

神戸大学工学部	正 員	神田 徹	神戸大学工学部	正 員	道與康治
兵庫県土木部	正 員	西川孝晴	(株)アイ・エヌ・エー	正 員	伊藤達平
神戸大学工学部	正 員	前田浩之	神戸大学工学部	学生員	○鴨田健司

1. はじめに

成層化した貯水池では鉛直混合が抑制されて池水の交換が少なく、有機物の分解により酸素が消費されるため底層部が貧酸素状態となる。水質観測を実施したA貯水池の底層は1年を通して貧酸素状態にあり、しかも電気伝導度が高い。底層水は出水期や寒冷期においても混合されずに通年的に停滞している。本報では貯水池底層で高い電気伝導度を呈する原因の一つと考えられるFe、Mnの挙動に重点を置いて底層水塊の滞留機構を検討する。特にFeの収支については化学平衡理論に基づいて考察し、高濃度のFeの層が形成される要因を解明する。

2. 対象貯水池と水質観測および化学成分分析の概要

貯水池の総貯水量は $1.95 \times 10^6 \text{ m}^3$ 、最大水深は31mである。月1回の頻度で、電気伝導度(EC)、溶存酸素(DO)飽和度、酸化還元電位(ORP)、pH、全鉄量(T-Fe)、全マンガン量(T-Mn)など水質諸項目の観測を行った。なお、T-Fe、T-Mnの濃度については、水深方向に上層(水深2.5m)、中層(EL. 194m)、下層(逆列水温層の上端付近)、底層(EL. 179m)の4地点で採水し、試料分析から求めた。

3. 貧酸素領域、EC、T-Fe、T-Mn、ORPの季節変化

EC、T-Fe、T-Mn、ORPの季節変化を図-1～4に示す。図-1中の網掛け部はDO飽和度 $\leq 5\%$ である貧酸素領域を表している。1年を通して底層の電気伝導度は高く、しかもT-Fe、T-Mnの濃度が高い。これより、Fe、Mnが底層の電気伝導度の増加に密接に関連していると考えられる。また、底層ではORPが負の値を呈しており、かなり還元的環境にあると考えられる。Fe、Mnは酸化還元反応や酸塩基反応など化学変化によりその存在形態が溶存態と沈殿物質との間で推移する物質であるので、Fe、Mnの濃度変化にはこのような化学変化が関与していると考えられる。

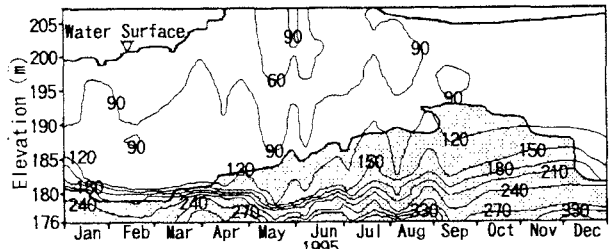


図-1 電気伝導度の季節変化(μS/cm)

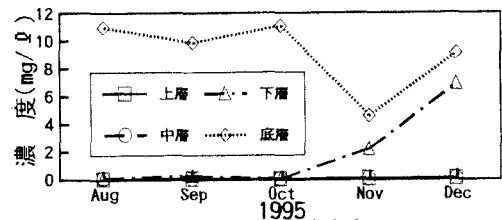


図-2 T-Feの季節変化

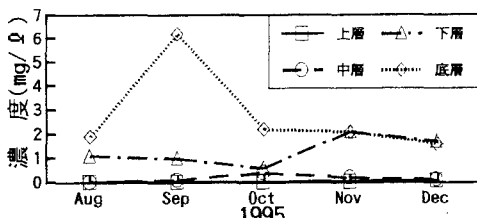


図-3 T-Mnの季節変化

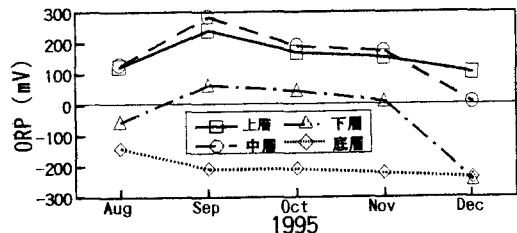
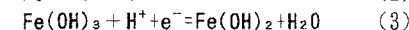
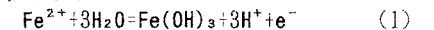


