用いて検討される。一方、 \tilde{k}_0 の影響を考察する場合には、 \tilde{k}_0 を0~100程度の範囲で変化させパラメータ解析を行う。 \tilde{G}_p についても同様である。

上記の基準化に基づけば、環境を規定する無次元パラメータは、 $(\tilde{C}_{0\infty}, \tilde{u}_\infty, \theta, \tilde{k}_0)$ と化学成層流の重力効果に関する \tilde{G}_p であることがわかる。

8. バルク流速 \tilde{u}_∞ の影響

バルク DO 濃度 $\tilde{C}_{0\infty}$ とバルク流速 \tilde{u}_∞ ともなう流速 $\tilde{u}(z)$ 、リン濃度 $\tilde{C}_p(z)$ 、DO 濃度 $\tilde{C}_0^*(z)$ の変化を図-4~6 に示す。いずれも $\tilde{k}_0 = 131, \theta=15^\circ$ の場合

である。斜線部は堆積層を示す。理論解析から明らかのように、 \tilde{C}_F と \tilde{C}_p に関しては保存式・境界条件ともに相似であり両者の解は等価なので、本論文では \tilde{C}_p の解のみを示す。また、DO に関しては、式(23)の定義による無次元濃度を用いると常に $\tilde{C}_0(\infty)=1.0$ となり、バルク濃度 $\tilde{C}_{0\infty}$ (式(35)参照) が DO 濃度に及ぼす影響を示すことができないため、新たに次の無次元量 $\tilde{C}_0^*(z)$ を用いる (各図の(c))。

$$\tilde{C}_0^*(z) \equiv \tilde{C}_{0\infty} \tilde{C}_0(z) \quad (54)$$

図中のバルク流速 $\tilde{u}_\infty = -5,000 \sim 5,000$ は、表-1 の諸量を用いた実流速換算でおおよそ $-0.15 \sim 0.15$ (cm/sec) に相当する。このように微小な流速を設定したのは、 $\tilde{u}_\infty = 0$ の「自由プルーム」と $\tilde{u}_\infty \neq 0$ の「強制プルーム」

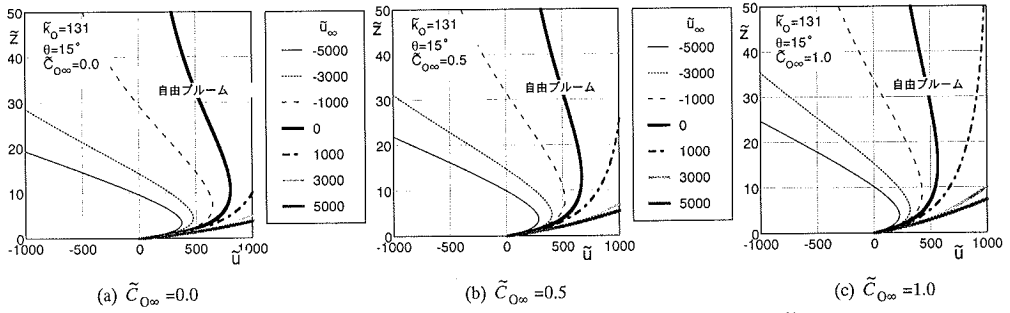


図-7 バルク流速 \tilde{u}_∞ にもとまる流速分布 $\tilde{u}(z)$ の変化 (図-4(a)-6(a)の拡大図, $\tilde{k}_0 = 131, \theta = 15^\circ$)

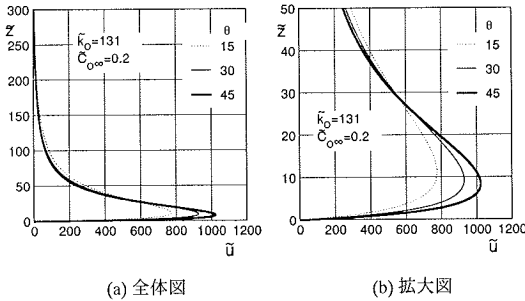


図-8 傾斜角 θ にもとまる流速分布 $\tilde{u}(z)$ の変化 ($\tilde{C}_{0\infty} = 0.2, \tilde{k}_0 = 131$)

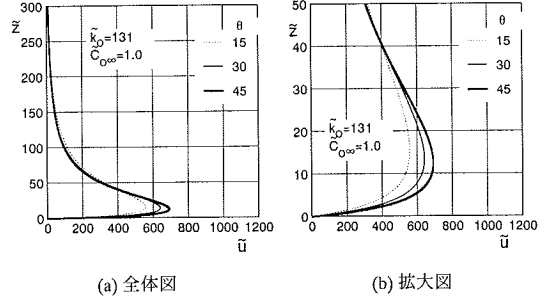


図-9 傾斜角 θ にもとまる流速分布 $\tilde{u}(z)$ の変化 ($\tilde{C}_{0\infty} = 1.0, \tilde{k}_0 = 131$)

ム」の流速分布 $\tilde{u}(z)$ を同じスケールで併記・比較するためである。また、 $\tilde{u}_\infty < 0$ は周囲水が傾斜面を遡上する流れ、 $\tilde{u}_\infty > 0$ は化学成層流と同方向に傾斜面を下る流れである。 \tilde{u}_∞ の範囲が狭いのでわかりにくいだが、 \tilde{u}_∞ が負から正に増加するとともに界面での局所的な流速せん断は弱まる。これによって、リンの溶出が抑制され水中のリン濃度 \tilde{C}_p は減少する。同時に DO の消費も減少する。バルク流速が物質濃度や溶出量に及ぼす影響については、より広範な \tilde{u}_∞ を対象にして後に検討する。

