香川県仲多度郡満濃町炭所西地区における 溜池及び沢水の鉄起源の解明

ORIGIN OF IRON IN RIVER AND POND WATER AROUND SUMISYONISHI
DISTRICT, MANNO TOWN, KAGAWA PREFECTURE

室賀英治¹・井伊博行²・中島敦司³・谷口正伸⁴

Eiji MUROGA, Hiroyuki II, Atushi NAKASHIMA and Masanobu TANIGUCHI

¹学生会員 和歌山大学大学院 システム工学研究科博士前期課程(〒640-8441和歌山市栄谷930)

²正会員 博(理) 和歌山大学教授 環境システム学科(〒640-8441和歌山市栄谷930)

³正会員 博(学) 和歌山大学助教授 環境システム学科(〒640-8441和歌山市栄谷930)

⁴学生会員 和歌山大学大学院 システム工学研究科博士後期課程(〒640-8441和歌山市栄谷930)

Fe concentrations in the brook and pond water around the Sumisyonishi district in Kagawa prefecture were extremely high and some of the brook water reached over 50 mg/L. Fe concentrations of soil and plants were also analyzed to determine the Fe origin. Fe concentrations of brook and pond water were high along the upper stream and decreased down the stream. In particular, Fe concentrations of the upper stream water at the marsh surrounded by the forest were high. Reductive and low pH condition caused by decomposition of organic compounds such as leaves was thought to increase Fe solubility. Fe concentrations of tree leaves around the forest were very low although Fe concentrations of leaves of water plant were high. As Fe in soil and weathered rock were easily soluble in reduction and low pH condition, the origin of Fe in water was thought to be soil and weathered rock.

Key Words: Fe, Fe concentration of leaves, marsh, reductive condition, forest

1. はじめに

香川県の国立讃岐まんのう公園内には自然生態園という施設があり、生態園内には逆様池という溜池がある。逆様池の環境を保全するため、毎年冬に浚渫作業などが行われており、逆様池が富栄養化しないように、及び生態系を保つために維持・管理をしている。このような環境保全の結果、逆様池の水生植物は貧栄養の生態系を維持している。

しかし、逆様池では水中の栄養塩の基となる落葉落枝が厚く堆積している。また、逆様池の水は赤褐色である。このような環境にもかかわらず、逆様池での水生植物の優先種は、ジュンサイ、フトヒルムシロ、イヌタヌキモ、ヒツジグサなどの貧栄養を好む水生植物である。本研究の以前にも逆様池での水質が貧栄養に維持されるメカニズムの研究がなされており、逆様池では、腐植土が堆積している底部では酸素が欠乏し、酸化還元電位が低くなるため、この環境が植物にとって必須の栄養分で

あるアンモニウムイオンや硝酸イオンを窒素ガスに変えることがわかってきた(脱窒)¹⁾。また逆様池流域のほとんどの地域では鉄濃度が高く、鉄は3価から2価へ還元され、水中に鉄(Ⅱ)イオンが溶出することがわかっている¹⁾。さらに還元的な環境下では、硫酸イオンを硫化水素ガスに変え大気中に放出することで、アミノ酸の成分として生物の活性に必要な硫黄が水中から取り除かれる²⁾。しかし、鉄の起源や鉄の溶解の詳細なメカニズムは明らかにされておらず、逆様池の水の鉄濃度が高い原因を解明する必要がある。

本研究では逆様池周辺の鉄濃度が高い原因、及び鉄の起源について考察するため、逆様池周辺の沢水及び溜池の調査を行い、さらに鉄の起源と考えられる土壌および岩石についての解析を行った。

2. 調査概要及び研究方法

調査対象地は、香川県仲多度郡にある国営讃岐ま

図 4 炭所西地区の調査地点

の公園内の逆様池とその流域、及び公園外の東部にある炭所西地区である。逆様池の面積は約900m²である。調査日は2004年6月3～4日，2004年7月29日，2004年8月10～11日，2004年10月28～29日，2005年6月1～2日，2005年7月8～9日，2005年8月22～23日の計7回の現地調査を行なった。図 4に炭所西地区の調査地点を，また図 2に逆様池の調査地点を示す。逆様池には北の谷，南の谷，東の谷から水が流入するが，本研究では鉄濃度が高い東の谷に着目する。逆様池流域の水の流れとしては，まず湧水が小池に流入し，杉とシダ植物の生い茂った東の谷の流れ，逆様池へ流入する。逆様池からは用水路を通り，土器川へ流れ込む。

