

酸性河川水中に存在するアルミニウム種が河川水の pH 挙動に及ぼす影響

山形大学	工学部	正会員	○遠藤 光起
山形大学	工学部	正会員	佐々木 貴史
山形大学大学院	理工学研究科	正会員	遠藤 昌敏

緒言：本研究では、山形県と福島県の県境に位置する旧硫黄鉱山からの浸出水を受容する河川と上流部において酸性度の高い温泉水及び温泉排水が流入する 2 つの酸性河川（山形県：松川，福島県：荒川）において水質調査を行った。得られた水質データの解析から酸性河川における pH 挙動にアルミニウム及びフッ化物イオンが与える影響について検討した。

調査方法：水質調査は 2016 年及び 2017 年に実施した。松川では M1~M10 の 10 カ所を採水地点とし、2016/8/29, 10/31, 2017/7/21 及び 10/11 に実施した。荒川では A1~A7 の 7 カ所を採水地点とし、2016/7/13, 9/14, 10/24, 12/1, 2017/4/24, 5/17, 6/29, 8/29, 10/27, 11/17 及び 12/4 に実施した。測定項目は pH, 導電率 (EC), 水温, 金属イオン濃度 (Na, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Cd 及び Pb), 陰イオン濃度 (F^- , Cl^- , NO_3^- 及び SO_4^{2-}), 全フッ素濃度及び溶存性有機炭素 (DOC) とした。また、アルミニウム及びフッ化物イオンが pH 挙動に与える影響について検討するために、以下のデータ解析を行った。

水質データ解析では、上述の調査によって得られた水質データと河川水中に存在する各イオンの生成定数の文献値に対して化学平衡計算プログラム (PHREEQC) を使用したデータ解析を実施した。PHREEQC は米国地質調査所 (USGS) によって公開されている環境化学分野等において汎用性の高い化学平衡計算プログラムである。解析内容は、① Al 固相の沈殿平衡解析及び②溶存 Al 種の種構成解析とした。①固相の沈殿平衡解析では、河川水が飽和指数 $S.I.=0.0$ の状態で想定される Al 固相と沈殿平衡している場合の Al 濃度予測値を計算した。この Al 予測値 (Predict Al) と河川における調査時の Al 実濃度 (Actual Al) の残差標準偏差が最も小さく、最も実濃度に近い予測値とる Al 沈殿固相を求めることから主要な Al 沈殿形態を決定した。また、本解析では、酸性河川においてその存在が報告されている Al 固相 (Basaluminite, Alunite 及び Aluminum Hydroxide) について解析した¹⁾。②溶存 Al 種の種構成分析では、調査時の水質を持つ河川水においてどのような Al 錯体が優勢な化学種として存在するかを各種 Al 錯体の生成定数の文献値と PHREEQC を用いて解析した。

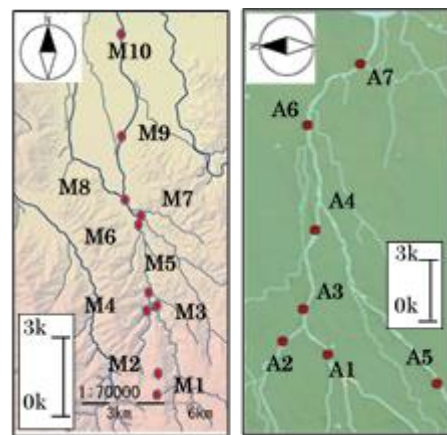


Fig.1 松川における採水地点 (左) および荒川における採水地点 (右)

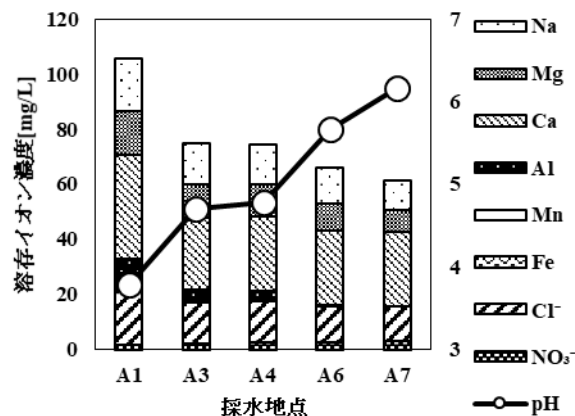
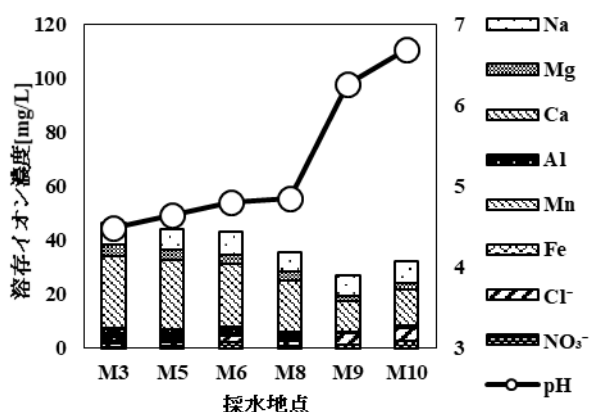


Fig.2* 松川における溶存イオン濃度変化(平均値) Fig.3* 荒川における溶存イオン濃度変化 (平均値)

