土壌の物理性　第67号p.11～18（1993）

報　文

水圏環境中における鉄・マンガンの挙動

青　山　　勲*

Behaviour of Iron and Manganese in an Aquatic Environment

Isao Aoyama:
Research Institute for Bioresource Okayama Uneversity

Summary

This paper regards the behaviour of iron and manganese in an aquatic environmnd from the viewpoint of thermodynamics. The important oxidation states of metals are bi－and tri－valency for iron, and tri－and quadri－valency for manganese in water. The metal concentration is determined by certain environmental conditions, such as solubility of metals, themodynamic states of pH, Eh and electron activity, other metal concentration in water, organic and inorganic chelate agents, organics, clay, carbonates, oxidizing agents and so on.

The behaviour of iron and manganese in lakes depends on the seasonal cycle of water mass, which causes changes in the dissolved oxygen concentration in water. Iron and manganese precipitate under the oxidation state and dissolve under the reduction state from sediments. Heavy metals in sediments (Cd, Zn, Pb, Ni, Cu) were determined by atomic absorption spectrometry. Correlation analysis among the metal concentrations in sediments was done. High correlation coefficientss were obtained between two metals. Probability distributions of metal concentration in sediments were disscussed. Most metal concentrations showed logarithmic normal distribution. Different chemical species of metals in sediments were partitioned into selective chemical fractions.

Key words: Aquatic Environment, Sediments, Behaviour of Fe and Mn, Chemical Species of Metals, Potential－pH Diagram, Redox Reaction.

(Soil Phys.Cond.Plant Goowth, Jpn., 67, 11－18, 1993)

I　はじめに

鉄とマンガンは地殻中ではアルミニウムに次いで多量に存在する金属である。マンガンは周期律表で第ⅦA族，鉄は第Ⅷ族に属する遷移元素で，いろいろな酸化状態を有しており，その環境内での存在形態も極めて複雑である。鉄酸化物は約6種類，マンガン酸化物は30数種類以上が知られている。水中では，鉄は2価と3価，マンガンは2価と4価の酸化状態が最も重要である。鉄やマンガンの土壌中での輸送といえども，土壌間隙水の移動によって起こるので，それらの水中での物理化学的存在形態が挙動を支配する主要な因子となるであろう。水中での金属の挙動は酸化還元電位，pH，配位子濃度，有機物やSS量によって支配される。本稿では主として湖沼の底泥堆積物中の鉄，マンガンの挙動を中心に述べる。

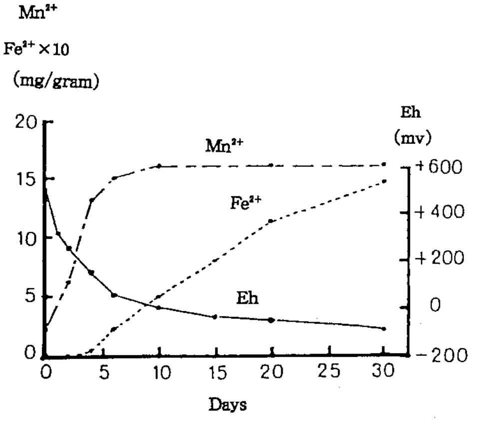
II　鉄，マンガンの物理化学的存在形態

微量重金属は，鉄(Fe)やマンガン(Mn)およびそれらの水和酸化物等と共沈したりするので，鉄，マンガンの挙動はそれ自身が生物にとって必須元素であることと含めて，二重の意味で重要である。水中の金属濃度が何によって決定されるか，その支配要因をあげると，①対象とする金属の溶解度，②pH，Eh，電子活動度等の熱力学的状態，③他の金属の水中濃度，④有機，無機キレート剤等の錯イオン形成剤の濃度，⑤その他有機物，粘土，

