

酸性河川の中和処理に伴う溶存化学成分の挙動

2012年3月 自然環境構造学分野 47-106627 星子茉莉
指導教員 准教授 穴澤活郎

キーワード ; 酸性河川, 中和処理, pH, 酸化還元電位, pH 緩衝能, 草津白根火山

I. 背景・目的

島孤火山帯に位置する日本には、火山由来の温泉が多数点在している。火山性の温泉を特徴づけるものの一つとして、草津温泉に代表される酸性泉を挙げることができる。こうした酸性泉の下流域では、水資源の有効活用が阻害されるほか、護岸材の劣化等、深刻な環境問題が取り沙汰されてきた。そこで、酸性水対策としては1960年代頃から、各地で中和処理が行われるようになった。酸性水は溶解能力が高いため、一般の河川水とは異なる成分が多量に含まれており、中和処理を行うことで、pH以外にも溶存化学成分に大きな影響を与えることが危惧される。そのため、これら自然発生的な酸性河川で、中和処理を行なった場合、河川の化学的環境を大幅に改変することになる。したがって、酸性水対策を実施するにあたっては、中和処理過程における溶存成分の挙動を正確に把握しなければならない。

本研究では、中和処理が行われている酸性河川において、溶存成分が中和処理に与える影響を明らかにすることを目的として調査を実施した。特に溶存態重金属類の熱力学的な挙動について考察した。また、酸性河川のうち中和処理が行われている河川と行われていない河川とを比較検討した。

II. 調査地および調査方法

本研究では、本州中部、群馬県北西端に位置する草津町周辺の河川を対象とした。草津白根山の南側を南東に流れる吾妻川は、利根川水系に属し、火山活動の影響を受けた酸性河川を数多く支流に持つ。1960年代に、白砂川の支流で特に酸性度が高い湯川・谷沢川・大沢川の3河川では、石灰乳を河川に投入するという中和処理が開始された。

研究内容としては、試料採取・化学分析・化学量論計算などを行なった。調査は2010年8月から2011年10月の計3回にわたって実施した。試料は主に、湯川・万座川・遅沢川・赤川・白砂川・吾妻川から採取した。水試料は簡易濾過の後、ポリエチレンビンに採取・保存し、実験室にて化学分析を行なった。

主要陰イオン成分については、イオンクロマトグラフィーを用いて分析した。主要陽イオン成分については、原子吸光光度計を用いて測定した。Na⁺とK⁺はフレイム発光光度法、Ca²⁺とMg²⁺は1%ランタン共存下において原子吸光光度法により定量した。鉄(Fe)・マンガン(Mn)・亜鉛(Zn)等の重金属類の分析についても同様に、原子吸光光度法により定量した。ケイ素はモリブデンアンモニウム比色法により、吸光光度計を用いて波長410nmで測定した。

III. 結果・考察

湯川のカルシウム濃度は、石灰乳の投入により、中和前後を比較すると中和処理過程で約4倍に上昇している。それ以外の主要陽イオン(Na,K,Mg)と主要陰イオン(Cl,SO₄,F)の濃度は、中和前後での変化はほとんど見られず、中和処理後もほぼ一定の値を示している。測定した元素のうち、鉄の濃度のみが中和処理に伴い、徐々に減少した(図1)。

鉄の挙動を把握するために、pH-ORP(酸化還元電位)ダイアグラムを用いて各試料と安定的に共存する鉄の形態を検討した(図2)。温泉湧出地点である湯畑から中和前まで、溶存態鉄(Fe)の濃度減少がみられ、このとき鉄の形態はFe²⁺領域からFe²⁺/Fe³⁺境界近くに変化している。そのため一部の鉄が3価の水酸化物(Fe(OH)₃)あるいは炭酸塩として沈殿している可能性が示唆された。中和処理前後では、pHの急激な上昇に伴うORPの急減が認められ、その後は中和処理工場から下流3kmのダム前地点まで緩やかな中和反応が進行し、pHが上昇するとともに、空気酸化によるORPの上昇が見られる。この過程では、Fe²⁺領域とFe(OH)₃領域の境界付近での動きが観測され、空気酸化とpH上昇により鉄の溶存態(Fe²⁺)から不溶態(Fe(OH)₃)への変化が進行していることが伺われる。以上のように、ORPとpHが鉄の挙動を支配していることが判明した。

鉄やアルミニウムは、酸性水の中和過程において、水酸化物沈殿反応を起こし、この反応がpHを低下させることが知られている(pH緩衝能)。そこで中和処理におけるpH緩衝能を定量的に把握するために、鉄やアルミニウムが溶存する酸性溶液を用いて、中和処理の模擬実験を行った。アルミニウム溶液はpH4~5付近で水酸化物沈殿を生じ、pHの上昇が抑制されている様子が明確に示された(図3)。これに対して、鉄溶液は湯川に溶存する程度の濃度(約10mg/L)では、pH緩衝能を示さなかった。

