

B-47 小規模貯水池における底質からのMnの 溶出要因に関する研究

伊藤 歩^{1*}・○遠田 和弘²・佐々木 貴史³・相澤 治郎⁴・海田 輝之⁴

¹岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

²岩手大学大学院工学研究科建設環境工学専攻 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

³山形大学工学部機器分析技術室 (〒992-8510 山形県米沢市城南4-3-16)

⁴岩手大学工学部建設環境工学科 (〒020-8551 岩手県盛岡市上田4-3-5)

* E-mail: aitou@iwate-u.ac.jp

1. はじめに

岩手県綾里川ダムでは、春季から秋季にかけて水温躍層が形成され、底層が貧酸素化し、底層部付近ではマンガ、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。そのため、底層から貧酸素水を汲み上げ、高濃度の酸素を溶解させた水を底層に供給し、底層の嫌気化を防ぐ対策が行われ、鉄やリンの濃度の低下とマンガン濃度の増加抑制といった一定の効果が得られている^{1,2)}。しかしながら、マンガンは、鉄やリンと異なり、一旦底層から溶出すると、中性付近の pH 条件では溶存酸素による酸化が起こり難く³⁾、沈殿による濃度の低下はほとんど期待できない。

以上の背景から、本研究では、まず、綾里川ダムにおいて高濃度酸素溶解水の供給前後での鉛直方向における水質分布について調査を行い、Mn 濃度との相関が高い金属を検索した。さらに、堤体付近における底泥と底質のコアサンプルに含まれる各種岩石からの金属類の溶出特性を実験的に検討し、綾里川ダムの底層部におけるマンガンの水質形成機構について考察を行った。

2. 調査及び実験方法

(1) 綾里川ダムにおける水質調査

研究対象としたのは平成12年10月に竣工した岩手県大船渡市三陸町の綾里川ダムである。調査期間は平成16年8月25日から平成16年12月2日であり、この間に計9回の調査を行った。水質改善のために今回使用した装置は、酸素発生装置と気体溶解装置から構成されている。装置の運転は第2回調査(9月8日)終了後の夕方に開始し、

調査終了まで連続的に行われた。

調査地点は、堤体から35mの地点のほぼ流心とし、底部から1, 2, 3mの地点の湖水を採取した。なお、1回目の調査では水面から0.5, 5, 15, 20m, 9回目では水面から0.5, 6, 16, 21mの地点での採水も行った。分析項目は、各種溶解性金属と全リンとし、分析方法は河川水質試験方法(案)⁴⁾に準拠し、溶解性金属は孔径1μmのMFでろ過後、ICP-MSで分析した。

(2) 底質からの金属溶出実験

a) 実験材料

平成18年7月13日に綾里川ダムの堤体付近で潜水土とエクマンバージ採泥器による2通りで採泥し、潜水土によるものをA、採泥器によるものをBとした。これらの底泥の強熱減量はAが1.5%、Bが1.6%であった。平成18年10月19日に綾里川ダムの堤体付近で採泥器を用いて再度底泥を採取した。この底泥をCとし、強熱減量は2.0%であった。底泥A, B, CのCaとMnの含有量(g/kg)はそれぞれ、7.31と2.07, 7.52と2.01, 4.78と2.37であった。

綾里川ダムの底質を構成する岩石として、建設前にボーリングした際のコアサンプルを使用した。実験にはダムの地盤の代表的な岩石である、凝灰岩、凝灰質細粒砂岩、極細粒砂岩の3種類を対象とし、粒径250μm以下として使用した。それぞれの岩石のCaとMnの含有量(g/kg)は、凝灰岩が37.5と1.52、凝灰質細粒砂岩が22.1と1.62、極細粒砂岩が21.2と1.34であった。

b) 実験方法

まず、底泥A, Bを用いた溶出実験の方法について述べる。実験は、底泥濃度を乾燥重量換算で10g/lとし、25℃の恒温室にてpHを調整せずに好気条件と無酸素条件の下で120rpmで振とうして行った。

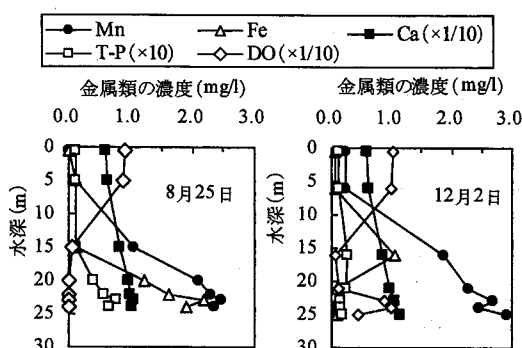


図-1 水深方向での金属類の濃度分布

表-1 溶解性 Mn 濃度とその他の金属濃度との相関係数 (r) [n=21]

Al	0.344	Cu	0.137
Ca	0.756	Zn	0.064
Cr	0.641	As	0.062
Fe	0.081	Cd	0.215
Ni	0.194	Pb	0.171

