

無酸素条件下での底質からの Mn の溶出に関する研究

岩手大学工学部 学生会員 ○遠田和弘 佐藤俊介

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

岩手県大船渡市の綾里川ダムでは、底層が貧酸素化し、底層部付近ではマンガン、鉄、リンの濃度が増加し、特にマンガンは水道水としての水利用に障害を与えている。無酸素条件下で、微生物学的または化学的なマンガンの還元が起こることが報告されている¹⁾。

そこで、本研究では無酸素条件下での底質からのマンガンの溶出特性を実験的に検討し、マンガン溶出のメカニズムについて考察を行った。

2. 実験方法

(1) 実験材料

綾里川ダムの堤体付近で採取した底泥と、ダム建設前にボーリングした際のコアサンプルを実験に使用した。底泥の Ca、Mn、Fe の含有量 (g/kg) はそれぞれ 4.77、2.13、30.7 であり、強熱減量は 2.0%であった。使用したコアサンプルは極細粒砂岩であり、ステンレス製の乳鉢で磨り潰し、250 μ m 以下の粒子を使用した。極細粒砂岩の Ca、Mn、Fe の含有量 (g/kg) はそれぞれ 21.2、1.34、31.1 であった。

(2) 溶出実験

底質からのマンガンの溶出特性を検討するために、底泥と岩石についてそれぞれ単独の条件と混合した条件で溶出実験を行った。同時に、微生物の影響を検討するために、滅菌した底泥のみの条件と、滅菌した底泥に岩石を混合した条件でも実験を行った。

次に、底泥濃度の影響を検討するために、底泥濃度を変え、滅菌した底泥のみの条件と、岩石と混合した条件についても検討した。なお、混合条件は岩石を水と混ぜた直後、pH が高くなるので、安定させるために岩石のみで3日間振とうし、その後底泥を添加した。

さらに、底泥に CaCl₂ 溶液を加え、Ca 濃度が Mn の溶出に及ぼす影響を検討した。

すべての実験で、底泥濃度を乾燥重量換算で 10g/l、岩石の粉末濃度を 100g/l とし、窒素曝気を行い無酸素条件とし、pH を 7 に調整し、25 $^{\circ}$ C、120rpm で振とうした。ただし、底泥濃度を変化させた条件は、乾燥重量

換算で 1、5、10g/l とした。振とう開始後、経時的に採水を行い、遠心分離後に上澄液を孔径 1 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、そのろ液を試験水とした。分析項目は pH、ORP、DO 及び溶解性金属濃度とし、pH は採水後、変化があった場合は 1M の HCl 溶液と 1M の NaOH 溶液で 7 に調整した。溶解性金属は硝酸と塩酸による煮沸溶出法で前処理した後、ICP-MS を用いて測定した。なお、底泥の滅菌は、オートクレーブで 121 $^{\circ}$ C、30 分で高圧蒸気滅菌を行った。

3. 実験結果及び考察

(1) 底質からのマンガンの溶出と微生物による影響

図-1 に溶解性 Mn 濃度と Ca 濃度の経時変化を示す。Mn 濃度はすべての条件で時間の経過に伴い徐々に増加し、底泥と岩石のいずれからでも Mn が溶出した。底泥、岩石のそれぞれ単独の条件では Mn 濃度の大きな差は見られなかった。本実験における岩石の粉末濃度は底泥濃度 10 倍なので、岩石より底泥からの Mn の溶出量が多いことがわかった。一方、底泥と岩石の混合条件での Mn 濃度は、約 7.1mg/l に達し、底泥と岩石の単独条件での濃度の和よりも大きくなった。これは底泥と岩石の間で何らかの反応が起こり、底泥あるいは岩石からより多くの Mn が溶出したことを示している。

一方、滅菌を行った条件をみると、底泥単独の条件、底泥と岩石の混合条件ともに滅菌を行った条件のほうが、わずかに Mn 濃度が高いことより、混合条件での Mn 濃度の顕著な増加は微生物によるマンガンの還元によるものではないと考えられる。

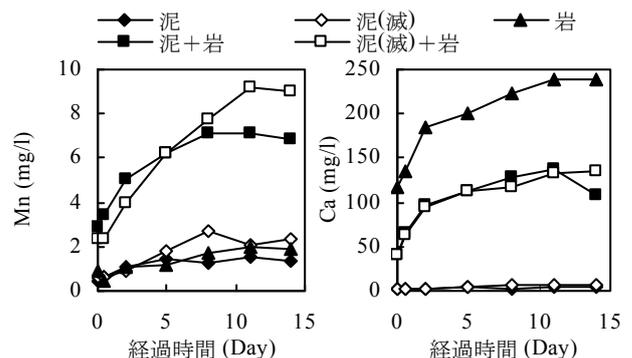


図-1 溶解性 Mn と Ca 濃度の経時変化

溶解性 Ca 濃度は、Mn 濃度と同様にすべての条件で時間の経過に伴い徐々に増加した。岩石のみの条件で最大となり、240mg/l に達した。また、底泥のみの条件は他の条件に比べ、濃度が低く最大でも 4.1mg/l であった。一方、底泥と岩石の混合条件では、底泥と岩石の単独条件の和より濃度が低くなり、Mn とは異なった溶出特性を示した。

