

小規模貯水池における底質からのマンガンの溶出特性に関する研究

岩手大学工学部 学生会員 ○遠田和弘 盧 孝斌

岩手大学工学部 正 会 員 伊藤 歩 相澤治郎 海田輝之

1. はじめに

ダム湖や湖沼においては、成層化により底部が貧酸素化することによって鉄、マンガン及び栄養塩類の底質からの溶出が生じる。岩手県大船渡市の綾里川ダムでは、その対策として高濃度酸素溶解装置を用いることにより底部を好気化させ、水質の改善を図っている。その結果、鉄やリンの溶出は抑制され濃度は減少したが、マンガンの溶出は抑制されただけで濃度の大きな減少には至っていない。そこで、本研究では好気及び無酸素条件下での底質からの金属の溶出特性について検討を行った。

2. 実験方法

2. 1 底泥を用いた溶出実験

綾里川ダムの堤体付近と転流堰の二点で採取した底泥を使用した。底泥の金属含有量を表 1 に示す。金属含有量は、底泥を硝酸と塩酸による煮沸溶出法で前処理した後、ICP-MS により測定した。また、リンは硝酸と硫酸による分解法で前処理した後、モリブデン青吸光光度法により測定した。

異なる溶存酸素濃度によって、底泥からどの金属がどの程度溶出してくるのかを比較検討するため、表 2 に示した実験条件で底泥濃度を 1%とし、25℃、120rpm で pH を調整せず振とうし、溶出実験を行った。採水後、遠心分離を行い 1μm のメンブレンフィルターでろ過し、そのろ液を試料水とした。測定項目は溶解性金属、pH、ORP、DO、PO₄-P である。金属濃度の測定は硝酸と塩酸による煮沸溶出法で前処理した後、ICP-MS により測定した。Fe は 1,10-フェナントロリン法で測定し、PO₄-P はろ液をモリブデン青吸光光度法で測定した。

2. 2 岩石を用いた溶出実験

綾里川ダム建設前にボーリングした際のコアサンプルを岩石の種類別に分類し、ステンレス製の乳鉢で磨り潰し、粒径 250μm 以下としたものを使用した。各岩石の金属含有量を表 3 に示す。金属含有量は、王水煮沸法で前処理した後、ICP-MS により測定した。

異なる溶存酸素濃度によって、岩石からどの金属がどの程度溶出してくるのかを比較検討するために、表 4 に示した実験条件で、岩石の粉末と超純水を重量体積比で 1:10 となるように混合し、25℃、120rpm で振とうし、溶出実験を行った。緩衝溶液として Tris-HCl を 0.05M となるように入れ、pH を 7 とし、必要な場合には 1M の HCl と 1M の NaOH 溶液で pH を調整した。採水、ろ過及び測定は 2.1 の実験と同様の方法により行った。

表 1 金属含有量(mg/kg)

	堤体A	堤体B	転流堰A	転流堰B
Al	32200	33900	30900	38800
P	2570	2490	931	1180
Ca	23700	24400	22500	28300
Cr	17.8	17.4	11.8	14.2
Mn	2070	2010	1220	1720
Fe	47100	41900	39300	40300
Ni	3.79	3.64	2.71	3.77
Cu	18.4	18.9	12.3	17.1
Zn	2220	2160	105	475
As	33.1	32.7	9.24	18.1
Cd	1.13	1.08	0.244	0.724
Pb	45.3	46.0	25.9	48.0

(注) A;潜水士が採取した表層の泥

B;採泥器により採取した表層の泥

表 2 実験条件

Run1	堤体A	好気	Run5	転流堰A	好気
Run2		無酸素	Run6		無酸素
Run3	堤体B	好気	Run7	転流堰B	好気
Run4		無酸素	Run8		無酸素

表 3 金属含有量(mg/kg)

	凝灰岩	凝灰質 細粒砂岩	極細粒砂岩
Al	24200	10600	10300
Ca	28300	16400	33700
Cr	25.5	92.0	80.3
Mn	1040	1640	1820
Fe	49100	35600	32600
Ni	11.2	40.4	34.8
Cu	59.6	18.8	11.0
Zn	65.4	98.0	80.0
As	0.984	9.87	4.02
Cd	0.070	0.155	0.110
Pb	13.9	27.8	18.0

表 4 実験条件

Run1	凝灰岩	好気	Run3	凝灰質細粒砂岩	好気	Run5	極細粒砂岩	好気
Run2		無酸素	Run4		無酸素	Run6		無酸素

3. 実験結果及び考察

3. 1 底泥を用いた溶出実験

図1にpHの時間変化、図2にORPの時間変化、図3に各金属濃度の時間変化を示す。堤体付近の底泥について見ると、実験開始後から48時間目までに好気条件のRun1、3ではpHが初期値の6.9から5.6に低下した。それによってRun1、3のMnの濃度が大きく増加した。これは、硝化によりpHが低下したことでMnが溶出したと考えられる。それに対してAs、Fe、 $\text{PO}_4\text{-P}$ の濃度が振とう開始後に増加したが48時間目以降では減少した。これは、第一鉄が酸化され第二鉄となり水酸化第二鉄とAsや $\text{PO}_4\text{-P}$ が共沈したためと考えられる。これらの結果は、いったん溶出したMnはFeや $\text{PO}_4\text{-P}$ とは異なり、好気条件であっても化学的には沈殿しにくいことを示している。次に、無酸素条件のRun2、4を見ると、As、Fe、 $\text{PO}_4\text{-P}$ が溶出した。また、Mnも好気条件に比べると少ないが溶出した。これはORPも低くなっていることから、還元状態になっていたため溶出したと考えられる。

