

還元的水の流下に伴う鉄イオンの動態

Behaviour of the Dissolved Iron in a Spring Water with Reducing Property along the Stream

幸 俊宏*・広城吉成**・横山拓史***・神野健二****・和田信一郎*****

By Toshihiro YUKI, Yoshinari HIROSHIRO, Takushi YOKOYAMA,
Kenji JINNO and Shin-Ichiro WADA

When a spring water having reducing property with an about 10 ppm (Fe) of dissolved iron flowed down stream, the iron deposition behaviour along the stream was investigated. The dissolved iron concentration decreased along the stream, finally reaching its lowest limit level (1~2ppm). The resultant hydrous iron(III) oxide was X-ray amorphous. Judging from the variation of the redox potential along the stream, the water kept its reducing property during the early stage of the iron deposition and then gradually changed, finally reaching an oxidizing stage.

Keywords: reducing spring water, dissolved iron, deposition of iron, redox potential

1. はじめに

福岡市西部に位置する室見川は福岡市の重要な水道水源の一つであり、その水系に属する上流の一支川に高濃度の鉄イオンを含む地下水が湧水として流出しており、その河床には赤褐色の沈澱が堆積している。これは非晶質水和酸化鉄(これを $\text{Fe}(\text{OH})_3$ とする)であり、還元的な地下水中に溶存していた $\text{Fe}(\text{II})$ が地表に現れ溶存酸素で酸化され沈澱したものである。現地では、このような赤水が下流側に位置する水田の農業用水にも使用されており、景観上の問題のみならず植物や生物に何らかの影響をおよぼす可能性があると思われ、鉄イオンの動態変化を把握することは重要である。

地下水については酸化還元平衡の考え方に基づき鉄の挙動を考察した報告がある^{1,2)}。しかしながら、還元的水中に含まれる高濃度の鉄イオンが河川を流下することにより、酸化され沈澱していく過程を現地に即した形で調査し、定量的に解析した例は見当たらない。従って本報では、鉄イオンの動態変化を把握するた

*	学生員	九州大学大学院工学科修士課程 水工土木学専攻 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)
**	正会員	九州大学助手 教養部図学教室 (〒810 福岡市中央区六本松4-2-1)
***	理博	九州大学助教授 教養部化学教室 (〒810 福岡市中央区六本松4-2-1)
****	正会員 工博	九州大学教授 工学部建設都市工学科 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)
*****	農博	九州大学助教授 農学部農芸化学科 (〒812 福岡市東区箱崎6-10-1)

めに、化学平衡論的アプローチによってこれを解析するとともに、高濃度の鉄イオンが酸化され沈澱していくメカニズムについて考察した。

2. 調査概要

2.1 調査地点の概要

図-1は室見川水系全体の概略図を示しており、今回調査対象とした地点をAで示している。ここはゴルフ場に隣接しており、その付近の詳細は図-2に示す。

サンプリングはA-1からA-9、B-1からB-3、および樋管の各地点で行った。A-1ではゴルフ場の排水が流入しており、樋管からの流入がA-2の直後でそれに加わっている。B-1は湧水地点でありB-3までの区間で自然河床の支流を形成し、B-3で本流と合流している。図中の矢印は水の流れる水筋を示している。A-1からA-4までの区間とA-8以降はコンクリート河床である。図中の斜線部は滞留区間であり、滞留時間はその区間の容積を流量で除すことにより求め図中に記した。また、A-7からA-8の区間およびB-1には高さ約2mの砂防ダムが存在する。

サンプリングは1992年12月21日および1993年3月2日、8月25日に行った。また、A-1における鉄イオン濃度の時間変化を調査するためのサンプリングを1993年4月18日に行った。なお、図-2に示した流量は1993年3月2日のものである。

2.2 調査方法の概要

調査対象にした分析項目は、溶存酸素(DO)、pH、全鉄(T-Fe)、全マンガン(T-Mn)、二価鉄(Fe(II))、重炭酸イオン(HCO_3^-)であり、DOとpHは現地にて測定した。T-FeおよびT-Mnは原子吸光法、Fe(II)は1.10-フェナソロリンを用いた吸光光度法、 HCO_3^- はpH4.8を终点とする滴定によった。

