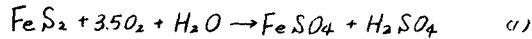


赤川のオ-鉄イオンの挙動について

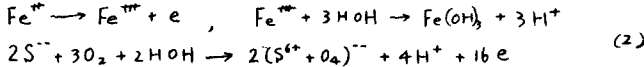
岩手大学 正会員 ○桃井清至
" " 相沢太郎
東北地建 " 菅原政一

1. 緒論

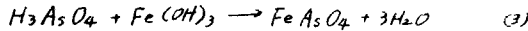
休廃鉱山から排出される鉱廃水の流入により、河川、湖沼の重金属汚染、酸性水の汚染が問題となっている。赤川は、旧松尾鉱山跡から発生する鉱廃水の流入により、強酸性河川となり、北上川に流入する二次支川である。強酸性廃水の成因は次式で示される。



これを中和処理する場合、オ-鉄(Fe^{2+})はpH 9以上でなければ、水酸化物として沈殿しない。しかしオ-鉄(Fe^{2+})に酸化すれば、pH 4以上で水酸化物として沈殿するので、鉄バクテリアによるオ-鉄のオニ鉄への酸化を利用した生物処理法によって種々検討されている。鉄および硫酸酸化菌による FeS_2 の酸化反応は次式で示される。



ここに遊離した電子はバクテリアのエネルギー源として利用され、増殖する。他方、松尾鉱山の鉱石には、鉄分の約1/20程度のヒ素が硫と鉄(FeAsS)の形で存在し、重ヒ酸(AsO_3^{3-})の形で溶出してくる。ヒ酸(5価)の場合、オニ鉄が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ として沈殿するとき、



として、短時間pH 3~8の範囲で容易に共沈し、重ヒ酸(3価)の状態にあるものと Fe^{3+} 量の増加に伴い、pH 6~9の範囲でかなりの量が FeAsO_4 として共沈するので、オ-鉄のオニ鉄への酸化が重要となる。現在、生物処理法として浮遊生物および固定生物方式等が試みられているが、赤川の河床に生物膜を形成し、リーチング作用を行っている鉄バクテリアの活性について、現場調査により、水下中の Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化の状況を調査した。

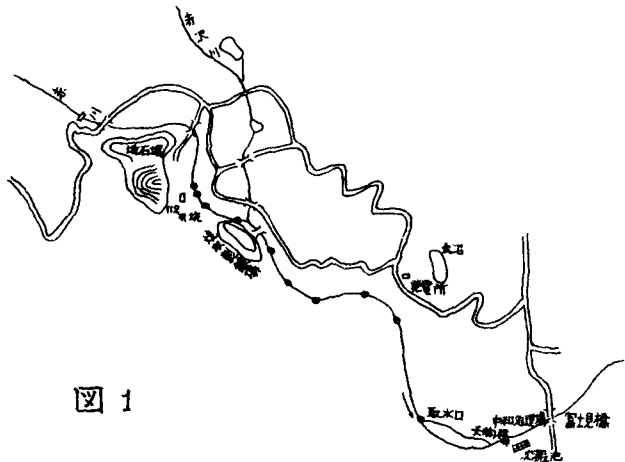


図 1

2. 調査方法

図-1は旧松尾鉱山跡付近の概略図を示す。採水地点は、鉱廃水が赤川に

流入する112m坑のやや上流部より、取水口入口までの約3.5km間で10地点を選定し、採水、流速観測、横断測量、分析(Fe^{2+})した。

図-2は採水地点と河道の縦断面図を取水口入口を起点として示した。採水地点(7)より下流はやや急勾配となる。

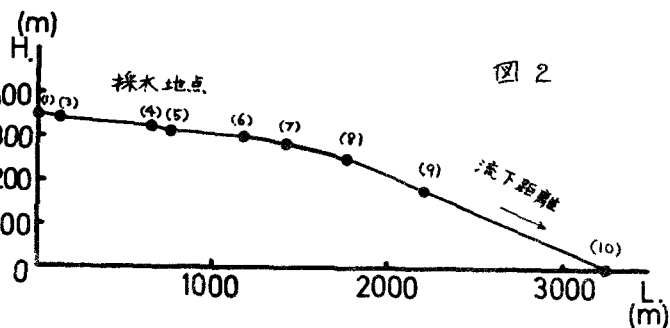


図 2

3. 調査結果と考察

調査結果を表-1に示す。pHは2前後と低く、

112m坑内水の Fe^{2+} 量は560ppm以上と多い。 Fe^{2+}

の鉄バクテリアによる Fe^{2+} への酸化反応は、一次式に従うとすると、 $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 10^{-kt}$ (4)

