

横手盆地の地下水のマンガンのについて (第4報)
— 理論的考察 —

芳賀 義昭* 松尾 無子* 小林 淑子*
小 沢 喬志郎**

I はじめに

横手盆地では雄物川町を中心にマンガン (Mn) 濃度の高い井戸水が見られる。我々はその Mn 溶出要因を検討して前報¹⁾に報告した。前報の要旨は横手盆地の地下水理による Mn の還元溶出がその要因であろうと推定したものである。本報では理論的な面から前報の推定に裏付けを施したい。

II 横手盆地の地下水理

一部前報と重複するが、補足的に概要を記す。わかりやすいように模式図を再掲する。(図1)

横手盆地平野部(広さ南北約50km, 東西約12km)は比較的急速に沈降しつつ、堆積を行なった陥没型沈降盆地として、形成されたものである。表層に広がる泥炭層や還元性土壌の分布状況は、前に報告¹⁾したので省略する

図1 横手盆地地下水層模式図

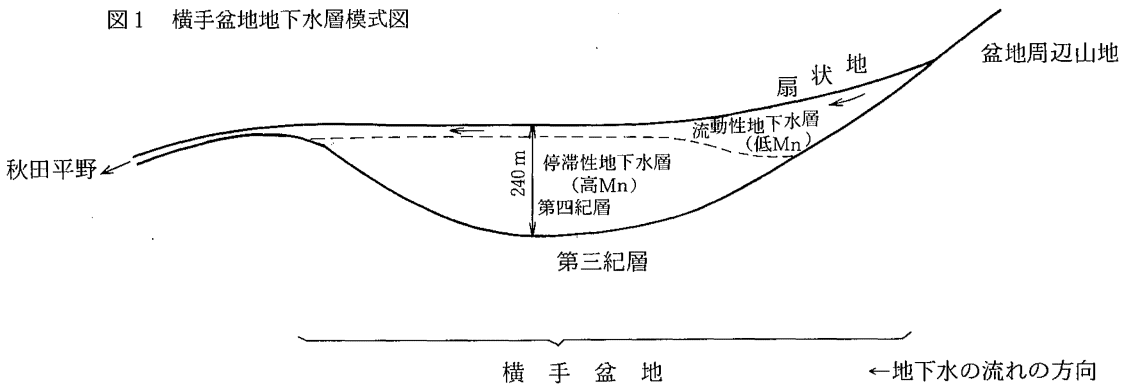


表1 田根森泥炭土壌の断面状態

試料No	深さ (cm)	土 壌 の 種 類
1	0 ~ 3	火山灰土
2	3 ~ 5	スゲーヨシ泥炭土
3	5 ~ 14	火山灰土
4	14 ~ 19	スゲーヨシ泥炭土
5	19 ~ 34	火山灰土
6	34 ~ 39	スゲーヨシ泥炭土
7	39 ~ 41	火山灰土を含む泥炭土
8	41 ~	スゲーヨシ泥炭土

が、泥炭の年代を庄子貞雄たちが測定している²⁾。測定地域は雄物川町中心部から約5km東北方の大雄村田根森付近で、盆地沈降のほぼ中心(最深部)である。この報告から土壌の断面状態を抜粋し表1に示す。又 ¹⁴C年代測定値は次のようである。

試料No 2 : 4.600 ± 110 年 B.P.

” No. 6 : 12.880 ± 210 年 ”

泥炭層は地表近くの数mないし10数mの深さに賦存するのみで、それ以上深い所には見られないが、この報告から横手盆地が形成された年代の古さを想像することが出来よう。第三紀層と第四紀層の境界面の深さは、最深部で地表より240m以上に及ぶが、これは海面下約200mである。この第四紀層に湛えられた地下水は周囲の不透水性の第三紀層によって流出が制限され、停滞を余儀なくされていると考えられるのである。