また逆様池の水質と比較するため，流域外の炭所西の溜池P，Q，V，Wに着目した。溜池P，Qは，まわりは林で囲まれ，水生植物は溜池Pの奥にガマが僅かに生える程度である。溜池Pから流れた水は林内を流れ，溜池Qへ流入し，その後は水田群へ流出する。溜池Pは上流部P-1と下流部P-2に分けて考察し，P-1は池の上流部，P-2は流出する部分で採水した。溜池Vからの水は溜池Wへ流れ，その水は下流の水田群へ流れる。また溜池Wに関しては上流部W-1と下流部W-2に分けて採水している。

更に鉄濃度の高い東の谷と比較するため，鉄濃度が高いと考えられる沢水が赤褐色である逆様池周辺の炭所西地区の沢A，B，Cを選定し調査を行った。これらの沢水は鬱蒼とした林内を通り，道路脇の側溝に流れており，人為的影響が少ない地点である。

現地調査では，ポータブル計器により水深，pH，EC，ORP，DOを測定した。また，各調査ポイントにつき現地地で150ml採水し，土壌サンプル，観測地点での優先種である植物サンプルも採取した。持ち帰った水サンプルは，分析するまで冷暗所にて保存した。また，水サンプルを1%硝酸で鉄を溶出させた後，0.45 μmフィルターによりろ過し，ICP発光分光分析により鉄濃度を測定した。ICP発光分光分析装置の鉄の検出限界は0.0003mg/Lである。更に植物サンプルを同定し，2日間60℃で十分に炉

図 2 逆様池流域の調査地点

乾燥させた後，植物サンプル約0.1gに対して2%の硝酸50mlを加えた。その溶液の鉄濃度をICP発光分光分析で測定した。また土壌，岩石サンプルを100℃で十分に炉乾燥させた後，サンプル0.01gに対して5%の塩酸100mLを加えた。その溶液の鉄濃度をICP発光分光分析で測定した。

3. 結果と考察

図 3に2004年から2005年の逆様池流域及び溜池P，Q，V，Wにおける鉄濃度の流下方向の変化を示す。夏期の鉄濃度の傾向として，最上流部の小池で1mg/L以上あり，鉄濃度が高くなっており，東の谷のY-1地点で増加し，その後流下するにつれて減少し，逆様池内では鉄濃度は高い傾向である。Y-1地点，逆様池内のSa-1の鉄濃度は常に2mg/L以上の高い値を示している。特にこれらの地点の水は赤褐色であり，腐植土の堆積が見られた。

溜池P，Qの水の色は焦げ茶色である。溜池PからQの鉄濃度は低い傾向を示す。このことから，隣接の溜池であるP，Qの焦げ茶色を呈する水は鉄濃度が低いことがわかる。

溜池V，Wの鉄濃度はVからWにかけて1mg/L以上であり，溜池Wの下流部で増加する。この溜池の水は逆様池と同様に赤褐色を示す。このことから，赤褐色の溜池の箇所では鉄濃度が高いことが推測される。

また図 4に炭所西地区の沢A，B，Cにおける流下過程における鉄濃度の変化を示す。沢Aの上流部では鉄濃度

図 3 2004年～2005年の逆様池流域
及び溜池P, Q, V, Wにおける流下過程での鉄の濃度変化

が40mg/L以上と非常に高いが、下流部では2004年7月を除き、低い値を示した。この原因として、2004年7月では水の流れがなく停滞しており、それ以外の調査日には水が流れていたことが挙げられる。沢B-1～沢B-3までは鬱蒼とした暗い林内であり、B-4とB-5に分かれ、その後合流し、沢B-6に流れる。2005年6月の調査以降沢B-5は干上がった。沢B-5では沢Bの他の地点に比べて落葉落枝が多く堆積しており、鉄濃度は1309.1mg/Lと非常に高かった。