3. 調査結果

3.1 河床の赤褐色沈澱物

沈澱物の結晶性と鉱物の同定を目的としたX線回折を行った。図-3に河床(B-1付近)から採取した赤褐色沈澱物の粉末X線回折図を示す。2 θ が39°付近のハローのみで全く回折ピークが見られなかった。一般にはこの種の沈澱物はX線的に非晶質でなく、フェリハイドライトと呼ばれる微結晶である場合が多い³⁾。しかし、ここでの沈澱物は微粒子の非晶質水和酸化鉄で

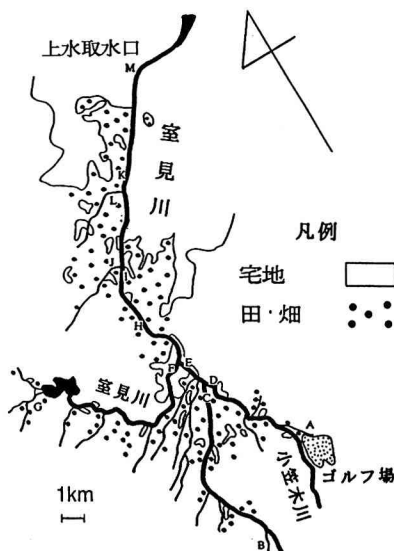


図-1 室見川流域と調査地点

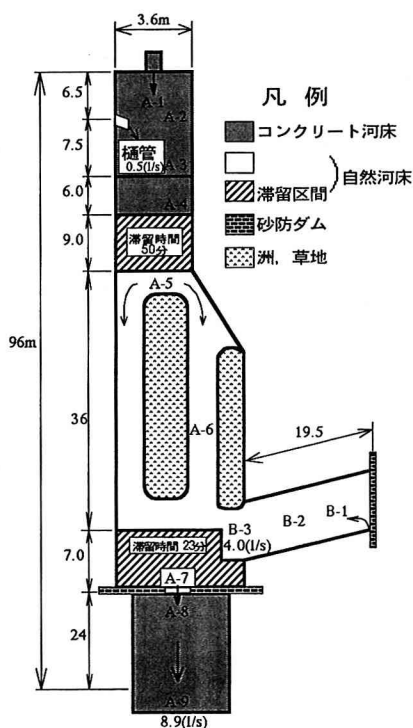


図-2 A地点概略図

あると考えられる。

3.2 鉄イオン

図-4は1993年3月2日に行ったサンプリングでのT-FeとFe(II)の流下方向に対する濃度変化を示したものである。T-FeとFe(II)の濃度はA-1からA-9までの全ての地点でほぼ等しく、水中に存在している鉄イオンは主としてFe(II)の状態で存在していることが分かる。図-5は3回行ったサンプリング結果からT-Feの流下方向に対する濃度変化を示したものである。3回の測定ともA-1からA-6の区間で濃度の減少は終了し、後の区間では濃度はほぼ一定となっている。なお、1992年12月21日のサンプリングではA-9より90m下流部での採水も行ったが濃度はA-9と比較してわずかの減少しか見られなかった。

図-6にはA-1における流量とT-Fe濃度の時間変化を示している。流量とT-Fe濃度の相関係数は-0.902で負の相関が高く、流量が多いときにT-Fe濃度が下がることを意味している。なお、図-5ではA-1での濃度が3回とも異なっているが、図-6の結果よりA-1では地下水とゴルフ場からの雑排水が混合して流出しているものと思われる。図-7は支流であるB-1からB-3までの区間のT-Feの濃度変化を示している。ここでもT-Feの濃度は流下方向に沿って減少している。B-1のT-Fe濃度はA-1の排水口ほどサンプリング時期による差は見られない。つまり、B-1でのT-Fe濃度から、この湧水はゴルフ場からの雑排水の影響を受けないと判断できる。