*M4, M7, A2 および A5 は支流のため Fig.2 および 3 では除外している。

キーワード 酸性河川, アルミニウム, フッ化物, pH 挙動, 加水分解

連絡先 992-8510 山形県米沢市城南 4-3-16 山形大学 工学部物質化学工学科 遠藤研究室

電話番号 0238-26-3142 E-mail: tta97127@st.yamagata-u.ac.jp

実験結果： Fig. 2 及び 3 に松川における溶存イオン濃度変化及び荒川における溶存イオン濃度変化を示した。両河川とも流下に伴って、溶存イオン濃度が減少するとともに pH が上昇していることが確認できた。また、松川は M8～M9 間において pH が急激に上昇するのに対して、荒川は流下に伴って緩やかに上昇する傾向を示すことが確認された。Table.1 に①Al 沈殿固相の平衡解析の結果を示した。松川では中流部において Basaluminite ($\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$) 及び Alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) が Al 沈殿形態であり、下流部の M9 においては Basaluminite が Al 沈殿形態であることが示唆された。一方、荒川では上流部 A1 においては、Alunite が主要な Al 沈殿形態であり、流下に伴って Basaluminite 及び Alunite が主要な Al 沈殿形態となる傾向があることが確認された。これは荒川の場合、上流部において温泉成分であるカリウムが松川に比べ多く含まれているため Alunite が優先して生成したものと考えられる。従って、松川および荒川のような多量の硫酸イオンを含んでいる酸性河川においては硫酸を含む Basaluminite や Alunite 等の沈殿が生成するといえる。

Table.1 各 Al 沈殿固相を想定した場合の松川及び荒川における Al 濃度予測値と実濃度の残差標準偏差

Al 沈殿固相	M3	M5	M6	M9	A1	A3	A4	A6
Aluminum Hydroxide	1.62E-02	2.63E-03	6.80E-04	1.48E-09	1.15E+00	7.99E-03	1.29E-03	2.18E-07
Basaluminite	1.82E-08	1.14E-08	6.69E-09	1.69E-15	7.07E-03	1.82E-08	1.44E-08	5.33E-11
Alunite	1.93E-08	1.60E-08	8.32E-09	1.48E-12	2.52E-07	3.18E-08	2.14E-08	7.09E-11

Fig. 4および5に②溶存Al種の種構成分析についての結果を示した。荒川には温泉由来のフッ素が多く含まれ、松川に比べて全フッ素濃度が高い傾向にあり、Al-F 錯体濃度も高くなる計算結果となった。Al-F 錯体は下流域の A6 まで存在していることが確認できる。本来なら pH が Al の加水分解領域 (pH 4.5～6 程度) に入ると Al 加水分解反応が終了し Al が固相となるまで pH が上昇しない (pH 緩衝) 状態が続く、その後、Fig. 2 のように急激に pH が上昇する。しかし、フッ素が共存する場合は、Al-F 錯体を生成し、急激な Al の加水分解を阻害して Al 濃度減少が緩やかになり、pH は Fig. 3 に示すように緩やかに上昇しているものと推察される。以上のことからフッ素が多く含まれている酸性河川では、Al の溶存形態および pH 挙動に大きな影響を与えていることが示唆された。

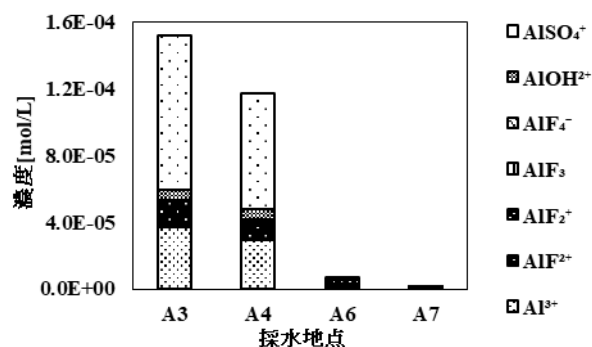
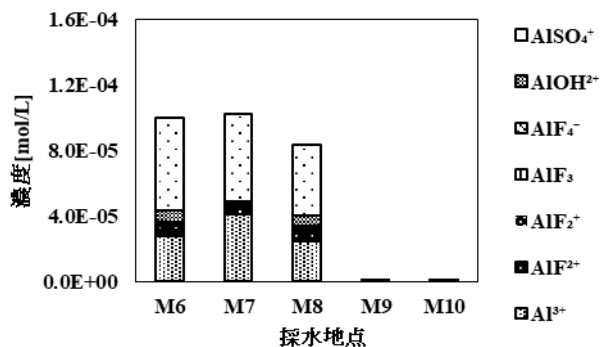


Fig.4 松川における Al 錯体濃度変化（平均値） Fig.5 荒川における Al 錯体濃度変化（平均値）

結言： 水質データ解析により、松川および荒川のような多量の硫酸イオンを含んでいる酸性河川においては硫酸を含む Basaluminite や Alunite 等の沈殿が生成することが示唆された。また、フッ化物イオンを高濃度で含有する温泉排水を受容する荒川では、松川と比較して AlF_2^+ 及び AlF^{2+} などの Al-F 錯体が生成及び存在することで急激な Al の加水分解が阻害されて Al 濃度減少が緩やかになり、それに伴って pH も緩やかに上昇するものと推察された。

参考文献:

- 1) Masatoshi ENDO, Naoki SUGAI, Kazuhiro HIKICHI, Masaru SANJO, Hitoshi MIZUGUCHI, Atsushi SASAKI, Variation of Water Quality Arising from the Hydrolysis of Aluminum in the Acidified River, *Journal of Water and Environment Technology*, Vol.13, No. 2, pp.141-152, 2015.