図 4 2004年7月, 2005年6, 7, 8月の炭所西地区の
沢A, 沢B, 沢Cにおける流下過程での鉄の濃度変化

沢Cの上流部において調査日より鉄濃度は大きく異なる。2005年8月において、鉄濃度は989.8mg/Lと非常に高かった。鉄濃度は常に1mg/L以上あり、他の流域に比べて高いといえる。沢Cの特徴として、上流部ではスギが多い。最上流部ではモウソウチク林であり湿っており、水源であると考えられるが、湧水量が少なく採水できなかった。沢Cの下流は赤褐色の水が流れていた。下流でも鉄濃度は調査日より大きく異なっている。

図 5に2005年7月の東の谷及び逆様池、溜池V, W, 沢A上流, 沢C上流の調査において優先していた植物体

の乾燥重量1g当たりの鉄含有量を示す．また表 4に，鉄が検出されなかった植物の一覧表を示す．逆様池流域では，東の谷に生えていたネジキ，ヤマザクラ，スギ，シダsp.，オンツツジなどの陸生植物からは鉄が検出されなかった．しかし逆様池に生えていたジュンサイ，カンガレイ，ヤマイなどの水生植物からは0.6mg/g以上の鉄が検出された．

溜池Vではジュンサイ，タヌキモ，ヒルムシロなどの水生植物から0.09～0.5mg/gの鉄が検出された．ここで，逆様池のジュンサイから検出された鉄は2.6mg/gと高く，溜池Vのジュンサイから検出された鉄は0.2mg/gと低い．このことから同じジュンサイでも生育する環境条件により鉄含有量に大幅な違いがあると考えられる．溜池Wでは池内に葉を落としているヤマハゼ，コウゾ，コナラなどの陸生植物からは鉄は検出されなかった．しかしガマ，クロモなどの水生植物からは1.3～3.9mg/gという高い鉄が検出された．尚，溜池Wについては他にジュンサイ，ヒシを確認したが，溜池中央部に生えており採取が困難であった．沢A上流ではナツフジ，ササsp.，ヤマハゼ，ヤブツバキなどの陸生植物を分析したが，いずれも鉄は検出されなかった．

沢C上流ではカンボク，シダsp.，ヒメウツギ，ニガキ，コックパネウツギ，カナメモチ，スギ，モウソウチク，スギ（枯れ枝）などの陸生植物からは鉄が検出されなかったが，モウソウチク（枯れ枝）からは0.2mg/gの鉄が検出された．

これらのことから水生植物は水の鉄濃度の影響を受けやすいと考えられる．また陸生植物はモウソウチクを除くと，鉄は検出されず，池内への鉄の供給源として陸生の植物は考えられない．

表 2に，2005年10月の沢A上流の沢土壌，沢C上流の赤色泥，及び新鮮な岩石の1gあたりに含まれる鉄含有量を示す．土壌，岩石の各サンプルは3サンプルでの平均値を示す．ここで沢Cの赤色泥とは，植物の落葉落枝が堆積して生成された腐植質と考えられる赤い泥を表すこととする．また，沢Aの土壌は主に砂利，砂，粘土で構成される．これらは花崗岩の風化物である．また，新鮮な岩石は花崗岩である．沢A上流では岩石に含まれる鉄は1gあたり72mg，沢C上流では208mgを示した．一方，新鮮な岩石の鉄含有量は28mgと沢A,Cの土壌よりも低い．

したがって，新鮮な岩石からは鉄は溶出しにくく，赤色泥から鉄が溶出しやすいことがわかった．

これらの結果から，沢C上流の陸生植物の鉄含有量は低いが，それら陸生植物の落葉落枝が水中に堆積して生成した沢C上流の赤色泥には鉄が含まれていた．このことから，陸生植物は生育している状態だけでは鉄を蓄えないが，腐植質の泥には鉄が蓄積されると考えられる．一般に，汚濁河川や泥炭地では，溶存鉄がフミン酸やフルボ酸といった有機物とコロイドを作る³⁾．香川県では降雨量が少なく，晴天が続くとこれらの沢では流量が少

