

酸化還元状況下におけるMn, Feの溶脱、沈殿量の評価

九州大学工学部 学生会員 ○ 篠原 孝彦

九州大学工学部 正会員 広城 吉成

九州大学工学部 正会員 神野 健二

九州大学工学部 学生会員 森田 守

九州大学工学部 大石 秀人

1.はじめに

土壤中に存在する化学種は様々な生物・化学的作用を受ける。なかでも酸化還元反応は化学種の動態に大きな影響を及ぼし、地下水の水質形成を考える上で重要となる。

水田作土層では有機栄養微生物の活動により酸素が消費され、還元状態になることが知られている。土壤の還元化に伴い、土壤中のMn, Feの酸化物は還元反応により Mn^{2+} , Fe^{2+} となって溶脱し、両イオンは下方の酸化層へ到達すると再び酸化物となって沈殿する。本研究では、これらMn, Feの溶脱・沈殿量の関係を把握し、その輸送モデル構築に向けた基礎的知見を得るために、酸化、還元層を再現した室内カラム実験を行った。

2. 実験概要

実験装置の概略を図-1に示す。カラム実験では、表面から30cmまでは実際の水田作土を、30cmから60cmまでは沈殿量を把握するために、Mn, Fe酸化物を含まない石英砂とガラスビーズ（直径3mm, 5mm）を用いた。また、石英砂・ガラスビーズ層では酸化的な状態を再現するために、カラム内に空気が侵入しやすいようにカラム下部に数カ所の穴を開けた。作土層と石英砂・ガラスビーズ層との境界にはろ紙を設置し、カラム下部には網を設置した。水田の湛水状態を再現するため水道水をoverflowさせ、水位を5cmに保った。

実験（湛水）は1998年11月15日の20:00に開始した。分析・測定項目は、酸化還元電位（ORP）、電気伝導度（EC）、流量、pH、 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} とした。表-1に、注入水の濃度を示す。

表-1 注入水の濃度(mg/l)

| Mn^{2+} | Fe^{2+} | pH | EC (mS/cm) |
|-----------|-----------|-----------|------------|
| 0.23 | 0.37 | 8.01 | 0.31 |
| Na^+ | K^+ | Mg^{2+} | Ca^{2+} |
| 24.46 | 4.69 | 5.42 | 44.73 |

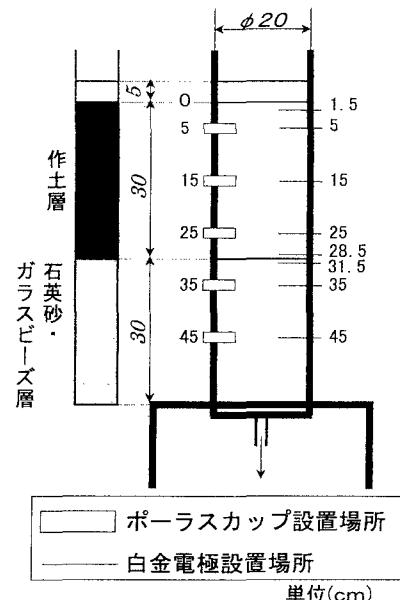


図-1 実験装置の概略図

3. 実験結果及び考察

図-2には深さ毎のORPと Mn^{2+} , Fe^{2+} 濃度の経時変化を示す。この図より、ORPの低下と Mn^{2+} , Fe^{2+} の濃度の上昇には密接な関係があることがわかる。作土層全体では実験開始後3～4日で Mn^{2+} の溶脱が見られ、12～18日後には Fe^{2+} の溶脱が確認された。一般にMn(III, IV)はFe(III)よりも早い段階で還元され溶脱されることが知られており、本実験でも同様な結果が得られた。

深さ5cmにおけるORPは、実験開始直後では+400mVを示したが、実験開始後3～4日で+250mV、12～

18日後には -160mV に低下した。深さ15cmにおけるORPは実験開始後約30日に、深さ25cmでは約40日後に $+360\text{mV}$ から $+280\text{mV}$ に低下した。この結果より、作土層の還元化は上層から進行していることがわかる。次に、石英砂・ガラスビーズ層におけるORPは実験開始後しばらくは $+400\text{mV}$ 程度で安定していたが、深さ31.5cm、35cmでは約20日後、45cmでは約30日後から急激に低下して -200mV 程度の値を示した。それに伴って、深さ35cm、45cmにおいても Fe^{2+} が $25\sim35\text{mg/l}$ という高濃度で検出された。この原因は、石英砂・ガラスビーズ層下部では空気の侵入を容易にするために数か所の穴を開けたが、石英砂・ガラスビーズ層内部への空気の侵入が不十分であったため、作土層で溶脱された Mn^{2+} 、 Fe^{2+} がそのまま石英砂・ガラスビーズ層に浸透したため、還元状態になったためと考えられる。