DO の水中バルク濃度 $\tilde{C}_{0\infty}$ が大きいほどリンの溶出は抑制され、水中の \tilde{C}_p は減少している。

流速分布 $\tilde{u}(z)$ の違いを明示するために、図-4-6の流速分布を図-7 に拡大する。太実線で示した自由ブルーム ($\tilde{u}_\infty = 0$) に着目すると、 $\tilde{C}_{0\infty}$ が小さく嫌気的な環境ほど溶出が促進され最大流速は大きくなる。逆に、 $\tilde{C}_{0\infty}$ が大きいほど溶出は抑制され重力が減少するため、流速ピークは小さくなり壁面での速度せん断が減少する。したがって、好気的環境ではリンの化学的溶出が減少するのに加えて、化学成層流の壁面せん断が減少するために拡散的溶出も抑制される。

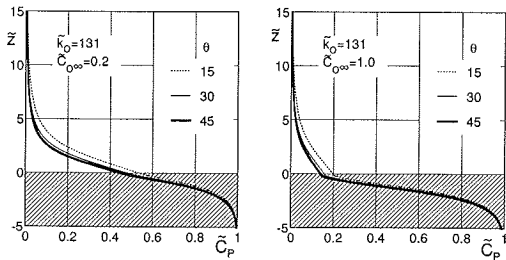
9. 自由ブルームにおよぼすバルク DO 濃度 $\tilde{C}_{0\infty}$ 、傾斜角 θ 、酸化速度 \tilde{k}_0 の影響

\tilde{u}_∞ 以外の支配パラメータ ($\tilde{C}_{0\infty}$, θ , \tilde{k}_0) が流れに及ぼす影響を考察するために、本節では自由ブルームを重点的に解析する。

(1) バルク DO 濃度 $\tilde{C}_{0\infty}$ 、傾斜角 θ の影響

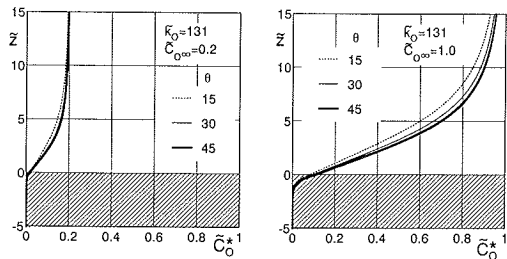
図-8,9 に $\tilde{C}_{0\infty} = 0.2, 1.0$ の場合の流速分布をそれぞれ示す。いずれも $\theta = 15, 30, 45^\circ$ に対して比較している (注: $\theta = 0^\circ$ の場合、重力効果が 0 となり自由ブルームは発生しない)。両図の比較より、 $\tilde{C}_{0\infty}$ が大きいほど鉄・リンの溶出が抑制されるため (後述の図-10 を参照)、 $\tilde{C}_{0\infty} = 0.2$ よりも $\tilde{C}_{0\infty} = 1.0$ の場合の方が流速は小さくなる。また、傾斜角 θ 一すなわち重力効果が大きいほど流速は増加する。

図-10,11 にはリン濃度 $\tilde{C}_p(z)$ と DO 濃度 $\tilde{C}_0^*(z)$ の分布を示す。前述の通り、 $\tilde{C}_{0\infty} = 0.2$ よりも $\tilde{C}_{0\infty} = 1.0$ の方が水中・堆積層におけるリン濃度は低い。また、両ケースとも θ が増加すると化学成層流が加速されて堆積層へより多くの酸素が供給されるためリン濃度は θ とともに減少する。しかし、さらに低い $\tilde{C}_{0\infty}$ の下では後述のように、 θ の増加とともにリン溶出



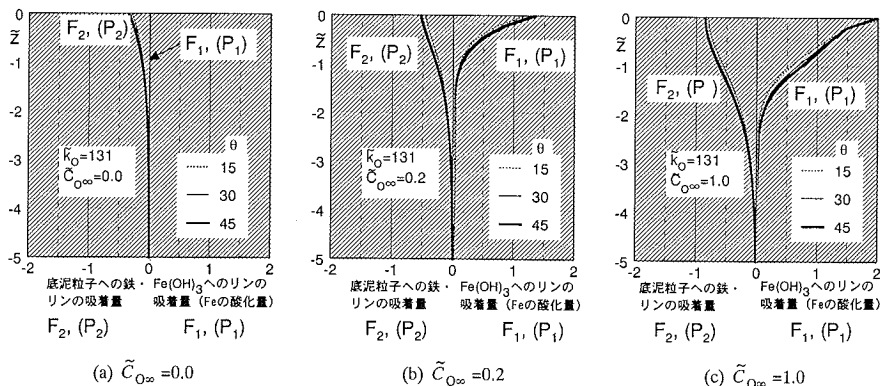
(a) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.2$ (b) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=1.0$

図-10 リン濃度 \tilde{C}_p に及ぼす $\tilde{C}_{O_{\infty}}, \theta$ の影響 ($\tilde{k}_0 = 131$)



(a) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.2$ (b) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=1.0$

図-11 DO 濃度 \tilde{C}_0 に及ぼす $\tilde{C}_{O_{\infty}}, \theta$ の影響 ($\tilde{k}_0 = 131$)



(a) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.0$ (b) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.2$ (c) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=1.0$

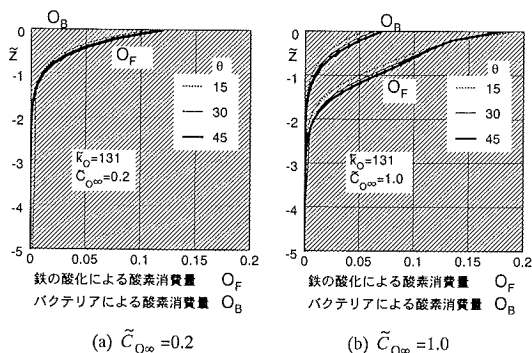
図-12 鉄の酸化還元, リンの吸脱着に及ぼす $\tilde{C}_{O_{\infty}}, \theta$ の影響 ($\tilde{k}_0 = 131$)