*岡山大学　資源生物科学研究所

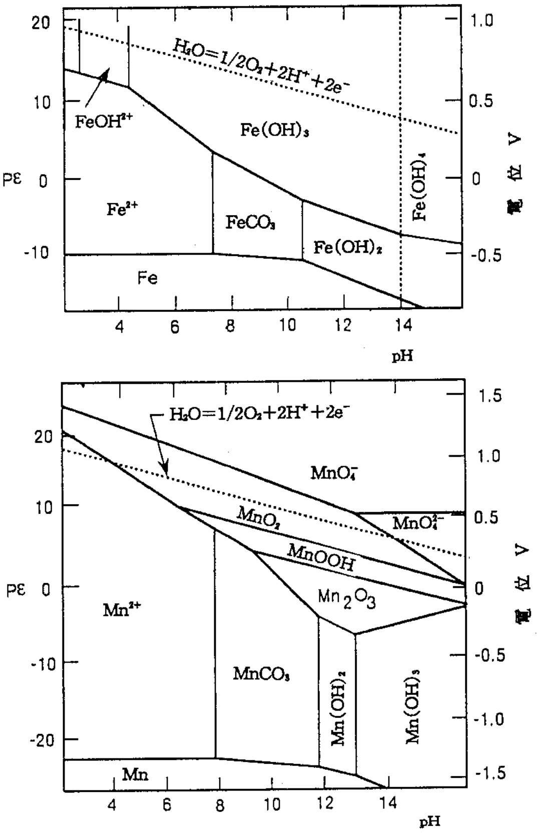
キーワード：水圏環境，堆積物，鉄とマンガンの挙動，金属の化学種，酸化還元反応，電位－pHダイヤグラム

炭酸塩，別の酸化物等が考えられるが，特にpH，Eh，電子活動度は水中における金属の化学種を決定する最も重要な要因となる。ビーカーに堆積物を入れ，酸化状態にある水の酸化還元電位(Eh)を徐々に低下させていったときに，水中のMn（II）およびFe（II）の濃度の変化を図－1に示す。Ehの低下とともに，先ずMn（II）濃度が上昇し，少し遅れてFe（II）濃度が上昇する様子が明確に示されている。これは鉄とマンガンの水中における安定度関係を示すpε（相対的電子活動度）－pHダイヤグラムによって熱力学的に説明される。これを図－2に示す[1]。



図－1　還元過程におけるFe²⁺，Mn²⁺の溶出

Fig. 1　Release of Fe^{2+} and Mn^{2+} from sediment under the process of reduction in water



図－2　鉄、マンガンのpε－pHダイヤグラム

Fig. 2　Potential－pH diagram of Fe and Mn

この図は鉄，マンガンの全濃度が2×10^{-3}Mおよび可溶な金属イオン物質の活動度が10^{-5}Mのときの金属－水系のダイヤグラムであり，それぞれの金属の全濃度や，配位子の存在によって錯体の生成や，ダイヤグラムの形が変わることは言うまでもない。Fe（III）イオンは，一般的にFe（II）イオンやMn（II）及びMn（IV）イオンより錯体をつくる傾向が強く，錯体形成の程度はpHに強く依存する。

図－2の鉄とマンガンのpε－pHダイヤグラムはそれぞれの単独の水系における反応を図で示したものであるが，鉄とマンガンが水中に存在する場合を単純化して考えると，鉄とマンガンに対してそれぞれ次のような平行反応が考えられる。

$$4FeOH^{+}+O_2(aq)+2H_2O=4Fe(OH)_2$$

$$4FeOH^{+}+O_2(aq)+6H_2O=4Fe(OH)_3+4H^{+}$$

$$2Mn^{2+}+O_2(aq)+2H_2O=2MnO_2+4H^{+}$$

$$6Mn^{2+}+O_2(aq)+6H_2O=2Mn_3O_4+12H^{+}$$

両者が共存するとき，

$$2Fe(OH)_3+Mn^{2+}+2H^{+}=MnO_2+4H_2O+2Fe^{2+}$$

上式の質量作用則で表現すると

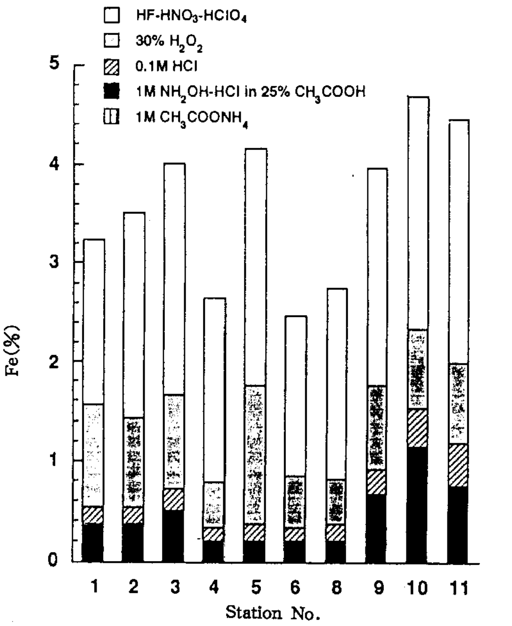
$$[Fe^{2+}]^2/[Mn^{2+}][H^{+}]^2=10^{-5.67}$$

