

VII-40

河口域におけるフミン酸鉄の挙動に関する数値解析

東北大学 学生員 藤井 学

東北大学 正会員 渡部 徹

東北大学 正会員 大村達夫

1. はじめに

河口域は河川から運ばれてくる栄養塩及び微量金属が集まる水域であり、非常に生産性の高い水域である。その中でも、鉄はプランクトンや海藻など水生の動植物の生長に不可欠な物質であることが知られている。そのため、水中の生態系保持や安定した水産資源を確保するためには、河口域における溶存鉄の濃度変化を把握することは非常に重要である。

自然水中で溶存鉄の多くは有機鉄として存在しており、それらの多くはフミン酸やフルボ酸などに代表されるフミン物質と結合していることが分かっている。本研究では、河川から海洋にかけての鉄の輸送機構を解明するため、河口域の塩濃度変化に伴うフミン酸鉄の濃度変化を評価することを目的としている。フミン酸と鉄の結合に関しては、筆者らが提案したフミン酸官能基部分における金属との結合平衡モデルを用いている¹⁾。また、河口域における潮流及びNaCl濃度の変化は比較的簡単な二次元単層モデルを用いて表現した。

2. 河口域におけるフミン酸鉄濃度の算出方法

2.1 河口域における潮流及びNaCl濃度に関する基礎方程式

河口域での潮流及びNaCl濃度の基礎方程式として、水深方向に積分を行った平面2次元の連続の式、Navier-Stokesの式、拡散方程式を用いる。それぞれを以下の式(1)～(4)に示す。

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \frac{\partial M}{\partial x} + \frac{\partial N}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial M}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{M^2}{D} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{MN}{D} \right) = -gD \frac{\partial \eta}{\partial x} - \frac{gn^2}{D^{7/3}} M \sqrt{M^2 + N^2} \quad (2)$$

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{MN}{D} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{N^2}{D} \right) = -gD \frac{\partial \eta}{\partial y} - \frac{gn^2}{D^{7/3}} N \sqrt{M^2 + N^2} \quad (3)$$

$$D \frac{\partial S}{\partial t} = -DU \frac{\partial S}{\partial x} - DV \frac{\partial S}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ K_x D \frac{\partial S}{\partial x} \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left\{ K_y D \frac{\partial S}{\partial y} \right\} \quad (4)$$

ここで、 x, y は水平方向、 M, N は x, y 方向の流速フラックス、 η は波高、 D は全水深($=h+\eta$)、 g は重力加速度、 n はマンニングの相当粗度係数、 S はNaCl濃度、 K_x, K_y は拡散係数、 U, V は x, y 方向の平均流速とする。

2.2 フミン酸濃度を表す基礎方程式

フミン酸濃度を表す基礎方程式は、NaCl濃度と同様、式(4)を用いる。

2.3 フミン酸と鉄の平衡モデル

フミン酸と金属の結合を議論する場合、フミン酸結合部位への吸着現象とみなすことができる。そこで、筆者らは、河口域における鉄のフミン酸への結合を表現するために、Langmuirの吸着等温式を基礎として、高分子イオン表面の静電効果を考慮したDonnan理論により補正を行うことで、以下のモデル式(5)を提案した。

$$\theta_i = \frac{K_i \times 10^{-\Delta pK} \times c_i}{1 + \sum_j \left\{ K_j \times 10^{-\Delta pK} \times c_j \right\}} \quad (5)$$

ここに、 θ_i は被覆率、 c_i は吸着分子の濃度、 K_i はフミン酸の結合サイトと金属の結合に関する平衡定数、 z は金属イオンの価数、 ΔpK はフミン酸の酸解離平衡定数から単一官能基での平衡定数を引いた値である。フミン酸と鉄の結合に関する競合物質として Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} を考え、河口域で想定されるナトリウム濃度下において各パラメータを求め、被覆率を算出する。また、フミン酸鉄濃度 F は以下の式(6)で表される。

$$F = C \times \rho_{\text{site}} \times \theta_i \quad (6)$$

C はフミン酸濃度、 ρ_{site} はフミン酸の結合サイト密度(6.7meq/g)、 θ_i は被覆率である。

2.4 計算領域

計算領域は、図1のような大規模河口域を想定し、勾配1/3000で長さ6kmの河川部と沖側へ勾配1/1000で延びる4kmの河口斜面部から構成されている。時間ステップは $\Delta t=5\text{sec}$ 、計算メッシュは x, y 方向ともに100mとした。

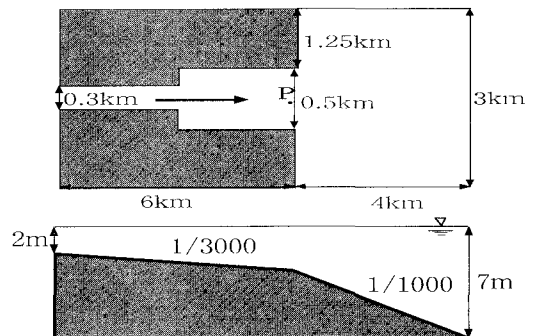


図1 計算領域

2.5 境界条件

河川部上流側(河口から6km)の境界条件として、フミン酸濃度は 2.0mg/l (このとき鉄濃度は $690\text{ }\mu\text{g/l}$)、 NaCl 濃度は 0 ‰ 、流量フラックスは以下の式(7)で与えられ、