が促進される。

(2) 堆積層内の反応に対する $\tilde{C}_{O_{\infty}}, \theta$ の影響

堆積層系における鉄の酸化還元, リンの吸脱着など各反応項 (式(31), (32)右辺の $F_1(P_1), F_2(P_2)$) の $\tilde{C}_{O_{\infty}}, \theta$ にともなう変化を図-12 に示す。 $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.0$ においては, 鉄の酸化 F_1 (またはリンの水酸化第二鉄への吸着 P_1) が 0 となり, 底泥粒子からの鉄・リンの脱着 (F_2, P_2) によって堆積層系の反応は鉄・リン濃度を増加させる方向に作用する。水中に少しでも DO が存在する $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.2, 1.0$ の場合には, 水中から堆積層へ酸素が供給されるために (F_1, P_1) が (F_2, P_2) を上回り, 堆積層中の鉄・リン濃度は減少する。ここで示した条件下では傾斜角 θ の影響は小さいが, θ の増加にともなう自由ブルームの発達によって, 鉄の酸化, リンの底泥粒子・水酸化第二鉄への吸着は促進され, 間隙水中における濃度を減少させる。

図-13 は堆積層系における酸素消費項 O_F, O_B の分布をあらわす (注: $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.0$ の場合には酸素消費量が 0 であるので図示しない)。当然のことながら $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.2$ よりも $\tilde{C}_{O_{\infty}}=1.0$ の場合の方が O_F, O_B ともに大きくなる。鉄の酸化による酸素消費 O_F は常に好氣的分解による酸素消費 O_B よりも大きい。また,



(a) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.2$ (b) $\tilde{C}_{O_{\infty}}=1.0$

図-13 堆積層中の酸素消費 O_F, O_B におよぼす $\tilde{C}_{O_{\infty}}, \theta$ の影響 ($\tilde{k}_0 = 131$)

いずれの酸素消費ともわずかながら傾斜角 θ とともに増加する傾向にある。

(3) 鉄の酸化速度 (あるいは堆積層中の鉄イオン濃度) \tilde{k}_0 の影響

以上の検討では, 酸化速度係数 \tilde{k}_0 を定数 (=131) とした。しかし, 式(34)からわかるように, ($\alpha, \varepsilon, k_0, k_{ad}$) など物性定数が一定であっても堆積層中の鉄イオン濃度 C_{Fe} とともに \tilde{k}_0 は変化する。ここでは, 鉄の酸化速度あるいは堆積層中の鉄イオン

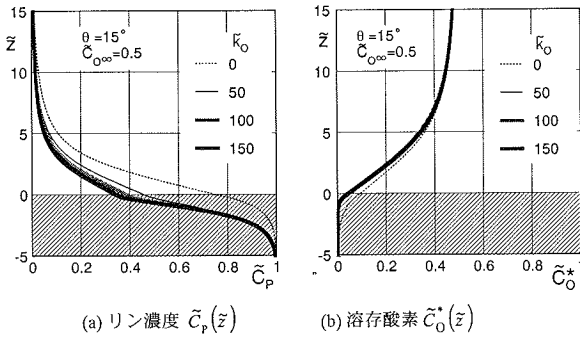


図-14 無次元 Fe 濃度 \tilde{k}_0 にもなるリン濃度分布 $\tilde{C}_p(\tilde{z})$ 、DO 濃度分布 $\tilde{C}_O^*(\tilde{z})$ の変化 ($\tilde{C}_{O_\infty}=0.5, \theta=15^\circ$)

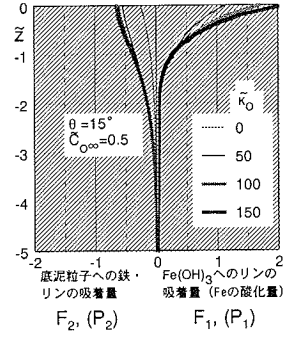


図-15 鉄の酸化還元、リンの吸脱着に及ぼす無次元 Fe 濃度 \tilde{k}_0 の影響 ($\tilde{C}_{O_\infty}=0.5, \theta=15^\circ$)

濃度をあらかず無次元パラメータ \tilde{k}_0 の水質過程への影響を検討する。

図-14 には \tilde{k}_0 にもなるリンと DO の濃度分布 $\tilde{C}_p(\tilde{z})$ 、 $\tilde{C}_O^*(\tilde{z})$ の変化を $\tilde{C}_{O_\infty}=0.5, \theta=15^\circ$ に対して示している。酸化対象である堆積層の鉄イオン濃度は鉄の酸化速度（すなわち \tilde{k}_0 ）が増えると酸素はより多く消費される。また、 \tilde{k}_0 が大きいほど水酸化第二鉄が多く生成されるためにリンはこれに吸着してリン濃度が減少する。このことは図-15 に示した水酸化第二鉄へのリン吸着量から確認できる。

\tilde{k}_0 が増加すると、鉄の酸化が促進されるために多くの酸素が消費されることは図-16(a)からも確認される。一方、その分だけ好氣的分解に消費される酸素量は減少することが図-16(b)よりわかる。