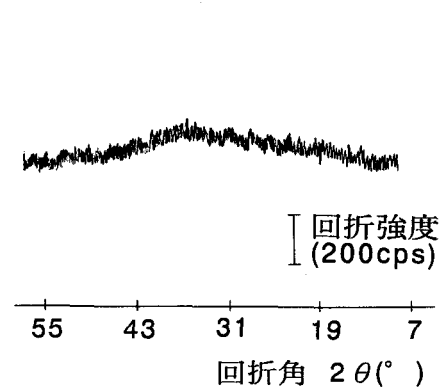


図-3 沈澱物の粉末X線回折図 (Co K α)

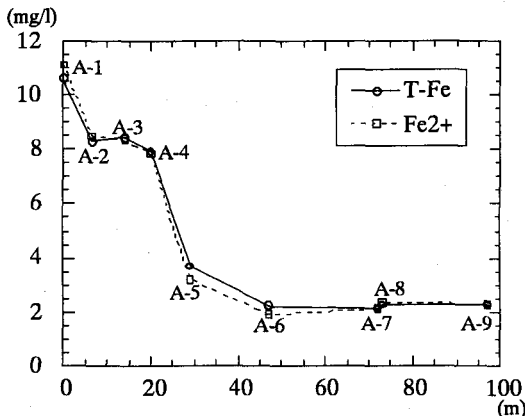


図-4 T-FeおよびFe²⁺の流下方向に対する濃度変化

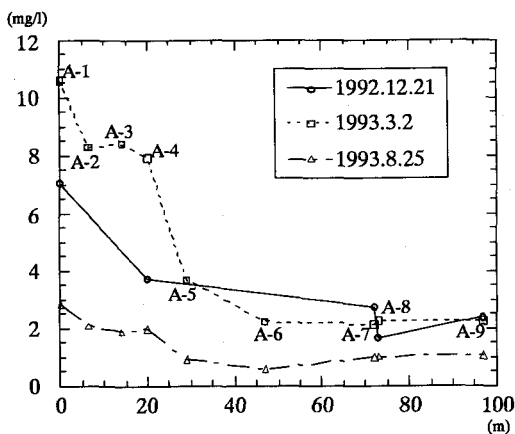


図-5 T-Feの流下方向に対する濃度変化

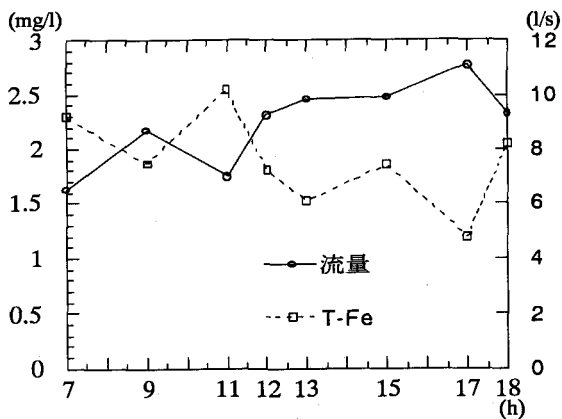


図-6 流量とT-Fe濃度の時間変動 (A-1)

3.3 重炭酸イオン

図-8は流下方向に対する HCO_3^- の濃度変化を示している。A-3からA-5の区間で濃度の減少が見られるが、これは水中から HCO_3^- が大気中へ CO_2 ガスとして抜け出していることを示している。

A-1やB-1においてT-Fe濃度が約10mg/lのときもあり、このような高濃度の鉄イオンが検出される理由は、地下水中では Fe(II) が炭酸錯体($\text{Fe}(\text{HCO}_3^-)_m$)として存在するためである。図-9は流下方向に対するpHの変化を示しているが、pHは全区間においてほぼ一定値であった。