酸化係数が求まる。図-1は、赤川源泉と112m坑内水の合流後(採水地点3)の Fe^{2+} の経時変化を示したものであり、酸化係数は最少自來法により求めた。

Fe^{2+} の酸化は、2回の調査結果ともに、二相に分かれて進行した。酸化係数は、次の通りである。

	α=相	β=相
1回目(9/30)	0.451 (%)	0.510 (%)
2回目(11/7)	0.378	

現在、まだ2回の調査結果であるが、α一回目の調査では、採水地点(3)より下流の平均水温は18℃、α二回目は14℃であり、水温の影響が大きいと思われるので、今後、さらに水温の調査が必要と思われる。

図-2より、河道勾配が採水地点(7)より下流でやや急勾配となるが、 Fe^{2+} の酸化に反応が二相に分かれて生じる原因については不明である。特に、α相よりβ相への境界では、急激な Fe^{2+} の酸化が生じ、 Fe^{2+} 濃度は減少し、又、α一回目とβ二回目の結果を比べると、α一回目では、採水地点(7)まで酸化速度は一定で、採水地点(8)より、β二相の酸化形態に入るのに対し、β二回目では、α相は、採水地点(9)まで進行し、β二相に入る時間が増えている。この遅れは、河道の地形よりも、水温の影響の方が大きいと推定される。採水地点(3)より取水口入口(10)までの Fe^{2+} の酸化率($(Fe_{(3)}^{2+} - Fe_{(10)}^{2+}) / Fe_{(3)}^{2+}$)は、α一回とβ二回目で各々97.3%、93.9%と高酸化率であった。51年度北上川上流部水質資料(東北建設省工務事務所)より、112m坑内水中の Fe^{2+} 濃度と取水口下流天狗橋での Fe^{2+} 濃度を、天狗橋での水温別に比較すると、 Fe^{2+} の減少率(酸化率)は次の通りであった。

水温 5℃ 以下	62.6%
“ 8 ~ 10℃	68.6%
“ 11 ~ 15℃	79.4%
“ 16 ~ 20℃	96.6%

水温の影響が大きくなり、水温16℃以上で非常に酸化が進み、10℃以下で60%台となる。この場合、酸化率が低下することから、α相での酸化形態が長く続き、境界の差は小さくなり、そのため取水口まで進行すると思われる。

採水地点	赤川源泉	流量	水温	pH	鉄	全鉄	流下時間
1	赤川源泉	0	10.84	14.4	286	240	500 (min)
2	112m坑内水	(m)	14.60	18.8	1.85	563	667
3	合流後	125.7	25.44	18.4	1.90	511	541
4	赤川源泉	663.1	26.22	17.8	1.90	454	500
5	合流後	751.5	27.90	18.2	1.98	352	500
6	竜宮下	1176.8	(%)	(°C)	2.02	331	458
7	アリ山台地	1427.2	37.56	18.5	2.10	289	450
8		1728.8	34.71	17.8	2.20	49	440
9		2233.8	34.40	17.8	2.24	42	440
10	取水口	3249.8		17.5	2.20	14	425

上段-α回(9/30)

下段-β二回(11/7)

1	0	0.16	8.6	2.55	255	510	
2		16.55		1.46	584	839	
3	125.7	16.72	16.5	1.50	557	730	
4	663.1	21.89	15.0	1.66	429	693	16.1
5	751.5	22.89	14.2	1.68	374	620	19.4
6	1176.8		14.0		328		34.2
7	1427.2	31.31	13.3	1.74	265	584	42.9
8	1728.8	33.94	13.5		237		51.1
9	2233.8		13.5	1.82	210	584	69.2
10	3249.8		13.5	1.90	34	510	105.6

表-1

表-1より、α一回目とβ二回目の結果を比べると、α一回目では、採水地点(7)まで酸化速度は一定で、採水地点(8)より、β二相の酸化形態に入るのに対し、β二回目では、α相は、採水地点(9)まで進行し、β二相に入る時間が増えている。

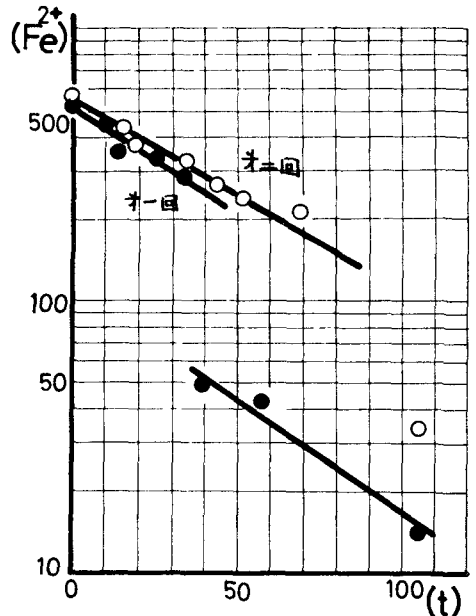


図 3