3 種類の岩石を用いた実験は、岩石の粉末濃度を 100g/l とし、25℃、120rpm で振とうし、pH を 7 に調整して溶出実験を行った。

次に、底泥 C と岩石を混合した場合について述べる。底泥濃度を 10g/l、凝灰質細粒砂岩の粉末濃度を 100g/l とし、25℃、120rpm で振とうし、溶出実験を行った。なお、比較のため、底泥と岩石についてそれぞれ単独の条件も同時に行った。pH 測定後に pH を 7 に調整した。

上記全ての実験において、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 1μm の MF 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、溶解性金属は前処理した後、ICP-MS を用いて測定した。

3. 実験結果及び考察

(1) 綾里川ダムの底層における水質の状況

図-1 に平成 16 年 8 月 25 日と 12 月 2 日における水深方向での金属類の濃度分布を示す。高濃度酸素溶解水の供給開始前では金属類の濃度は、底層部において顕著に高くなっていることが分かる。供給開始後における底層部では、T-P と Fe は時間が経過するにつれて濃度が大きく減少した。Mn 濃度は供給開始後は 1.8mg/l に減少したが、その後は増加して最大で 2.9mg/l となった。Ca 濃度は、緩やかに増加し、最大で 11.2mg/l となった。その他の溶解性金属の濃度は 0.08mg/l 以下であった。

表-1 に溶解性 Mn 濃度とその他の金属濃度との相関係数を示す。本研究で分析した金属の中で Mn 濃度と最も相関が高いものは Ca であり、その回帰式は $y = 0.69x -$

4.73 (Mn : y (mg/l), Ca : x (mg/l)) であった。

(2) 底質からの金属類の溶出特性

a) 底泥の場合

pH は実験初期において 6.9 であり、その後は好気条件において 5.3 付近まで低下した。この低下は好気条件のみで観察されたことから硝化反応によるものと考えられる。ORP は実験初期において 190~200mV であり、その後は無酸素条件において顕著に低下した。

図-2 に溶解性 Mn 濃度と Ca 濃度の経時変化を示す。まず、Mn と Ca 濃度は実験開始後、好気条件において急激に増加した。この増加は、pH の低下によって底泥に含まれる Mn 及び Ca 化合物の溶解度が増加したためと考えられる。無酸素条件では Mn 濃度の緩やかな増加のみみられた。この増加は上述の ORP の低下からも分かるように底泥が嫌気的な状態となり、底泥中の Mn 化合物が還元され、より溶解しやすい形態に変化したためと考えられる。また、無酸素条件では、Ca 濃度は緩やかに増加した。

表-2 に溶解性 Ca 濃度と Mn 濃度との回帰式とその相関係数を示す。全ての条件において Ca 濃度と Mn 濃度との間に正の相関がみられ、回帰式の傾きは 0.17~0.35 であった。これらの結果から、Ca の溶出に伴い、ある比率で Mn も同時に溶出する傾向があることが分かった。

b) 岩石の場合

実験期間中における pH の変動は 7.2~7.6 であった。

図-3 に溶解性 Mn 濃度と Ca 濃度の経時変化を示す。Mn の濃度は、時間の経過に伴い徐々に増加した。いずれの

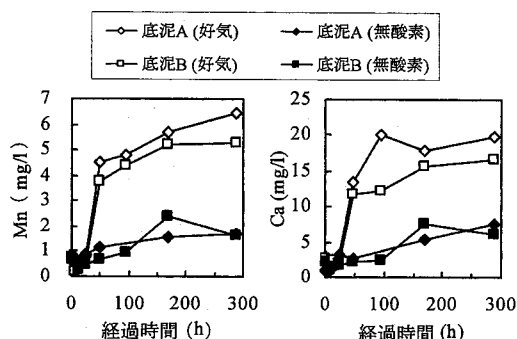


図-2 溶解性 Mn と Ca 濃度の経時変化

表-2 底泥における Ca 濃度と Mn 濃度との回帰式とその相関係数

条件	回帰式	相関係数 (r)
底泥A (好気)	$y = 0.30x - 0.028$	0.98
底泥A (無酸素)	$y = 0.17x + 0.52$	0.93
底泥B (好気)	$y = 0.35x - 0.29$	1.00
底泥B (無酸素)	$y = 0.28x + 0.12$	0.98

