

酸性水域の水質変動に影響をおよぼす環境因子

(山形大院理工) ○遠藤昌敏 (山形大工) 吉川栄史・安齋聡彦

・佐々木貴史 (山形大院理工) 水口仁志

【緒言】 山形県域を流れる最上川の源流の一つである松川上流部には硫黄の旧鉱山が存在する(Fig.1)。雨水等の浸透水が鉱床中の硫化物と接触することによって硫酸が生成され、鉱山廃水は強い酸性を示している。浸透枡地点にて鉱山廃水をボーリング坑に導入し地下へ浸透させる浸透中和処理が行われている。本研究では鉱山廃水処理水が流れ込む松川と、その分流である掘立川の各調査地点(Fig.1 および 2)における溶存成分の水質調査および室内実験を行い酸性化河川の水質変動に影響をおよぼす環境因子について検討した。

【調査方法】 松川および掘立川の各調査地点から採水した試料を孔径 $0.45\mu\text{m}$ のろ紙でろ過した。重金属類は酸を加えて加熱し 10 倍に濃縮して ICP-AES および原子吸光光度計を用いて測定した。陰イオンはイオンクロマトグラフィーを用いてそのまま測定した。pH、水温および導電率は現地で測定した。

【調査結果】 鉱山廃水には硫酸、鉄、アルミニウムが多く含まれており、地下浸透処理により硫酸は 592ppm から 240ppm に、鉄は 31.9ppm から 0.08ppm に、アルミニウムは 10.6ppm から 8.7ppm に減少し、pH は 2.5 から 4.3 程度に上昇した。その後、流下に伴う流量増加のため硫酸、アルミニウムは少しずつ減少するが、pH は 4.3~5.1 の範囲にとどまり、アルミニウムがほとんど検出されなくなる地点で pH6 以上に大きく上昇した。掘立川においても、アルミニウムがほとんど検出されなくなると同時に pH が 5 付近から 6 以上へ上昇した。よって、pH とアルミニウム濃度の関係を調べるため、実験室にてアルミニウム含有試料水の滴定実験を行った。

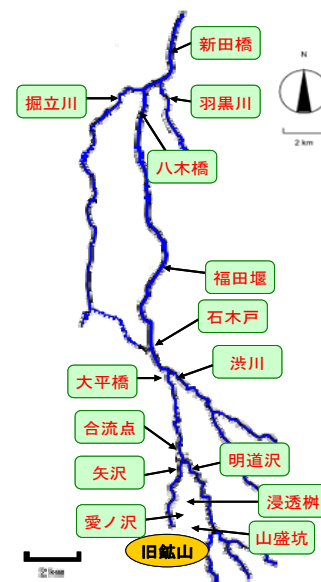


Fig.1 松川調査地点

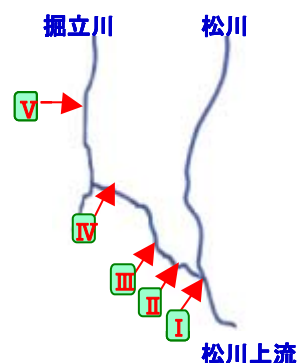


Fig.2 掘立川調査地点

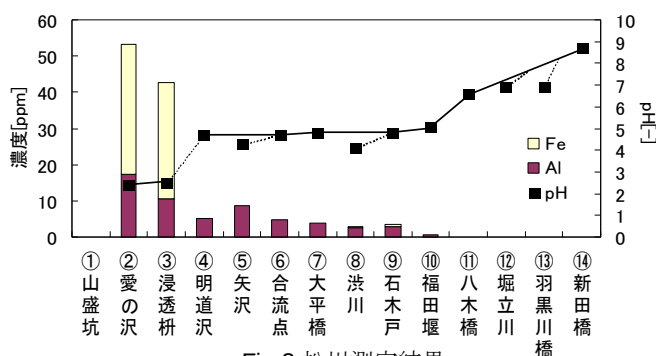


Fig.3 松川測定結果

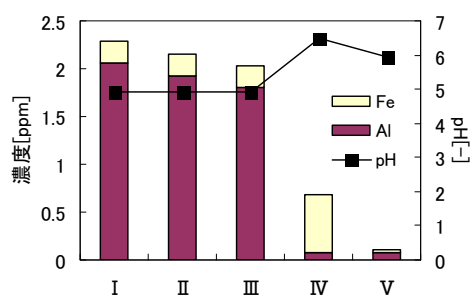


Fig.4 掘立川測定結果

【実験方法】 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ と硫酸を用いて pH3.6 程度に調整した Al^{3+} 溶液を作成し、空気中の CO_2 の影響を防ぐため、ビーカーの口を覆い、窒素を吹き込んだ。NaOH 溶液で

