

東京大学大学院新領域創成科学研究科  
環境学研究系自然環境学専攻  
自然環境構造学分野

平成 23 年度  
修士論文

## 酸性河川の中和処理に伴う溶存化学成分の挙動

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

提出 2012 年 1 月 27 日  
2011 年度 3 月修了  
指導教員 穴澤活郎 准教授

47-106627 星子茉莉

## 目次

1. はじめに .....	1
1-1 研究背景 .....	1
1-2 研究目的 .....	2
2. 対象地 .....	4
2-1 調査地域概要 .....	4
2-1-1 草津白根山周辺地域の河川と温泉 .....	4
2-1-2 湯川概要 .....	4
2-2 湯川の中和処理 .....	6
2-2-1 中和処理開始当初の予定と改変 .....	6
2-2-2 現在の中和処理方法 .....	6
2-2-3 石灰投入量の算出 .....	7
3. 研究方法 .....	8
3-1 現地調査 .....	8
3-1-1 試料採取地点 .....	8
3-1-2 現地における採水方法・測定 .....	11
3-2 水試料分析方法 .....	12
3-2-1 溶存主要成分（陽イオン） .....	12
3-2-2 溶存主要成分（陰イオン） .....	12
3-2-3 溶存重金属類 .....	13
3-2-4 溶存Ⅱ価鉄 .....	13
3-2-5 溶存ケイ素 .....	14
3-3 底質試料分析方法 .....	14
3-3-1 WD-XRF による定量分析 .....	14
3-3-2 水抽出法 .....	15
3-3-3 塩酸抽出法 .....	15
4. 化学分析結果 .....	16
4-1 水試料分析結果 .....	16
4-1-1 2010 年 8 月 28～9 月 1 日の調査結果 .....	16
4-1-2 2011 年 8 月 24～27 日の調査結果 .....	16
4-1-3 2011 年 10 月 19～21 日の調査結果 .....	17
4-2 底質試料分析結果 .....	18
4-2-1 WD-XRF による定量分析結果 .....	18
4-2-2 抽出分析結果 .....	18
5. 中和処理に伴う湯川の水質変動 .....	24

5-1	電気伝導度の変動.....	24
5-2	溶存化学成分の変動.....	26
5-2-1	溶存主要成分と重金属類の変動.....	26
5-2-2	pH-ORP ダイアグラム.....	28
5-2-3	pH・ORP と、鉄・マンガンの動態.....	29
6.	pH 緩衝能.....	31
6-1	鉄・アルミニウムの水酸化物反応.....	31
6-1-1	沈殿反応と中和反応による石灰消費量.....	31
6-1-2	沈殿反応と pH.....	32
6-2	室内実験による pH 緩衝能の検証.....	33
6-2-1	実験方法.....	33
6-2-2	実験結果.....	34
7.	草津周辺の酸性河川の環境影響.....	36
7-1	流量計算方法.....	36
7-2	溶存化学成分の年間流出量.....	38
7-2-1	流化酸量.....	38
7-2-2	溶存重金属類の流出量.....	39
8.	まとめ.....	41
9.	謝辞.....	43
10.	引用文献.....	44

## 1. はじめに

### 1-1 研究背景

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。このような酸性泉が及ぼす環境影響について、コンクリートで作られた建造物の劣化（田中，1979）、河川に住む生物の減少・絶滅、酸性水灌漑による農作物被害、産業用水としての不適合などの問題が報告されている。また、工場排水や鉱山の開発などによる人為的なものとは異なり、自然発生する酸性泉は、流出時の法的規制がゆるく、必ずしも対策が十分とは言えない。酸性河川の水質を改善することは、環境保全だけではなく、新たな水資源の開発にもつながり、積極的に対処すべき重要な課題であると言える。

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。有名な例としては秋田県の玉川温泉で行われている粒状石灰中和方式がある。これは、石灰粒を敷いた反応槽に酸性水を取り込んで中和させる方法である。また、岩手県・旧松尾鉱山の鉄を酸化させるバクテリアを用いた鉄酸化バクテリア方式（図 1-1）、群馬県の草津温泉での石灰ミルク中和方式なども有名である。現在行われている中和処理は、経済性・供給性を考慮して、中和剤として炭酸カルシウムを用いる傾向が強い（Hill,1969; Davison,1988）。また、酸性水対策は一度始めると恒久的に続けていく必要がある。これは流域の水を利用した産業に影響が生じるからである。

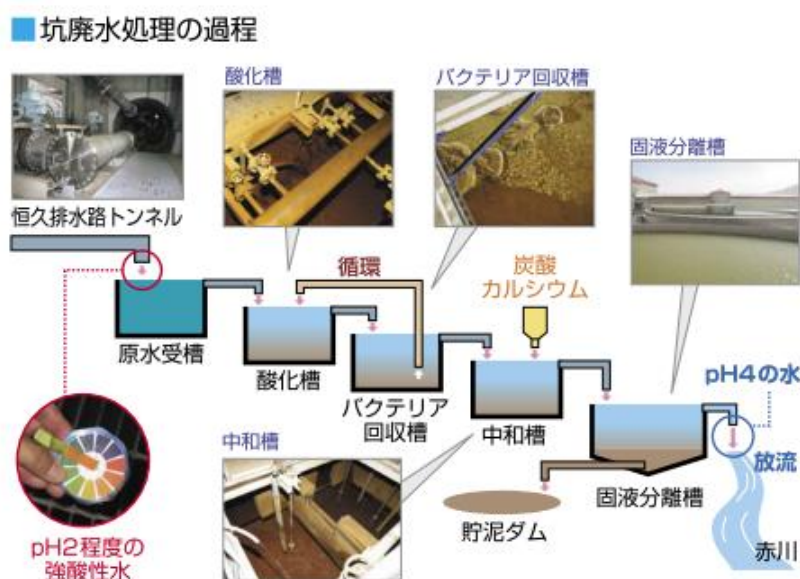


図 1-1 鉄酸化バクテリア方式中和処理（石油天然ガス・金属鉱物資源機構, 2006）

酸性水は溶解能力が高く、一般の河川水とは異なる成分が多量に含まれている（表 1-1）。特に、重金属類や硫酸イオンおよびケイ酸塩が高濃度で溶存していることが多い（梅津, 1991）。したがって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。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変化を正確に把握しなければならない。

溶存成分のなかでも、鉄およびアルミニウムなどの金属イオンは中和処理において、中和反応の進行を妨げる pH 緩衝能を示すことが知られている（武藤, 1978）。pH 緩衝能は、同一の化学種でも溶存形態によって異なった作用を示すので、溶存成分の濃度だけではなく、どのような溶存形態をとっているかを合わせて検討することが重要である。これらイオン種の溶存形態は、pH・酸化還元電位（ORP）と密接な関係があるため、中和処理を行うにあたっては、pH・ORP を注意深く観察する必要がある。

上記中和処理が実施されている酸性河川については、多くの研究がなされてきたが（たとえば、綿抜, 1999；後藤ほか, 1981）、こうした水質改善事業が行われていない酸性河川については、中和処理の有無について、あまり比較研究がなされていない。しかし、これらの河川で将来的に新たな水質改善事業が実施されると、2 次的な環境問題が発生する可能性も否めない。よって、これら未処理の酸性河川についても水質の把握や環境影響評価を行うことは重要であろう。

## 1-2 研究目的

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に着目し、熱力学的な観点からその挙動について観察する。また、酸性度と重金属類の挙動を定量的に明らかにすることで、中和処理が行われている酸性河川と現段階では中和処理が行われていない酸性河川とを比較検討する。

表 1-1 日本の火山性酸性温泉の平均化学組成 (後藤, 1996 加筆)

型	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 卓越 熱水型	噴気型	二次的酸性 食塩泉	二次的酸性 CaCl <sub>2</sub> ・Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 型	全酸性温泉
水温 [°C]	58.7	74.3	69.1	42.0	67.4
pH	2.14	2.28	2.44	2.23	2.16
Cl <sup>-</sup> [mg/L]	359	9	1507	1037	509
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	1688	1202	619	492	1386
K <sup>+</sup> [mg/L]	19.6	7.4	83.8	19.0	22.5
Na <sup>+</sup> [mg/L]	80.5	17.6	884	138	136
Ca <sup>2+</sup> [mg/L]	85.3	32.0	137	281	76.2
Mg <sup>2+</sup> [mg/L]	31.2	14.1	14.7	44.6	27.8
全Fe [mg/L]	40.8	41.8	15.6	12.0	41.6
Al <sup>3+</sup> [mg/L]	88.0	59.9	10.3	58.2	71.4
SiO <sub>2</sub> [mg/L]	146	161	143	121	158
As [mg/L]	0.419	0.075	1.53	0.056	0.511
Li <sup>+</sup> [mg/L]	0.072	0.022	1.57	0.110	0.245

## 2. 対象地

### 2-1 調査地域概要

#### 2-1-1 草津白根山周辺地域の河川と温泉

本研究では、本州中部、群馬県北西端に位置する草津周辺の河川を対象とした（図 2-1）。草津の年平均降水量は 1728.7mm、月平均気温は-7.9～24.0℃である（気象庁 HP）。この付近は日本でも有数の火山地帯で、活発な活動が続ける火山が数多く存在している。その中でも標高 2162m の草津白根山は今も活動が続ける火山である。1932 年の山頂湯釜での水蒸気爆発は有名である。

草津白根山の湯釜は噴火口に水がたまった火口湖で、直径約 300m、平均水深 17m である。湖内の水は pH1.2 の強酸性で、緑青色を有しており、湖底からは現在も火山ガスが放出されている（小坂ら, 1997）。また、草津白根山の南東側は溶岩からなる緩斜面になっており、その溶岩の周囲を火砕流堆積物を取り囲んでいる。一方、草津白根山の北西側は、基盤岩類が浸食された地形となっている（早川, 1983）。

草津白根山の東側には有名な草津温泉や香草温泉、西側には万座温泉などの火山性酸性温泉が湧出している。草津温泉における主要源泉は、温泉街中心にある草津湯畑源泉と万代鉱源泉の 2 つである（木川田ら, 2006）。

草津白根山の東には白砂川、南西に万座川が流れており、これらは高さ 200m を超える切り立った峡谷を形成している。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、上記の白砂川・万座川、ならびに赤川・遅沢川・今井川など、火山活動の影響を受けた酸性河川を数多く支流に持つ。そのため、吾妻川は、かつては酸性が強すぎたために魚類が生息できず、鉄やコンクリートも溶かす「死の川」として有名であった。1960 年代に白砂川支流の湯川・谷沢川・大沢川の 3 河川が人工的に中和処理されるようになってからは、それら河川水が農業用水・工業用水としても使われるようになった。しかしながら、遅沢川・赤川・今井川などの小河川は、未だに中和処理されることなく吾妻川に流入している（平林・水橋, 2004）。

草津温泉を含む周辺の温泉や湯川に関しては、その泉質や経年変化について、多くの研究が報告されている（Watanuki, 1961; 倉沢, 1985; 綿抜, 1999; 木川田ほか, 2002; 木川田ほか, 2006）。しかし、本研究のように中和処理に伴った重金属類の溶存形態の挙動に着目している研究は少ない。また、中和処理が行われていない酸性河川の水質変化についても、報告が少ない（大井ほか, 1991）。この草津白根山周辺は温泉起源の酸性河川と鉱山起源の酸性河川が混合しており、自然環境の観点からとても興味深い地域である。

#### 2-1-2 湯川概要

湯川は品木ダム地点で大沢川、谷沢川を合わせ白砂川に合流する幹川流路延長 10.7km、



流域面積 32.8km<sup>2</sup> で、日本有数の温泉地である草津温泉街を東西に流れる温泉河川である。その草津温泉街の中心地にある湯畑の湯は pH2 の強酸性で、湧出量は毎分 3111L をほこっている（平林・水橋, 2004）。草津白根火山の影響を受けた草津の湯は非常に高い殺菌力をもち、古くから多くの湯治客の病を癒してきた。しかしその一方で、強酸性のために、魚が生息できない、建造物が作れないなどの環境影響を及ぼしてきた。

湯畑で湧出した酸性温泉水は、各温泉施設からの温泉排水が流入して、湯川を流れている。そして草津中和処理工場で中和剤である石灰ミルクを投入され、最終的に品木ダムに流れ込む。この対象地の選出理由としては、強酸性の湧出水が流れている、大規模な中和工場があり中和処理過程での水質変化が観察できる、中和生成物の貯まるダムがあり中和処理の最終地点が明確である、ということが挙げられる。

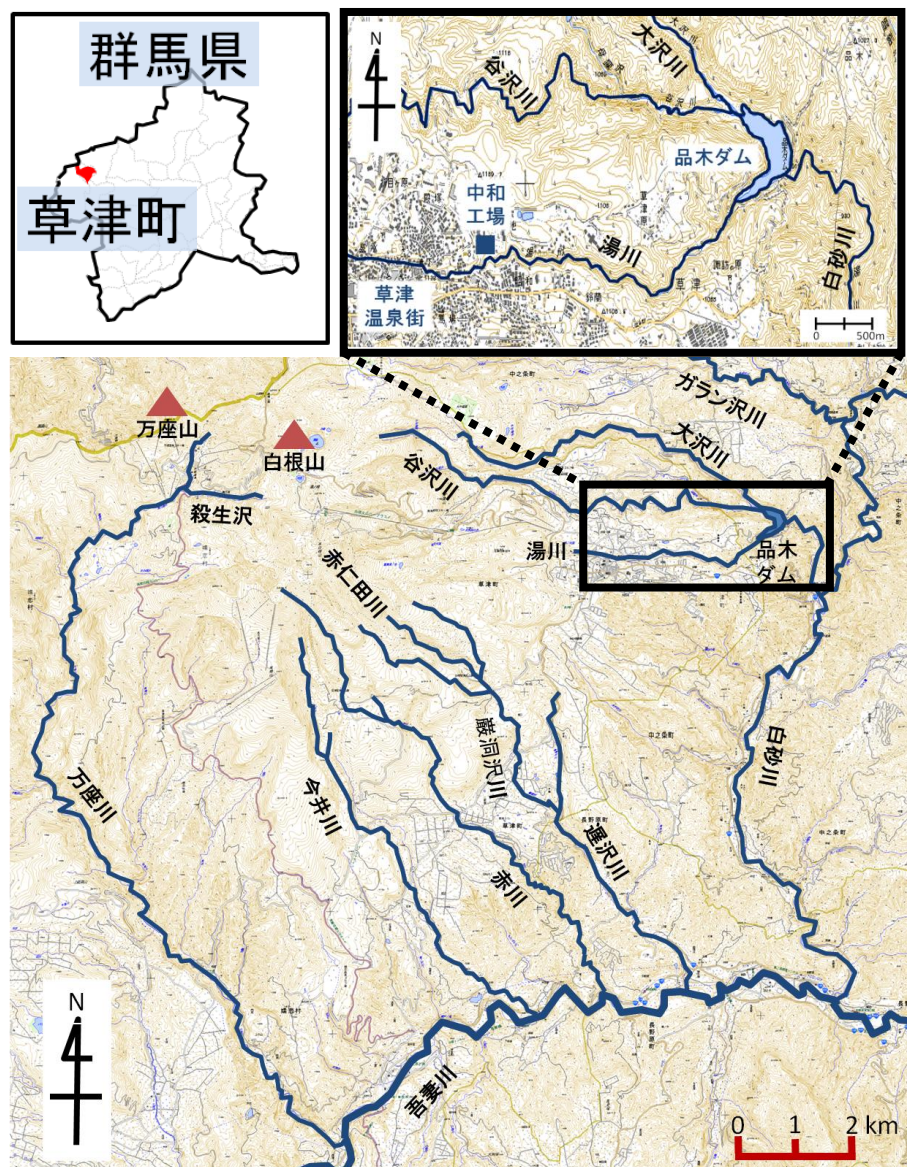


図 2-1 対象地（草津白根山周辺）



## 2-2 湯川の中和処理

### 2-2-1 中和処理開始当初の予定と改変

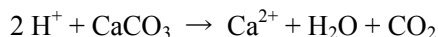
湯川の中和処理を始めるにあたって、処理方法についていくつか検討が行われた。処理開始当初は中和剤として、副産石灰( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ )と石灰石( $\text{CaCO}_3$ )が使われていた。石灰石は中和の進行にともなう pH 値の上昇によって、それ自身の溶解度が低下するため、中和反応の進行が遅い。一方、副産石灰は石灰石に比べて中和効果が高く、少量でも中和反応が速く進み pH の最終的な値も大きい。

しかし、中和処理を開始した後に、副産石灰は含有する不純物のため溶解時に発生する臭気や、還元作用による沈殿物中の水酸化鉄の黒色化、鉄の還元による貯水池底での再溶解などの問題が起り使用を中止せざるを得なくなってしまった。また、本来であれば中和剤投入地点と中和沈殿物が貯まる品木ダム貯水池までに十分な距離をとって中和反応を進行させる予定だったが、ダム建設適地は、厳しい地形的・地質的制約があり反応河道が短くなってしまい、中和反応が十分に進行しないおそれがあった(小坂,1991)。

以上のような理由で現在は過剰の石灰石(年間約 1.9 万 t)を粉砕し、石灰乳として投入して中和処理を行っている。

### 2-2-2 現在の中和処理方法

酸性水対策として 1965 年に草津中和工場が運転を開始した。ここで現在行われている中和処理は、以下のような方法で行われている。まず群馬県南牧村の石灰( $\text{CaCO}_3$ )を水に溶けやすいよう  $75\ \mu\text{m}$  に粉砕したものが草津中和工場に運ばれてくる。運ばれてきた石灰は一旦、中和工場内のサイロに貯蔵され、湯川の河川水の pH 測定によって石灰使用量が決定する。そして、その河川水を用水管に引き込み、石灰と混合させて、濃度 14~15 %の石灰ミルクを生成する。その石灰ミルクが湯川に投入され、流れていくうちに中和反応が進行し、3km ほど下流に建設された品木ダムで、中和が完了し中和生成物が貯まる、という仕組みになっている(品木ダム水質管理所 HP)。中和反応は以下の化学式で表される。



この式から分かるように、炭酸カルシウムが水素イオンと反応することで pH が上昇する。そして生成したカルシウムイオンと湯川の酸性成分である硫酸が反応して、硫酸カルシウムや重金属類の塩など、中和生成物が沈殿する。なお現在は約 52[t/日]の石灰が湯川に投入されている。

この中和処理事業により、湯川より下流の河川ではコンクリートを使って橋を作ることができるようになり、河川水を農業用水や発電に利用することも可能になった。また、吾妻川ではウグイ、ヤマメなどの魚類が確認されるようになり、人々や生物にも恩恵を与えている。

しかし、2-2-1 で記述したように、中和処理において過剰量の石灰を投入しているために、品木ダムには中和沈殿物や流入土砂の他に、未反応中和剤が多量に流入している。さらには浚渫作業が追い付かず、ダム堆積物は年々増加しており、ダム容量限界の問題が発生しているなど、その中和方法には課題点も残されている。

### 2-2-3 石灰投入量の算出

ダムの容量限界の原因となっている石灰投入量は河川の酸性度・流量・妨害因子などを考慮して算出しなければならない。始業当初の石灰投入量の算出量は以下のような方法で決められている。