10. 「水-堆積層」界面におけるリンのフラックスと酸素消費速度

「水-堆積層」界面におけるリンのフラックス \tilde{J}_{p0} ならびに酸素消費速度 (SOD) \tilde{J}_{O0} のパラメータ ($\tilde{u}_\infty, \theta, \tilde{C}_{O_\infty}$) への依存性をそれぞれ図-17, 18 に示す。いずれも $\tilde{k}_0=100$ としている。 $\tilde{J}_{p0}, \tilde{J}_{O0}$ ともに鉛直上向き成分を正と定義している。したがって、図-17 における正の \tilde{J}_{p0} は堆積層から水中へのリン溶出を示し、図-18 における負の \tilde{J}_{O0} は水中から堆積層への酸素供給を意味する。解析対象とするバルク流速の範囲、 $-20,000 < \tilde{u}_\infty < 20,000$ は実流速換算でおおよそ 10~10cm/sec に相当する。

図-17 において、 $\tilde{C}_{O_\infty} < 0.2$ 程度の嫌気的環境下では、バルク流速 \tilde{u}_∞ の増加とともにリン溶出量 \tilde{J}_{p0} が単調に増加している。 $\tilde{u}_\infty > 0$ の領域はバルク流が自由ブルームと同じく傾斜面を流下する順流である。

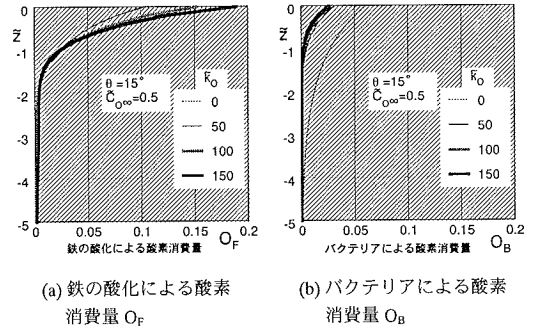


図-16 無次元 Fe 濃度 \tilde{k}_0 の増加にもなる堆積層内の酸素消費量 O_F, O_B の変化 ($\tilde{C}_{O_\infty}=0.5, \theta=15^\circ$)

だいたい $\tilde{u}_\infty > 10^4$ の範囲においては \tilde{J}_{p0} は θ とは独立に定まり $\tilde{u}_\infty, \tilde{C}_{O_\infty}$ だけに依存している。 $10^4 < \tilde{u}_\infty < 5 \times 10^4$ の低流速領域においては \tilde{J}_{p0} に対する \tilde{C}_{O_∞} の影響が小さく、 \tilde{J}_{p0} が \tilde{u}_∞ のみに依存する「拡散律速」の段階にある。 $\tilde{u}_\infty > 5 \times 10^5$ の高流速領域においては、 \tilde{J}_{p0} が \tilde{C}_{O_∞} だけで決まるような「反応律速」の段階へと漸近する。このようなリンの溶出特性は化学成層流が存在しない状況下での中村らの解析結果¹⁶⁾と同様である。

$\tilde{u}_\infty \rightarrow \infty$ や $\theta=0$ のように重力効果を見捨てる極限において中村らの解と一致することは、本解析が水平床も含む一般的条件での界面現象を記述できることを意味する。本モデルにおける運動方程式は、中村らの物質溶出モデルに重力項を加えて一般化したものである。重力項は厳密に定式化され近似は含まれていないため、本解析の精度は水平床での物質溶出モデルの性能に依存している。仮に中村らのモデルが正しいという前提に立てば、本解析は妥当である。逆に、水平床の物質溶出モデルに改良の余地があるならば（例えば、乱流モデル式(6)の精緻化

や堆積層内の物質収支モデル（式(7)~(9)）の改善など），これらを改良するだけで，本モデルの定式化や数値解析法を変更することなく，解析精度を向上させることができる。

周囲流体がおおよそ $\tilde{u}_\infty < 10^4$ の低流速で移動する場合や周囲流速がブルームと逆方向の場合 ($\tilde{u}_\infty < 0$) には重力効果が卓越し， θ とともに \tilde{J}_{p0} が増加する傾向が確認される。特に，逆流速が大きくなるほど \tilde{J}_{p0} は \tilde{u}_∞ に対して一定値をとり，もっぱら θ に依存するような傾向を示す。この領域では，リンの溶出は主に化学成層流によって規定される。すなわち，「重力律速」の段階にあると言える。ただし， $\tilde{C}_{O_{\infty}}$ にもなる反応の影響も若干みられる。

$\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.5, 1.0$ などの好气的条件ではリンの溶出は著しく抑制される。 $o(\tilde{u}_\infty)=10^3$ 程度の微小な流れにおいては \tilde{J}_{p0} が小さなピークをとり， \tilde{u}_∞ の増加とともに \tilde{J}_{p0} がゆるやかに減少する。これは，好气的条件下においては，バルク流速の増加すなわち乱流拡散の増加が水中から堆積層への酸素供給を促進するためである¹⁰⁾。なお $\tilde{C}_{O_{\infty}}=1.0$ においても，分子拡散による物質輸送が存在するため $\tilde{J}_{p0}=0$ とはならない。

以上のようなリン輸送の挙動に対応するように，界面での酸素消費量 \tilde{J}_{O_0} が ($\tilde{u}_\infty, \theta, \tilde{C}_{O_{\infty}}$) とともに変化している。図-18 のように $\tilde{u}_\infty > 0$ の順流では \tilde{u}_∞ とともに酸素消費量が増加する。低流速域では \tilde{J}_{O_0} が \tilde{u}_∞ に依存する拡散律速段階であり，高流速域では $\tilde{C}_{O_{\infty}}$ のみによって \tilde{J}_{O_0} が決まる反応律速段階である。 $\tilde{u}_\infty < 0$ の逆流では， \tilde{J}_{O_0} に対する \tilde{u}_∞ の影響は小さく，($\tilde{C}_{O_{\infty}}, \theta$) に依存しながら酸素が消費される。