滴定した。Al³⁺溶液中に河川水中に含まれる Ca²⁺、珪酸イオン、PO₄³⁻等をそれぞれ共存させた条件についても滴定を行った。

【実験結果および考察】各 Al³⁺濃度の異なる溶液を滴定した際、pH4.7～5.3 において pH の緩衝作用が認められ、Al³⁺濃度が増加するにつれ緩衝幅は長くなり、緩衝の始まる pH は低くなった。また、1ppm の Al³⁺濃度溶液の滴定において溶存 Al³⁺濃度を測定したところ、緩衝前は 0.96ppm、緩衝中は 0.75ppm、緩衝後は 0.39ppm と減少していった。これは Al³⁺+3H₂O→Al(OH)₃ +3H⁺の反応によると思われ、Al³⁺が Al(OH)₃ となり沈殿すると、緩衝作用も弱くなり pH が上昇しやすくなると考えられる。

浸透枳処理後の Al³⁺量 7ppm(2.6×10⁻⁴mol/l)を基準に、Ca²⁺をモル比 Al³⁺:Ca²⁺=1:1,(Ca²⁺10ppm)で共存させて滴定したところ滴定曲線はあまり変化せず、モル比 1:2 の場合では過剰の NaOH 溶液を要した。モル比 1:3 では 1:2 の場合とほとんど変わらなかった。珪酸イオンを松川の濃度平均値 にほど近い 10ppm(モル比 Al³⁺:珪酸イオン=1:1.4)で共存させた場合においても緩衝域が高滴定側へ移動した。実際の河川水に Ca²⁺はモル比 Al³⁺:Ca²⁺=1:1 以上で含まれるため、Al³⁺と Ca²⁺、珪酸イオン等をそれぞれ共存させ河川水に近い

溶液にすると、Al³⁺と複合的に反応し緩衝効果を強めるのではないかと考えられる。

また、PO₄³⁻をモル比 Al³⁺: PO₄³⁻=1:1 で共存させた場合、Al³⁺による緩衝が変化した。これは Al³⁺+PO₄³⁻→AlPO₄ の反応で生成した AlPO₄ の溶解度が小さいため、Al³⁺で存在しなくなったためと考えられる。

【まとめ】

- 松川および掘立川における pH4.3～5.1 の緩衝の主な原因は Al³⁺であることが確認された。
- Ca²⁺、珪酸イオン等の共存下において Al³⁺による緩衝効果は強まることが明らかになった。
- Al³⁺と反応する PO₄³⁻を共存させると Al³⁺による緩衝効果が変わ化した。

《参考文献》

日本土壌肥科学会編：低 pH 土壌と植物,博友社,1994

木村優 中島理一郎 共著：分析化学の基礎,堂華房,1996

takushi Yokoyama,Sachihiro Taguchi etc:The effect of aluminium on the biodeposition of silica in hot spring water:Chemical state of aluminium in siliceous deposits collected along the hot spring water stream of Steep Cone hot spring in Yellowstone National Park,USA,Chemical Geology 212(2004)329-337

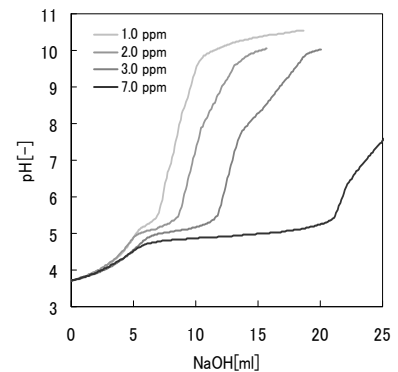


Fig.5 各Al濃度の滴定結果

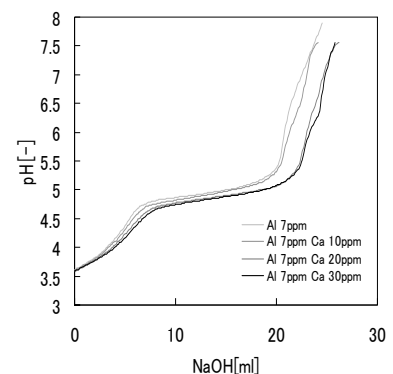


Fig.6 Al+Ca溶液の滴定結果

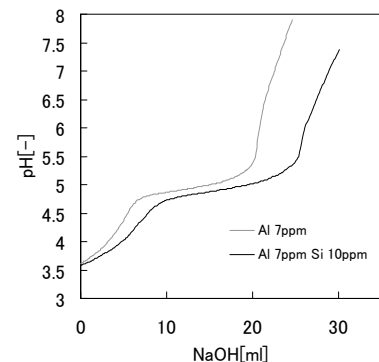


Fig.7 Al+Si溶液の滴定結果