1. 中和期待値を設定する
2. 各河川の一定期間内の流化酸量を求める（図 2-2）
3. 各河川の中和曲線から石灰重量を求める（図 2-3）
4. 中和剤投入量を算出

中和曲線は実験的に求められているものであり、測定の精度や流化酸量の変動、石灰の中和反応の速度などの要因により、中和剤投入量を過不足なく決定することは非常に困難である(小坂,1991)。未反応の石灰の沈殿を防ぐためには、正確な石灰必要量の算出が望まれる。そのためにも、中和処理に影響を与える溶存成分の挙動を詳細に把握することが重要である。

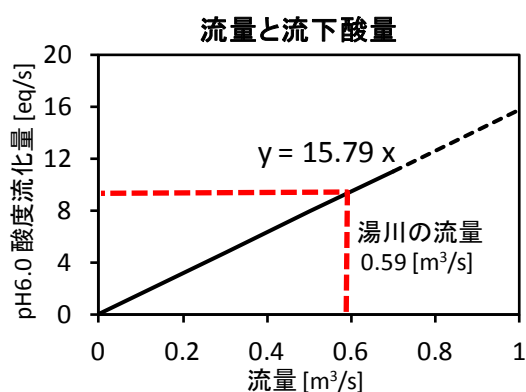


図 2-2 流量と流化酸量の関係  
(武藤,1978 加筆)

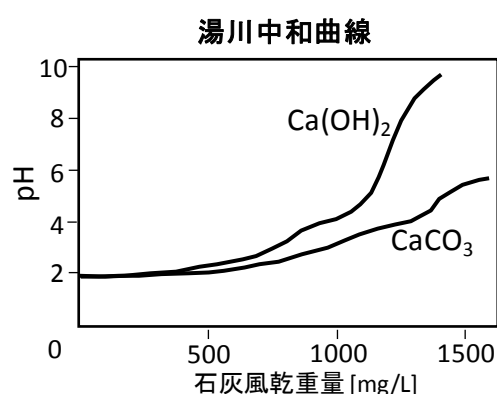


図 2-3 湯川中和曲線(1960)  
(武藤,1978 加筆)

### 3. 研究方法

#### 3-1 現地調査

##### 3-1-1 試料採取地点

現地調査は2010年8月28～9月1日、2011年8月24～27日、2011年10月19～21日の計3回行った。2010年8月の調査では、中和処理に伴う水質の変化を検討することを目的に、主に湯川の水質を調査した。まずは、湯川の強酸性の水質の元となっている湧出地点の草津湯畑、続いて中和処理による水質の変化をみるために中和工場の前後、さらに中和処理終了間際の品木ダム手前、中和処理の完了地点である品木ダム、そして中和処理後の水質を観察できるようダム放流後の白砂川を試料採取地点として選定した。また、草津湯畑と同様、草津温泉の主要源泉である万代鉱、西ノ河原、香草中和工場で中和処理が行われている谷沢川の中和前後、白砂川が合流する吾妻川、吾妻川に流入する万座川でも試料採取を行った（図3-1）。

2011年8月の調査では、2010年8月に行った湯川の水質の経年変化を確かめるとともに、湯川以外にも複数存在する草津周辺の酸性河川水の把握・検討を目的とした。2010年8月に調査を行った湯川の5地点、ダム放流後の白砂川、西ノ河原、万座川(万座橋)の試料採取地点に加えて、湯川同様強酸性河川である大沢川の中和後、白砂川に流入するガラ沢川、白根硫黄鉱山跡から流れ出る坑内水の影響を受けていると考えられる赤仁田川と遅沢川も試料採取地点に選定した。さらに、万座温泉の主要源泉である万座湯畑とその上流100m地点、万座川に流入する殺生沢の3地点と、その下流にある万座川(熊野大橋)でも調査を行った（図3-2）。

2011年10月の調査では、2011年8月の調査同様、草津周辺の酸性河川水の把握・検討を目的とした。2011年8月にも調査した万座湯畑と赤仁田川、遅沢川の支流となっている巖洞沢川、その巖洞沢川が流入する前の遅沢川（井堀）、さらに石津硫黄鉱山の坑内水の影響を受けていると考えられる赤川（石津硫黄鉱山）と赤川の源流、そしてその2地点の水が合流した後の赤川（入口橋）を試料採取地点として選定した。その他には、赤川の隣を流れる今井川、白砂川に流入する鳥通川、品木ダムからの放流後の水が流入する前の白砂川（見寄橋）、白砂川・万座川・遅沢川・赤川・今井川などが流入したあとの吾妻川（上湯原橋）の水質調査も行った。また、観光産業に供給されている代表的な温泉水として、草津セミナーハウスの温泉水を試料採取した（図3-3）。



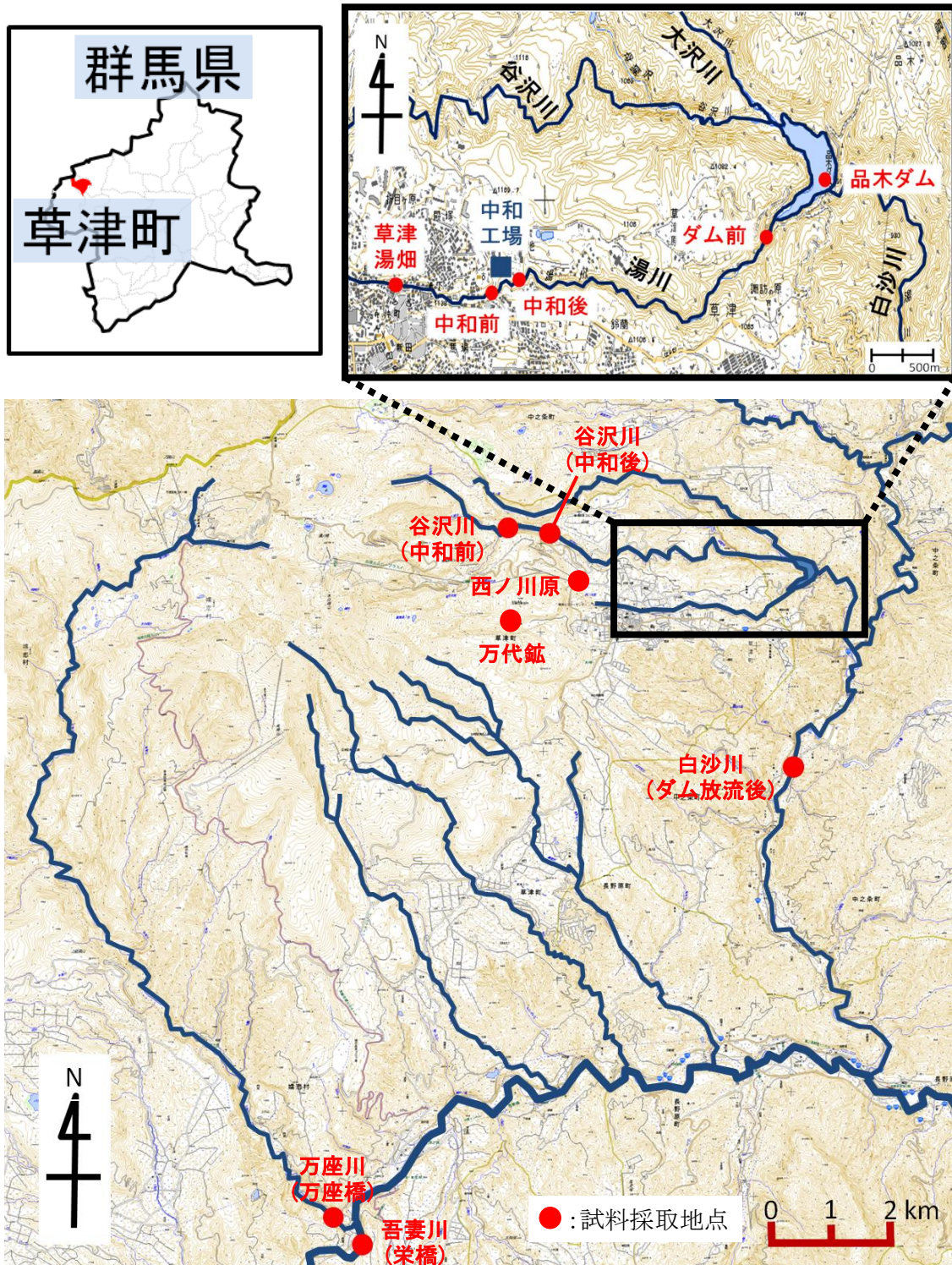


図 3-1 2010 年 8 月調査地点



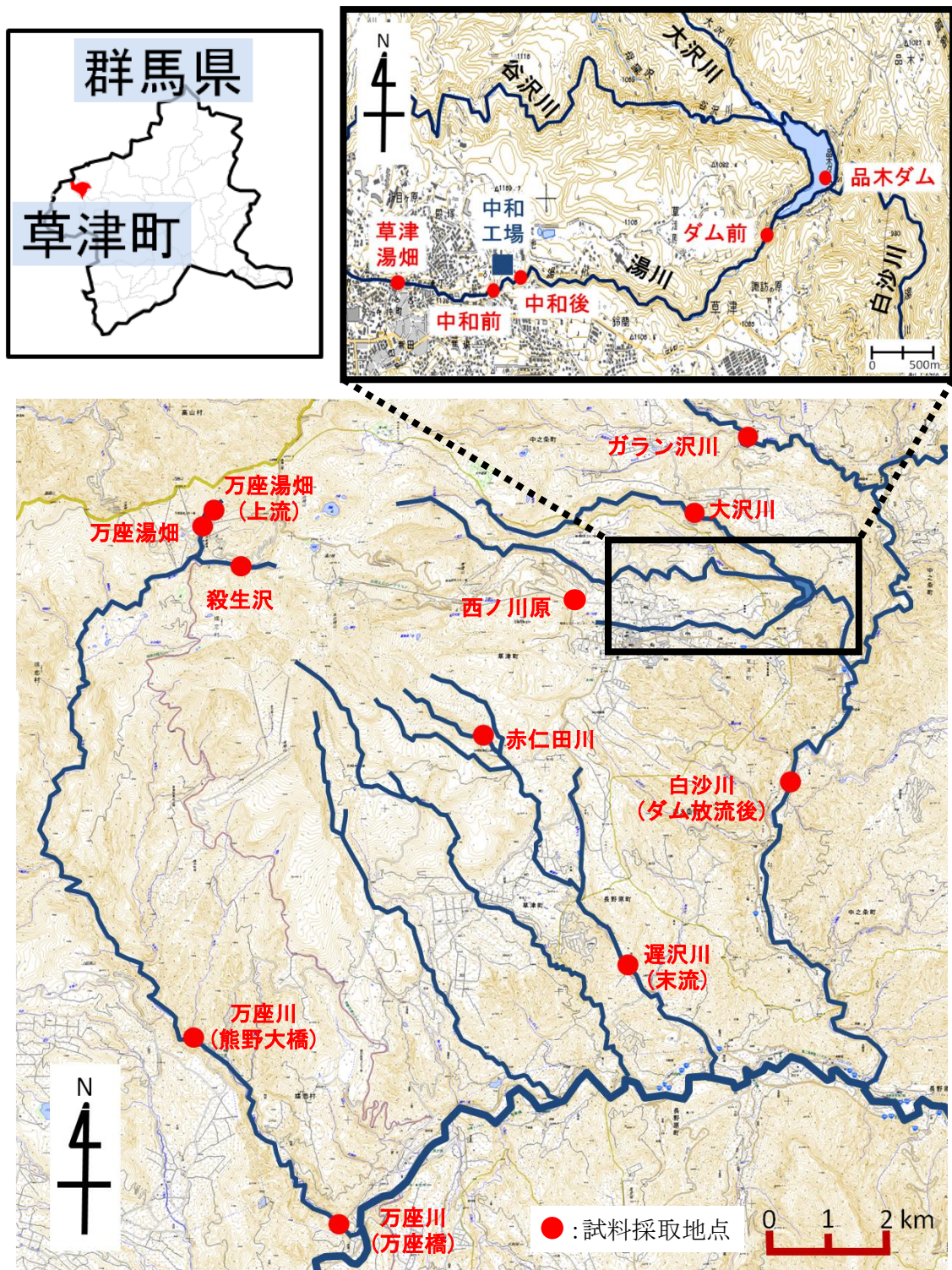


図 3-2 2011 年 8 月調査地点



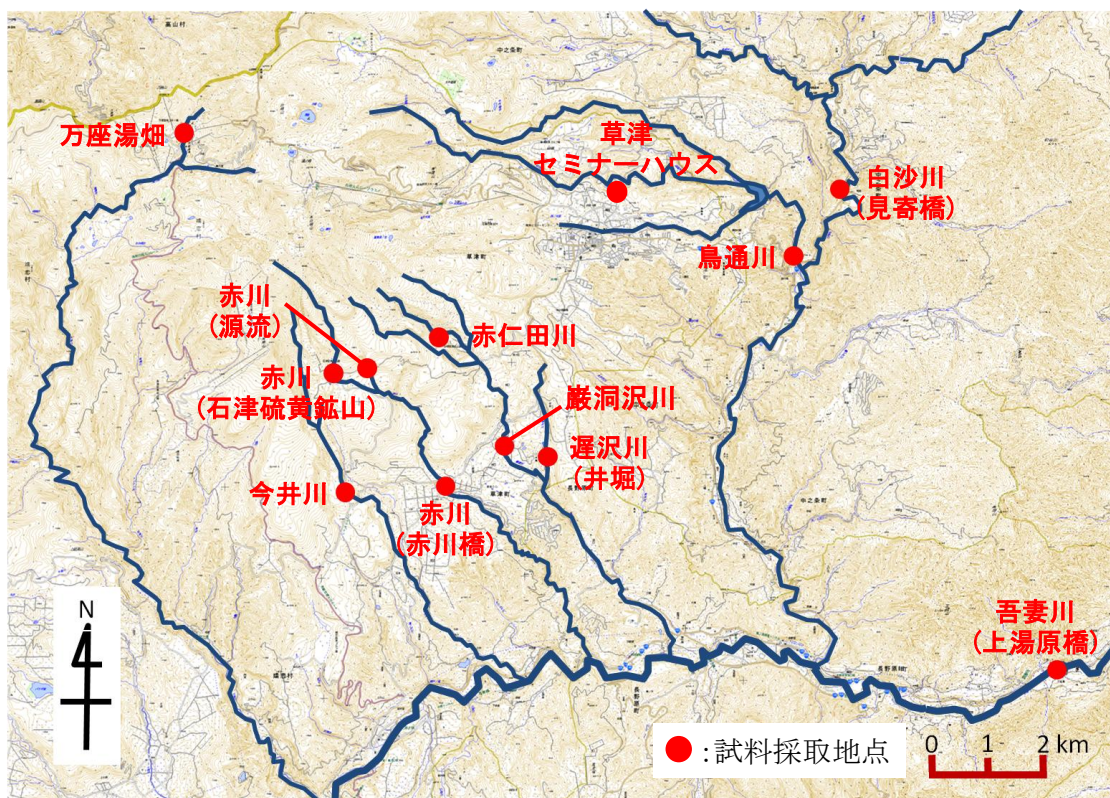


図 3-3 2011 年 10 月調査地点

### 3-1-2 現地における採水方法・測定

現地調査では、河川水の電気伝導度(EC)を測定し、時間変動・位置変動が小さく、測定値が安定している場所で採水・底質採取を行った。EC 測定と同時に、水温・水素イオン濃度(pH)・酸化還元電位(ORP)についても現地測定を実施した。EC の定量限界は 0.01mS/m であり、pH・EC の繰り返し誤差は 1% 以内、ORP の繰り返し誤差は 3% 以内であった。水試料の保存容器は、あらかじめ硝酸と蒸留水で洗浄しておいた 500mL ポリエチレン容器・100mL ポリビン・50mL ポリビンを、現地において各 3 回以上採水試料で共洗いのしたものを用いた。採水方法は、ろ紙を用いて簡易ろ過を行いながら、容器内に空気が入らないようにして採水した。なお 100mL ポリビンには重金属類固定のために濃硝酸（和光純薬，特級試薬）を 1mL、50mL ポリビンにはⅡ価鉄を固定するために 0.4%ジピリジル溶液を、試料

30mL に対して 3mL 加えた。底質採取については、川底に堆積している表層の砂あるいは泥状のものを、プラスチック製のスコップですくい取り、チャック付きサンプル袋に保存した。現地測定で使用した機器を以下に示す。これら機器類は、あらかじめ日本工業規格 K0102(JIS-K0102)にしたがい校正を行ってから使用した。

- ・ポータブル電気伝導度(EC)計 (TOA DKK 株式会社製 CM-21P)
- ・ポータブル pH 計 (TOA DKK 株式会社製 HM-31P)
- ・ポータブル酸化還元電位(ORP)計 (東興化学研究所社製 TRX-90)

### 3-2 水試料分析方法

現地で採水した試料は実験室に持ち帰り、主要溶存成分と微量成分について以下 3-2-1 から 3-2-4 に示す方法で分析を行った。また、水試料に関して、濃度の濃いものは機器の定量範囲に応じて希釈をした後、測定した。試薬は特に断らない限り、市販の特級試薬を用いた。濃塩酸・濃硝酸・濃硫酸については、和光純薬株式会社製の特級試薬を用いた。超純水は蒸留装置によって得られた水を、MILLI-Q Reagent Water System(Milli-Q Advantage A10 超純水製造装置, ミリポア・コーポレーション)を通して得られたものを使用した。

#### 3-2-1 溶存主要成分 (陽イオン)

溶存主要成分(陽イオン)である  $\text{Na}^+$ ・ $\text{K}^+$  はアセチレン-空気炎を用いてフレイム発光分析法で分析し、 $\text{Ca}^{2+}$ ・ $\text{Mg}^{2+}$  はアセチレン-空気炎を用いて原子吸光光度法で分析した。原子吸光光度計を用いて、以下に示す各元素の特定吸収波長で測定し、検量線法により定量した。

1 試料につき 3 回以上測定して、繰り返し誤差は各元素において 3%以内であった。なお  $\text{Ca}^{2+}$ ・ $\text{Mg}^{2+}$  を測定する際は、共存イオンの干渉を防ぐために (日本分析化学会, 2007)、試料に対して 1% の塩化ランタン溶液を添加した。

$\text{Na}^+$  : 589.0 nm       $\text{K}^+$  : 766.5 nm       $\text{Ca}^{2+}$  : 422.7 nm       $\text{Mg}^{2+}$  : 285.2 nm

使用した分析装置および試薬を以下に示す。

- ・原子吸光光度計(AA-6800, SHIMADZU), 中空陰極ランプ(浜松ホトニクス株式会社製)
- ・検量線用試薬 :  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  の各試薬を用いて、1000 mg/L (0.1N HCl) の標準溶液を調整し、適宜希釈して使用
- ・塩化ランタン溶液 (和光純薬株式会社製 : ランタンとして 5%)

#### 3-2-2 溶存主要成分 (陰イオン)

溶存主要成分(陰イオン)である  $\text{F}^-$ ・ $\text{Cl}^-$ ・ $\text{Br}^-$ ・ $\text{NO}_3^-$ ・ $\text{SO}_4^{2-}$  は 0.20 $\mu\text{m}$  ポリプロピレン製のメンブランフィルター(アドバンテック東洋株式会社製)でろ過した後、イオンクロマトグラフィーを用いてノンサプレッサ法により、分析を行った。検量線法により定量した。なお、