このような物質交換特性のパラメータへの依存性は図-19,20 に示す関数 $\tilde{J}_{p0} = F_p(\tilde{u}_\infty, \theta, \tilde{C}_{O_{\infty}})$ ， $\tilde{J}_{O_0} = F_o(\tilde{u}_\infty, \theta, \tilde{C}_{O_{\infty}})$ のコンタによって簡潔に表現される。両図を [バルク流速 \tilde{u}_∞ ，水底傾斜角 θ] - 平面上に表示すれば図-21 のようである。すなわち， \tilde{u}_∞ が正負で非常に大きい場合には， $\tilde{C}_{O_{\infty}}$ に依存する反応律速段階， \tilde{u}_∞ が小さな正值をとる場合には \tilde{u}_∞ への依存性が高い拡散律速段階， \tilde{u}_∞ がさらに微小な正值ないし負値をとる場合には重力律速段階となる。なお，傾斜角 θ が大きいほど化学成層流が卓越し重力律速の領域は広がる。

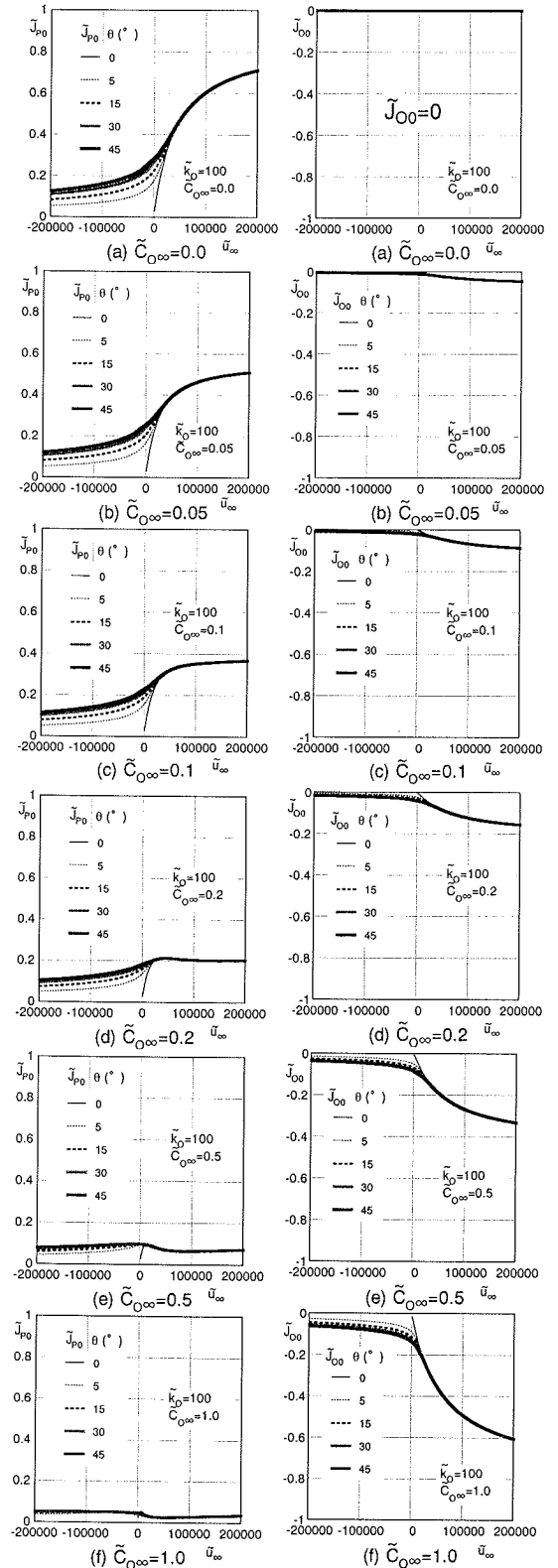


図-17 リン溶出量 \tilde{J}_{p0} と $\tilde{u}_\infty, \theta, \tilde{C}_{O_{\infty}}$ の関係

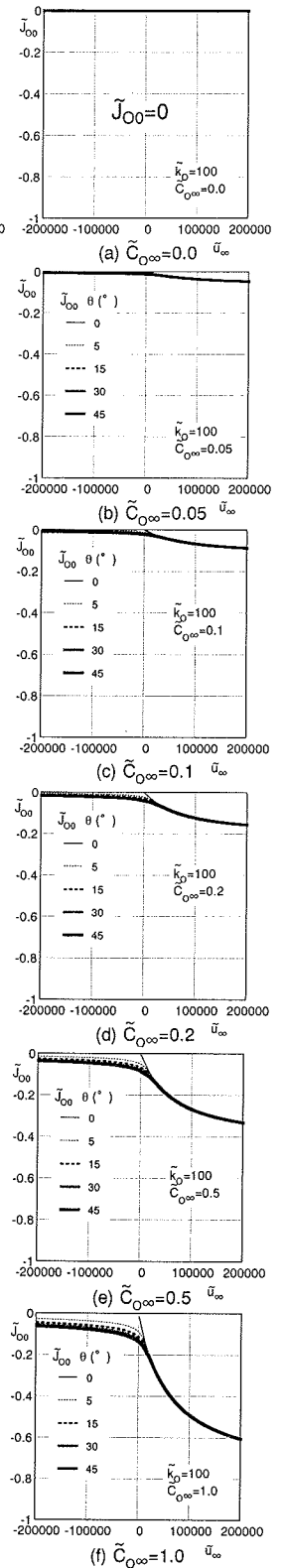


図-18 酸素消費量 \tilde{J}_{O_0} と $\tilde{u}_\infty, \theta, \tilde{C}_{O_{\infty}}$ の関係