図 5 2005年7月の各調査において優先していた植物体の乾燥重量1g当たりの鉄濃度

表 4 鉄が検出されなかった植物の一覧表

調査地点	サンプル名	調査地点	サンプル名
東の谷	ネジキ	W-2	ヤマハゼ
	ヤマザクラ		コウゾ
	スギsp.		コナラ
	シダsp.		カンボク
	オンツツジ		シダsp.
沢A上流	ナツフジ	沢C上流	ヒメウツギ
	ササsp.		ニガキ
	ヤマハゼ		コックパネウツギ
	ヤブツバキ		カナメモチ
			スギsp.(枯れ枝)

表 2 2005年10月の各調査地点における底泥及び赤色泥1gあたりに鉄含有量

サンプル	Fe(mg/g)
沢A上流 沢土壌	72.0
沢C上流 赤色泥	208.5
新鮮な岩石	28.1

なく水が停滞するため，泥炭地に似た環境が形成される．その時に腐植質が溶存鉄を蓄えと考えられる．

図 6に，2004年10月，2005年6，7，8月の調査における溜池及び沢水，底泥及び赤色泥の25，10⁻⁴mol/Lにおける鉄形態別の電位-pH図を示す．図 6(a)では溜池P，Q，V，Wにおいて酸化還元電位が非常に高く，鉄は3価の状態安定しており，鉄は固体の状態沈殿する．溜池P，Qでは鉄濃度は低く鉄は溶けにくい．溜池V，Wでは溜池P，Qよりも若干酸化還元電位が低く，2価の鉄イオンの領域に近い．逆様池流域は溜池P，Q，V，Wに比べて全体的に酸化還元電位が低く，より2価の鉄イオンが溶出しやすいといえる．

図 6(b)の沢の図では沢Bにおいて酸化還元電位が高く，鉄は3価で安定しているといえる．沢Bでは，沢B-5を例外としてそれほど腐植土が堆積していなかったので，

酸化還元電位が高かったと考えられる。沢Aは酸化還元電位が低く、全体が0.4V以下であり、2価と3価の鉄の安定領域の境界に沿っている。つまり沢Aではわずかに酸化還元電位が低下する、もしくは沢水のpHが酸性になると、容易に2価の鉄が溶出しやすい環境である。沢Cは沢A、Bに比べてpHが低いので2価の鉄の領域に近い。2005年8月の沢C上流地点では、2価の鉄が安定する環境であった。このときの鉄濃度は989.8mg/Lと非常に高く、鉄が2価の鉄として溶け出ていると考えられる。沢A、Cは上流、下流とも腐植土が多く堆積していたので、酸化還元電位が低かったと考えられる。図6(c)の底泥及び赤色泥の図の調査地点は、表2で示した底泥及び赤色泥を採取した地点と同一の地点である。逆様池や沢A上流的环境下ではpHが高いために、鉄は3価として安定している。Y-1、沢B-4、沢C上流では2価の鉄の安定領域に近いことから、少しの環境の変化で2価の鉄イオンが溶け出ると考えられる。2価の鉄の安定領域に入っているのは、2005年8月における沢C上流のサンプルである。このときの沢C上流では、2価の鉄イオンが溶出していると考えられる。

逆様池及び炭所西地区は領家花崗岩が分布する。この地域の花崗岩はマサ化が著しく、場所によると山全体がマサ状になっているところがある⁴⁾。花崗岩の主成分は石英、カリウム長石、ナトリウム斜長石、黒雲母、そして微量の角閃石であり、これらはすべてケイ酸塩鉱物である⁵⁾。ここで図7にケイ酸塩鉱物の骨格構造と風化に対する造岩鉱物の抵抗性を示す。一般にケイ酸イオンの構造が複雑になるにつれて風化に対しての抵抗性は増す⁵⁾。また、代表的な火成岩の平均化学組成を表3に示す⁵⁾。花崗岩は Fe_2O_3 を1.57%、 FeO を1.78%含んでいる。一般に、石英閃緑岩が風化を受けたときの化学組成変化として、 FeO が著しく減少し、 Fe_2O_3 を含む残留物が残ることが知られている⁵⁾。また図8に、風化した岩石から2価の鉄イオンが溶出するモデルを示す。新鮮な岩石では、鉄はケイ酸塩鉱物中に含まれているので、酸性環境下でもなかなか溶けないが、岩石が風化されてケイ酸塩の結晶構造から外れた Fe_2O_3 の状態ならば酸性環境下で比較的容易に鉄は溶けると考えられる。