検量線はピーク面積とピーク高さから求めた。1 試料につき 3 回以上測定して、繰り返し誤差は各元素において 3% 以内であった。

$\text{HCO}_3^-$  は、メチルレッド・ブロモクレゾールグリーンを指示薬とした硫酸滴定法によりアルカリ度の測定を行い、換算した。

使用した分析装置および試薬を以下に示す。

- ・イオンクロマトグラフィー(DX-120,DIONEX) カラム (CS12A 4×250mm, DIONEX)
- ・重炭酸滴定キット
- ・検量線用試薬：NaF, NaCl,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  の各試薬を用いて、1000 mg/L の標準溶液を調整し、適宜希釈して使用
- ・溶離液：炭酸ナトリウム[ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] (和光純薬株式会社製) 24.298g と炭酸水素ナトリウム[ $\text{NaHCO}_3$ ] (和光純薬株式会社製) 2.5202g を 1L メスフラスコに加えてミリ Q 水で調整した。さらにこの混合溶液を使用時に 100 倍に希釈して使用

### 3-2-3 溶存重金属類

溶存重金属類の全 Fe・Mn・Zn・Cu・Pb・Cd は、アセチレン-空気炎を用いて原子吸光光度法で分析した。以下に示す各元素の特定吸収波長で測定し、検量線法により定量した。1 試料につき 3 回以上測定して、繰り返し誤差は各元素において 3% 以内であった。なお、溶存重金属類はあらかじめ 1%  $\text{HNO}_3$  を加えた試料を用いて測定した。

全 Fe：248.3 nm      Mn：279.5 nm      Zn：213.9 nm

Cu：324.8 nm      Pb：283.3 nm      Cd：228.8 nm

使用した分析装置および試薬を以下に示す。

- ・原子吸光光度計(AA-6800, SHIMADZU), 中空陰極ランプ(浜松ホトニクス株式会社)
- ・検量線用試薬：原子吸光光度用の 1000 mg/L 標準溶液(  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  )を適宜希釈して使用

### 3-2-4 溶存Ⅱ価鉄

Ⅱ価鉄( $\text{Fe}^{2+}$ )は分光光度法で分析した。呈色試薬として 0.4%ジピリジル溶液(酢酸 buffer)を用いて、検量線法により定量した。1 試料につき 3 回以上測定して、繰り返し誤差は 3% 以内であった。測定手順は以下のとおりである。

1. 洗浄・乾燥させたプラスチック容器に試料 10mL をとる
2. 各試料に 0.4%ジピリジル溶液(酢酸 buffer)溶液を 1.0mL ずつ加える
3. よく攪拌させた後、1 時間静置し発色させる
4. 吸光光度計で標準溶液の吸光度を測定(波長 522 nm)し、検量線を作成する
5. 試料の吸光度を測定

使用した分析装置および試薬を以下に示す。

- ・吸光光度計(UV-160A,SHIMADZU)
- ・検量線用試薬( $\text{Fe}^{2+}$ ) :  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  試薬を用いて、1000 mg/L の標準溶液を調整し、適宜希釈して使用
- ・0.4 %ジピリジル溶液(酢酸－酢酸ナトリウム 4N : 4N buffer)  
 $\alpha$ - $\alpha'$ ジピリジル $[\text{CH}_3\text{COOH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}, \text{CH}_3\text{COOH}]$  (和光純薬株式会社製) 0.8 g を 200mL メスフラスコに測りとり、そこに酢酸 $[\text{CH}_3\text{COOH}]$  (和光純薬株式会社製) と酢酸ナトリウム $[\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  (和光純薬株式会社製) をそれぞれ 4N ずつ加えて、ミリ Q 水を加えて全量を 200mL とする

### 3-2-5 溶存ケイ素

ケイ素はモリブデン黄比色法により分析した。呈色試薬として、10%モリブデン酸アンモニウム塩酸溶液を用いて、検量線法により定量した。1 試料につき 3 回以上測定して、繰り返し誤差は 3% 以内であった。測定手順は以下のとおりである。

1. 洗浄・乾燥させたプラスチック容器に試料 10mL をとる
2. 各試料に 10%モリブデン酸アンモニウム塩酸溶液を 0.5mL ずつ加える
3. よく攪拌させた後、40 分間静置し発色させる
4. 吸光光度計で標準溶液の吸光度を測定(波長 410 nm)し、検量線を作成する
5. 試料の吸光度を測定

使用した分析装置および試薬を以下に示す。

- ・吸光光度計(UV-160A,SHIMADZU)
- ・検量線用試薬(Si) : ケイ素標準溶液 1000mg/L (和光純薬株式会社製) を適宜希釈して使用
- ・10(w/v) %モリブデン酸アンモニウム塩酸溶液  
 100mL メスフラスコに 10g のモリブデン酸六アンモニウム四水和物 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  (和光純薬株式会社製) と濃塩酸 10mL を混合させ、そこにミリ Q 水を加えて全量を 100mL とする

## 3-3 底質試料分析方法

### 3-3-1 WD-XRF による定量分析

持ち帰った試料は、まず Drying Oven により 60℃で 72 時間乾燥させた。その後、乾燥試料をアルミナ製の粉碎ミルに入れて、粉碎機を用いて 6 分間粉碎し、十分に混合させた。その後、内径 35mm・高さ 5mm の塩化ビニルリングに入れ、プレス機を使用して 200KN の圧力でタブレットを加圧形成した。測定装置は波長分散型蛍光 X 線分析装置を使用し、X 線管球は 4.0kW の Rh 管球を用いた。測定電圧は 50kV、測定電流は 50mA である。検量線法で定量分析を行い、検量線の作成には産業技術総合研究所で発行されている岩石標準試料 16 種を用いた。標準試料の推奨値と WD-XRF の測定値との間に高い相関関係がみられる

ように検量線の対象試料を選別した。使用した装置を以下に示す。

- ・ Drying Oven(DX301,yamato)
- ・ アルミナ製の粉碎ミル(C・M・T Sample chamber)
- ・ 粉碎機(C・M・T Vibrating sample mill Tl-100, C・M・T co, LTD)
- ・ プレス機(Briquetting press, Maekawa)
- ・ 波長分散型蛍光 X 線分析装置(WD-XRF, ZSX-Primus II , Rigaku)

### 3-3-2 水抽出法

底質の中和生成物の組成を分析するために、(横山・佐藤, 1987) を参考にして以下に示す順序で底質の抽出実験を行った。なお、使用した底質は 3-3-1 の乾燥粉碎させた試料を用いた。

1. 空のガラスバイアルに乾燥粉碎土壌 5g を量りとり
2. 純水 100g を加える
3. 激しく攪拌
4. 5 分間超音波洗浄機にかける
5. 静置 (5 日間、室温にて)

その後は 3-2 で示した分析方法により抽出した上澄み液を測定した。測定方法は 3-2 で記述した方法と同様である。

### 3-3-3 塩酸抽出法

底質の中和生成物の組成を分析するために、底質調査方法（環境省）を参考にして以下に示す順序で底質の抽出実験を行った。河川水の状態に近づけ、中和生成物を溶出させるために抽出液として塩酸を用いた。なお、使用した底質は 3-3-1 の乾燥粉碎させた試料を用いた。

1. 空のガラスバイアルに乾燥粉碎土壌 1g を量りとり
2. 濃塩酸 2mL を加える
3. 30 分なじませる
4. 純水 98g を加える
5. 激しく攪拌
6. 5 分間超音波洗浄機にかける
7. 静置 (5 日間、室温にて)

その後は 3-2 で示した分析方法により抽出した上澄み液を測定した。測定方法は 3-2 で記述した方法と同様である。

## 4. 化学分析結果

### 4-1 水試料分析結果

#### 4-1-1 2010 年 8 月 28～9 月 1 日の調査結果

2010 年 8 月 28～9 月 1 日に行った調査における現地測定結果および化学分析値を表 4-1 に示す。西ノ河原・草津湯畑・万代鉱では水温 35℃以上の温泉水が湧出している。また、西ノ河原・草津湯畑・湯川（中和前）・万代鉱・谷沢川（中和前）・万座川（万座橋）では、pH 2～3 程度の強酸性を示している。草津白根山周辺の温泉は硫酸・塩酸泉であり、塩化物イオンが 100～800 mg/L、硫酸イオンが 100～1500 mg/L と一般河川に比べてかなり高濃度である。それに対応して主要陽イオン成分（Na・K・Mg・Ca）の濃度も高くなっている。また、中和処理における石灰ミルク投入により、湯川（中和後）・湯川（ダム前）・品木ダムの 3 地点では、カルシウム濃度が 300 mg/L という高い値を示している。白砂川（ダム放流後）と吾妻川（栄橋）の分析値は、それぞれ 12.5mg/L と 15.0mg/L と、一般河川の値とほぼ同程度であった。

谷沢川（中和前）では全鉄濃度が 10.17mg/L であるのに対して鉄(Ⅱ)濃度が 1.91mg/L である。この結果から谷沢川の溶存鉄のうち約 80%がⅢ価のイオンとして存在していることが示唆された。一方、湯川（中和前）では全鉄濃度が 9.72mg/L であるのに対して鉄(Ⅱ)濃度が 7.76mg/L である。この結果から湯川の溶存鉄は約 80%がⅡ価のイオンとして存在していることが判明した。この二つの河川での鉄イオンの溶存形態の違いは、5-2-2 で述べる pH と ORP 値の関係によって説明できる。谷沢川（中和前）の ORP は 573mv であり、湯川（中和前）の 436mV に比べて 3 割ほど高い。ORP 値が高く、強酸性であるため、谷沢川（中和前）ではⅢ価の鉄イオンが安定的に存在していると考えられる。

#### 4-1-2 2011 年 8 月 24～27 日の調査結果

2011 年 8 月 24～27 日に行った調査における現地測定結果および化学分析値を表 4-2 に示す。湯川の分析値は、2010 年 8 月 28～9 月 1 日の調査結果と比べると、流量などの影響で全体的に濃度が低くなっているが、どちらの調査においても、電気伝導度による分析値の評価基準である  $R_2$  は  $\pm 10\%$  以内であった（釜田ほか, 2006）。表から湯川以外の殺生沢・万座川・赤仁田川・遅沢川も pH 2～3 程度の強酸性の河川であることが分かった。ガラン沢川の分析値は一般河川の値とほぼ同程度であった。

赤仁田川の主要陽イオン成分と、硫酸イオンを除く主要陰イオン成分の分析値は、周辺河川と同程度か、むしろ低い値を示している。それにもかかわらず、硫酸イオンが 773.7 mg/L、鉄が 80.16 mg/L と、高い濃度である。この原因は、ここにはかつて硫黄鉱山があり、採掘が行われていない現在でも周囲に残存する硫化鉄などの酸化による成分溶出の影響と考えられる（大井ほか, 1991）。また、草津湯畑などの温泉水は、白根火山の活動により、塩化水

素などの火山ガスの影響を受けているのに対して、塩化物イオン濃度が低い赤仁田川の水は、火山活動の影響を直接的には受けていないことを示唆している。

白砂川(ダム放流後)の分析値が2010年8月28～9月1日の結果と異なり、ECは11.5 mS/mから36.6 mS/mと高くなり、pHは6.8から5.4と低くなっている。その他の溶存化学成分についても全体的に濃度が高くなっている。この原因は、2010年8月の調査時は品木ダムからの放流がなく、2011年8月の調査時は品木ダムからの放流が行われていたためと考えられる。

西ノ河原の分析値も2010年8月の値と2011年8月の値が異なっている。ECは365.2 mS/mから806 mS/mと高くなり、pHは2.23から1.93と低くなっている。その他の溶存化学成分についても、2011年8月の値の方が2～3倍程度濃度が高くなっている。この原因は、2010年8月の調査時のサンプリング地点は、湧出地点から少し離れており、源泉以外の河川水が多く流入していたためと考えられる。水温も2010年8月の調査時は35℃であるのに対し、2011年8月の調査時は87.9℃という値であった。また、現地での聞き取り調査から、西ノ河原の温泉は、万代鉱源泉から引いているとのことであった。実際に分析値を比べてみると、西ノ河原の分析値は硫酸イオンが1572 mg/L、塩化物イオンが740 mg/Lと高濃度で含まれており、これは2010年8月に行った調査の万代鉱の値(SO<sub>4</sub> : 1516 mg/L, Cl : 803 mg/L)と近似している。分析結果からも西ノ河原の温泉が万代源泉鉱由来であることが確認できた。

#### 4-1-3 2011年10月19～21日の調査結果

2011年10月19～21日に行った調査における現地測定結果および化学分析値を表4-3に示す。鳥通川・赤川(源流)・遅沢川(井堀)の分析値は一般河川の値とほぼ同程度であった。また、湯川以外の赤仁田川・万座湯畑・巖洞沢川も強酸性の河川であることが分かった。

特に、赤仁田川の酸性度はpH 1.5と、湯川より高い値を示している。2011年8月の分析値と同様に、硫酸イオンが3300 mg/L、鉄が456.83 mg/Lと、かなり高濃度である。よって、赤仁田川の下流にある巖洞沢川も、その影響を受けて硫酸イオンと鉄の濃度が高くなっている。また、2011年8月の調査と同様に、全鉄濃度が457mg/Lであるのに対して鉄(Ⅱ)濃度が28mg/Lであり、溶存鉄のうち約85%がⅢ価の鉄イオンとして存在していることが判明した。

万代鉱源泉から供給されている温泉として採水した草津セミナーハウスの温泉の分析値は、硫酸イオンが1193 mg/L、塩化物イオンが512 mg/Lと高濃度で含まれている。この濃度比は2010年8月に調査した万代鉱と2011年8月に調査した西ノ河原の値と近いが、万代鉱源泉が2～3割程度希釈されていることが伺える。

## 4-2 底質試料分析結果

### 4-2-1 WD-XRF による定量分析結果

2010年8月28～9月1日に行った調査における、底質試料のWD-XRFの定量分析結果を表4-4に示す。カルシウムの濃度は湯川（中和後）・湯川（ダム前）・谷沢川（中和後）で値が高くなっている。中和処理の際に投入される石灰ミルクの影響により、未反応の炭酸カルシウムが沈殿したためと考えられる。

湯川（中和後）でヒ素の値が9602ppmとかなり高い値を示している。この理由の一つは、この付近の地下には硫化鉄による鉱染層が存在すること（木川田ほか,2006; Kikawada *et al.*, 2008）、鉄濃度と硫黄濃度も、それぞれ13.25mass%と1.61mass%と高いことから、ヒ素を多量に含む硫化鉄鉱物の影響であると考えられる。また、鉄の水酸化物がヒ素のオキソ酸を吸着することから（Pierce and Moore, 1982）、もう一つの理由としては、中和により生成した鉄(III)の水酸化物が、河川水中のヒ素(V)を共沈させたと考えられる。

また、吾妻川（栄橋）・谷沢川（中和後）・白砂川（ダム放流後）でマンガンの値が約800～1000ppmと高い値を示している。これはpHの上昇にともなって、水に溶存していたマンガンが酸化物や炭酸塩のかたちで沈殿したためと考えられる。アルミニウム・鉄・亜鉛も中和後に濃度が高くなっている傾向がみられる。

そこで谷沢川の水試料と底質の鉄濃度について検証した。水試料の全鉄濃度は中和前から中和後で10.17mg/Lから2.87mg/Lと減少しているため、溶存態が中和処理に伴って沈殿したと考えられる。しかし、底質の鉄濃度は中和前から中和後で5.72mass%から3.50mass%に減少している。中和前で採取した試料は、鉄含有量が高い谷沢川本来の底質の性質を強く示していたと考えられる。一方、中和後に水中の溶存鉄は沈殿したが、採取した試料では、大量に投入された中和剤である炭酸カルシウムと鉄との相対的な関係により、鉄の濃度が減少したと考えられる。実際に、Siの値でnormalizeすると中和前の鉄濃度がFe/Si比で19.8%、中和後の鉄濃度がFe/Si比で42.1%となり、底質中の鉄濃度が上昇していることが判明した。

### 4-2-2 抽出分析結果

2010年8月28～9月1日に行った調査における、底質試料の水抽出分析と塩酸抽出分析の結果を表4-5に示す。測定した元素のうち、ケイ素を除く全ての成分は水抽出試料に比べて、塩酸抽出試料のほうは濃度が高くなっていた。カルシウム濃度は水抽出試料の値に比べ、塩酸抽出試料は約4～10倍の値を示した。これについては、水抽出試料が沈殿物の成分を抽出しきれていない、もしくは塩酸抽出試料の方が、沈殿物以外のもともとの土壌成分まで溶出させてしまった、という2つの理由が考えられる。水抽出・塩酸抽出の両試料について、重金属のマンガン濃度を湯川（ダム前）と白砂川（放流後）で比べてみると、白砂川の方がより濃度が高くなっている。これは、中和処理に伴うpH上昇により、溶存していたマンガンが酸化物や炭酸塩のかたちで沈殿したためと考えられる。

表 4-1 現地測定結果および化学分析値 (2010 年 8 月 28～9 月 1 日)

試料採取地点	水温[°C]	EC[mS/m]	pH	ORP[mV]	F[mg/L]	Cl[mg/L]	Br[mg/L]	NO <sub>3</sub> [mg/L]	SO <sub>4</sub> [mg/L]	HCO <sub>3</sub> [mg/L]
西の河原	35.0	365.2	2.23	184	11.6	213	nd.	nd.	483	nd.
草津湯畑	45.8	469.7	2.21	19	9.75	353	nd.	nd.	907	nd.
湯川(中和後)	33.2	184.0	4.50	74	6.54	268	nd.	nd.	630	nd.
湯川(中和前)	35.1	417.0	2.27	436	8.00	274	nd.	nd.	665	nd.
湯川(ダム前)	29.0	173.5	5.97	97	4.21	243	nd.	nd.	570	1.77
白砂川(ダム放流後)	22.0	11.5	6.80	219	0.19	6.31	nd.	3.17	18.8	23.9
万代鉱	77.3	874.7	1.94	469	20.9	803	3.54	nd.	1516	nd.
谷沢川(中和前)	16.8	123.6	2.94	573	1.18	77.8	nd.	nd.	327	nd.
谷沢川(中和後)	15.5	63.2	4.75	297	0.67	47.4	nd.	4.46	245	nd.
品木ダム	28.6	167.5	5.42	202	4.25	225	nd.	nd.	520	1.16
吾妻川(栄橋)	18.0	15.3	7.48	187	0.27	7.31	nd.	10.1	15.1	43.4
万座川(万座橋)	18.8	38.3	3.51	490	0.19	8.58	nd.	1.05	126	nd.