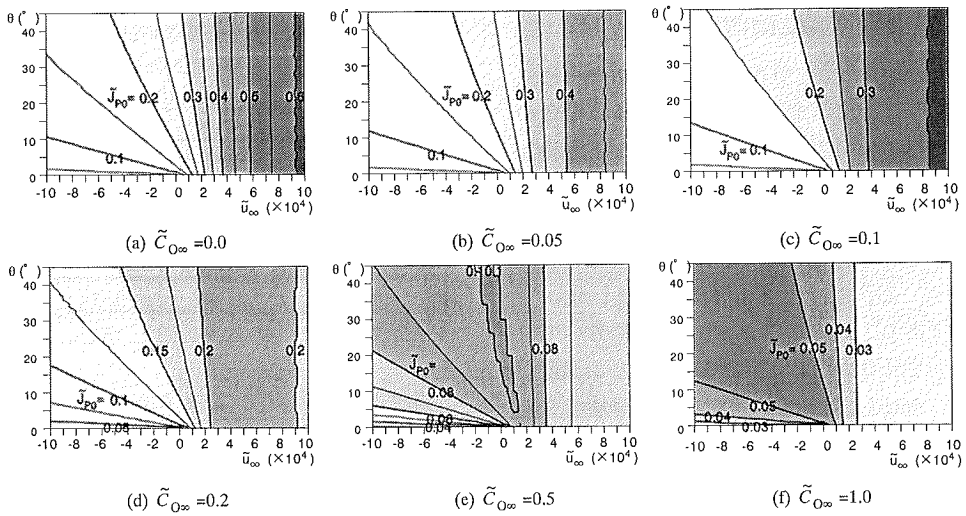


図-19 リン溶出量 \tilde{J}_{p0} の [バルク流速 \tilde{u}_{∞} , 傾斜角 θ , バルク DO 濃度 $\tilde{C}_{O_{\infty}}$] への依存性 ($\tilde{k}_O=100$)

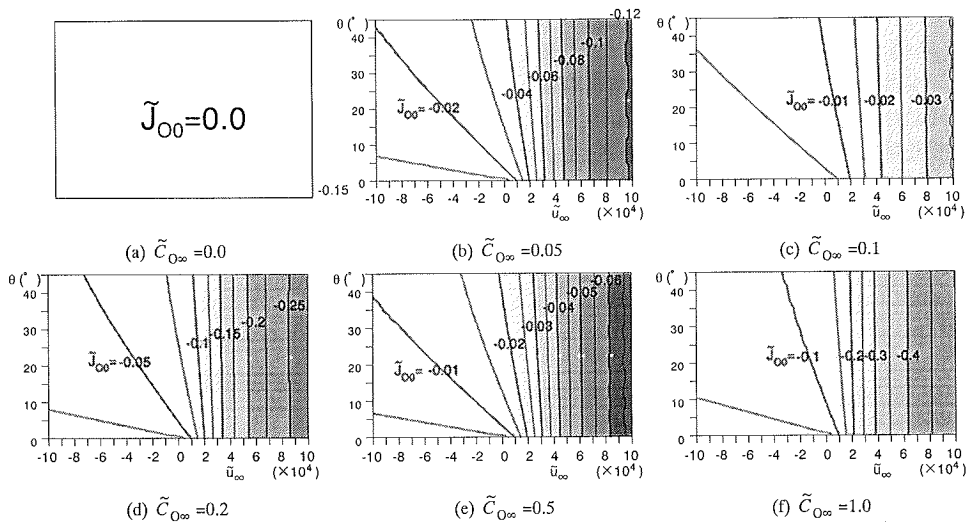


図-20 酸素消費量 \tilde{J}_{O_0} の [バルク流速 \tilde{u}_{∞} , 傾斜角 θ , バルク DO 濃度 $\tilde{C}_{O_{\infty}}$] への依存性 ($\tilde{k}_O=100$)

11. 実スケールにおける溶出量の試算例

実スケールにおけるリン溶出量 J_{p0} を試算する。例として、図-17(a)に示す無酸素層 ($\tilde{C}_{O_{\infty}}=0.0$) で傾斜角度が $\theta=30^\circ$ の場合を考える。周囲水が、Case-1: 逆流の場合 ($\tilde{u}_{\infty}=-10^5$), Case-2: 無流の場合 ($\tilde{u}_{\infty}=0$), Case-3: 順流の場合 ($\tilde{u}_{\infty}=10^5$) を考える。表-1 の物性定数を用いて \tilde{u}_{∞} や \tilde{J}_{p0} を各ケースの次元量 (u_{∞}, J_{p0}) へ換算すれば、それぞれ表-2 の②, ④ のようになる。今、底面積 $A_p=10^3\text{m}^2$, 容積 $V_p=10^4\text{m}^3$ の深水層が $T_p=50\text{day}$ の期間にわたり無酸素に保たれる場合を考える。リン濃度 C_p は

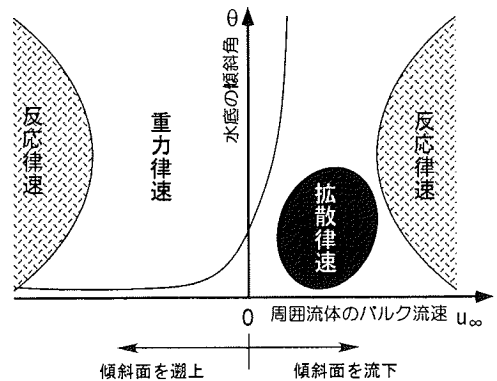


図-21 [バルク流速 \tilde{u}_{∞} , 傾斜角 θ] 一平面上に表示した物質交換特性の分類

$$C_p = J_{p0} A_p T_p / V_p \quad (55)$$

から、表-2の⑤のように算出される。比較のために $\theta=0^\circ$ すなわち、化学成層流を考慮しない場合の \tilde{J}_{p0} を図-17(a)から求め、実スケールのリン濃度 C_p' を同様に算出すれば、表-2の⑤'のようになる。