* 秋田県衛生科学研究所 ** (現) 秋田県秋田保健所

Ⅲ O₂ 分圧, PH, E_H (酸化還元電位) の平衡関係について

酸化還元反応 $ox + ne = red$

において, 電位 E_H と酸化還元に干渉する溶液組成との関係は, Nernst の方程式³⁾として知られる。

$$E_H = E_H^0 + \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{\{ox\}}{\{red\}}$$

$$E_H^0: \text{標準酸化還元電位} (= \frac{2.3 RT}{nF} \log K)$$

K: 平衡定数

R: 気体定数 8.314 ジュール/度・モル

T: 絶対温度

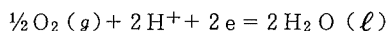
n: 移行する電子数

F: ファラデーの定数 96495 クーロン/当量

{ox}: 酸化体の濃度

{red}: 還元体の濃度

今, O₂ 分圧 P_{O₂} の気相と平衡にある系



を考え, E_H が O₂ 分圧, PH のみによって決まると仮定すると,

$$\log K = 41.55 \quad (T = 298^\circ K), \quad n = 2,$$

として Nernst の式は次のように表わされる。

$$E_H = 5.9 \times 10^{-2} \{ 20.78 + \frac{1}{4} \log P_{O_2} - PH \}$$

平衡定数 K はここでは文献³⁾の数値 (Stability Constants of Metal-Ion Complexes より引用された平衡定数) を採用した。上式を PH 毎に示すと図 2 のようである。

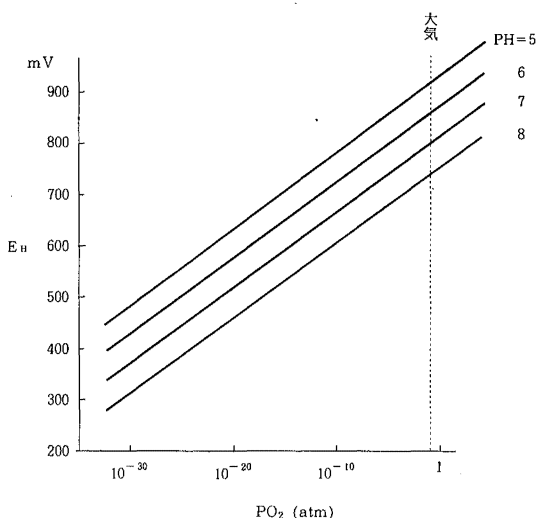
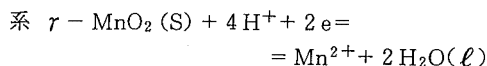


図 2 P_{O₂}, PH—E_H 平衡系

Ⅳ MnO₂—Mn²⁺系における { Mn²⁺ }, PH と E_H について

地下水中の Mn の化学型は複雑である。従って Mn の干渉する酸化還元反応も多岐にわたり, 平衡組成も, それに伴う平衡定数も一律ではない。ここでは一般的な型として MnO₂ を採り上げ, MnO₂—Mn²⁺ 系における { Mn²⁺ }, PH, E_H について検討した。