試料採取地点	Na[mg/L]	K[mg/L]	Mg[mg/L]	Ca[mg/L]	全Fe[mg/L]	Fe(II)[mg/L]	Mn[mg/L]	Zn[mg/L]	Si[mg/L]
西の河原	34.08	19.19	18.61	47.32	2.24	2.18	0.86	0.11	70.04
草津湯畑	56.18	27.83	35.14	85.50	18.47	17.97	1.78	0.25	82.22
湯川(中和後)	42.19	21.93	25.93	329	6.54	7.30	1.28	0.13	64.08
湯川(中和前)	43.56	22.89	25.59	66.28	9.72	7.76	1.28	0.15	73.88
湯川(ダム前)	40.53	19.67	23.60	310	4.56	4.31	1.10	0.10	50.18
白砂川(ダム放流後)	5.28	1.98	2.28	12.51	0.10	0.04	nd.	nd.	14.40
万代鉱	106	67.39	59.27	116	5.26	5.57	2.48	0.37	198
谷沢川(中和前)	16.96	4.73	18.14	61.71	10.17	1.91	1.00	0.03	31.85
谷沢川(中和後)	13.25	3.76	13.31	96.42	2.87	1.85	0.67	0.02	27.88
品木ダム	38.02	18.33	22.13	281	3.00	3.35	1.06	0.10	51.44
吾妻川(栄橋)	8.01	2.76	3.92	15.02	0.56	0.83	0.02	0.01	17.88
万座川(万座橋)	8.89	2.59	4.83	18.33	2.66	2.08	0.26	0.01	22.94

n.d.: not detected 試料採取地点は3章 図3-1を参照



表 4-2 現地測定結果および化学分析値 (2011 年 8 月 24~27 日)

試料採取地点	水温[°C]	EC[mS/m]	pH	ORP[mV]	F[mg/L]	Cl[mg/L]	NO <sub>3</sub> [mg/L]	SO <sub>4</sub> [mg/L]	HCO <sub>3</sub> [mg/L]
殺生沢	17.2	141.3	2.72	189	n.d.	49.7	n.d.	333	n.d.
万座湯畑上流	14.8	41.7	3.07	488	0.16	1.38	n.d.	86.1	n.d.
万座湯畑	47.5	250.6	2.79	-68	n.d.	125	n.d.	702	n.d.
万座川(熊野大橋)	18.0	41.2	3.25	505	0.20	5.32	n.d.	128	n.d.
万座川(万座川橋)	18.7	30.8	3.67	480	0.17	6.53	1.24	101	n.d.
赤仁田川	14.3	332.5	2.18	510	0.33	n.d.	n.d.	774	n.d.
運沢川(末流)	16.5	157.6	2.69	587	0.16	68.3	2.80	361	n.d.
白砂川(ダム放流後)	17.6	36.6	5.40	223	n.d.	35.6	1.80	105	0.79
品木ダム	24.6	150.7	5.18	223	3.81	199	n.d.	477	n.d.
湯川(ダム前)	25.8	150.9	5.20	214	3.91	197	n.d.	468	n.d.
湯川(中和後)	30.4	153.5	4.71	73	3.48	199	n.d.	480	n.d.
湯川(中和前)	30.2	308.4	2.32	477	5.19	202	n.d.	489	n.d.
草津湯畑	45.6	469.0	2.17	88	8.89	338	n.d.	878	n.d.
大沢川	18.1	100.8	6.44	74	0.25	147	n.d.	255	4.76
ガラン沢川	16.3	5.8	6.87	173	0.05	2.01	1.54	9.97	12.14
西の河原	87.9	806.0	1.93	455	21.07	740	n.d.	1572	n.d.

試料採取地点	Na[mg/L]	K[mg/L]	Mg[mg/L]	Ca[mg/L]	全Fe[mg/L]	Fe(Ⅱ)[mg/L]	Mn[mg/L]	Zn[mg/L]	Si[mg/L]
殺生沢	20.56	5.55	15.9	30.6	7.95	8.60	0.94	0.05	30.7
万座湯畑上流	2.48	1.04	1.48	6.56	2.19	2.28	0.04	0.02	17.15
万座湯畑	99.0	23.1	48.1	43.4	5.06	5.27	3.56	0.01	45.3
万座川(熊野大橋)	6.24	1.88	4.01	13.60	3.75	2.58	0.29	0.02	19.03
万座川(万座川橋)	7.15	2.05	3.88	12.94	1.91	1.86	0.23	0.01	19.52
赤仁田川	5.14	1.85	3.71	11.33	80.2	19.49	0.27	0.05	30.1
運沢川(末流)	31.9	21.8	6.07	27.9	31.3	2.65	0.36	0.04	34.1
白砂川(ダム放流後)	8.77	3.12	6.09	44.0	0.81	0.90	0.25	0.02	15.56
品木ダム	33.3	16.2	20.0	219	4.18	3.97	0.96	0.10	49.0
湯川(ダム前)	34.5	16.3	20.1	221	4.63	5.44	0.96	0.10	48.5
湯川(中和後)	31.9	16.1	20.5	222	6.73	5.53	1.00	0.12	49.9
湯川(中和前)	32.2	16.2	20.0	55.5	7.09	6.16	0.98	0.12	53.4
草津湯畑	54.4	26.4	36.2	72.0	17.7	19.04	1.72	0.19	79.6
大沢川	23.6	7.37	20.6	125	8.19	2.99	1.07	0.03	18.68
ガラン沢川	2.38	1.09	1.24	5.16	0.23	0.35	0.01	0.00	11.09
西の河原	101	60.0	59.4	98.1	4.57	5.77	1.99	0.35	189

n.d.: not detected 試料採取地点は3章 図3-2を参照

表 4-3 現地測定結果および化学分析値 (2011 年 10 月 19~21 日)

試料採取地点	水温[°C]	EC[mS/m]	pH	ORP[mV]	F[mg/L]	Cl[mg/L]	NO <sub>3</sub> [mg/L]	SO <sub>4</sub> [mg/L]	HCO <sub>3</sub> [mg/L]
吾妻川(上湯原橋下流)	13.3	28.2	5.85	184	0.26	23.66	4.61	77.7	1.22
赤仁田川	13.4	1173.6	1.51	484	nd.	nd.	nd.	3301	nd.
白砂川(見寄橋)	9.3	25.5	6.95	157	0.09	17.10	1.12	73.7	10.13
鳥通川	10.3	15.3	7.22	214	0.18	10.74	5.74	32.44	12.33
赤川(源流)	8.1	2.6	6.74	278	nd.	0.75	0.51	2.97	8.05
赤川(石津硫黄鉱山上流)	14.3	41.9	3.71	467	0.33	1.35	nd.	169	nd.
今井川	10.4	92.8	4.18	428	0.67	2.82	nd.	568	nd.
赤川(赤川橋)	10.9	21.5	4.03	505	0.18	1.26	0.43	78.4	nd.
遅沢川(井堀)	9.7	19.2	6.40	262	0.15	2.03	1.59	71.3	5.00
草津セミナーハウス温泉	42.5	781.0	1.82	580	13.93	512	nd.	1193	nd.
万座湯畑	67.4	210.7	2.71	88	0.66	109	nd.	687	nd.
巖洞沢川	12.2	569.0	1.95	610	nd.	nd.	nd.	1665	nd.

試料採取地点	Na[mg/L]	K[mg/L]	Mg[mg/L]	Ca[mg/L]	全Fe[mg/L]	Fe(Ⅱ)[mg/L]	Mn[mg/L]	Zn[mg/L]	Si[mg/L]
吾妻川(上湯原橋下流)	12.53	5.08	5.50	24.8	1.80	0.79	0.13	0.01	20.19
赤仁田川	10.32	5.06	9.44	7.59	457	>28.4	0.97	0.31	54.4
白砂川(見寄橋)	15.01	1.24	2.09	26.5	0.08	0.11	0.07	nd.	10.48
鳥通川	5.36	2.00	3.77	14.35	nd.	0.05	0.02	nd.	18.55
赤川(源流)	1.45	0.82	0.29	2.26	nd.	0.05	0.01	nd.	8.46
赤川(石津硫黄鉱山上流)	10.54	3.85	6.68	26.8	1.36	1.12	0.23	0.01	25.6
今井川	19.85	3.40	10.0	66.6	0.09	0.14	0.60	0.07	37.7
赤川(赤川橋)	5.77	2.20	3.57	13.5	0.36	0.40	0.10	0.01	24.5
遅沢川(井堀)	5.41	3.08	5.11	18.3	0.02	0.07	0.16	0.01	19.26
草津セミナーハウス温泉	77.4	42.8	47.2	87.9	6.53	3.31	1.91	0.25	148
万座湯畑	90.9	43.6	43.1	42.0	6.07	6.59	3.23	0.01	45.3
巖洞沢川	10.93	5.71	13.1	28.2	201	3.52	0.83	0.16	49.6

n.d.: not detected 試料採取地点は3章 図3-3を参照

表 4-4 XRF 測定結果 (2010 年 8 月 28~9 月 1 日 底質試料)

試料採取地点	西ノ河原	湯川 (中和後)	湯川 (ダム前)	白砂川 (ダム放流後)	万代鉱	谷沢川 (中和前)	谷沢川 (中和後)	吾妻川 (栄橋)	万座川 (万座橋)
Si	mass%	39.41	7.97	5.96	27.59	38.07	28.87	26.25	26.10
Ti	mass%	0.63	0.03	0.07	0.31	0.47	0.40	0.44	0.39
Al	mass%	1.99	13.60	7.73	9.44	3.11	7.66	8.86	9.56
Mg	mass%	0.11	0.15	0.19	0.75	0.39	0.60	1.01	0.53
Ca	mass%	0.23	8.66	26.35	2.58	1.11	1.93	3.81	1.97
Na	mass%	0.32	0.01	0.08	1.47	0.68	1.14	1.90	0.94
K	mass%	0.95	n.d.	n.d.	1.04	1.20	1.51	0.79	0.84
P	mass%	0.04	0.13	0.04	0.06	0.02	0.09	0.10	0.08
Fe	mass%	2.91	13.25	0.82	5.02	3.05	5.72	4.81	5.65
S	mass%	1.25	1.61	0.29	0.20	0.33	0.68	0.11	0.42
Mn	ppm	147	178	178	821	511	635	1007	558
As	ppm	223	9602	278	57	86	40	4	27
Cr	ppm	15	73	8	26	29	34	41	38
Cu	ppm	26	20	13	46	19	50	33	57
Ni	ppm	6	2	2	8	9	10	15	13
Pb	ppm	101	80	22	13	72	10	7	13
Zn	ppm	24	79	54	88	36	46	74	65
Sr	ppm	48	78	198	231	132	176	294	239

n.d.: not detected 試料採取地点は3章 図3-1を参照

表 4-5 底質抽出分析結果 (2010 年 8 月 28~9 月 1 日 底質試料)

試料採取地点	Na[mg/L]	K[mg/L]	Mg[mg/L]	Ca[mg/L]	Mn[mg/L]	全Fe[mg/L]	Zn[mg/L]	F[mg/L]	Cl[mg/L]	SO <sub>4</sub> [mg/L]	Si[mg/L]
H <sub>2</sub> O抽出											
湯川(ダム前)	1.27	1.04	0.55	44.95	0.00	0.00	0.01	8.63	4.31	27.77	1.54
白砂川(放流後)	1.39	1.29	0.56	3.84	0.24	0.00	0.00	0.23	0.65	11.83	11.31
谷沢川(中和前)	1.90	1.46	1.33	5.30	0.43	1.58	0.02	0.29	2.71	47.22	27.56
万座川(万座橋)	1.88	2.47	1.57	4.92	0.75	0.18	0.02	0.07	0.61	23.38	28.91
HCl抽出											
西の河原	1.51	3.04	0.68	2.58	0.05		0.06				14.89
湯川(ダム前)	2.25	0.97	14.28	>160	1.15		0.27				12.06
白砂川(放流後)	5.03	2.38	23.39	34.57	3.51		0.30				1.87
万代鉱	2.75	1.32	2.32	6.86	0.59		0.09				15.78
谷沢川(中和前)	4.58	2.55	4.67	16.80	0.93		0.10				18.61
谷沢川(中和後)	1.15	0.73	9.82	156.81	7.16		0.51				22.78
吾妻川(栄橋)	6.47	1.66	8.05	44.73	1.63		0.14				20.04
万座川(万座橋)	6.32	2.56	13.80	32.12	2.29		0.20				20.21

試料採取地点は3章 図3-1を参照

## 5. 中和処理に伴う湯川の水質変動

この章では、中和処理に伴う水質の変動を細かくみていくために、湯川の水質に注目した。2011 年 8 月 24～27 日の調査での湯川のサンプリング地点（草津湯畑・湯川（中和前）・湯川（中和後）・湯川（ダム前）・品木ダム・白砂川（放流後））における現地測定結果、主要陽イオン濃度、主要陰イオン濃度、溶存態重金属濃度のグラフを作成し、湯川の水質変動について議論する。

### 5-1 電気伝導度の変動

湯川における EC・pH・ORP の測定結果を図 5-1 に示す。湧出地点である草津湯畑の水は pH 2.17 という強酸性であり、多量の陽イオン・陰イオンを含むため、EC は 469 mS/m という高い値を示している。湧出後、湯川（中和後）地点の 154 mS/m まで下がり続け、そこから品木ダムまではほぼ一定の値を保ちながら、白砂川（ダム放流後）では 37 mS/m になっている。ここで、図 5-2 の赤線で全イオン濃度[mol/L]を示した。この図から分かるように、石灰ミルク投入によりカルシウム濃度が上昇するとともに、中和反応によって、水素イオンの量が減少するため、全イオン濃度は中和前から品木ダムまでは、ほぼ一定の値を保っている。それにもかかわらず、EC は中和後の地点まで下がり続けている。

この理由は極限当量導電率によって説明できる。表 5-1 よりそれぞれのイオンによって導電率が異なっていることが分かる（釜田ほか,2006）。カルシウムイオンの極限当量導電率  $5.98 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\mu\text{eq}$  に比べて、水素イオンの極限当量導電率は、その約 6 倍の  $34.97 \text{ mS} \cdot \text{m}^2/\mu\text{eq}$  である。つまり、同じ濃度の水素イオンとカルシウムイオンが、それぞれ水に溶存している溶液があった場合、水素イオンの溶液の方が、カルシウムイオンの溶液よりも電気伝導度が高いということである。よって、全イオン濃度が一定であるにもかかわらず、水素イオンの減少が影響して、電気伝導度が低下したと解釈できる。

表 5-1 極限当量導電率

陽イオン [ $\text{mS} \cdot \text{m}^2/\mu \text{eq}$ ]		陰イオン [ $\text{mS} \cdot \text{m}^2/\mu \text{eq}$ ]	
$\text{H}^+$	34.97	$\text{Cl}^-$	7.630
$\text{Na}^+$	5.010	$\text{NO}_3^-$	7.150
$\text{K}^+$	7.350	$\text{SO}_4^{2-}$	8.00
$\text{Ca}^{2+}$	5.98	$\text{F}^-$	5.55
$\text{Mg}^{2+}$	5.33	$\text{HCO}_3^-$	4.45

## 湯川現地測定結果

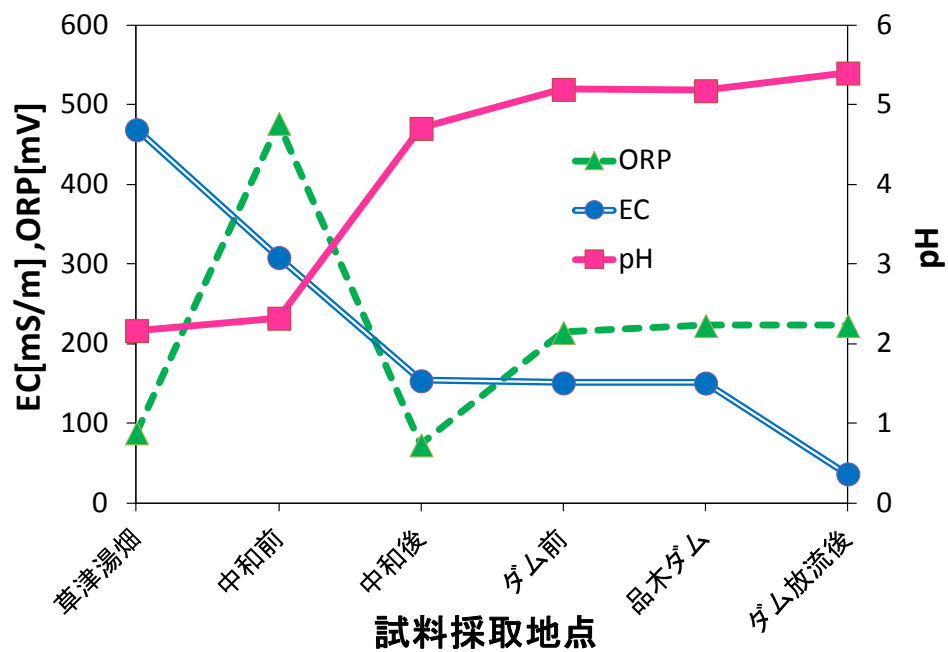


図 5-1 湯川現地測定結果

## 全イオン濃度と EC の変動

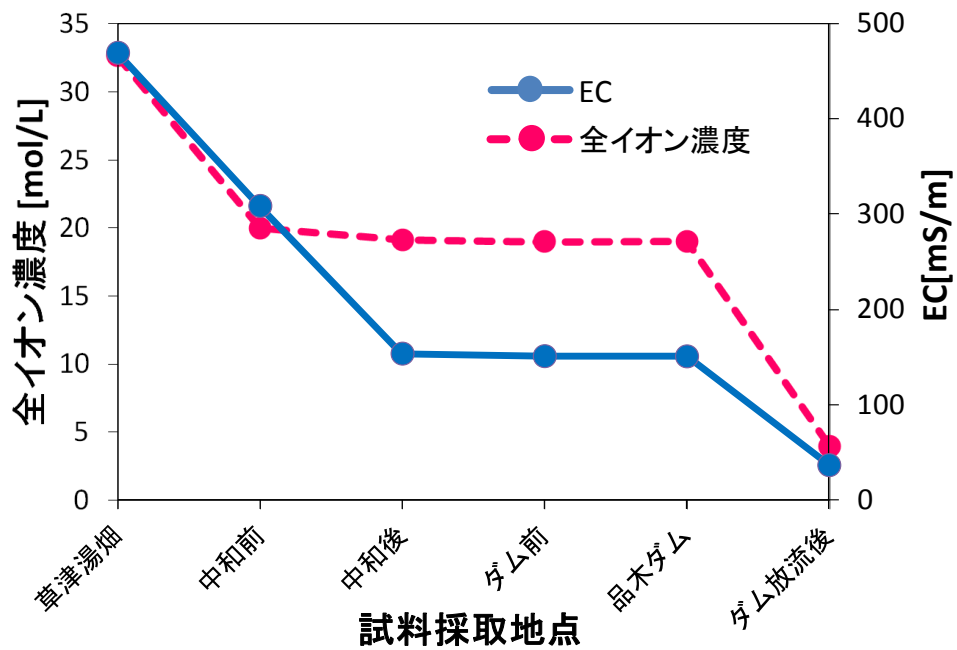


図 5-2 全イオン濃度と EC の変動

## 5-2 溶存化学成分の変動

### 5-2-1 溶存主要成分と重金属類の変動

湯川の主要陽イオン濃度の変化を図 5-3 に示す。カルシウム濃度は、石灰ミルク投入前後で 55.5mg/L から 222mg/L まで、急激に上昇している。その後、品木ダムまではほぼ一定の値を保っている。Na・K・Mg については、草津湯畑から中和前の地点で周囲旅館などの温泉排水により希釈され濃度が低下している。中和前から品木ダムの地点まではほとんど濃度の変動はみられない。ダム放流後の地点では、溶存成分の少ない白砂川の水によって希釈されるため、主要陽イオンの濃度は低下している。