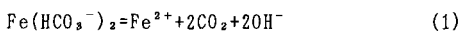
3.4 DO

図-10は3回のサンプリング結果におけるA-1からA-9区間での流下方向に対するDOの濃度変化を示している。この図からDOはA-1からA-5の区間とA-7からA-8の区間で上昇が見られるが、これは大気中の O_2 が急速に水中に溶け込んでいることを示している。一般にDOは Fe^{2+} や Mn^{2+} の酸化あるいは微生物による消費によって減少するが、A-1からA-5の区間およびA-7からA-8の区間ではDOの消費量よりも再曝気量の方が多いためにDO濃度が増加し、A-5からA-7の区間では再曝気量よりも消費量の方が卓越しているためにDO濃度は減少している。

4. 考察

4.1 化学平衡論による解釈⁽¹⁾

A-1の水はゴルフ場からの雑排水の流入が無い場合、B-1の湧水と同一起源であると考えられる。それらは HCO_3^- 濃度が高くDO濃度が低い、かなり還元的な地下水である。 FeHCO_3^+ の生成定数が約 10^2 であるので、湧出前の地下水中では鉄は炭酸錯体として存在していると考えられる。その錯体が地表に現れると、 CO_2 分圧の低下のために脱炭酸が起り、(1)式のような反応が進行する。



脱炭酸と共に、大気中の O_2 が水中に溶け込みDO濃度が増加する。 Fe^{2+} は加水分解すると同時にDOにより酸化され、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈澱する。

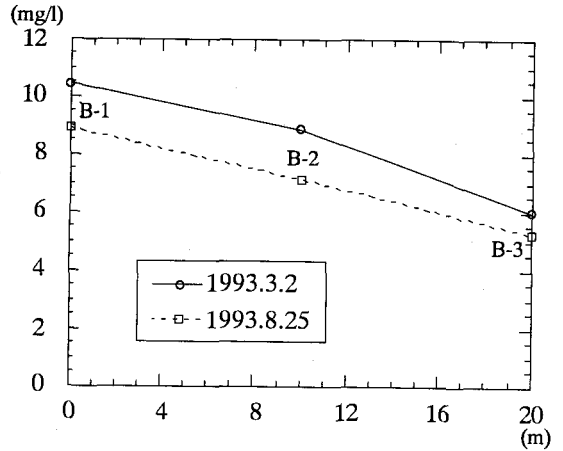
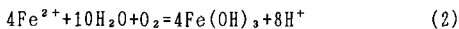


図-7 支流のT-Feの濃度変化

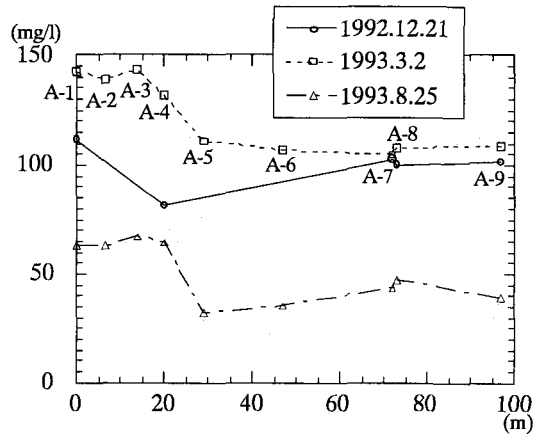


図-8 HCO_3^- の流下方向に対する濃度変化

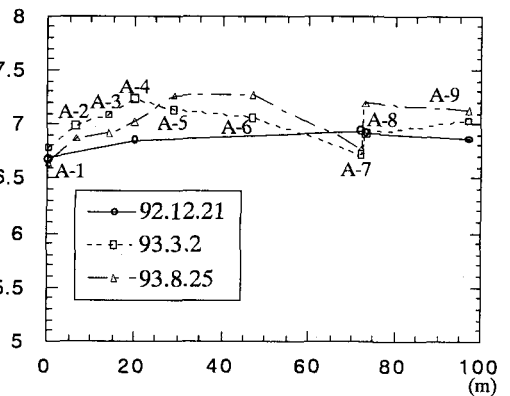
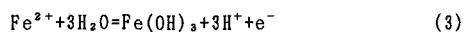