岩石においても水との接触によって本実験条件では mg/l オーダーの Mn が溶出することが分かった。また、Ca の濃度も時間の経過に伴い徐々に増加した。

表-3 に Ca 濃度と Mn 濃度との回帰式とその相関係数を示す。全ての条件で、Mn 濃度と Ca 濃度には正の相関がみられ、相関係数は 0.8 以上であった。回帰式の傾きは、無酸素条件での凝灰質細粒砂岩で 0.016 と最も大きかったが、底泥の無酸素条件での値に比べて低かった。

c) 底泥と岩石を混合した場合

実験期間中における pH の変動は 6.9~7.6 であった。図-4 に溶解性 Mn 濃度と Ca 濃度の経時変化を示す。Mn の濃度は、全て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最大となり、底泥のみと岩石のみの条件での Mn 濃度の和よりも大きくなった。底泥と岩石を混合した条件での Mn 溶出量の増加は、底泥中に生息するマンガン還元細菌が岩石中の四価のマンガンを二価の形態に還元したためと考えられる。

Ca 濃度は、全ての条件で時間の経過に伴い徐々に増加した。Ca の濃度は、岩石のみの条件で最大となった。また、底泥と岩石を混合した条件での Ca の濃度は、底泥のみと岩石のみの条件の Ca 濃度の和よりも低くなり、Mn とは異なった溶出特性であった。

表-4 に溶解性 Ca 濃度と Mn 濃度との回帰式とその相関係数を示す。底泥と岩石を混合した場合には、相関は高かったが、回帰式の傾きは約 0.034 であり、底泥単独の場合での傾きには達しなかった。

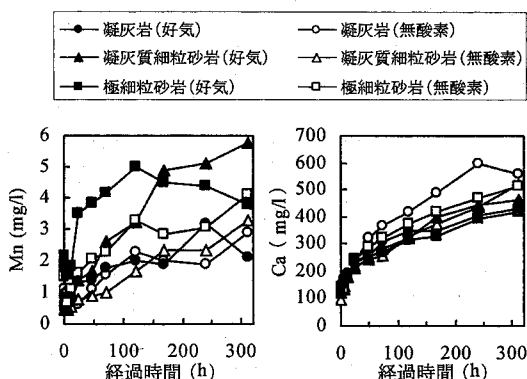


図-3 溶解性 Mn と Ca 濃度の経時変化

表-3 岩石における Ca 濃度と Mn 濃度との回帰式とその相関係数

条件	回帰式	相関係数(r)
凝灰岩(好気)	$y = 0.0036x + 0.25$	0.80
凝灰岩(無酸素)	$y = 0.0062x - 0.14$	0.90
凝灰質細粒砂岩(好気)	$y = 0.006x - 0.29$	0.95
凝灰質細粒砂岩(無酸素)	$y = 0.016x - 1.8$	0.99
極細粒砂岩(好気)	$y = 0.0069x + 0.46$	0.80
極細粒砂岩(無酸素)	$y = 0.011x + 0.63$	0.84

以上の結果から、綾里川ダムの底層における溶解性 Mn 濃度と溶解性 Ca 濃度との比率に最も近くなる条件は堤体付近の底泥の場合であることが分かった。

4. まとめ

本研究では、岩手県綾里川ダムの底層部における水質調査と、ダムの底質を構成する底泥と岩石からの金属類の溶出実験を行った。以下に得られた結果を示す。

- 1) 底層部における溶解性 Mn 濃度と相関が高い金属は Ca であり、その回帰式の傾きは 0.69 であった。
- 2) 底泥及び岩石での Ca と Mn の濃度の相関は高かったが、それらの回帰式の傾きは底泥単独の場合が最も大きく、綾里川ダムでの同様の回帰式の傾きに最も近かった。従って、底層における Mn 濃度の増加は、底泥からの Mn の溶出が要因である可能性が示唆された。

参考文献

- 1) 小野眞也 他：貯水池におけるマンガン溶出対策実験第 41 回 環境工学研究フォーラム講演集, pp.125-127, 2004.
- 2) 海田輝之 他：高濃度酸素水供給による貧酸素化したダム湖の水質改善, 工業用水, No.563, pp.55-65, 2005.
- 3) 和田洋六：造水の技術, 地人書館, 1996.
- 4) 建設省河川局監修, 河川水質試験方法(案), 技報堂出版, 1997.

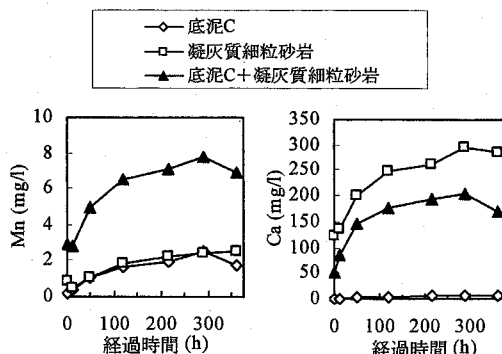


図-4 溶解性 Mn と Ca 濃度の経時変化

表-4 溶解性 Ca 濃度と Mn 濃度との回帰式とその相関係数

条件	回帰式	相関係数(r)
底泥C	$y = 0.38x + 0.020$	0.98
凝灰質細粒砂岩	$y = 0.012x - 0.93$	0.96
底泥C + 凝灰質細粒砂岩	$y = 0.034x + 0.56$	0.97