となる。酸化条件の下で，マンガンはMn（II）とMn（IV）が共存しうる。鉄とマンガンが共存するとき，鉄はマンガンより早く酸化される。これらのことからFe^{2+}はMnO_2の強い還元剤として作用し，アルカリ，好気的条件下で，反応は右の方に移ることが予想される。

III　堆積物中の鉄・マンガンの存在形態

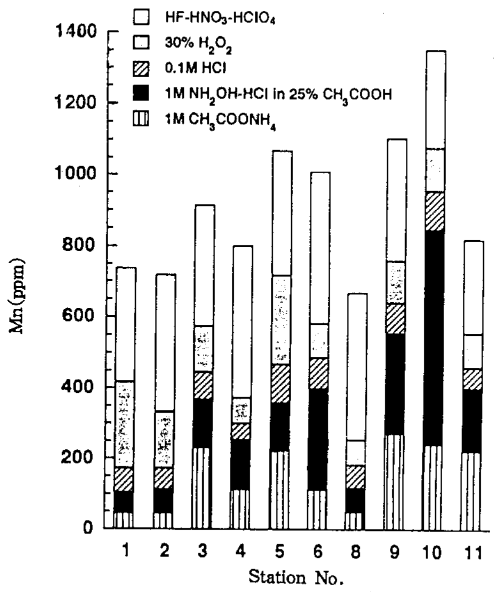
富栄養化のすすんだ湖沼では，ヘドロが堆積し，底泥は還元状態で黒色を呈している。児島湖の堆積物では地点別の平均強熱減量（I.L.）は7～9％で，底泥のpHは7.5前後，酸化還元電位(Eh)は－200～＋65mV，全平均－106±32mVであった[2]。

堆積物中の金属の存在形態を調べるのに，さまざまな方法[3~5]があるが，ここでは種々の化学性をもった抽出液で，堆積物中の鉄，マンガンを分別溶出することによっ



図－3　堆積物中鉄の分画定量値

Fig. 3　Partitioning of iron into selective chemical fractions (% in dry matter)



図－4　堆積物中マンガンの分画定量値

Fig. 4　Partitioning of manganese into selective chemical fractions (ppm in dry matter)

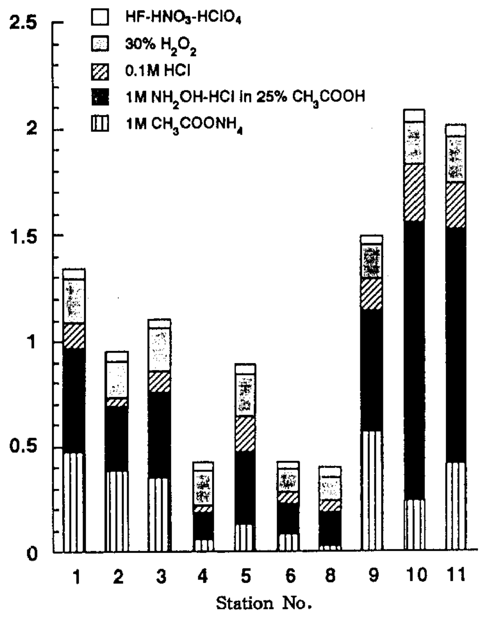
て，その存在形態を調べた。その例を示す[6]。堆積物は採取後風乾し，乾燥試料0.5gをガラス製遠心管に取り，次の抽出液①～⑤を用いて順次抽出残査から金属を抽出した後，抽出液を原子吸光光度計で分析した。①1M酢酸アンモニウム（CH_3COONH_4）：水溶性及び表面吸着している金属の抽出，②25%酢酸中の1M塩酸ヒドロキシルアミン（NH_2OHHCl）：水和酸化物，酸化物，酸可溶性硫化物として存在する金属の抽出，③0.1M塩酸（HCl）：硫化物として存在する金属の抽出，④30%過酸化水素（H_2O_2）：有機物と結合している金属の抽出，⑤フッ化水素酸－硝酸－過塩素酸（HF－HNO_3－HClO_4）：ケイ酸塩フラクションあるいは結晶格子中に結合した金属の抽出。堆積物中の鉄とマンガンの分画分析例をそれぞれ図－3，4に示す。図中Station No.1～11は児島湖内の堆積物を採取した11の地点を表している。堆積物中には1M－CH_3COONH_4で抽出される鉄つまり水溶性の鉄の存在比は皆無であった。水和酸化物，酸可溶性硫化物として存在比は5～25%で，有機物との結合態を含めると約50%を占める。残りの50%は通常では溶出しないケイ酸塩フラクションとして存在する。0.1M－HCl溶出による溶出量が少なく，30%H_2O_2溶液による溶出量の方が多いことから，鉄はFeSとしてよりもFeS_2として存在する量の方が多いことが推察される。