Case-3のように順方向の周囲流が卓越する場合には、せん断流によってリンが $C_p=0.95\text{mg/l}$ と高濃度に溶出する。これは、化学成層流を考慮しない C_p' でも同様である。一方、Case-2やCase-1においては、それぞれ化学成層流によって生成されるリン濃度が $C_p=0.45, 0.24\text{mg/l}$ となるのに対し、化学成層流を考慮しない場合 ($\theta=0^\circ$) にはいずれのCaseでも $C_p=0\text{mg/l}$ となる。すなわち、周囲流がない場合や逆流の場合には、リン溶出に対する化学成層流の影響が大きく、これを考慮しない場合にはリン濃度を過小評価することになる。

この計算例で想定した深水層のスケール： $A_p=10^3\text{m}^2$ 、 $V_p=10^4\text{m}^3$ は、著者らが現地観測を実施した貯水池における受熱期の状況²⁾にほぼ相当する。同貯水池の底層における全リン濃度は $0.5\sim 1.0\text{mg/l}$ の範囲にあり、貧酸素層におけるリンの大部分が溶存態と仮定すれば、表-2は概算値でありながらも実際のリン濃度におおよそ対応している。

12. 結論

富栄養化した水域湖盆の傾斜面では、底泥から溶出する物質の過剰密度が化学成層流を駆動し、「水-堆積層」界面での物質交換、酸素消費過程に大きく影響する。本研究では化学成層流が界面での物質交換に果たす役割を理論的に明らかにすることを目的として、堆積層系の生物化学反応と水系の化学成層流による移流拡散を考慮した「水系-堆積層系」の連成解析を行った。

研究成果は以下のように要約される。

- (1) 堆積層系のリン・鉄・溶存酸素の収支は、①酸化還元、②リンの吸脱着、③有機物分解による酸素消費を考慮したIshikawa and Nishimuraのモデル⁹⁾によって記述され、水系の物質輸送については、溶出物質の重力と分子・乱流拡散を考慮した運動量・物質保存則によって定式化された。
- (2) 「水-堆積層」界面での物質濃度とフラックスの連続性を考慮して水系-堆積層系の連成解析を行い、流速・濃度・フラックスの理論解を求めるための数値解析アルゴリズムを開発した。
- (3) モデル式の基準化によって現象を規定する無次

表-2 リン溶出量の試算例

($\tilde{C}_{\text{O}_2}=0.0, \theta=30^\circ$ 、表-1の物質量とリン濃度 $C_{\text{P}_2\text{O}_5}$ を用いた場合： $L_r=0.11\text{cm}, U_r=3.0\times 10^{-5}\text{cm/sec}$)

	Case-1	Case-2	Case-3
① \tilde{u}_w	-1.0×10^5	0.0	1.0×10^5
② u_w (cm/sec)	-3.0	0.0	3.0
③ \tilde{J}_{p0}	0.15	0.28	0.6
④ J_{p0} (mg/l·cm/sec)	0.56×10^4	1.04×10^4	2.2×10^4
⑤ C_p (mg/l)	0.24	0.45	0.95
⑤' C_p' (mg/l)	0	0	0.95

元パラメータ：①バルク流速 \tilde{u}_w 、②堆積面の傾斜角 θ 、③水系の無次元バルクDO濃度 \tilde{C}_{O_2} 、④無次元酸化速度係数（堆積層の無次元鉄イオン濃度） \tilde{k}_0 が導出された。これに基づき界面での物質交換や流速・濃度に及ぼすパラメータの影響が検証された。

- (4) \tilde{C}_{O_2} が小さい嫌氣的環境においては、 \tilde{u}_w や傾斜角 θ の増加が鉄・リンの溶出を促進する。特に、 \tilde{u}_w が正で微弱な場合、ないし負の場合には θ が支配的で化学成層流が卓越する「重力律速」の段階になる。
- (5) $\tilde{C}_{\text{O}_2}=0.5$ 程度のやや好氣的環境においては、化学成層流の影響は小さい。乱流拡散が堆積層への酸素輸送を担い、鉄・リンの溶出は抑制される。 $\tilde{C}_{\text{O}_2}=1.0$ の好氣的環境では、界面での物質交換がほとんど分子拡散によって律せられ、(\tilde{u}_w, θ) の影響は小さい。
- (6) \tilde{C}_{O_2} が小さな嫌氣的環境で、かつ \tilde{u}_w が正の場合には、重力効果は小さい。 \tilde{u}_w がやや小さな範囲で「拡散律速」、 \tilde{u}_w が大きな範囲では「反応律速」の段階が見られる。これは化学成層流を考慮しないこれまでの解析結果¹⁶⁾と一致しており、本解析の妥当性の根拠にもなる。
- (7) \tilde{k}_0 が大きい—すなわち酸化速度が大きい（または堆積層の鉄イオン濃度が高い）場合には、堆積層の鉄酸化が顕著となる。この時、水酸化第二鉄が多く生成されてリン吸着が促進されるために水中のリン濃度は減少する。酸素はもっぱら鉄酸化に消費され、好氣的分解に消費される酸素量は相対的に減少する。
- (8) 無次元パラメータ ($\tilde{u}_w, \theta, \tilde{C}_{\text{O}_2}$) に応じて水質現象の支配要因が変化し、「拡散律速」、「反応律速」、「重力律速」の各段階が出現する。
- (9) 著者らが観測を実施した貯水池を想定して、実

スケールのリン溶出濃度を概算したところ、本解析による推定値が深水層のリン濃度とほぼ対応することが確認された。また、周囲流速が小さい場合や逆流の場合には、化学成層流の影響が特に顕著であることが検証された。