また、流量計算から草津白根山水系で、万座川・遅沢川・赤川などの強酸性河川水からの流出量は、湯川・谷沢川・大沢川などの中和処理を行なっている河川の流出量の約1.5倍に達することが判明した。

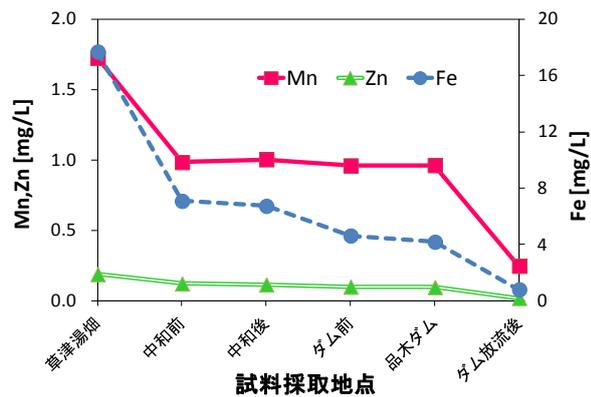


図1 重金属類濃度

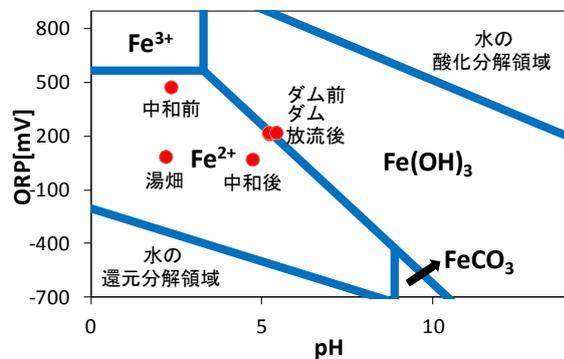


図2 pH-ORP ダイアグラム(Fe)

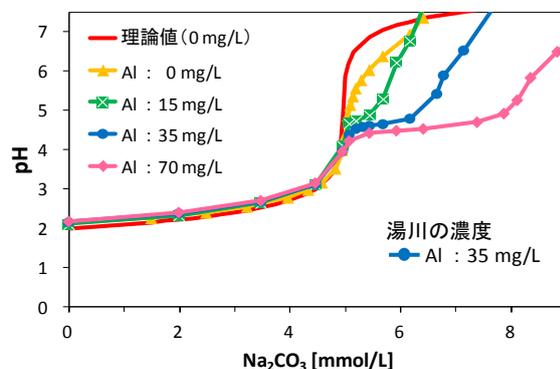


図3 pH緩衝能実験 (Al)

Behavior of chemical compounds in the neutralization process of acidic river water

March 2011 Dept. of Natural Environmental Studies 47-106627 Mari HOSHIKO
Supervisor; Associate professor, Katsuro ANAZAWA

Keywords: acidic river, neutralization process, pH, ORP, Kusatsu Shirane volcano

I. Background and Purpose

Located on an island-arc, a great number of volcanic hot springs are found in Japan. The Kusatsu hot-spring area, a typical volcanic hydrothermal area in Japan, has long been discharging strong acidic water. In the downstream basin of this geothermal area, hydrochemical environmental issues had been raised regarding inhibition of the effective use of water resources or deterioration of the seawall materials. This kind of acidic water issues are found in the volcanic areas throughout Japanese archipelago. For the improvement of water quality, the neutralizing processing facilities have been constructed since 1960's. The natural acidic water, however, generally contains plenty of chemicals, and the dissolved chemicals may cause new environmental issues in the neutralization process. Thus, the precise knowledge of the dissolved chemical behaviors during the neutralization process is essential in order to control the acidic water chemistry properly.

In this study, field survey and chemical analyses were conducted on the acidic river where the neutralized processing facilities are operating. The purpose of this study is to clarify the effect of dissolved chemical components to the neutralization process. Specifically, the behavior of the dissolved heavy metals such as iron and manganese has been thoroughly discussed in the light of thermodynamics. This study also compared the acidic rivers between with and without neutralization processing facilities.

II. Study Area and Methods

The field investigation was performed in the catchment of Kusatsu Shirane volcano, northwestern area of Gunma Prefecture, central Japan. The major river in this region is Agatsuma River. Agatsuma River, which belongs to Tone River reservoirs, flows along the south side of Kusatsu Shirane volcano. Affected by Kusatsu Shirane volcanic activity, many of the tributaries of Agatsuma River are strongly acidic. In the 1960's, a neutralization process using lime milk started at the major acidic streams, i.e., Yukawa River, Yasawa River and Osawa River.