図-9 pHの流下方向に対する変化

(2)式は O_2 の項を含んでいるが、実際は O_2 分圧を測定することは困難であるため、電子を含んだ式に書き換えると(3)式のようになる。



酸化還元電位をEとすると、酸化還元反応の理論⁴⁾より(3)式から(4)式が導かれる。

$$E = 1.06 - 0.177pH - 0.059 \log[Fe^{2+}] \quad (4)$$

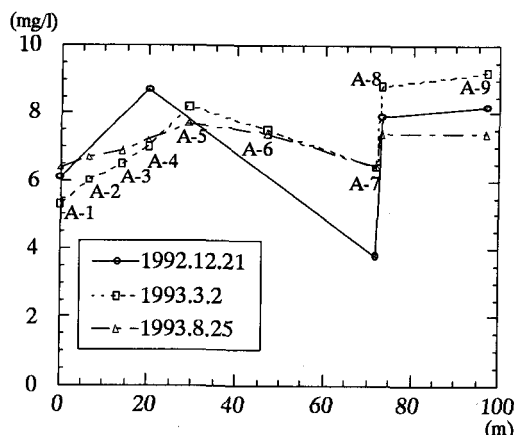


図-11は電位-pH図($[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/l}$ の場合)上に、1993年3月2日の分析値を(4)式に代入して得た、A-1からA-9のEをプロットしたものである。これらのプロット(図中の円内)はほぼ Fe^{2+} と $Fe(OH)_3$ の境界付近に位置している。このことから各サンプリングポイントで鉄の沈澱反応が平衡状態に近いことを仮定して、Eの変化をながめてみると、これは流れ方向に対する酸化還元環境の変化の指標となると考えられる。A-1とB-1では地下水中で平衡に近い状態であろうと予想される。A-1からA-4の区間ではEの値は減少し、鉄の急激な沈澱のためにDOの消費の速さが速く還元的な雰囲気と保たれると考えられる。一方、それ以後は逆にEの値は上昇した。この区間では O_2 の再曝気の手が速さがDOの消費の速さを上回るために酸化的雰囲気へと移行していくと推定される。

図-10 DOの流下方向に対する濃度変化

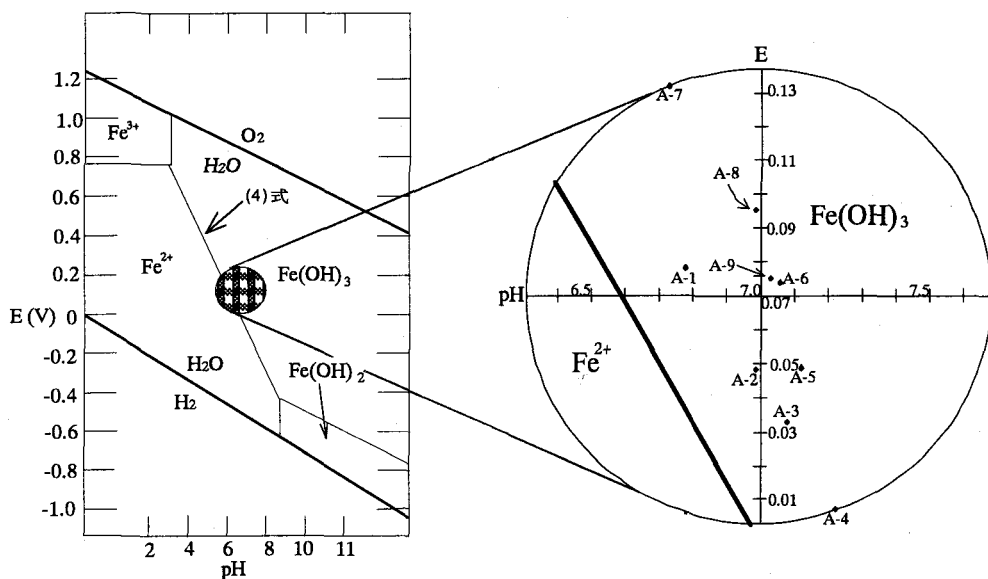


図-11 電位-pH 図(1993年3月2日)