図-4 ORPの季節変化

4. 化学平衡理論に基づく考察

ここでは、系が化学的平衡状態に達した場合のFeの優勢形態について考察し、Feの濃度が水深方向に成層化した原因を説明する。

問題を簡単化するために、水中にはFeのみが存在し、Feの形態が Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の4種類であると仮定する。Feに関する主な酸化還元反応は次のようである。



ORPを $E(\text{V})$ と記すと、式(1)～(3)から次の式(4)～(6)が導かれる。

$$E = 1.06 - 0.177\text{pH} - 0.058\log[\text{Fe}^{2+}] \quad (4)$$

$$E = 0.77 \quad (5)$$

$$E = -0.134 - 0.058(\text{pH} - 8.6) \quad (6)$$

ここに、 $[\text{Fe}^{2+}]$: Fe^{2+} の単位モル濃度である。

原子吸光光度計による上層から下層での採水サンプルの分析値を参考にして $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{mol/l}$ とおき、系が平衡に達した時のFeの優勢形態とORP-pHの関係を式(4)、(5)、(6)より算定すると図-6のようになる。

図-6中の網掛け部を拡大した図を図-7に示す。これより以下のことがわかる。①上層、中層は酸化的環境にあり、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が優勢形態である。②下層では Fe^{2+} 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ がほぼ同程度の割合で存在する。③底層では Fe^{2+} が優勢形態となっている。しかし、底層にはFeがより高濃度に含まれているため、その優勢形態は図-7に示すものとは異なると考えられる。

以上は理想状態を想定し、Fe濃度を 10^{-4}mol/l と仮定した系に関する考察であるが、採水分析で検出された他の化学物質も含めてFe、Mnに関する化学反応を化学平衡計算プログラム“MINEQL”により解析した。その結果を表-1に示す。ここでは、'95年9月の分析データに関する解析結果を沈殿物質、溶存物質に分類してその存在比を%で表示している。

上層～下層ではFe、Mnとも沈殿物質の比率が高く、底層では溶存物質の比率が高くなっている。'95年10月、11月についても同様の結果が得られた。以上より、上層、中層で沈殿物となったFeが底層へと沈降し、そこで溶存態として溶出することが底層のFe濃度を増加させる原因であると考えられる。

表-1 貯水池内での化学反応の結果として生じるFe、Mnの化合物の構成比(単位:%)(観測日 1995.9.13)

	上層		中層	
	溶存物質	沈殿物質	溶存物質	沈殿物質
Fe		$\text{Fe}(\text{OH})_3$: 100		$\text{Fe}(\text{OH})_3$: 100
Mn	Mn^{2+} : 25.8 MnSO_4 : 3.4 MnCl_2 : 26.0	MnCO_3 : 30.8	Mn^{2+} : 9.1 MnSO_4 : 11.0 $\text{Mn}(\text{HCO}_3)^+$: 5.7	MnCO_3 : 73.5
	下層		底層	
	溶存物質	沈殿物質	溶存物質	沈殿物質
Fe		$\text{Fe}(\text{OH})_3$: 100	Fe^{2+} : 47.5	FeS : 19.8 $\text{Fe}(\text{OH})_2$: 32.4
Mn	Mn^{2+} : 61.3 MnCl_2 : 25.5	MnSO_4 : 13.3	Mn^{2+} : 88.2 MnCl_2 : 11.1	

5. まとめ

化学平衡理論とORP、pHの実測データに基づき貯水池の各層で生じるFe、Mnに関する化学変化を定性的に求めることができた。今後はFe、Mnの分析を形態別に行うことで、理論と実測値の比較を行う予定である。

平衡計算を行うに際し、大阪市立大学 貫上佳則助手から適切な御助言を頂いた。記して感謝の意を表す。

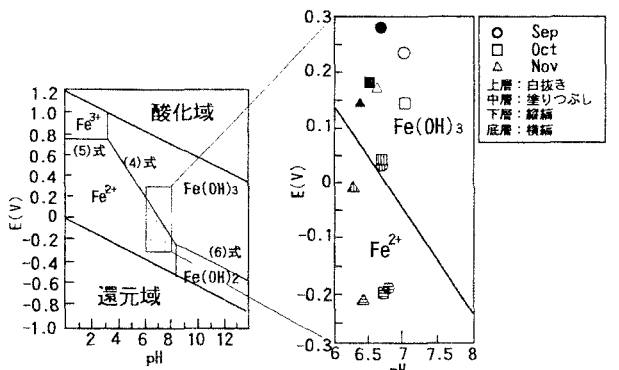


図-6 鉄の優勢形態とpH-ORP関係図

図-7 図-6の網掛け部の拡大図