運動量保存則の重力項は厳密に定式化されたものであり、調整すべきパラメータは含まれない。したがって、適切な乱流モデルを採用し、堆積層系の生物化学過程のパラメータ同定が的確であれば、本解析結果は実際の水質評価に適用できると考えられる。

富栄養化が進行した停滞水域において化学成層流が重要な役割を担うことが明らかになった。特に、流れが微弱であったり傾斜方向と逆方向の場合には、溶出物質の過剰密度が化学成層流と界面交換を促進し、内部負荷の支配的な要因となる。化学成層流は停滞水域の水質管理に際して留意すべき重要な現象である。

謝辞：本研究は平成12、13年度文部省科学研究費補助金、基盤研究(B)(2)（代表：道奥康治、課題番号：12555148）の援助のもとに実施された。港湾空港技術研究所沿岸生態研究室、中村由行室長からは有益なご助言と多くの資料提供を頂いた。以上、記して謝意を表する。

参考文献

- 1) 道奥康治, 神田徹, 石川浩: 貯水池の有機汚濁と深水層における逆転水温層・高塩分水塊の消長について, 土木学会論文集, No.740/II-64, pp.45-62, 2003.
- 2) 道奥康治, 神田徹, 伊藤達平, 西川孝晴, 石川勝久, 東野誠: 底部に逆転水温層を有する部分循環貯水池の水質構成に関する研究, 土木学会論文集, 第 572 号/II-40, pp.33-48, 1997.
- 3) 例えば, 茂庭竹生: 底泥の酸素消費に関する室内実験, 水質汚濁研究, 第 9 巻, 第 4 号, pp.231-238, 1986.
- 4) 細見正明, 須藤隆一: 霞ヶ浦底泥からの窒素及びリンの溶出について, 国立公害研究所報告, 第 51 号, pp.191-217, 1984.
- 5) 小林節子, 西村肇: Fe(II)の酸化速度の pH および DO 濃度依存性, 水質汚濁研究, 第 13 巻, 第 5 号, pp.295-302, 1990.
- 6) 小林節子, 西村肇: 底質からのリンの溶出における Fe(II)とリン酸イオンの挙動, 水質汚濁研究, 第11巻, 第12号, pp.755-764, 1988.
- 7) 古米弘明, 大垣真一郎: 湖沼底泥のリン脱吸着反応の放射性同位元素による解析, 土木学会論文集, 第 351号/II-2, pp.203-212, 1984.
- 8) Ishikawa,M. and Nishimura,H.: Mathematical model of phosphate release rate from sediments considering the effect of dissolved oxygen in overlying water, *Water Research*, Vol.23, pp.351-359, 1989.
- 9) Jorgensen,B.B. and Marais,D.D.J.: Diffusive boundary layer of sediments : Oxygen microgradients over a microbial mat, *Limnology and Oceanography*, Vol. 35, No.6, pp.1343-1355, 1990.
- 10) Jorgensen,B.B. and Revsbech,N.P.: Diffusive boundary layers and the oxygen uptake of sediment and detritus, *Limnology and Oceanography*, Vol.30, No.1, pp.111-122, 1985.
- 11) 中村由行, 井上徹教, 小松利光, 柳町武志, Kerciku,F., 山室真澄, 神谷宏, 石飛裕, 左山幹雄, 前田広人: 栄養塩の溶出及びSODに関する室内実験手法の提案, 水工学論文集, 第41巻, pp.433-438, 1997.
- 12) 中村由行: 底質の酸素消費過程における濃度境界層の役割, 水環境学会誌, pp.732-741, 1993.
- 13) 中村由行, 御子神学, H.G.ステファン: 閉鎖性水域における底質の酸素消費速度-流れの影響のモデル化-, 海岸工学論文集, 第 40 巻, pp.986-990, 1993.
- 14) 細井由彦, 村上仁士, 上月康則: 底泥による酸素消費に関する研究, 土木学会論文集, No.456, pp.83-92, 1992.
- 15) Rahm,L. and Svensson,U.: On the mass transfer properties of the benthic boundary layer with an application to oxygen fluxes, *Netherlands Journal of Sea Research*, Vol.24, No.1, pp.27-35, 1989.
- 16) 中村由行, 御子神学, 朴崎綱: 底層水の流動がリンの溶出フラックスに及ぼす影響, 海岸工学論文集, 第 41 巻, pp.1081-1085, 1994.
- 17) 道奥康治, 松下研一, 高橋俊之: 底面からの浮力溶出によって傾斜面上に発生するプルームの実験と解析, 土木学会論文集, 第 649 号/II-51, pp. 49-60, 2000.

(2003. 5. 6 受付)

CHEMICALLY STRATIFIED FLOW GENERATED BY ANAEROBIC RELEASE OF DISSOLVED SUBSTANCES FROM AN INCLINED "WATER-SEDIMENT" INTERFACE

Kohji MICHIOKU, Takefumi KANAI and Makoto HIGASHINO

A stratified flow is generated along an inclined bed, when density anomaly is produced by anaerobic release of dissolved substances such as non-organic nutrients and metal ions from a "water-sediment" interface. A hybrid analysis of turbulent transport in the ambient water and chemical and biochemical reactions in the sediment was performed in order to obtain solutions of release flux of phosphorus and iron, sediment oxygen demand, profiles of their concentration and velocity. It was discussed how the bed slope, dissolved oxygen amount and velocity in the ambient water, concentration of phosphorus and iron in the sediment affect the transport rate of dissolved substances and sediment oxygen demand. The present study shows that buoyancy effect plays an important role in water quality transport across an anaerobic "water-sediment" interface.