The field investigation was performed three times between August 2010 and October 2011. Water and soil samples were mainly taken from the following rivers: Yukawa River, Manza River, Ososawa River, Akagawa River, Shirasuna River, and Agatsuma River. Water samples were filtered and placed in polyethylene bottles and transported to the laboratory, then subjected to chemical analysis.

Chemical analyses for major anions were performed by Ion Chromatography at the laboratory. The determination of Na and K were performed by flame spectrophotometry, and Ca and Mg were determined by atomic absorption spectrophotometry coexistence with Lanthanum (10 g/L). Likewise, the determination of Fe, Zn and Mn was performed by atomic absorption spectrophotometry. Silicon

determination was performed by molybdenum ammonium colorimetric method at a wavelength of 410 nm on a spectrophotometer.

III. Results and discussion

The calcium concentration of Yukawa river is clearly increased for the addition of lime milk. For the other major cations, i.e., Na⁺, K⁺, and Mg²⁺, or major anions, i.e., F⁻, Cl⁻ and SO₄²⁻ are almost stable before or after the neutralization process. The dissolved iron shows the decreasing in the concentration after the neutralization process (Fig.1).

The pH- ORP diagram of iron shows that the dissolved iron takes Fe²⁺ form in the overflowing water of Yubatake hot spring, which is the source of the Yukawa river (Fig.2). The Yukawa river water is oxidized to make iron from Fe²⁺ to the boundary of Fe²⁺/Fe³⁺. In the neutralization process, according to the rapid increase of pH, ORP is decreasing. After the neutralization, pH is gradually increased and ORP is also increased until Shinaki Dam, which is 3 km downstream of the neutralization facility. During this process, dissolved iron (Fe²⁺) is aerielly oxidized to the insoluble form (Fe(OH)₃). Consequently, the chemical behavior of iron seems mainly controlled by ORP and pH.

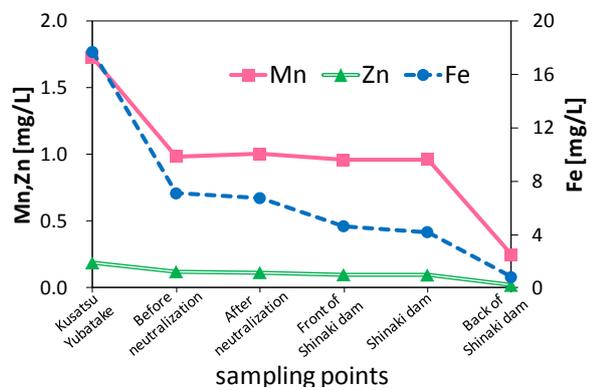


Fig.1 Concentration of Heavy Metals

In the neutralization process of acidic water, iron and aluminum take a role to lower the pH by forming hydroxide precipitation, which is known as pH buffer. In order to quantitatively assess the pH buffer capacity of Fe and Al in the neutralization process, a neutralization experiment was conducted by using an acidic solution under coexistence with dissolved Fe and Al. As a result, the aluminum solution showed hydroxide precipitation around pH 4 - 5, which clearly inhibited the increase of pH. In contrast, the iron solution, of which concentration is up to Yukawa river water (ca. 10 mg/L), showed almost no pH buffering (Fig.3).

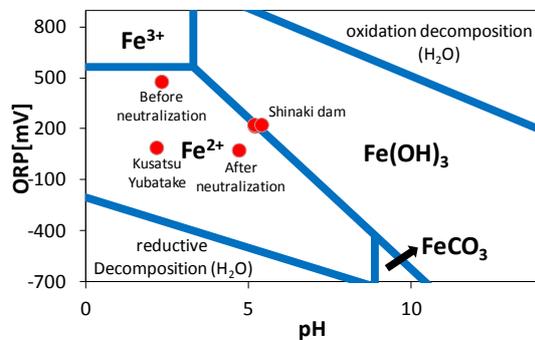


Fig.2 pH-ORP Diagram(Fe)

The river flow calculation showed that the integrated flow rate of non-neutralized acidic rivers, such as Manza R., Chisawa R., Akagawa R. is around 1.5 times higher than that of Artificially neutralized acidic rivers in Kusatsu-Shirane catchment area.

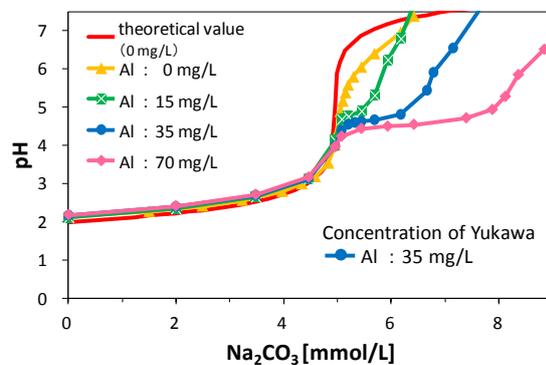


Fig.3 Experiment of pH Buffer (Al)