水中の鉄は生物に取り込まれ，有機物と結合し，堆積物中で分解される。そして全量の30～50%の鉄が酸化還元電位の変化で，水－堆積物の間を循環していると考えられる。

一方マンガンでは1M－CH_3COONH_4による溶出量が5～26%とかなり多く，Mn（II）として交換しやすい形態で存在している。水和酸化物として存在すると考えられる比率は10～45%と高い存在比と示した。マンガンも鉄と同様にケイ酸塩フラクションとして存在する比率が高く，次節で述べるように，金属濃度と堆積物の分配係数との相関係数が小さいことを裏付けている。水中に存在するMn（II）は酸化状態で，水和酸化物になり，共沈，吸着したり，またマンガンを摂取した生物体の遺骸が湖底に沈降，分解し，堆積物に取り込まれ，交換吸着態，水和酸化物，炭酸塩や有機物フラクションとして固定される。還元状態の下では，マンガンを吸着した水和酸化物の一部が再溶解し，再びMn（II）として溶出する。このような堆積物中のマンガンの存在形態が変化する過程を熱力学的に考えると，堆積物中においては次のような還元過程が考えられる[7]。

①有機物の分解等により溶存酸素が消失する。

②硝酸イオン（NO_3^-），亜硝酸（NO_2）の大部分がN_2に還元される。



図－5 堆積物中カドミウムの分画定量値

Fig. 5 Partitioning of cadmium into selective chemical fractions (ppm in dry matter)

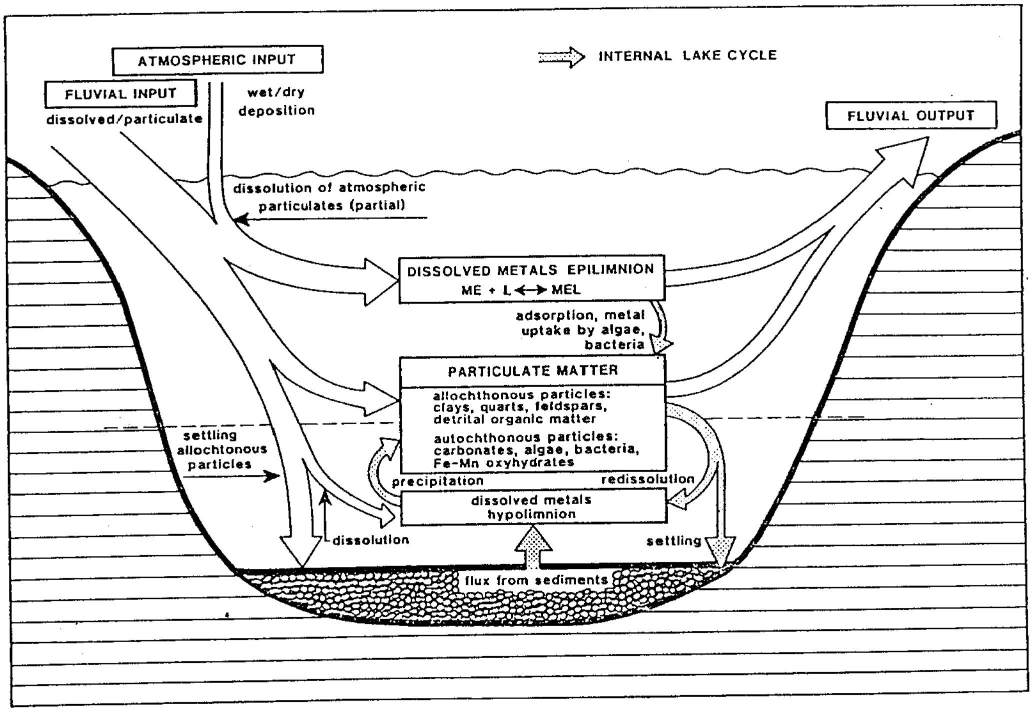
③Mn (Ⅳ) がMn (II) に還元され溶出する。
④Fe (Ⅲ) がFe (II) に還元され溶出する。
⑤硫酸イオン (SO_4^{2-}) がS (II) に還元される。
⑥メタン (CH_4) および微量のH_2が生成する。