一方、転流堰の底泥について見ると、好気条件(Run5、7)と無酸素条件(Run6、8)でのpHの差はほとんど見られなかった。As、Fe、 $\text{PO}_4\text{-P}$ そしてMnの濃度が好気条件よりも無酸素条件のRun6、8で溶出した。無酸素条件でより溶出したことは、還元されたことにより、溶けやすい形態になったためと考えられる。

3. 2 岩石を用いた溶出実験

図4にMn濃度の時間変化を示す。図には示さないが、実験期間中のpHの変動はほとんど見られなかった。金属濃度は測定した項目の中で見るとMnが高く、Run5において最大で26.5mg/lとなった。Run1、3の凝灰岩とRun5、6の極細粒砂岩では無酸素条件よりも好気条件で多く溶出した。一方、Run3、4の凝灰質細粒砂岩では好気条件よりも無酸素条件で多く溶出した。

4. まとめ

綾里川ダムの底質を構成する岩石からMnが溶出する可能性が高く、さらに、その上に堆積している底泥についてはpHの低下や嫌気化によりMnの溶出が促進されることが示された。

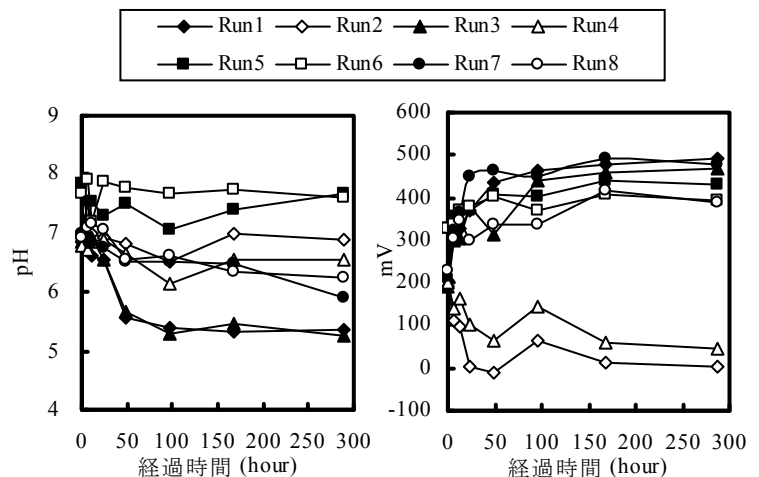


図1 pHの時間変化(底泥)

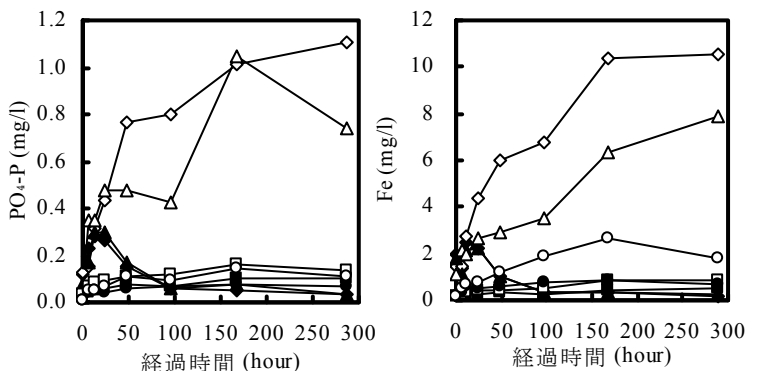
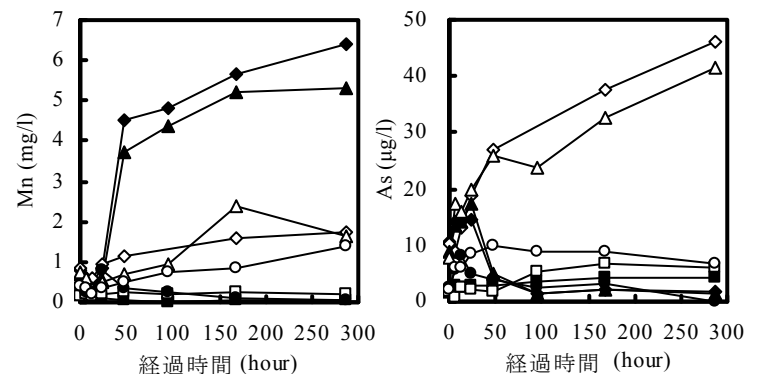


図3 各金属濃度の時間変化(底泥)

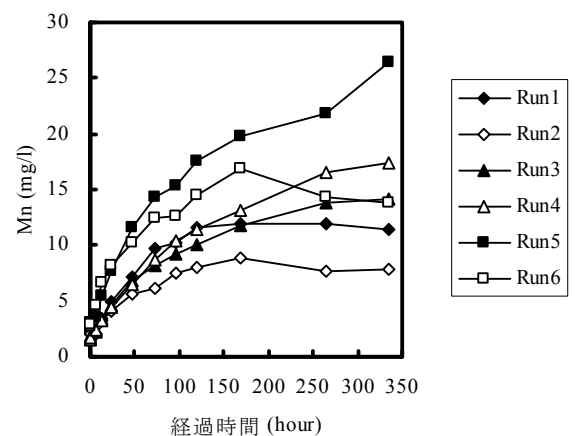


図4 Mn濃度の時間変化(岩石)