なお、深さ1.5cm(作土層)では実験開始後3日でORPが急激に下がり還元状態となつたが、時間の経過とともにORPは上昇し、40日後には $+500\text{mV}$ を超えて酸化状態となっている。これは表面水を介して大気中の酸素が供給され酸化状態に転じたためと考えられる。

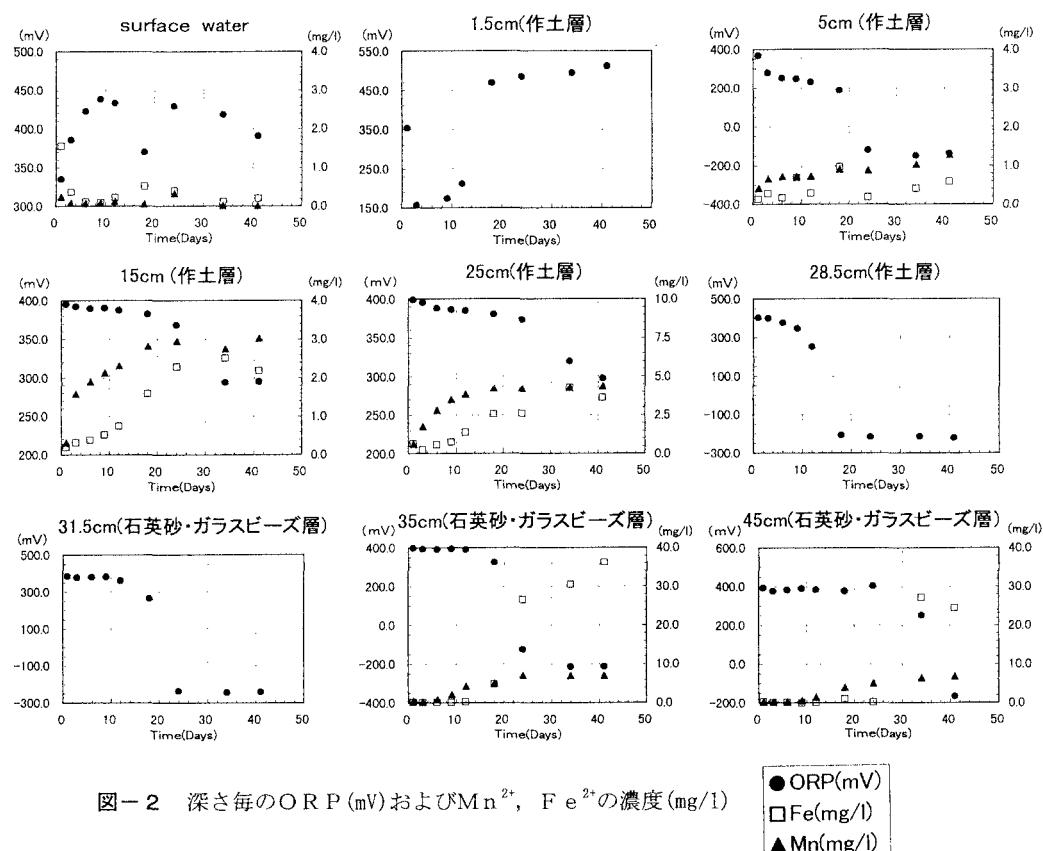


図-2 深さ毎のORP(mV)および Mn^{2+} , Fe^{2+} の濃度(mg/l)

- ORP(mV)
- Fe(mg/l)
- ▲ Mn(mg/l)

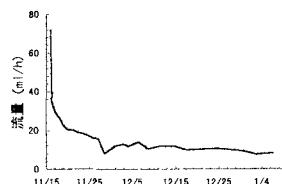


図-3 流量の経時変化

図-3は流量の経時変化を示す。実験開始時は流量は 72.0 ml/h であったのが、10日後には 15.7 ml/h に、40日後には 8.1 ml/h まで減少し、カラムの透水性が徐々に低下していることがわかる。

今回の実験では石英砂・ガラスビーズ層に空気が供給されず、酸化的な状態を再現することができなかった。

謝辞：本研究を行うにあたり九州大学農学部の和田信一郎先生には、実験の全般にわたって多大な御助言と御協力を頂きました。ここに記して感謝いたします。