湖沼では夏と冬の停滞期には，深層水の溶存酸素の不足からEhが低下し，Mn (II) が溶出し，次いでFe (II) の溶出が始まるため，水中の濃度が増加する。春と秋の循環期には，表層水の溶存酸素の供給により，Fe (II)，Mn (II) が酸化され沈澱する。このような変化が1年間をサイクルに繰り返される。

カドミウム，鉛，亜鉛等の人為的な汚濁に帰因する金属類は，鉄，マンガンと比較して，ケイ酸塩フラクションの存在比が小さく，交換吸着態，水和酸化物，炭酸塩等の形態での存在比が高いのが特徴である。このような有害重金属の一例として堆積物中のカドミウムの分画値を図－5に示す。

Ⅳ 湖沼における鉄・マンガン及び有害重金属の分布と統計的特性

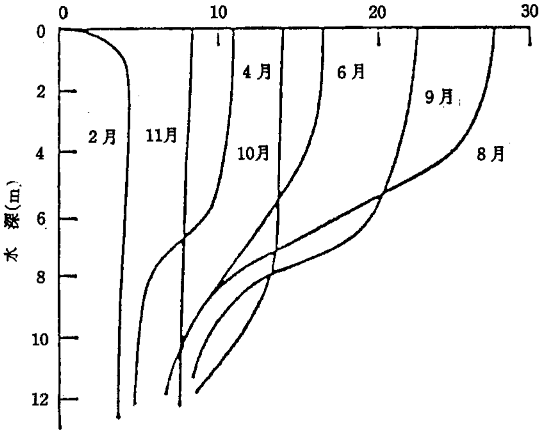
半閉鎖系である湖沼は河川を通して流入する種々の物質の受容体となる。湖沼における栄養塩物質の挙動に関



図－6 湖沼における微量金属の挙動

Fig. 6 Behaviour of trace metals in lakes

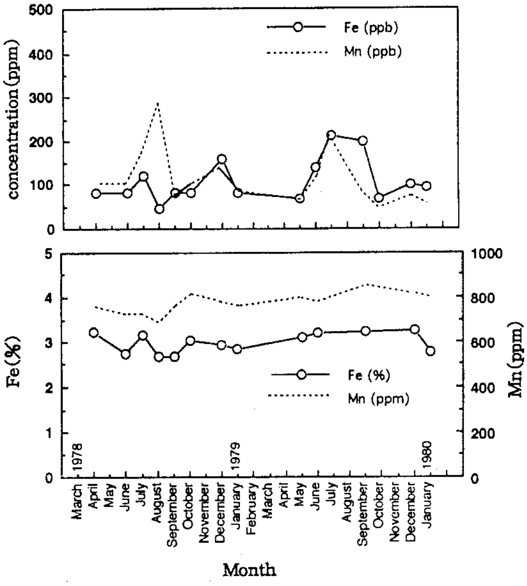
する研究は多いが，重金属の挙動に関する研究は少ない。鉄やマンガンは生物にとっては必須元素であり，その環境中における生態学的，地球化学的な挙動を熱力学的な立場から把握することは重要である。水圏環境中における金属の挙動は複雑な過程から成っており，これら素過程における現象の解明とともに，実際の環境の場におけるマクロな把握も重要である。湖沼のような閉鎖性，停滞水域では水中溶存成分は化学平衡に達しやすく，溶存重金属の一部は流入する懸濁粒子や，鉄やマンガン酸化物のような難溶性化合物とともに，あるいは動植物プランクトンあるいはバクテリア類に摂取された後沈降し，湖底に堆積する。そして堆積物中での有機物の分解過程で，あるいは酸化還元状態の変化で，金属類は可溶化して，再度水中へ溶出してくる。このような湖沼内での金属の循環モデルを図－6に示す[8]。湖沼において物質の循環は気温変動による水の循環に伴う。一般的に湖沼においては図－7に示すように，季節による外気温の変動に応じて，水深方向での水温分布が生じる。冬期，および夏期には，水温による密度差により，表層から表水層，水温躍層，深水層に分離した停滞期が生じる。春期と秋期には，表水層の水温の変化と風による対流が生じて，表層から深層まで均一になる循環期が生じる。このとき表層の溶存酸素，深層の栄養塩類の上下移行が起こる。特に溶存酸素の移行は鉄やマンガンの挙動に強い影響を与える。湖沼における金属の挙動を示す一例として，岡山県南に位置する児島湖内における調査例に基づいて，鉄とマンガンの挙動を論じる。