湯川の主要陰イオン濃度の変化を図 5-4 に示す。主要陰イオン成分 F・Cl・SO<sub>4</sub> についても陽イオンと同様の傾向を示しており、中和前から品木ダムの地点まで、濃度はほぼ一定である。

湯川の溶存重金属濃度の変化を図 5-5 に示す。溶存重金属類のマンガンと亜鉛については、主要陽イオン・主要陰イオンと同様の傾向を示している。一方、鉄の濃度は中和前の 7.09 mg/L から徐々に下がっていき、品木ダムでは 4.18 mg/L となった。中和処理に伴って、主要溶存元素の濃度はほとんど変化しなかったが、鉄の挙動のみ、その他の元素と異なった傾向を示した。このことから、溶存態鉄の挙動は中和反応から明らかに影響を受けており、溶存態鉄自体も中和反応に影響を及ぼしている可能性が示唆された。

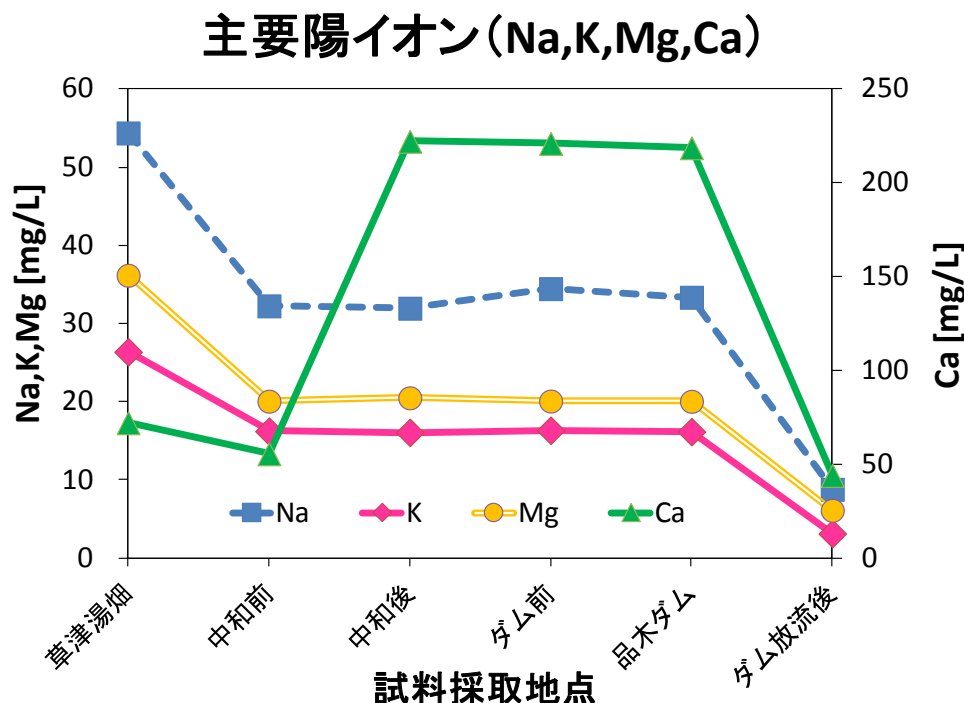


図 5-3 湯川 主要陽イオン濃度の変動



## 主要陰イオン(F,Cl,SO4)

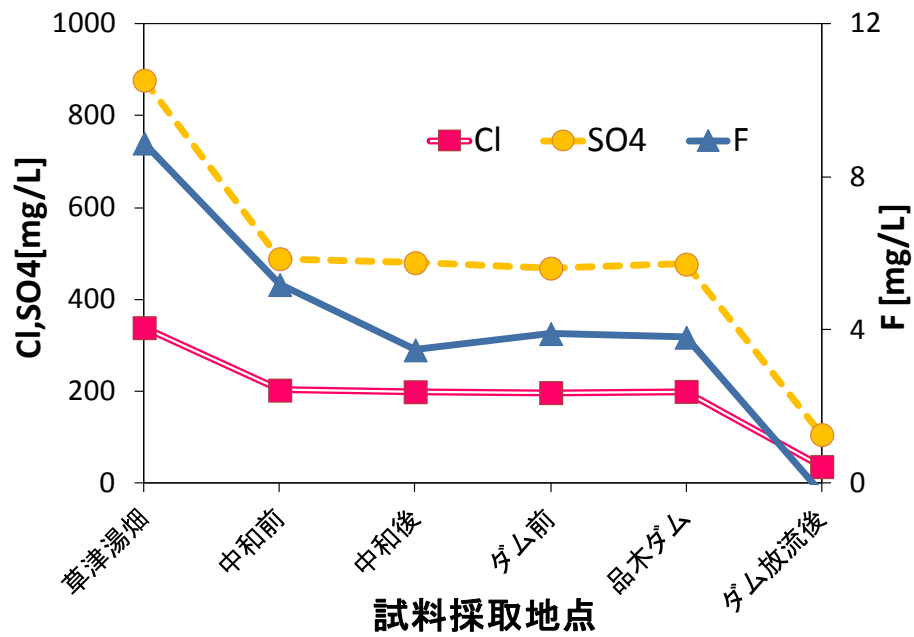


図 5-4 湯川 主要陰イオン濃度の変動

## 溶存態重金属類 (Fe,Mn,Zn)

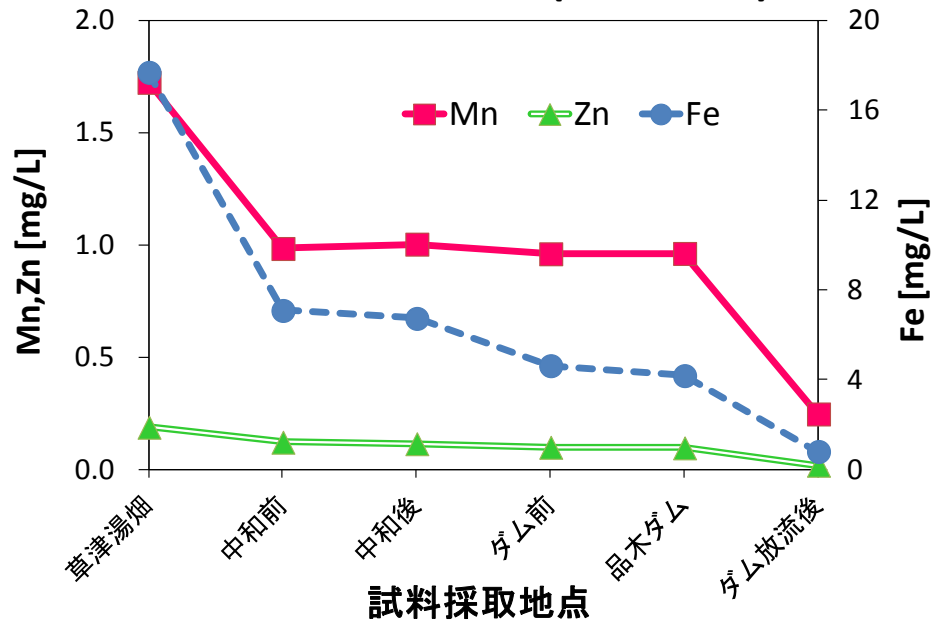


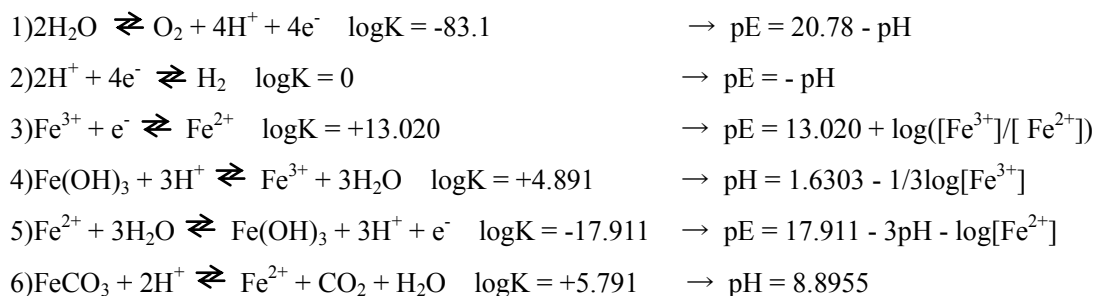
図 5-5 湯川 溶存態重金属濃度の変動

### 5-2-2 pH-ORP ダイアグラム

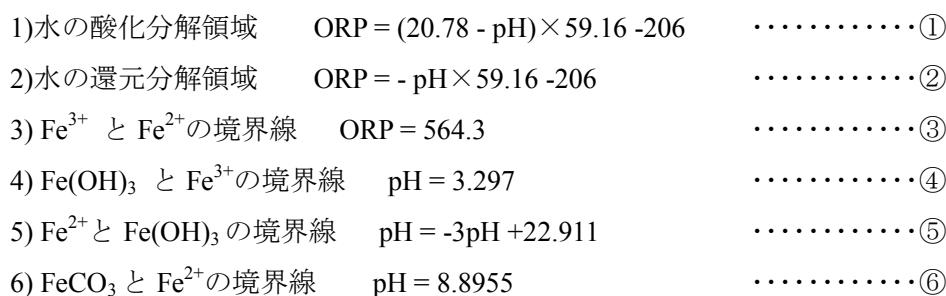
水質と重金属類の関係を熱力学的な安定関係から検証するため、pH-ORP ダイアグラムを用いて各試料と安定的に共存する重金属類の形態を検討した。環境中において、物質の存在形態は pH と酸化還元電位によって変化する。この変化は化学平衡論を用いると、ある一定の関係が導き出すことができ、水質環境を理解する上で便利である（武田, 2002）。pH-ORP ダイアグラムでは縦軸が酸化還元電位を表しており、ORP の数値がプラス側ほど水質は酸化状態、マイナス側ほど還元状態を示す。また、図の見方としては、境界線で区切られた区間で、それぞれの形態で安定的に存在できることを表している。実際の河川水は、1 つの安定相に異なった種の形態で存在している場合もあるが、ここでは詳細な変化ではなく、巨視的な立場から化学種の溶存形態を検討した。以下に鉄とマンガンの pH-ORP ダイアグラムの作成方法を示す。

#### pH-ORP ダイアグラム (Fe)

1. 電子式と平衡定数 K から pH と pE（電子濃度）の関係式を求める



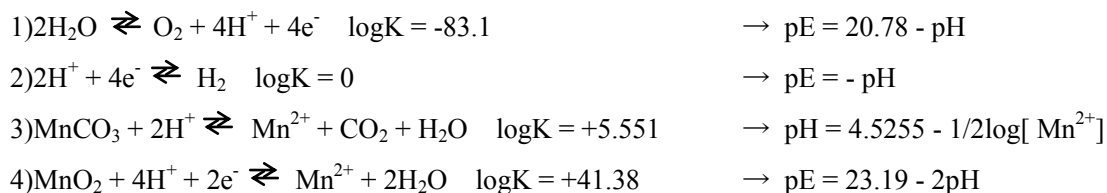
2.  $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-5}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}$  (一般的な河川水の値) を代入し、pE を ORP に変換する

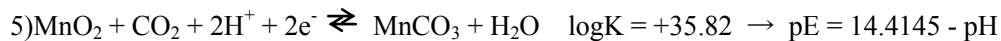


式①～⑥より作成した pH-ORP ダイアグラム (Fe) が図 5-6 である。

#### pH-ORP ダイアグラム (Mn)

1. 電子式と平衡定数 K から pH と ORP の関係式を求める





2.  $[\text{Mn}^{2+}] = 10^{-5}$  を代入し、pE を ORP に変換する

- |                                            |                            |        |
|--------------------------------------------|----------------------------|--------|
| 1) 水の酸化分解領域                                | ORP = (20.78 - pH) - 206   | .....⑦ |
| 2) 水の還元分解領域                                | ORP = - pH - 206           | .....⑧ |
| 3) $\text{Mn}^{2+}$ と $\text{MnCO}_3$ の境界線 | pH = 7.0255                | .....⑨ |
| 4) $\text{MnO}_2$ と $\text{Mn}^{2+}$ の境界線  | ORP = (23.19 - 2pH) - 206  | .....⑩ |
| 5) $\text{MnCO}_3$ と $\text{MnO}_2$ の境界線   | ORP = (14.4145 - pH) - 206 | .....⑪ |

式⑦～⑪より作成した pH-ORP ダイアグラム (Mn) が図 5-7 である。

なお、安定関係図を作成するに当たり、各鉱物の安定領域を決定するための熱力学定数は、熱力学データセット WATEQ4F database(Ball and Nordstrom, 1991)を用いた。

### 5-2-3 pH・ORP と、鉄・マンガンの動態

作成した図 5-6 の pH-ORP ダイアグラム (Fe) と図 5-7 の pH-ORP ダイアグラム (Mn) には、2011 年 8 月 24～27 日の調査で測定した湯川の pH と ORP をプロットした。この図から、以下のような pH・ORP と、鉄・マンガンの挙動が分かる。pH-ORP ダイアグラム (Fe) (図 5-6) より以下のことが示唆された。

#### ・湯畑→中和前

還元状態で湧出した温泉水が、大気下において一気に酸化されるために、草津湯畑から中和前の地点で、ORP が 88mV から 477mV まで急激に上昇する様子がうかがわれる。このとき鉄の形態は  $\text{Fe}^{2+}$  領域から  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  境界線付近に変化しており、一部の鉄がⅢ価の水酸化物  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  あるいは炭酸塩として沈殿している可能性が示唆される。pH については、湧出地点である湯畑で pH 2.2、中和処理施設前で pH 2.3 と強酸性のままほとんど変化が見られない。

#### ・中和前→中和後

石灰ミルク投入により、pH が上昇している様子が分かる。それと同時に ORP の値は再び 73mV まで急激に減少している。ORP の減少は pH の上昇と関係している。ORP とは pH の関数であり、水素イオンを含む複数の物質の混合電位を測定している。そのため、水素イオン濃度が減少すれば、ORP の値は低下する。

#### ・中和後→ダム

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 の上昇がみられる。この過程では、 $\text{Fe}^{2+}$  領域と  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  領域の境界付近での動きが観測され、鉄の形態が溶存態 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) から不溶態 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) への変化が進行していることがうかがわれる。

以上のように、pH-ORP ダイアグラムを用いて、中和処理にともなって鉄がどのような形態をとっているのかが説明でき、ORP と pH が鉄の挙動を支配していることが分かった。また、過剰量の石灰を投入しているにもかかわらず、pH はすぐに上昇せず、中和後の地点ではま

だ pH 4 程度の酸性を保ったままであるため、鉄は溶存態 ( $\text{Fe}^{2+}$ ) が安定であり、不溶態 ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) への変化があまり進行していない。そのため鉄濃度は急激に減少するのではなく、ダム地点までにゆるやかに減少していると解釈できる。

pH-ORP ダイアグラム (Mn) (図 5-7) より、マンガンは中和処理過程において  $\text{Mn}^{2+}$  の溶存態として安定な形態をとっている。これは湯畑からダムの地点で濃度がほとんど変化しなかったことに矛盾しない。

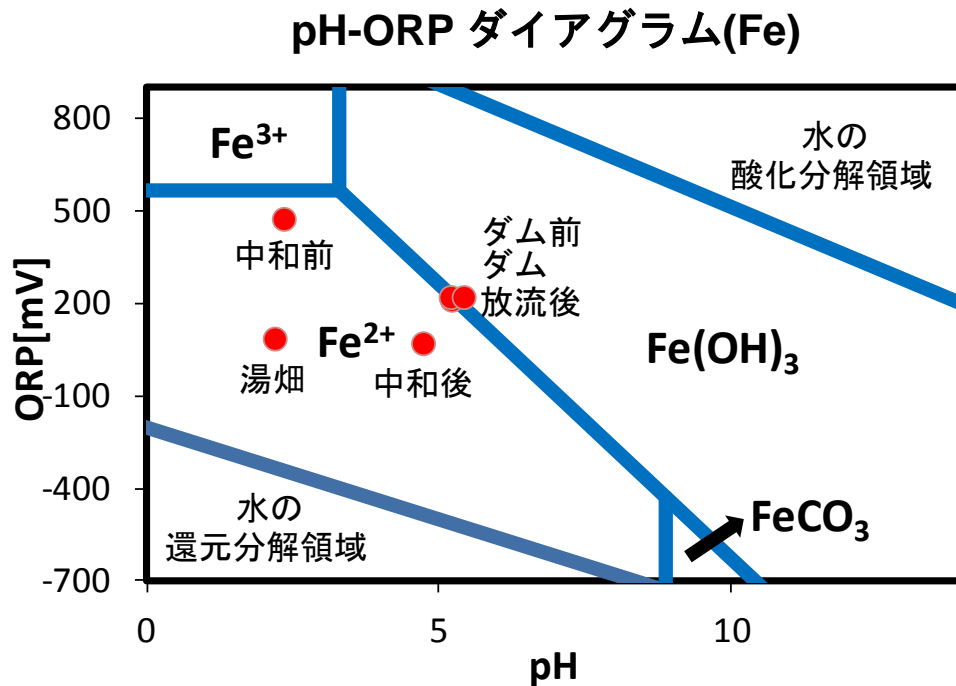


図 5-6 pH-ORP ダイアグラム(Fe)

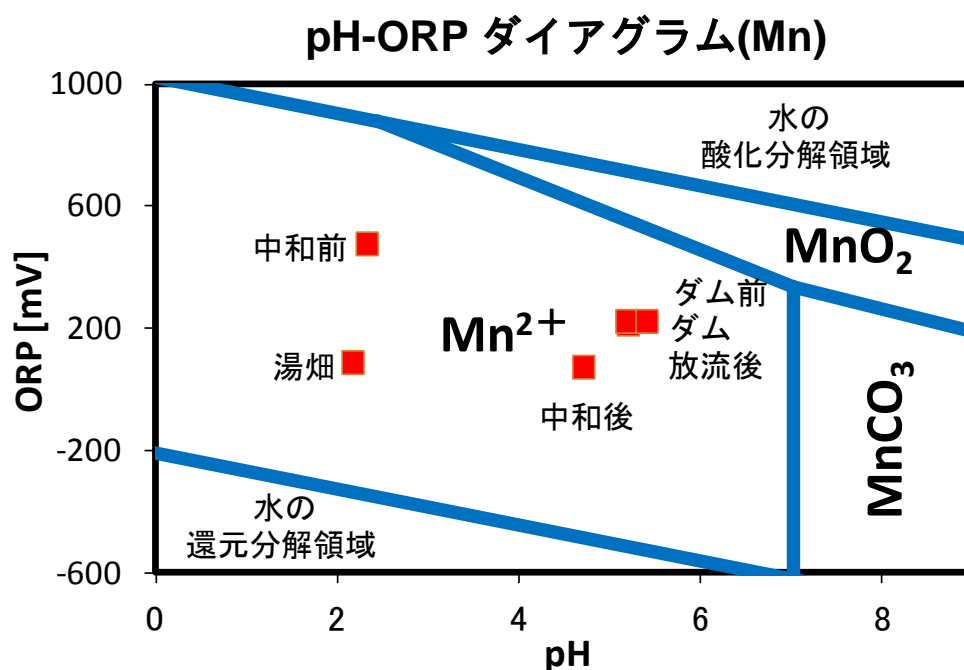


図 5-7 pH-ORP ダイアグラム(Mn)