(2) 異なる底泥濃度条件下でのマンガンの溶出

図-2 に溶解性の Mn、Ca と第一鉄の濃度の経時変化を示す。なお、横軸の経過時間は、底泥を添加した時を 0 とした。底泥のみの条件では、Mn 濃度は時間の経過に伴い徐々に増加し、底泥濃度が高いほど高くなった。底泥と岩石の混合条件では、Mn 濃度は底泥の添加直後に顕著な増加が見られ、底泥濃度が高いほど高くなった。この顕著な増加の後に Mn 濃度の低下が見られたが、これについては今後検討が必要である。溶解性 Ca 濃度は、底泥のみの条件で時間の経過に伴い徐々に増加したが、底泥と岩石を混合した条件では、底泥の添加直後に減少し、その後、徐々に増加した。混合条件では、底泥濃度が高いほど Ca 濃度は低くなった。この結果より、岩石からの Ca の溶出は底泥濃度の増加によって抑制されることがわかった。また、底泥添加後の Ca 濃度の減少と Mn 濃度の増加に関係があることが考えられる。溶解性第一鉄濃度は底泥のみの条件で時間の経過に伴い顕著に増加したが、底泥と岩石を混合した条件では濃度の増加はわずかであった。これは、岩石への第一鉄イオンの吸着あるいは第一鉄イオンに

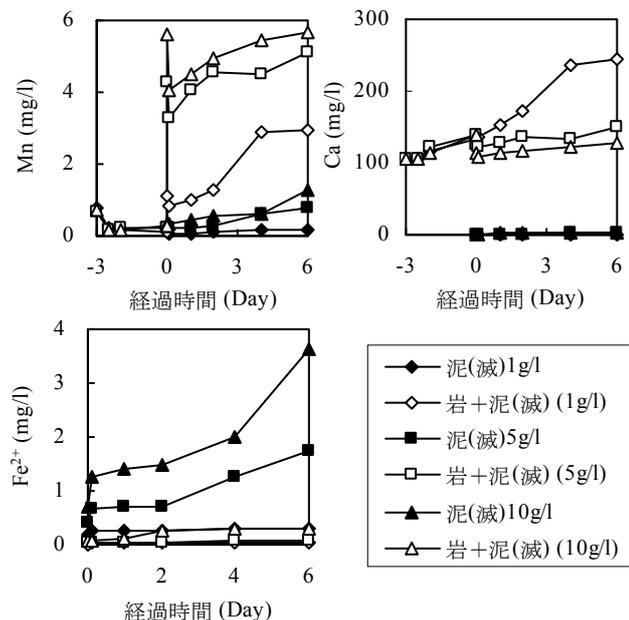


図-2 溶解性 Mn、Ca と Fe²⁺濃度の経時変化

表-1 Ca²⁺が Mn の溶出に及ぼす影響

| 添加Ca濃度 (mg/l) | 0 | 36 | 72 |
|---------------|------|------|------|
| Ca濃度 (mg/l) | 0.9 | 16.4 | 46.0 |
| Mn濃度 (mg/l) | 0.23 | 1.73 | 3.41 |

よる岩石の構成成分の還元によるものと考えられる。

(3) 底泥からの Mn の溶出に及ぼす Ca イオンの影響

Ca と Mn の関係を検討するために、異なる初期 Ca 濃度での底泥の溶出実験を行った。振とう開始から 5 分後の結果を表-1 に示す。溶解性 Ca 濃度は、初期の設定濃度より大きく減少していることがわかる。また、初期 Ca 濃度が高くなるにつれて、溶解性 Mn 濃度が増加していることがわかる。同一原子価のイオンでは、イオン半径が大きくなるにつれて交換力が大きくなる²⁾。各金属のイオン半径は Ca²⁺ (1.28 Å) > Mn²⁺ (1.10 Å) であることから³⁾、Ca²⁺が底泥中の Mn²⁺とイオン交換したことにより溶解性 Mn 濃度が増加したと考えられる。この結果より、底泥と岩石を混合した条件において、溶解性 Mn 濃度が、それぞれ単独の条件での濃度の和よりも高くなり、逆に、溶解性 Ca 濃度が低下した原因の一つとして、底泥中の Mn²⁺と岩石から溶出した Ca²⁺とのイオン交換が示唆される。また、Fe²⁺がマンガン還元に影響を及ぼすと報告されているので、今後、検討する必要がある。

4. まとめ

本研究で得られた結果を以下に示す。

- 本実験で使用した底泥と岩石では、底泥からの Mn の溶出量のほうが多くなった。
- 微生物によるマンガンの還元は、本実験条件では底泥では起こらなかった。
- 底泥と岩石を混合した条件では、岩石から溶出した Ca²⁺と底泥中の Mn²⁺とのイオン交換により溶解性 Mn 濃度が増加し、底泥と岩石の単独の条件での和よりも大きくなった。

参考文献

- 1) David J. Burdige: Effects of Manganese Oxide Mineralogy on Microbial and Chemical Manganese Reduction, *Geomicrobiology Journal*, Vol.10, pp.27-48, 1992
- 2) 船引真吾: 新編土壌学講義, 養賢堂, 1979
- 3) 久保亮五, 長倉三郎, 井口洋夫, 江沢 洋: 岩波理化学辞典 第4版, 岩波書店, 1987