$$N = Q - Q \sin\left(\frac{2\pi(t-\alpha)}{T}\right) \quad (7)$$

ここで、平均流量 Q は $68\text{m}^3/\text{s}$ 、周期 T は 12hour とする。流量を正弦波として与えているのは、潮汐による流量変化を表現するためであり、位相差 α は海域境界条件として沖で与えた潮汐変動が河川上流6kmに達するまでの時間である。海域境界条件としては、沖での潮汐変動を以下の式(8)で与える。

$$\eta = \frac{H}{2} \sin\left(\frac{2\pi}{T}\right) \quad (8)$$

ここで、干潮と満潮の潮位差 H は 0.25m とする。また、 NaCl 濃度は 35 ‰ 、フミン酸濃度は 0.4mg/l と与えている。

3. 計算結果と考察

計算は潮流、 NaCl 濃度分布及びフミン酸鉄濃度分布が定常になるまで行い、満潮時(外洋の潮位が最高時)を図2に、干潮時(外洋の潮位が最低時)を図3に示している。また、図4は図1のP点における NaCl 濃度及びフミン酸鉄濃度の1日の変化を示したもので、満潮時は3時及び15時、干潮時は9時及び21時となっている。

図2、図3を見てみると、フミン酸鉄濃度の急激な変化は満潮時では河川内で、干潮時では河口を出てから起こっていることがわかる。また、図4を見ると、河口域におけるフミン酸鉄濃度の時間変化は、満潮前後3時間が小さい値を示し、干潮前後3時間が大きい値を示していることが分かる。

Boyle²⁾らの調査データによると、実際の河口域では、 NaCl 濃度が 10 ‰ のとき溶存鉄濃度は約 $50\text{ }\mu\text{g/l}$ であり、 35 ‰ になるとほぼ $0\text{ }\mu\text{g/l}$ となっている。すなわち、この調査データを参考にする、点Pでの溶存鉄濃度が満潮時(NaCl 濃度は 14.5 ‰)で $0\sim 50\text{ }\mu\text{g/l}$ 程度、干潮時(NaCl 濃度は 1.0 ‰)で $500\sim 600\text{ }\mu\text{g/l}$ 程度でなければならないと考えられる。しかし、図4に示すように、このモデルでは満潮時で $370\text{ }\mu\text{g/l}$ 程度、干潮時で $590\text{ }\mu\text{g/l}$ 程度と算出された。特に満潮時での鉄濃度を過大に見積もってしまった理由としては、 NaCl 濃度増加に伴うフミン酸の凝集沈降の影響が挙げられる。河川上流から流れてくるフミン酸は一般に負に帯電しているが、海水中の陽イオンに出会

うことで電荷を失い、攪拌作用により凝集が起こりフロックを形成して沈降する。今回の計算では、この凝集沈降によるフミン酸濃度の低下が考慮されていないため、実際よりも高いフミン酸濃度の条件で計算していることとなる。式(5)によると同一の NaCl 濃度下では被覆率は一定であるため、式(6)からフミン酸鉄濃度はフミン酸濃度に比例することが分かる。すなわち、 NaCl 濃度が高くなる干潮時においても、フミン酸濃度が高いままであったため、フミン酸鉄濃度は大きく算出された。

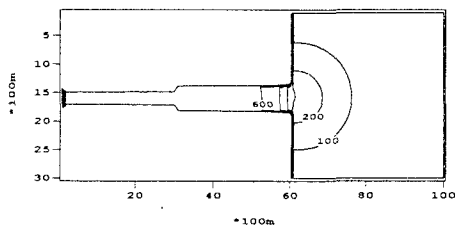


図2 河口域における満潮時のフミン酸鉄濃度分布 ($\mu\text{g/l}$)

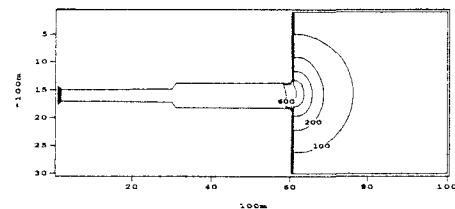


図3 河口域における干潮時のフミン酸鉄濃度分布 ($\mu\text{g/l}$)

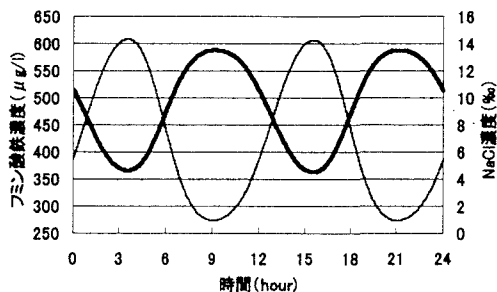


図4 河口域におけるP点での NaCl 濃度及びフミン酸鉄濃度の時間変化 (細線: NaCl 濃度、太線: フミン酸鉄濃度)

4. 結論

現段階のモデルでフミン酸鉄の挙動、特に塩濃度の増加に伴う溶存鉄の減少を説明することは難しいといえる。今後は、フミン酸に結合する鉄の結合平衡モデルに加え、フミン酸の凝集沈降現象もモデルもとして反映する必要がある。

<参考文献>

- 1) 村谷優, 渡部徹, 大村達夫: 土木学会第56回年次学術講演会講演集, 410-411, 2001
- 2) E. A. Boyle and J. M. Edmond: *Geochimical et Cosmochimica Acta*, 1977, Vol. 41, pp. 1313 to 1324.