逆様池流域及び炭所西地区の沢のpHは、赤色泥を採取したY-1で6.26、沢A下流で6.73の弱酸性であった。また、逆様池、沢A上流、沢B-5、沢C上流、沢C下流いずれの流域も多量の腐植土があり、酸化還元電位は0.4V以下と低く、pHは弱酸性である。こうした環境下で花崗岩が風化した Fe_2O_3 が供給されると、水中に2価の鉄イオンとしていくらか溶けると考えられる。つまり腐植土の分解による酸化還元電位の低下と、腐植土から供給される腐植酸によるpHの低下が、風化した花崗岩から供給される Fe_2O_3 を溶かし、この流域一帯に高濃度の鉄を供給していると考えられる。

図6 2004年10月、2005年6, 7, 8月の調査における溜池及び沢水、底泥及び赤色泥の鉄形態別の電位-pH図
(25°C , 10^{-4}mol/L)

図7 ケイ酸塩鉱物の骨格構造と風化に対する造岩鉱物

4. まとめ

本研究は、還元状態にある貧栄養池における鉄の起源について考察した。そこで、香川県の貧栄養池である逆様池流域とその周辺の溜池及び沢水の水、土、植物の鉄濃度を解析した。その結果、逆様池流域及び炭所西地区の溜池と周辺の沢水の鉄濃度は非常に高く、特に沢水では50mg/Lに達している。それらの地点の特徴としては、水が赤褐色である。そこで水、土、岩石、及び植物の鉄濃度を比較することにより鉄の起源を考察した。逆様池流域と周辺の沢水の鉄濃度は上流で高く、下流で減少した。特に、非常に高い鉄濃度は、森林で囲まれた湿地の中で観測された。腐植土等の有機物が分解しにくい還元的な環境は、鉄の溶解度を高めると考えられる。そのため還元的な環境下（水中）では鉄の溶解度が高いため、そこで生育する水生植物の鉄濃度は高かった。それに対して、森林の周りの酸化的な環境下（陸上）では鉄の溶解度は低いため、そこで生育する陸生植物の鉄濃度は非常に低かった。またEh-pH図から酸性、還元的条件では新鮮な岩石の成分である FeSiO_3 、 Fe_2SiO_2 等からは、鉄は容易に溶解しないが、岩石が風化して形成される

図8 風化した岩石からの鉄()イオン溶出のモデル

表3 代表的な火成岩の平均化学組成

	玄武岩	安山岩	流紋岩	ガブロ	閃緑岩	花崗岩
SiO_2	49.06	59.59	72.80	48.24	58.90	70.18
Al_2O_3	15.70	17.31	13.49	17.88	16.47	14.47
Fe_2O_3	5.38	3.33	1.45	3.16	2.89	1.57
FeO	6.37	3.13	0.88	5.95	4.04	1.78
H_2O	1.62	1.26	1.47	1.45	1.27	0.84

Fe_2O_3 の状態なら溶解しやすい。逆様池流域、炭所西地区の溜池及び沢の底泥は、鉄は花崗岩が風化した Fe_2O_3 の状態であると考えられ、腐植土からの腐植酸の供給による水質の酸性化、腐植土が作り出す還元的環境で鉄が容易に溶け出したと考えられる。

参考文献

- 1) 室賀英治, 井伊博行, 中島敦司: 酸素欠乏環境下での有機物分解に伴う貧栄養化現象, 土木学会, 環境工学研究論文集, Vol.41, pp701-707, 2004.
- 2) A.J. ホーン, C.R. ゴールドマン: 陸水学, 京都大学学術出版会, p23-24, pp197-199, pp201-204, 1999.
- 3) 日本環境管理学会編: 新水道水質基準ガイドブック 建築物の水環境管理, 丸善株式会社, pp95-96, 1994.
- 4) 国土交通省国土調査課, 1/50000土地分類基本調査(地形分類図)「池田」, 香川県, 徳島県, 1972.
- 5) 多賀光彦, 那須淑子: 地球の化学と環境 第2版, 三共出版株式会社, p27, pp33-34, p44, pp53-55, 2001.
- 6) 周藤賢治, 小山内康人: 記載岩石学 岩石学のための情報収集マニュアル, 共立出版, 2003.5

(2005.9.30受付)