## 6. pH 緩衝能

### 6-1 鉄・アルミニウムの水酸化物反応

#### 6-1-1 沈殿反応と中和反応による石灰消費量

過剰量の石灰乳を投入しているにもかかわらず、pH が上昇するのにかなり時間がかかっている。湯川は、pH が約 2 と酸性度が強いので、有機酸類はほとんど存在しないと考えられるが、低 pH でも安定な無機錯体化合物の存在が pH 変化に影響を与えている可能性がある。湯川の溶存陽イオンのうち、特に鉄およびアルミニウムは、強酸性からの中和処理過程において、ルイス酸としての機能を発現する、いわゆる pH 緩衝能を示すことが知られている(梅津,1991)。これらイオンが多量に存在すると、中和反応に伴い水酸化物が形成され、当量分の石灰が消費されるために、中和反応の進行が妨げられる。そこで、鉄とアルミニウムの pH 緩衝能の影響を定量的に議論するために、中和反応と沈殿反応によって消費される石灰量を計算した。

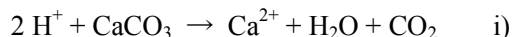
まず、湯川の中和反応により消費される石灰量を算出した。湯川の中和処理前の pH は 2.2 であるから (表 6-1)、水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = 6.310 \times 10^{-3} [\text{mol/L}] \quad \text{g)}$$

となる。g) と湯川の流量  $6.048 \times 10^7 \text{ L/日}$  から溶存している水素イオンの積算量は

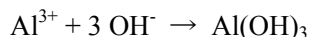
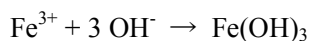
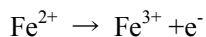
$$\text{H}^+ : 3.816 \times 10^5 [\text{mol/日}] \quad \text{h)}$$

となる。この水素イオンは以下に示すように Brønsted-Lowry の酸・塩基反応により、石灰 ( $\text{CaCO}_3$ ) と反応する。



h),i)より、湯川の pH を 2.2 から 7 まで中和させるために必要な一日の石灰の量を計算すると、19.1t となった。

続いて、鉄とアルミニウムの水酸化物沈殿反応により消費される石灰量を理論的に計算した。以下に示すように鉄とアルミニウムの水酸化物沈殿が生ずる。



また、表 6-1 の値から鉄イオンとアルミニウムイオンが湯川にどのくらいの濃度含まれているか計算すると、

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1.611 \times 10^{-4} [\text{mol/L}] \quad \text{a)}$$

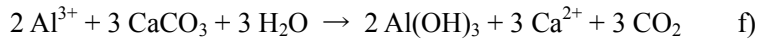
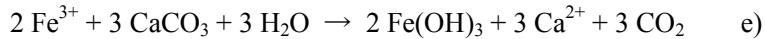
$$[\text{Al}^{3+}] = 1.277 \times 10^{-3} [\text{mol/L}] \quad \text{b)}$$

となる。このとき、溶存鉄濃度を全て  $\text{Fe}(\text{II})$  として計算した。a),b) と湯川の流量  $6.048 \times 10^7 \text{ L/日}$  から溶存している鉄イオンとアルミニウムイオンの積算量は

$$\text{Fe}^{3+} : 9.743 \times 10^3 [\text{mol/日}] \quad \text{c)}$$

$$\text{Al}^{3+} : 7.421 \times 10^4 [\text{mol/日}] \quad \text{d)}$$

となる。さらに、鉄イオンとアルミニウムイオンは、以下に示すように、ルイス酸として電子対を獲得して、石灰 ( $\text{CaCO}_3$ ) と反応する。



c),d),e),f) より、鉄イオンとアルミニウムイオンを水酸化物に沈殿させるために必要な一日の石灰の量を計算すると、それぞれ 1.5t と 11.1t で、合わせて 12.6t となった。

つまり、理論的に計算すると、中和に必要とされる石灰量 ( $\text{H}^+$ による消費量 19.1t +  $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{Al}^{3+}$ による消費量 12.6 t) のうち、約 4 割が水酸化物の沈殿反応に消費されることになる。この結果から、いかに 2 つの金属イオンの緩衝能が大きいかが示唆された。また、実際の石灰投入量は 52t であり、理論消費量に比べて大過剰であることが分かった。

## 6-1-2 沈殿反応と pH

6-1-1 で述べた鉄とアルミニウムの水酸化物沈殿反応が、中和反応が進行していく中で、どの時点で生じ始めるのか算出した。2 つの水酸化物の溶解度積から、



$$K_{\text{sp}}(\text{Fe}) = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{Fe}(\text{OH})_3]} \quad K_{\text{sp}}(\text{Al}) = \frac{[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3}{[\text{Al}(\text{OH})_3]}$$

以上のような式が成り立つ。この式に  $[\text{Fe}^{3+}]$  と  $[\text{Al}^{3+}]$  の濃度を代入すると

$$[\text{OH}^-]_{\text{Fe}} = 1.897 \times 10^{-11} \quad \text{j)}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{Al}} = 2.493 \times 10^{-10} \quad \text{k)}$$

となる。j),k)と水のイオン積より pH が求められる。

$$\text{pH}_{\text{Fe}} = 3.28$$

$$\text{pH}_{\text{Al}} = 4.40$$

以上の計算結果から、鉄イオンが pH 3 台で、アルミニウムイオンが pH4 台で沈殿を生じ始めることが分かった。よって、河川の pH が 3 以上になると、水酸化物の生成反応によって石灰が消費されてしまうために pH の上昇が鈍っていたと考えられる。また、水酸化物の生ずる反応は速度が遅く、水温・攪拌・共存物質・アルカリの濃度によって変化する。このような緩衝能は中性河川では顕著ではなく、湯川のような強酸性河川であるがゆえに大きく影響していると言える。

表 6-1 品木ダム水質調査結果 (H21 年 8 月 5 日) (品木ダム水質管理所, 2009)

項目	湖心	大沢川 (投入前)	谷沢川 (投入前)	湯川 (投入前)	大沢川 (投入後)	谷沢川 (投入後)	湯川 (投入後)
流量 [m3/sec]		0.28	0.26	0.7			
全水深 [m]	3.9	0.26	0.36	0.2	0.48	0.46	0.27
採水水深 [m]	1.95	0.05	0.07	0.04	0.1	0.1	0.05
気温 [°C]	26.3	21.7	20.2	28.5	28.3	28	27.5
水温 [°C]	25.7	18	15.5	36.5	18.8	17.7	28
外観	淡白色透	無色透明	無色透明	無色透明	淡黄色濁	白色濁	淡白色濁
臭気(冷時)	弱硫黄臭	無臭	無臭	弱硫黄臭	無臭	無臭	弱硫黄臭
pH	6	2.9	3.1	2.2	5.4	6.7	5.6
導電率 [mS/m]	140	193	91.2	458	108	46.7	187
濁度 [度]	32.9	0.2	0	0.9	146	31.6	98
BOD	0.2	0.2	0.2	1.5	0.1	0.3	0.9
COD (Mn法)	3.1	1.3	1.1	3.5	1.8	1.5	5.4
DO	4.1	8.1	8.7	4.1	8.1	8.6	6.2
鉛	0.003	0.003	<0.001	0.043	0.001	<0.001	0.03
ヒ素	0.22	0.014	0.001	1.29	0.007	0.005	1
フッ素	2.74	3.87	0.33	11.1	1.06	0.17	5.87
ホウ素	1.13	0.92	0.21	1.89	0.55	0.14	1.71
溶解性鉄	5.19	19.8	5.75	9	0.49	0.04	2.81
全窒素	1.33	0.07	0.12	0.46	0.17	0.18	1.99
全リン	0.105	0.116	0.006	0.66	0.095	0.021	0.671
シリカ	82.7	89.9	65.2	163	57.4	45.2	118
溶存シリカ	81.7	89.5	64.9	163	45.2	41.6	112
全鉄	7.6	20.2	5.76	9.44	10.4	2.58	7.34
アルミニウム	3.52	46.6	14.9	38.2	23.4	5.4	25
アルミニウムイオン	1.97	46	14.9	33.1	1.21	0.14	5.2
溶解性ヒ素	0.068	0.014	0.001	1.28	<0.001	<0.001	0.025
カルシウム	207	94.6	42.3	56.6	137	58.9	287
カルシウムイオン	205	94.1	40.2	53.2	136	58.8	284
第一鉄イオン	5.17	2.28	0.77	4.87	0.37	<0.02	2.8
硫酸イオン	394	414	255	620	254	157	571
塩化物イオン	172	261	47.3	275	164	33.5	255
硫化物イオン	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
マグネシウムイオン		36.4	13.3	27.2	23.5	9.16	24.1
ナトリウムイオン		39.3	13.5	45.2	25.2	9.94	43.8
カリウムイオン		13.3	4.17	23.7	8.73	3.37	23.8

## 6-2 室内実験による pH 緩衝能の検証

### 6-2-1 実験方法

以上の議論は、反応時間を考慮しない平衡論に基づく理論上のものであり、実際の化学反応は酸・塩基副産物の生成や反応速度による律速により、机上の計算通りに進むとは限らない。そこで実際の中和過程において、上記反応が計算通りに進行するかを確認するため、以下の要領で室内実験を行なった。

1. 1 mol/L の  $\text{H}_2\text{SO}_4$  をホールピペットで 10mL 測りとり、 $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、



$\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  を加えて、メスフラスコにより全量を 2 L とした

2. 溶液を全量ビーカーに移す
3. 0.5 mol/L の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を少量ずつ滴下していく
4. 少量加えるごとに 5 分間スターラーで攪拌
5. pH を測定する

1. ～ 5. の操作を pH が 7 以上になるまで繰り返す。

溶液は Fe・Al:0 mg/L, Fe:10,20,50 mg/L, Al:15,35,70 mg/L の計 7 試料をそれぞれ 2 回ずつ測定した。実際の中和処理では、中和剤として炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) を使用しているが、今回は反応が観察しやすいように、溶液である炭酸ナトリウムを用いて実験した。

### 6-2-2 実験結果

室内実験の結果を図 6-1 および図 6-2 に示す。縦軸が pH の値で、横軸が滴下していった  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の量[mmol/L]である。

鉄溶液では pH3 あたりから黄色の沈殿が目視で確認できた (図 6-1)。鉄溶液では 6-1-2 より、pH3～4 の間で水酸化物が沈殿し始め、pH 上昇が鈍ることが予想された。しかし実際は、pH 4 のとき、Fe : 0mg/L 溶液の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  滴下量が 4.95 mmol/L であったのに対して、湯川に存在する程度の濃度 Fe : 10mg/L 溶液の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  滴下量は 4.98 mmol/L と、これらの溶液で明確な違いはみられなかった。また、pH 7 のとき、Fe : 0mg/L 溶液の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  滴下量が 6.21 mmol/L であったのに対して、Fe:10mg/L 溶液の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  滴下量は約 1.1 倍の 6.78 mmol/L、Fe : 100 mg/L 溶液では、約 1.2 倍の 7.60 mmol/L となった。このように、これらの鉄溶液では pH 上昇の抑制機能がほとんど為されなかった。これは Fe(II)から Fe(III)の酸化がほとんど起こらず

アルミニウム溶液では pH 4 あたりから白色の沈殿物が目視で確認できた (図 6-2)。アルミニウム溶液では 6-1-2 より、pH 4～5 の間で水酸化物が沈殿し始め、pH 上昇が鈍ることが予想された。実際は、pH 5 のとき、Al : 0mg/L 溶液の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  滴下量が 5.07 mmol/L であったのに対して、湯川に存在する程度の濃度 Al : 35mg/L 溶液の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  滴下量は、その約 1.3 倍の 6.42 mmol/L と、pH 上昇が抑制されている様子が明瞭に示された。さらに pH 7 のとき、Al : 0mg/L 溶液の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  滴下量が 6.21 mmol/L であったのに対して、Al : 35mg/L 溶液の  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  滴下量は、その約 1.2 倍の 7.40 mmol/L、Al : 70mg/L 溶液にいたっては、約 1.5 倍の 9.19 mmol/L であった。

以上の結果から、アルミニウム溶液は pH4 付近から水酸化物の沈殿を生じ、pH の上昇が抑制されている様子が明確に示された。これに対して鉄溶液は、湯川に存在する程度の濃度(10 mg/L)ではほとんど pH 緩衝能を示さなかった。中和処理過程である pH 2～7 の範囲では、主にアルミニウムによる pH 緩衝能が中和反応を阻害していたことが示唆された。

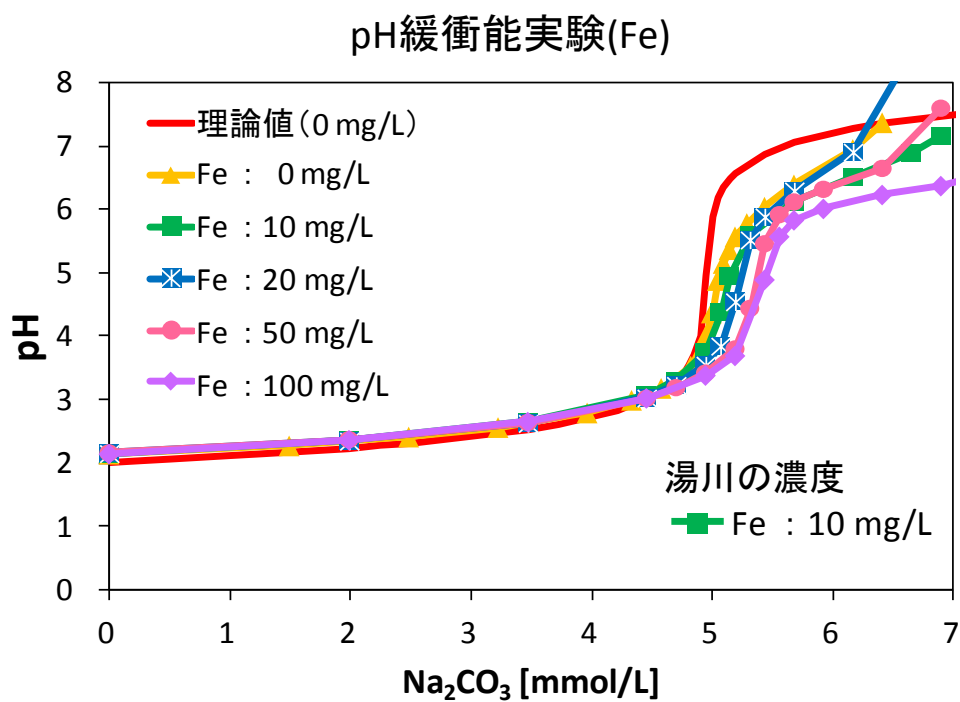


図 6-1 pH 緩衝能実験(Fe)

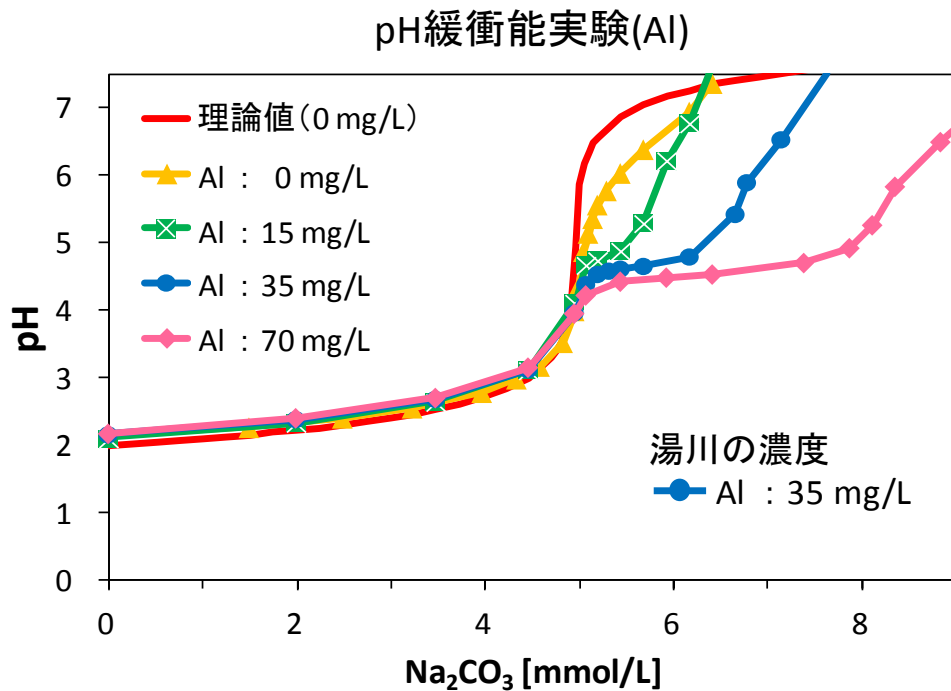


図 6-2 pH 緩衝能実験(Al)

## 7. 草津周辺の酸性河川の環境影響

草津周辺には湯川以外にも酸性河川が複数存在している。この研究で行った計3回の現地調査により、表4-2・表4-3からも伺われる。特に万座川・赤仁田川・巖洞沢川は湯川と同程度のpH2という強酸性を示している。現在中和処理が行われているのは湯川・谷沢川・大沢川の3河川のみであり、その他の河川では酸性水対策は行われていない。その理由としては、湯川・谷沢川・大沢川の3河川が特に酸性度が強く、流量が多いということである。また、中和処理には多額の費用がかかり、草津中和工場でも中和費用が年間約10億円、ダムの浚渫費用が2億円近くかかっていることから、経済的な問題も大きいと言える。中和処理を行うかは別にしても、その他の酸性河川についても水質を調査し、環境影響を検討することは重要である。

### 7-1 流量計算方法

水質を化学量論的に検討するために、まず河川の流量を求めた。草津周辺の小河川の流量については測定データが存在しないため、各測定地点での理論流量（＝流域面積×降水量）を算出し、用いることにする。

理論流量を算出するために、まずそれぞれの河川の流域面積を求めた。流域面積を求めるにあたっては、国土地理院発行の基盤地図情報標高モデル(10mメッシュ)を用い、GISソフト(ArcGIS 10,esri Japan)を使用した。

続いて、理論流量を計算する際に用いる降水量の積算期間について検討した。湯川・谷沢川・大沢川の実測流量と降水量の積算期間をいくつか検討した結果、年間降水量を用いた場合が最も相関が高かった(図7-1)。この結果より、年間降水量を使用して理論流量を算出した。ただし湯川の場合は、温泉施設からの排水等の影響により、積算期間を変更しても、降水量と流量の良い相関は得られなかった。なお、降水量は、気象庁HPで公表されているデータを用いた(気象庁HP, 2012)。

このように求めた流域面積と降水量から、理論流量値と実測流量値との回帰直線を求め流量の補正を行った。その理論流量値と実測流量値との回帰直線を図7-2に示す。回帰直線の傾きが0.16であったことから、降水量の約85%が蒸発・地下への浸透などにより損失したと見積もられる。なお、吾妻川・万座川・遅沢川・赤川・今井川の流量と、湯川・大沢川・谷沢川の流量は、国土交通省が公表している水質分析データを使用した(利根川ダム総合管理事務所HP；品木ダム水質管理所HP)。これら河川の調査地点は図7-3に示す。