において, 文献³⁾より

$$\log K = 40.84 \quad (T = 298^\circ K), \quad n = 2,$$

とし, { Mn²⁺ } を $x \text{ mg}/\ell$ とすると

$$E_H = 1.347 - 0.118 PH - 0.0295 \log x$$

が得られる。これを PH 毎に示すと図 3 のようである。

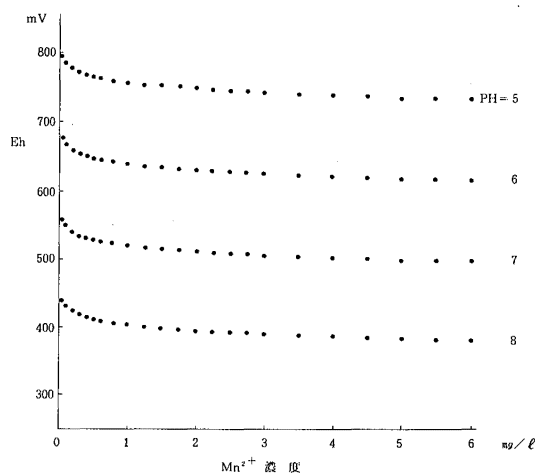


図 3 MnO₂—Mn²⁺ 平衡系

V 実測値に関する評価

我々が現地で測定した井戸水のうち Mn 濃度が 0.3 ㎎/ℓ 以上のものでは

$$E_H = 438 \pm 26 \text{ mV}$$

$$PH = 6.06 \pm 0.21$$

であった。

図 2 において E_H が 400~500 mV であるためには, PH = 6 では, P_{O₂} = 10⁻²⁵~10⁻³⁰ atm でなければならない。昭和 56 年度現地で数地点を掘削し, 地下水の溶存酸素 (DO) を測定したが, 殆んどが 1 ㎎/ℓ 未満であった⁴⁾。これは大気中の O₂ を飽和した水の DO (8.8 ㎎/ℓ 程度) と比較して非常に小さい。このような状態にあるのは, 地下水が O₂ の供給源から遮断されているとか, あるいは有機物による O₂ の消費が多いと云った, いわゆる酸欠の状況におかれていることを意味する。前述した如く, 横手盆地にはその表層に不透水性の泥炭層や火山

灰層が広く散在して被覆し、そのため排水が悪く、還元性土壌層が多い。また盆地の地下構造は図1に示した如く、新鮮な O_2 豊富な地下水が流れるのは、殆んど表層部のみと考えられる。第四紀層低部に停滞する地下水は、長期間新鮮な水と入れかわることはないであろうし、当然 O_2 は不足し、電位は降下すると思われる。この状態は一般大気に対しては勿論不安定で、大気と平衡すれば E_H は800~900 mV迄上昇するであろうし、このとき Mn^{2+} は MnO_2 として析出して来るであろう。実際に現地では、地下水汲み上げのポンプ場で、揚水の触れる部分で MnO_2 の析出によって、特徴的な黒色に染まっているのが観察された。

図3によると $E_H = 400 \sim 500$ mVでは、 MnO_2 から数 μ molの Mn^{2+} を溶解するのは可能である。 Mn は $PH = 6$ でも $MnCO_3$ を生じ、沈殿することによって、或る程度溶出は抑制されるけれども、文献³⁾によれば、 2×10^{-3} Mの全炭酸を含む水の Mn 溶解度は $PH = 6$ では $\log - 3 \text{ mol/l} = 55 \mu$ 程度である。また全濃度 $= 2 \times 10^{-3}$ molで、且つ可溶な金属イオン物質の活動度が 10^{-5} molの場合、 P_e (相対的電子活動度) - PH ダイアグラムには電位 $= 500$ mV以下、 $PH = 6$ においては Mn は Mn^{2+} の形を取ることが示されている。勿論他の Mn 鉱物で、化学形が異なれば、 Mn の溶解量が異なることは当然考えられる。しかし一般的に $PH = 6$ 、 $E_H = 400 \sim 500$ mVの範囲内では、現地の井戸水にみられる程度の Mn を溶解することは十分に可能である。

VI Mn還元溶出の速度

我々の実験によれば、一定量の土に水を満してふ卵びんに密封し、室温に保存すると DO が減少し始め、 E_H が下って来る。それらが或る程度に達すると、やがて Mn の溶出が始まる。数種類の土について同じような結果が得られた⁵⁾ いずれも数週間程度で Mn 溶出がみられるので、横手盆地の地下構造形成の古い年代を考えれば、今地下水の Mn 還元溶出の検討に当っては、反応速度を特に考慮する必要はないものと考ええる。

VII ま と め

横手盆地にみられる Mn 濃度の高い井戸水について、実測して得られた数値 ($PH = 6$ 、 $E_H = 400 \sim 500$ mV) を、Nernstの式にあてはめてみると、実測値 $M_{Ax} = 5.30 \mu$ 程度の Mn を溶出することは、理論的に可能である。

謝 辞

本報文のまとめに当って、秋田保健所佐藤信也氏の懇篤なご指導を頂いた。記して謝意を表します。

文 献

- 1) 芳賀義昭たち；横手盆地の地下水のマンガンについて，秋田県衛生科学研究所報，23，141~147 (1979)
- 2) 庄子貞雄たち；秋田県田根森泥炭の ^{14}C 年代，地球科学，28，No.5，197 (1974)
- 3) W. スタム，J.J. モーガン；安部喜也・半谷高久訳，一般水質化学(下)，281~356，488~519 (1976)
- 4) 芳賀義昭たち；横手盆地地下水の溶存酸素量，(未発表)
- 5) 芳賀義昭たち；土壌からの Mn 溶出モデル実験，(未発表)