図－7　湖沼における水温の季節変化

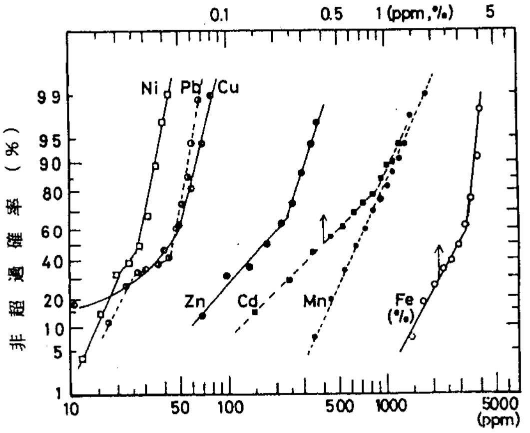
Fig. 7　Seasonal changes in water temperarure profile in lakes

児島湖の湖内8地点及び，児島湖に流入する二級河川笹ケ瀬川及び，倉敷川の河口部と河口から約1km上流の各2地点の合計12地点において毎月1回，湖水表層と底層及び堆積物を採取し，重金属濃度を原子吸光光度計によって分析した。12地点の平均値の月変化を図－8に示す。堆積物中の鉄，マンガン濃度は年間を通して大き



図－8　児島湖における表層水(上)及び堆積物中(下)の金属濃度の月変化

Fig. 8　Monthly change in metal concentration in Lake Kojima. the upper part — upper water, the lower part — sediments



図－9　堆積物中重金属濃度の確率分布

Fig. 9　Probability distribution of metal concentration in sediment

な変動は見られなかったが，両金属の月変化は同じ傾向を持って変化した。一般的には水中の金属濃度は夏と冬の湖の停滞期に高くなる傾向が見られた。湖水中の重金属濃度は流入河川水と堆積物からの溶出の影響を受けて変動しやすいのに比べ，堆積物中の重金属濃度は長期的な変動の集積結果として反映され，短時間での濃度変動は小さかった。つまり堆積物中の含有量は絶対量が多いので，Ehの変化によって明確な濃度変動は見られない。試料の採取地点が近距離であっても変われば，堆積物中の金属濃度も変わることがあるので，短期間での有意な濃度変動を知ることは一般には困難である。堆積物中の金属は表層水からの供給と堆積物下層への拡散，堆積，続成作用，再溶出などにより動的な平衡状態にあると考えられる。全分析値の濃度の確率分布を図－9に示す。マンガン濃度は350～2000mg／kg，鉄濃度は1.5～4％の範囲にあった。堆積物中マンガン濃度の確率分布は明確な対数正規分布を示し，他の重金属については2つのピークを有する分布形となった。この理由は明確ではないが堆積物の重金属吸着能の異なる2種の底質（例えば砂質とヘドロ）が異なった地点で堆積しているためかと考えられる。実際には2つの河口部から児島湖の流出口（樋門によって水位調整が行われている）までの間の澪筋部分の底質は砂質が多く，水の停滞域にはヘドロが堆積している。あるいは，湖流や種々の物理的化学的条件によって金属の沈澱，堆積が地域的に二極分化するようなことがあると，堆積物中の金属濃度の分布が2つのピークを持つようになると推測される。この図から分布の中央値つまり超過確率で50％の値を読みとると，鉄は3.0％，マンガンは670mg／kg，亜鉛(Zn)は180mg／kg，鉛(Pb)は45mg／kg，銅(Cu)は42mg／kg，ニッケル(Ni)は28mg／kg，カドミウム(Cd)は0.40mg／kgであった。