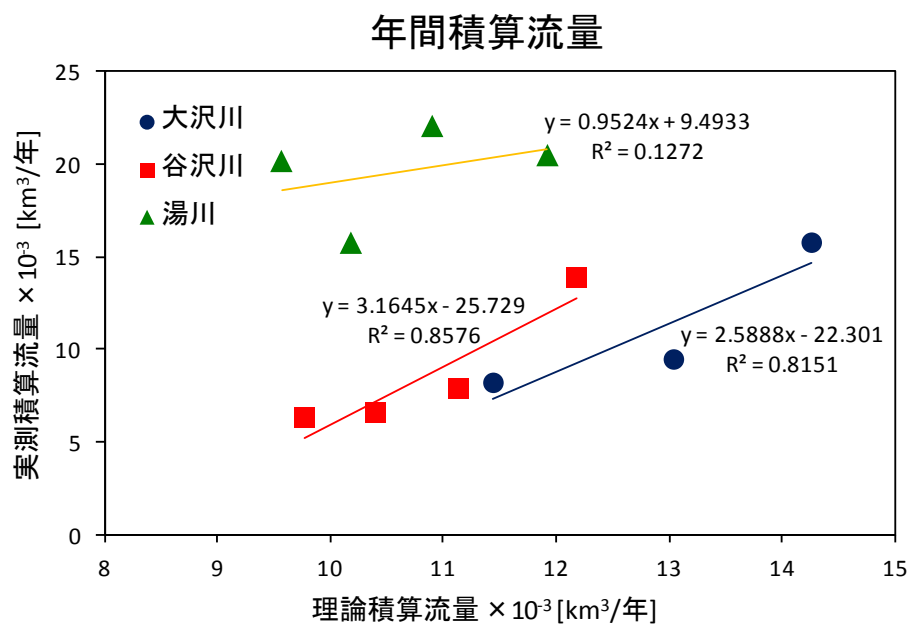


図 7-1 年間積算流量

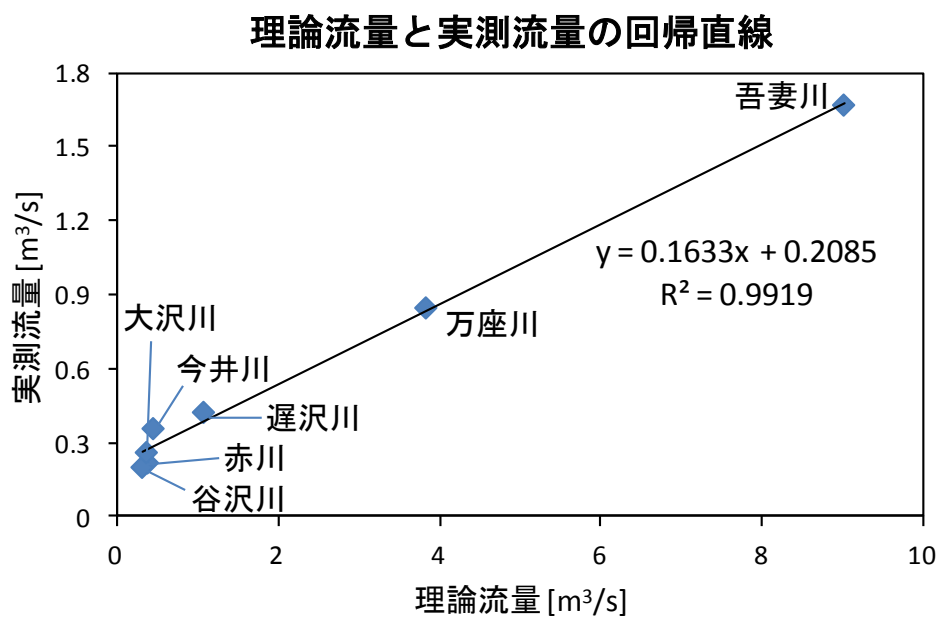


図 7-2 理論流量と実測流量の回帰直線

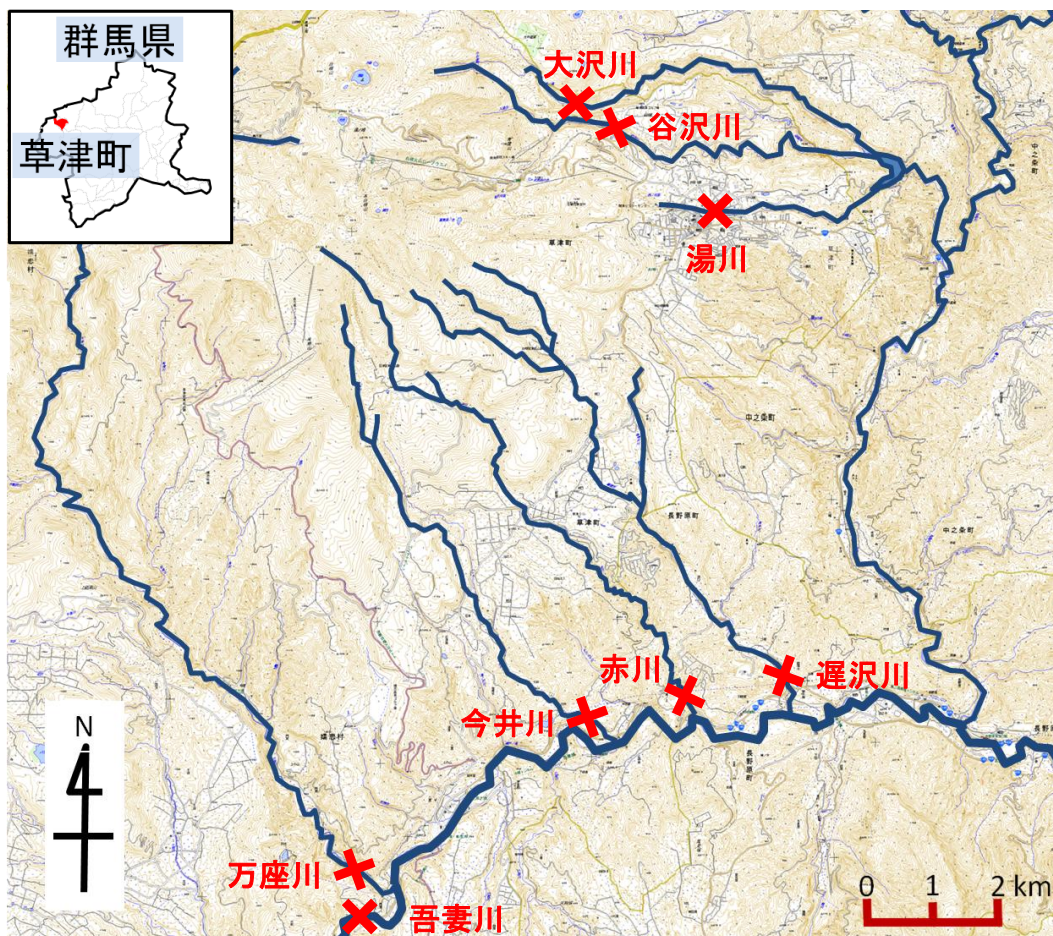


図 7-3 実測流量測定地点

## 7-2 溶存化学成分の年間流出量

求めた流量と各成分の濃度の積から、各測定地点での流化酸量と溶存重金属の年間流出量を算出した（表 7-1）。なお、湯川・谷沢川・万座川の流量については群馬県品木ダム管理所が行っている水質調査結果の値を用いた。品木ダムが行っている調査の測定地点と 2010 年 8 月 28～9 月 1 日・2011 年 8 月 24～27 日の調査で採水した地点は、ほぼ同位置のため（図 16）、引用しても問題ないと考えられる。また、赤仁田川・赤川（石津硫黄鉱山）・万座湯畑・巖洞沢川は、流量が少なく変動が激しいため、文献値（松田ほか, 1984）と比較したものを付属資料（表 AP-5-2）にのせる。

### 7-2-1 流化酸量

水素イオンの量で表される流化酸量 ( $H^+[t/yr]$ ) は、pH 2.32 の湯川で年間約 9.7 万 t と他の河川に比べてかなり多いことが分かる。巖洞沢川も流量は湯川の半分以下だが、pH 1.95 という強い酸性度を示すために流化酸量は湯川と同程度の年間約 9.1 万 t となっている。さらに、赤仁田川にいたっては、pH 1.51 という強い酸性度を示すために、流量は湯川の 1/3

程度であるにもかかわらず、流化酸量は湯川の2倍以上の年間約21万tとなっている。赤仁田川は森の奥深くを流れており、周辺には人や田畑もないため、人々の生活に大きな環境影響を起こすとは考えにくい。一方、巖洞沢川の周辺は、草津温泉ほどの観光地ではないにしても、道路が整備され、人間活動もみられるため、今後この土地でさらに開発などが進めば、2次的な環境問題が発生する可能性がある。

### 7-2-2 溶存重金属類の流出量

中和処理を行なっている湯川での溶存マンガンの年間流出量は、約2万tで、中和処理を行っていない万座湯畑は約2.3万tと湯川以上に高い値を示した。西ノ河原のマンガン流出量が1.4万tで、万座湯畑、湯川の次に多い流出量である。その他ほとんどの周辺河川については、最も多い万座川で約7000tと、湯川の半分以上、赤川にいたっては、約740tと湯川の1/20以下である。

湯川における溶存鉄の年間流出量は、約14万tであった。万座湯畑の流出量は、湯川の1/3以下の約4万tであった。鉄の流出量が多かったのは、赤仁田川で約310万tと湯川の20倍以上の値を示している。よって、赤仁田川の下流で合流する巖洞沢川でも約160万tという高い値を保っている。さらにその下流である遅沢川でも約31万tと湯川の倍以上の流出量である。

溶存亜鉛の年間流出量については、湯川の約2500tに対して、西ノ河原が約2500tとほぼ同量で、赤仁田川もほぼ同量の約2100tとなっている。巖洞沢川の亜鉛流出量は、これら河川の約半分の1300tであった。その他の河川からの亜鉛流出量は、約500t～50tと、湯川の1/5～1/50以下であった。

以上の結果から、マンガンは、湯川・万座湯畑・西の川原など温泉起源の酸性河川で流出量が多くなっている。一方、鉄の流出量は、遅沢川水系の鉾山起源の酸性河川で高い値を示している。亜鉛の流出量は温泉起源・鉾山起源に関係なく、強酸性の河川で高くなっている。鉄・亜鉛にかんしても、7-2-1の流化酸量と同様、赤仁田川が湯川以上の値を示し、その影響で下流の巖洞沢川でも、流出量が中和されている湯川に匹敵する量の溶存態重金属が流出していることが判明した。マンガン・亜鉛などは水生生物や周辺土壤に悪影響を示すことがあるので、中和処理が行われている湯川だけでなく、その周辺の河川水についても観察していく必要がある。

表 7-1 草津周辺の河川水の流下酸量と溶存重金属の流出量

試料採取地点	流域面積 [km <sup>2</sup> ]	理論流量 [m <sup>3</sup> /s]	理論流量(補正) [m <sup>3</sup> /s]	pH	H <sup>+</sup> [t/yr]	Mn [t/yr]	Fe [t/yr]	Zn [t/yr]
谷沢川(中和前)			0.200	2.94	7300	6307	64132	179
万座川(熊野大橋)	69.66	3.416	0.766	3.25	13857	7013	90649	460
万座川(万座川橋)			0.847	3.67	5730	6129	51010	373
遅沢川(末流)	13.51	0.663	0.317	2.69	20792	3554	312377	359
湯川(中和前)			0.640	2.32	97002	19869	143011	2461
西の河原	1.97	0.097	0.224	1.93	83770	14094	32330	2508
赤仁田川	0.86	0.042	0.215	1.51	209681	6586	3103536	2108
赤川(石津硫黄鉱山上流)	0.65	0.032	0.214	3.71	1325	1566	9139	51
今井川	2.82	0.138	0.231	4.18	485	4404	635	504
赤川(赤川橋)	4.54	0.223	0.245	4.03	723	735	2780	56
万座湯畑	1.68	0.082	0.222	2.71	13821	22622	42458	74
巖洞沢川	6.15	0.302	0.258	1.95	91403	6784	1635454	1336

試料採取地点は3章 図3-1・図3-2・図3-3 を参照



## 8. まとめ

本研究では、酸性河川の中和処理過程における、天然酸性水中の溶存成分の挙動を明らかにすることを目的として、群馬県草津町において調査および分析を行なった。また、調査地周辺に存在する中和処理が行われていない酸性河川についても合わせて調査を実施した。その結果、以下のことが明らかになった。

- ・湯川の河川水の現地測定結果より、湧出地点である草津湯畑から、中和処理完了地点である品木ダム地点まで、pH は 2.2 から 5.2 まで上昇しており石灰乳投入による中和処理は成功している。しかし、この中和処理では過剰量の石灰を使用しており、未反応の石灰が大量にダムに流入してしまうという問題が発生している。
- ・湯川の中和処理過程において、全イオン濃度がほぼ一定であるにもかかわらず、EC は中和前から中和後にかけて 308mS/m から 154mS/m まで降下していた。この現象については以下のような各溶存成分の極限当量導電率の違いにより説明できた。すなわち、中和処理により減少した水素イオンの極限当量導電率が、同処理により増加したカルシウムイオンの約 5 倍であることに起因することが判明した。
- ・湯川の河川水の化学分析結果より、中和処理過程において、カルシウム以外の主要陽イオン成分 (Na・K・Mg) と主要陰イオン成分 (F・Cl・SO<sub>4</sub>) の濃度はほとんど変化しなかった。カルシウム以外で測定した溶存成分のうち、鉄の濃度のみが中和処理が進行するに従って、徐々に減少した。この結果より、溶存態鉄の挙動が中和処理に影響を与えている可能性が示唆された。
- ・鉄の挙動を把握するために pH と酸化還元電位を用いて鉄の pH-ORP ダイアグラムを作成した。このダイアグラムから、鉄はⅡ価のイオンで湧出し、ORP の上昇により中和前の地点ではⅢ価のイオンとの共存が示唆された。さらに中和処理進行に伴う pH 上昇により、溶存態から不溶態への変化が解釈できる。このように鉄の動態は pH と ORP により支配されていることが明らかになった。
- ・鉄やアルミニウムの pH 緩衝能による中和処理への影響の度合いを把握するため、理論的に鉄とアルミニウムの水酸化物沈殿反応によって消費される石灰量を計算した。その結果、計算上は投入石灰量の約 4 割が鉄とアルミニウムの沈殿反応で消費されていることが判明した。
- ・中和処理における、鉄とアルミニウムの 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。その結果アルミニウム溶液は pH4 付近から水酸化物の沈殿を生じ、pH の上昇が抑制されている様子が明確に示された。これに対して鉄溶液は湯川に存在する程度の濃度(10 mg/L)では、pH 緩衝能を示さなかった。よって pH 上昇を抑制していたのは、ほとんどがアルミニウムの pH 緩衝能によるものだということが示唆された。

- ・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。

## 9. 謝辞

本研究を行うに当たり、調査・分析・実験・研究内容など、全てにおいてご指導ならびにご支援いただきました穴澤活郎先生に深く御礼申し上げます。

須貝俊彦先生には分析機器を使用させていただくとともに、多大なるご指導ならびにご助言をいただきました。また、副査の先生方ならびに自然環境学専攻の先生方にもご指導・ご助言をいただきました。心より御礼申し上げます。

環境安全センターの布浦鉄兵先生には付録マトグラフおよび原子吸光光度計を使用させていただくとともに、ご指導ならびにご協力をいただきました。田中康収氏、白土敬介氏、澤井理氏には分析を行うにあたり、多大なるご協力とご助言をいただきました。厚く御礼申し上げます。

環境システム学専攻の吉永淳先生には化学分析についてご指導ご助言を賜りました。深く御礼申し上げます。

当専攻の安藤晃太郎氏には調査および底質処理を行うに当たり、ご指導ならびにご協力いただきました。南雲直子氏、若林徹氏、門谷弘基氏には WD-XRF の使用方法をご指導いただき、多大なるご助言いただきました。小田あゆみ氏には、実験の際にご指導いただきました。成瀬浩輔氏には GIS の解析方法をご指導いただきました。西森智幸氏、廣野修一氏、関根佳祐氏、坂本優紀氏には調査および分析実験の際に多大なるご協力をいただきました。千葉崇氏、石原武志氏、丹羽雄一氏、江連靖英氏、佐藤明夫氏、清水整氏、仲村祐哉氏、若山大樹氏には、研究に関して多大なるご助言をいただきました。心より御礼申し上げます。

草津白根火山観測センターの野上健治先生には草津白根火山を案内していただくとともに、興味深いお話を聞かせていただきました。深く御礼申し上げます。

本研究を行うとともに、大学院 2 年間の生活を送るにあたり、諸先輩方、同期の皆様、後輩の皆様、事務室の方々には多大なるご支援・ご協力いただきました。厚く御礼申し上げます。

最後に、常に温かく見守り、応援してくれていた両親には、精神的にも経済的にも助けていただきました。心の支えとなった兄弟、友人に心から感謝の意を表し、謝辞とさせていただきます。

## 10. 引用文献

- Balland D. Nordstrom J. (1991) : User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace, and redox elements in natural waters. US Geological Survey Open-File Report, US Geological Survey. 188 : 91-183.
- 後藤達夫. (1996) : 日本の火山性酸性温泉の化学的特徴(2). 水, 38 : 28-35.
- 後藤達夫・梅津芳生・浅部喜幸. (1981) : 玉川水系の水質の総合解析-1-玉川毒水の除害対策の経緯と玉川温泉の酸性水の水質特徴. 水温の研究, 25 : 28-41.
- 早川由紀夫. (1983) : 草津白根火山の地質. 地質学雑誌, 89(9) : 511-525.
- Hill W. David. (1969) : Neutralization of acid mine drainage. Journal (Water Pollution Control Federation), 41 : 1702-1715.
- 平林順一・水橋正英. (2004) : 草津白根山から放出される揮発性成分量. 第4回草津白根火山の集中総合観測報告書, 167-174.
- 平林順一・小川康雄・大場武・野上健治・森健介・鬼澤真也. (2004) : 草津白根山の最近の活動状況. 第4回草津白根火山の集中総合観測報告書, 1-7.
- 一國雅巳. (2002) : 基礎無機化学, 裳華房, 114pp
- 釜田淳平・穴澤活郎・坂元隼雄・富安卓滋. (2006) : イオン強度補正を施した電気伝導度に基づく陸水分析値の評価法. 分析化学, 55 : 815-819.
- 木川田喜一・川井智・大井隆夫. (2006) : 草津温泉主要源泉における溶存ヒ素濃度経年変化とヒ素負荷量の見積. 地球化学, 40 : 125-136.
- 木川田喜一・大井隆夫・小坂丈予. (2002) : 群馬県万座地域主要源泉の溶存成分濃度経年変化. 地球化学, 36 : 35-49.
- 気象庁. (2011年10月閲覧) : 降水量・気温の平年値(草津). 参照先: 過去の気象データ検索:  
[http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml\\_amd\\_ym.php?prec\\_no=42&prec\\_ch=%8CQ%94n%8C%A7&block\\_no=0343&block\\_ch=%91%90%92%C3&year=&month=&day=&elm=normal&view=](http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/nml_amd_ym.php?prec_no=42&prec_ch=%8CQ%94n%8C%A7&block_no=0343&block_ch=%91%90%92%C3&year=&month=&day=&elm=normal&view=)
- 国土交通省 関東地方整備局 品木ダム水質管理所. (2012年1月閲覧) : 河川の中和 湯川の場合. 参照先: <http://www.ktr.mlit.go.jp/sinaki/various/k-yukawa.html>
- 国土交通省 関東地方整備局 品木ダム水質管理所. (2011年12月閲覧) : H21 品木ダム水質調査分析業務 水質調査結果. 参照先:  
<http://www.ktr.mlit.go.jp/sinaki/dam/H21suishitsu.pdf>
- 国土交通省 関東地方整備局 利根川ダム統管理事務所. (2011年10月閲覧) : 平成21年度 吾妻川水質分析データ. 参照先: <http://www.ktr.mlit.go.jp/tonedamu/tonedamu00177.html>
- 倉沢辰巳. (1985) : 群馬県草津温泉の湧出量と降水量の関係について. 地熱, 22(1) : 1-8.
- 蔵重勲・魚本健人. (2001) : 硫酸腐食環境におけるコンクリートの劣化特性(2)—浸食および