4.2 鉄の沈澱量の変化

1993年3月2日におけるA-1からA-9の区間のT-Feの沈澱量の変化を各区间に対して計算したものを図-12に示す。ここで各地点の流量と濃度の積を鉄の総量とし、その差を収支量として示している。図中の負の値は鉄イオンがその区間で沈澱したことを示している。これによると沈澱はA-1からA-2およびA-3からA-7の区間で生じていることが判る。特にA-4からA-5の区間で沈澱量が最大になっているが、この区間は滞留区間であるために化学的な反応以外に微生物による Fe^{2+} の酸化が行われたためではないと思われる。また、A-6からA-7の区間は支流からの鉄の流入があるために沈澱量が増加している。

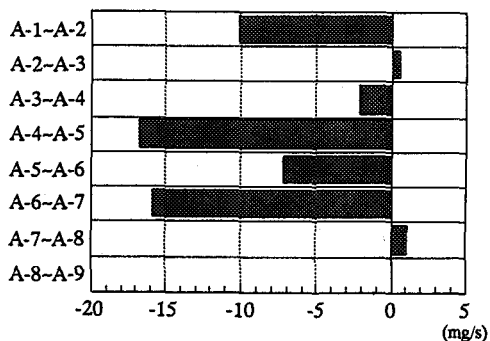


図-12 鉄の沈澱量変化(1993年3月2日)

5. まとめ

本研究で得られた知見は以下のとおりである。

- ① 現地河床における赤褐色沈澱物は微粒子の非晶質水和酸化鉄である。
- ② Fe^{2+} を含んだ地下水が地表に出ると脱 CO_2 により Fe^{2+} の加水分解生成物が生じ、それが溶存酸素により急速に酸化され沈澱する。
- ③ Fe^{2+} の濃度は流下方向に沿って減少し、100m流下したあたりで一定値となる。
- ④ A-1からA-4の区間では還元的雰囲気が続いており、それ以降の下流では徐々に酸化的雰囲気へと移行する。
- ⑤ 鉄イオンは滞留区間で多く沈澱しており、高濃度の鉄イオンを除去するという点において滞留域の存在は有効といえる。

今回の調査では、約100m流下したところで鉄イオン濃度は1~3mg/lで安定した値をとっているが、水道水基準値の0.3mg/lより高い状態にある。また、非晶質水和酸化鉄は重金属や有機物を吸着するという報告があり⁸⁾、今後はこれらを含め、鉄イオンの挙動に関し総合的な調査研究を行う必要があろう。

謝辞

本研究の一部は、(財)河川環境管理財団「地下水水質の循環システムが表流水水質に及ぼす影響評価」(研究代表者 神野健二)の補助のもとに行われた。ここに記して感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Grenthe I., Stumm W., Laaksoharju M., Nilsson A.C. and Wikberg P. : Redox potentials and redox reactions in deep groundwater systems, Chem. Geol., Vol.98, 131-150, 1992.
- 2) Matsunaga T., Karametaxas G., von Gunten H.R. and Lichtner P.C. : Redox chemistry of iron and manganese minerals in river-recharged aquifers: A model interpretation of a column experiment, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.57, 1691-1704, 1993.
- 3) Childs C.W., Matsue N. and Yoshinaga N. : Ferrihydrite deposits in paddy races, Aso-Dani, Clay Sci., Vol.8, 9-15, 1990.
- 4) 一国雅巳 : 無機地球化学, 培風館, pp.92-99, 1972.
- 5) Liang L., McCarthy J.F., Jolley L.W., McNabb J.A., and Mehlhorn T.L. : Iron dynamics: Transformation of Fe(II)/Fe(III) during injection of natural organic matter in a sandy aquifer, Geochim. Cosmochim. Acta, Vol.57, 1987-1999, 1993.