2年間の分析値の平均値について，各分析項目の濃度の相関係数を表－1に示す。堆積物中の各重金属間の濃度の相関係数はMn－Ni間を除き，他のすべての金属間には危険率1％で有意に高いものであった。また各金属濃度と強熱減量（I.L.）との間の相関性も高く，これは重金属類と有機物との結合性を示唆した。この関係はNiを除き，各金属とリン（P）との相関関係にも現れている。堆積物中のリンは堆積した植物プランクトンを起源とすると考えられ，その分離過程で生じる種々の有機物，例えばフミン酸，フルボ酸と重金属との強い結合がリン濃度を重金属濃度との相関係数を高めることになる。しかしリンとI.L.との相関関係は統計的に有意ではなかった。この理由はI.L.の分析値の中には，有機物の燃焼による水分や炭酸ガスによる重量損失が主要な部分を占めるが，一部は他の無機的成分による増減があるので，I.L.の値がそのまま有機物量を表すものではない。また一方，リンの含有量についても生物起源のものと無機起源のものとが混在することが考えられ，両者はそれぞれに一部の有機物含有量を反映するものではあるが，両者間についてはむしろ独立な存在であることによるものと考えられる。またリン化合物，例えばリン酸第二鉄と重金属との直接的な結合により，共沈して水中

表－1 底泥中の重金属濃度の相関係数

Table1 Correlation coeffients among metal concentrations in sediment

	I.L.	T－P	Fe	Mn	Cd	Zn	Cu	Pb	Ni	Eh
I.L.										
T－P	0.531									
Fe	0.966	0.676								
Mn	0.706	0.874	0.839							
Cd	0.880	0.795	0.912	0.785						
Zn	0.862	0.754	0.885	0.722	0.967					
Cu	0.944	0.702	0.952	0.751	0.978	0.976				
Pb	0.961	0.661	0.974	0.764	0.956	0.942	0.988			
Ni	0.974	0.537	0.964	0.700	0.888	0.875	0.949	0.976		
Eh	－0.633	0.001	－0.590	－0.217	－0.408	－0.412	－0.531	－0.567	－0.666	
Kd	－	－	0.506	0.648	0.978	0.969	0.841	0.939	0.815	

自由度：10

の重金属が底泥として堆積したものと考えられる。これは，湖水の濾液と原水との濃度を比較すると，表層水では鉄は後者が前者の約7倍，底層水では10倍以上の高濃度であったことからもうかがい知ることができる。底泥の酸化還元電位と他の成分との間はどれも負の相関となった。5％の危険率で有意なものはI.L.，Fe，Niであった。

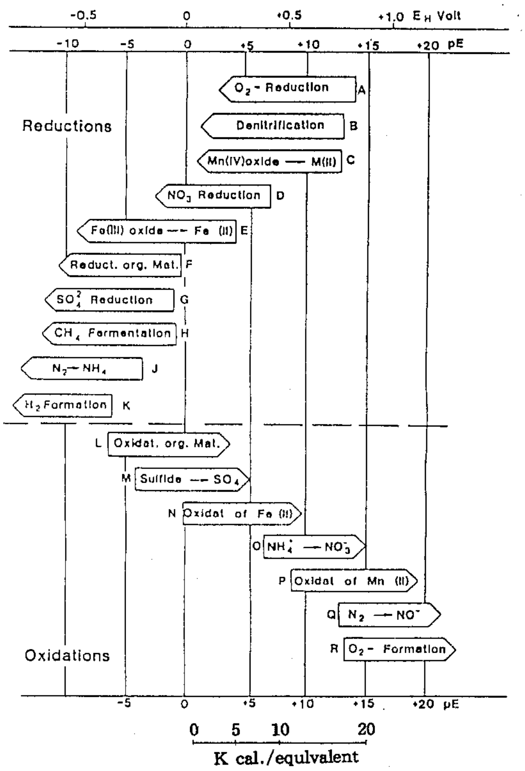
このようなデータから児島湖底泥における重金属の挙動を次のように説明することができよう。既に述べたように底泥のpH7.5前後，酸化還元電位は−200〜65mVの範囲内を変動し，各地点ごとに2年間の平均をとると−85−151mVであった。鉄やマンガン及びそれらの水和酸化物と共沈した微量重金属，さらに沈澱した植物プランクトンの分解時に溶出する重金属の挙動は，pHとEhの変化に伴って影響を受ける。底泥中の微生物的活動によって堆積物はIII節で述べた還元過程をたどる。実測した堆積物中のpH，Ehの値によれば，pH−Ehの熱力学的関係から児島湖では既に前述の④の過程までは進んでいることが推察される。このことはEhの変化と水中の鉄，マンガン濃度とを比較すると，Ehが低下するとそれにほぼ対応して水中の鉄，マンガン濃度も増加していることからもわかる。しかし堆積物中の含有率は絶対量が多いので，そのこと自体が直ちに堆積物中の鉄，マンガン濃度の変化となっては現れてはこない。水中の鉄，マンガン濃度が影響を受けるのは堆積物表層の薄層の部分のEhであると考えられる。上述の底泥のEhと金属濃度とが負相関になる理由について次のように考えられる。下層部の堆積物のEhは表層よりもいっそう低く，⑤の段階まで還元がすすみ，S（−II）が生じることにより，重金属は難溶な硫化物を形成し，堆積物中に保持される。そのために，Ehの低下つまり還元過程とともに重金属濃度が増加するものと考えられる。そしてこのEhを規定する要因の一つがI.L.を指標とする有機物含有量であると考えられる。児島湖には樋門の開閉に伴って海水が流入しており，底層部には十分な量のSが存在しており⑤の過程へ容易に進んでゆくことが予想される。

上述のような鉄，マンガンの挙動が推測されるため，これらの金属と他の金属類とは少し異なった動態が予測される。表1に示した重金属濃度間の相関係数値を見ると，特にマンガンは他の金属間の相関係数と比べると明らかに低い値となっている。また各金属と分配係数（Kd）との相関関係を見ると，鉄とマンガンだけが0.7以下の値で，次いでNiが0.815，他の重金属は全て0.84〜0.98と極めて高い値を示した。金属濃度と分配係数の相関係数値だけから論じることはむずかしいが，底泥と水相との間の分配係数の定義から考えると，鉄およびマンガンの堆積物中での存在形態は前節での分析結果が示しているように，他の重金属と異なり，堆積物中無機イオンとのイオン交換的な吸着部分はむしろ少ないことが推察される。

⑤ おわりに

水中や土壌水中における金属濃度が何によって制御されるのかを知ることは，土壌の肥沃度や改良技術にとって重要である。またその金属が有害金属である場合にはそれらを処理，管理，制御するさまざまな技術的手法を検討する上にも極めて重要である。

鉄とマンガン自身は有機物や有機化学物質のようには分解しない保存性物質であるが，それらの水圏環境における時間的，空間的分布を，流入濃度，初期濃度，あるいは水理特性などの条件だけからは簡単に予測することはできない。水中や堆積物中におけるpH，酸化還元電位，生物学的条件，共存する金属，配位子濃度，溶存酸素濃度が物理化学的な条件を決定し，種々のイオン，錯体の形態を決定する。さまざまな要因が鉄とマンガンの存在形態の決定に影響を与えるが，最終的には電子状態



図−10 酸化還元過程

Fig. 10 Sequence of redox reaction

が最も重要であり，それは酸化還元電位が決定する。そしてその電位を決定する別のさまざまな要因が環境中に存在する。環境の酸化還元状態の変化によって，鉄とマンガンの存在形態がどう変化するのかその代表的な状態を図－10に示す[8]。水圏環境中における金属類の存在形態は，多くの環境要因によって影響を受けるが，それらの要因についての情報が限られている時，この図から水中の酸化還元電位がわかれば，鉄とマンガンのおよその化学的状態が推測できる。

1）安部喜也，　半谷高久　訳：一般水質化学　下（Aquatic Chemistry by W. Stumm and J.J. Morgan）共立出版株式会社.　pp. 495（1974）
2）青山勲，　西崎日佐夫：湖沼における重金属の分布と動態.　生態化学４（１）.　61－73（1981）
3）Y, Kitano, M. Sakata and E. Matsumoto Partitioning of hearvy metals into mineral and organic fractions in a sediment core from Tokyo Bay. Geochim. Cosmoichim. Acta, 44: 1279－1285（1980）
4）Y, Kitano and R. Fujiyoshi：Selective chemical leaching of cadmium, copper, manganese, and iron in marine sediments. Geochem, j., 14:113－122（1980）
5）Isao Aoyama, Yoshiko Urakami and Osami Kawara：Local Redistribution and Partial Extraction of Heavy Metals in Bottom Sedimernts of An Estuary. Environ. Pollution. Ser. B. 4:27－43（1982）
6）中島進，森井ふじ，青山勲：児島湖堆積物中の重金属元素（鉄，マンガン，カドミウム，鉛，銅，亜鉛，コバルト，ニッケル，ヒ素）およびリンの分別挙動，文部省科研費「環境科学」特別研究「児島湖集水域」研究報告，代表　青山勲. 75－90（1981）
7）小山忠四郎：湖沼における浄化作用，用水と廃水. 18：59－69（1976）
8）W. Salomons and U. Forstner：Metals in the Hydrocycle. Springer Verlag. pp349.（1984）

（受稿年月日1993年１月29日）