- 中性化の進行一. 生産研究, 53 : 198-201.
- K. Watanuki (1961) : Geochemical studies on acid hot springs. Sci, Pap. Coll. Gen. Educ Univ. Tokyo, 11 : 205-223.
- Moore L. Pierce and Carleton B. Matthew. (1982) : Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. Water Res., 16 : 1247-1253.
- 松田俊治・藪塚勝利・小川修一. (1984) : 群馬県草津・白根火山地域の酸性河川水. 工業用水, 313 : 65-77.
- 武藤速夫. (1978) : 石灰乳中和法による酸性河川の水質改善について. 土木学会論文報告集, 275 : 41-52.
- 日本分析化学会北海道支部. (2007) : 水の分析, 化学同人, 209pp
- 大井隆夫・小坂知子・平塚庸治・山崎智廣・垣花秀武・小坂丈予. (1991) : 白根硫黄鉱山からの酸性抗排水の遅沢川水系河川に与える影響. 日本化学会誌, 5 : 478-483.
- 小坂丈予・小坂知子・平林順一・大井隆夫・大場武・野上健治・木川田喜一・山野眞由美・油井瑞明・福原英城. (1997) : 群馬県草津白根山火口湖”湯釜”の水質変化と火山活動. 地球化学, 31 : 119-128.
- 小坂丈予. (1991) : 草津白根火山を源泉とする酸性河川湯川水系の石灰中和による水質改善. Gypsum & Lime, 234 : 89-98.
- 石油天然ガス・金属鉱物資源機構. (2006) : バクテリアを活用した有害な抗廃水の中和. JOGMEC NEWS, 3 : 6-7.
- 武田育郎. (2001) : 水と水質環境の基礎知識. オーム社, 39pp
- 田中清人. (1979) : 温泉が構造物に及ぼす影響について. 豊田工業高等専門学校研究紀要, 12 : 61-66.
- 梅津芳生. (1991) : 酸性水の石灰石による中和効果におよぼす溶存成分の影響. Gypsum & Lime, 234 : 23-30.
- 綿抜邦彦. (1999) : 草津温泉の化学的特徴と温泉の保護. 温泉科学, 49 : 90-98.
- W. Davison House W. A. (1988) : Neutralizing strategies for acid waters: sodium and calcium products generate different acid neutralizing capacities. Water Research, 22 : 577-583.
- 横山卓雄・佐藤万寿美. (1987) : 粘土混濁水の電気伝導度による古環境の推定—千里山丘陵東端部および琵琶湖湖底におけるボーリングコアの場合—. 地質学雑誌, 93, 667-679.
- Y. Kikawada, H. Fuji, Y. Ohno and T. OiH. (2008) : Mobility of arsenic in hot spring water accompanying its penetration into the ground. J. Radioanal. Nucl. Chem., 261 : 381-386.

## 付属資料

1. 調査地点風景 （ 図 AP-1-1 ～ 図 AP-1-18 ）
2. 分析装置写真 （ 図 AP-2-1 ～ 図 AP-2-4 ）
3. 蛍光 X 線分析 （ 表 AP-3-1 ～ 表 AP-3-2 ）
4. pH 緩衝能実験 （ 図 AP-4-1 ～ 図 AP-4-24, 表 AP-4-1 ・ 表 AP-4-2 ）
5. 溶存化学成分の年間流出量 （ 図 AP-5-1 ～ 図 AP-5-3, 表 AP-5-1 ・ 表 AP-5-2 ）

## 1. 調査地点風景



図 AP-1-1 草津湯畑



図 AP-1-2 草津中和工場



図 AP-1-3 湯川(石灰ミルク投入)



図 AP-1-4 湯川(中和後)



図 AP-1-5 湯川 (ダム前)



図 AP-1-6 品木ダム





図 AP-1-7 万座川(万座川橋)



図 AP-1-8 万座湯畑



図 AP-1-9 殺生沢



図 AP-1-10 吾妻川(さかえ橋)



図 AP-1-11 万代鉱



図 AP-1-12 万代鉱 (サンプリング風景)



図 AP-1-13 谷沢川（中和前）



図 AP-1-14 谷沢川（中和後）



図 AP-1-15 白砂川（サンプリング風景）



図 AP-1-16 西ノ河原



図 AP-1-17 白根硫黄鉱山流出水



図 AP-1-18 白根硫黄鉱山  
（サンプリング風景）



## 2. 分析装置写真



図 AP-2-1 イオンクロマトグラフ

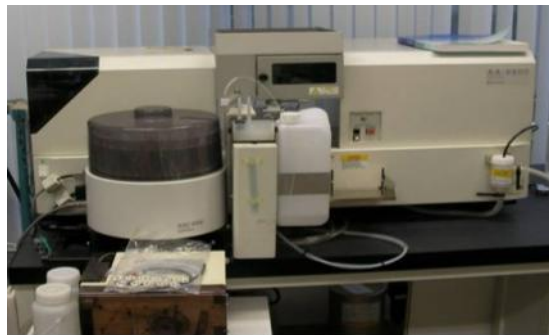


図 AP-2-2 原子吸光光度計



図 AP-2-3 吸光光度計



図 AP-2-4 蛍光 X 線分析装置

### 3. 蛍光X線分析

表 AP-3-1 標準試料測

	Si-KA kcps	Ti-KA kcps	Al-KA kcps	Mn-KA kcps	Mg-KA kcps	Ca-KA kcps	Na-KA kcps	K-KA kcps	P-KA kcps
JA-3	98.3214	10.5855	416.169	0.83935	24.0863	35.5815	15.2617	99.9045	3.42565
JF-2	108.25	0.05393	492.504	0.00836	-0.25316	0.46026	11.2966	836.596	0.10711
JGb-1	62.6369	24.1251	414.255	1.41329	75.0628	71.4493	5.14799	17.8505	2.18458
JSy-1	85.9952	0.01396	525.223	0.02816	-0.03183	1.55505	48.1545	316.147	0.25469
JLs-1	0.46664	0.01477	2.00759	0.00892	5.52167	475.915	0.06181	0.77292	2.09852
JDo-1	0.43483	0.02197	0.73969	0.05023	206.811	302.463	0.05292	0.18298	2.2005
JSI-1	95.7206	12.9621	450.901	0.56849	29.6572	8.75521	8.16146	208.427	6.86829
JSI-2	97.1404	13.3551	472.028	0.74286	27.8301	9.55642	5.42151	217.885	5.48477
JCh-1	201.686	0.48046	24.2316	0.17129	0.88731	0.22748	0.18967	14.3722	0.46496
JLk-1	101.171	13.0643	448.276	2.61758	20.8798	3.95033	4.1788	211.89	7.31668
JSd-1	105.378	11.22	398.654	0.8505	23.4651	16.7234	11.7943	165.18	5.04085
JSd-2	96.3535	10.3981	327.729	1.03825	33.0102	20.4382	10.6741	88.2846	4.1587
JSd-3	126.164	7.60119	337.537	1.37883	13.9402	2.8148	1.71585	161.586	3.36944
JMS-1	89.8833	12.0882	405.693	0.88695	34.8922	10.9209	15.7775	156.974	6.26822
JMn-1	22.3372	24.2022	82.1797	255.669	25.4642	21.5927	5.39002	81.4019	20.7248
Jcu-1	31.6851	0.16451	4.57723	3.46383	11.1156	142.468	0.00294	1.08746	3.2929

	Fe-KA kcps	As-KA kcps	Cr-KA kcps	Cu-KA kcps	Ni-KA kcps	Pb-LA kcps	S-KA kcps	Zn-KA kcps	Sr-KA kcps
JA-3	68.1196	0.56344	0.59224	1.82335	0.91722	0.54074	1.54441	2.6555	43.5165
JF-2	0.6006	1.44699	0.1106	0.46711	0.23218	1.67682	0.0375	0.04113	35.346
JGb-1	136.784	0.07429	0.69953	2.33335	0.60485	0.07968	10.7147	3.30657	35.6522
JSy-1	1.09021	0.25937	0.1476	0.55905	0.25842	0.27637	0.36419	0.11302	4.26008
JLs-1	0.21707	0.03125	0.12137	0.39366	0.12459	-0.00709	1.9981	0.10915	31.8973
JDo-1	0.25094	0.02646	0.15398	0.48967	0.24232	-0.01378	1.8464	1.5511	18.2931
JSI-1	84.4946	1.54764	0.63661	1.75953	1.20581	1.58221	8.80245	4.82032	31.3906
JSI-2	81.9989	1.34309	0.70214	1.98242	1.32365	1.37752	2.94872	4.5986	37.2899
JCh-1	5.02475	0.08432	0.19806	1.27683	0.54928	0.0822	0.06727	0.49181	0.93423
JLk-1	89.8122	3.4874	0.74404	2.74559	1.26943	3.51048	6.84469	6.90042	11.546
JSd-1	61.0816	0.57803	0.3587	1.24376	0.40294	0.59467	0.86275	4.52683	57.4144
JSd-2	120.221	5.42166	1.03159	30.9797	2.41776	5.78198	42.7154	66.9292	26.7585
JSd-3	55.1038	24.5095	0.46117	17.0528	0.82977	23.6815	2.35468	6.79613	10.5091
JMS-1	79.9122	2.59038	1.24841	3.32544	1.66783	2.7024	76.4867	11.0868	23.8151
JMn-1	149.189	6.46585	0.79808	138.738	140.053	6.98589	10.5793	17.9764	45.9591
Jcu-1	179.807	4.98824	0.17112	610.717	5.63898	4.70149	611.049	13.1924	4.90465

表 AP-3-2 岩石標準試料の推奨

試料	Na <sub>2</sub> O(%)	MgO(%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	S(%)	K <sub>2</sub> O(%)	CaO(%)	TiO <sub>2</sub> (%)
火成岩	JA-3	3.19	3.72	15.56	62.27	0.116	0.0214	6.24	0.7
	JF-2	2.39	0.004	18.52	65.3	0.003	0.00028	12.94	0.005
	JGb-1	1.2	7.85	17.49	43.66	0.056	0.191	11.9	1.6
	JSy-1	10.74	0.016	23.17	60.02	0.014	0.0013	4.82	0.0015
堆積物・ 堆積岩	JLs-1	0.00194	0.606	0.0207	0.12	0.0295	0.0123	0.00297	55.09
	JDo-1	0.0129	18.47	0.0174	0.216	0.0343	0.00905	0.00232	33.96
	JSI-1	2.184	2.413	17.6	59.47	0.202	0.1467	2.845	1.479
	JSI-2	1.344	2.385	18.17	59.45	0.164	0.0579	3.008	1.885
	JCh-1	0.0305	0.0754	0.734	97.81	0.0167	0.0004	0.221	0.0449
	JLk-1	1.051	1.736	16.73	57.16	0.208	0.1052	2.805	0.686
	JSd-1	2.727	1.813	14.65	66.55	0.122	0.0068	2.183	3.034
	JSd-2	2.438	2.731	12.31	60.78	0.105	1.31	1.145	3.658
	JSd-3	0.411	1.17	9.908	76	0.0817	0.0399	1.971	0.56
	JMS-1	4.07	2.87	15.82	53.74	0.18	1.32	2.24	2.13
	JMS-1	4.07	2.87	15.82	53.74	0.18	1.32	2.24	2.13
鉍石	JMn-1	2.8	3.12	4.3	14.11	0.54	0.094	0.94	2.91
	Jcu-1	0.052	2.13	0.29	28.68	(<0.005)	7	0.015	23.5

	T-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Cr(ppm)	Mn(ppm)	Ni(ppm)	Cu(ppm)	Zn(ppm)	As(ppm)	Sr(ppm)	Pb(ppm)
火成岩	JA-3	6.6	66.2	805	32.2	43.4	67.7	4.68	287
	JF-2	0.06	2.47	8	1.38	0.78	1.4	0.28	200
	JGb-1	15.06	57.8	1460	25.4	85.7	109	1.09	327
	JSy-1	0.084	2	19	1.1	1.3	3.2	0.9	19.3
堆積物・ 堆積岩	JLs-1	0.0168	3.37	16.2	0.362	0.268	3.19	0.145	295
	JDo-1	0.0208	7.93	50.9	2.9	1.41	35.4	0.114	116
	JSI-1	6.764	60.9	464	37.6	40.8	108	14.9	193
	JSI-2	6.65	64.7	634	40.6	44.5	101	11.4	230
	JCh-1	0.356	7.04	134	8.76	15.3	7.93	0.567	4.2
	JLk-1	6.929	69	2060	35	62.9	152	26.8	67.5
	JSd-1	5.059	21.5	716	7.04	22	96.5	2.42	340
	JSd-2	11.65	108	930	92.8	1117	2056	38.6	202
	JSd-3	4.368	35.3	1150	19.6	426	136	252	58.7
	JMS-1	6.9	133	790	53	88	264	18	154
	JMS-1	6.9	133	790	53	88	264	18	154
鉍石	JMn-1	14.4	26.6	256300	12632	11132	1068	75.4	792
	Jcu-1	17.5	10	4600	425	37300	679	173	75

#### 4. pH 緩衝能実験

鉄溶液 (10ppm)

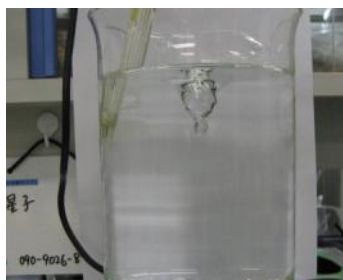


図 AP-4-1  
Fe : 10ppm (pH2.15)



図 AP-4-2  
Fe : 10ppm (pH2.36)



図 AP-4-3  
Fe : 10ppm (pH3.30)



図 AP-4-4  
Fe : 10ppm (pH5.61)



図 AP-4-5  
Fe : 10ppm (pH7.16)

鉄溶液 (100ppm)



図 AP-4-6  
Fe : 100ppm (pH2.14)

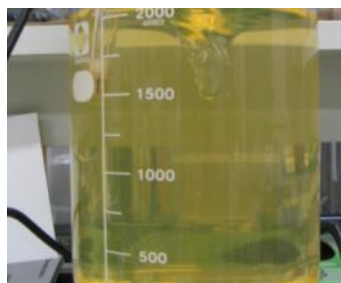


図 AP-4-7  
Fe : 100ppm (pH2.36)

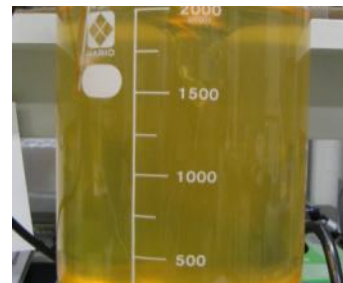


図 AP-4-8  
Fe : 100ppm (pH3.38)



図 AP-4-9  
Fe : 100ppm (pH5.57)

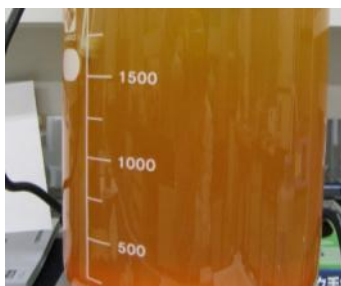


図 AP-4-10  
Fe : 100ppm (pH6.23)

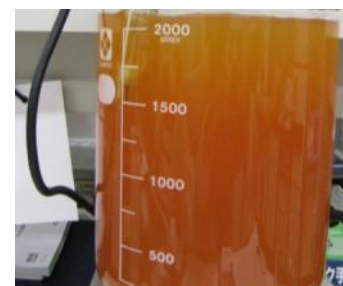


図 AP-4-11  
Fe : 100ppm (pH7.27)

アルミニウム溶液 (35ppm)



図 AP-4-12  
Al : 35ppm (pH2.17)



図 AP-4-13  
Al : 35ppm (pH3.13)



図 AP-4-14  
Al : 35ppm (pH4.39)

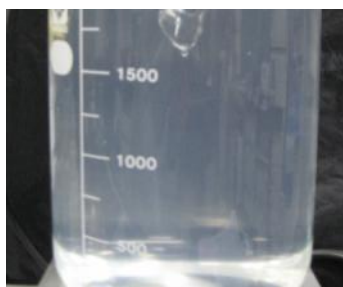


図 AP-4-15  
Al : 35ppm (pH4.66)



図 AP-4-16  
Al : 35ppm (pH5.43)

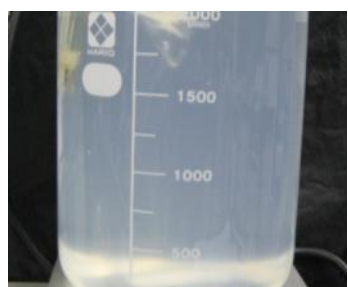


図 AP-4-17  
Al : 35ppm (pH7.51)

アルミニウム溶液 (70ppm)



図 AP-4-18  
Al : 70ppm (pH2.18)



図 AP-4-19  
Al : 70ppm (pH3.96)



図 AP-4-20  
Al : 70ppm (pH4.49)

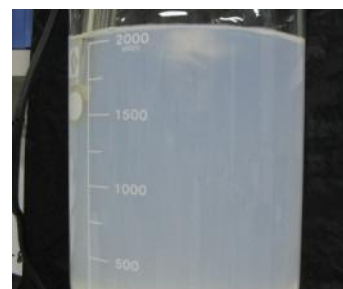


図 AP-4-21  
Al : 70ppm (pH4.93)

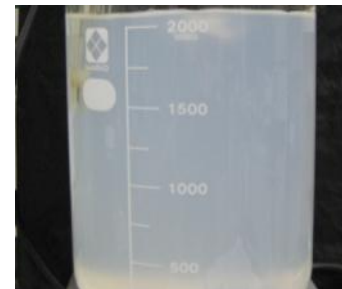


図 AP-4-22  
Al : 70ppm (pH6.51)

鉄溶液(10ppm)に炭酸ナトリウムを滴下していき、pH 変化と全鉄濃度を測定した結果を以下の表 AP-4-1 と図 AP-4-23 に示す。

表 AP-4-1    pH 緩衝能実験（pH 変化と鉄濃

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [mmol/L]	pH	温度(°C)	全鉄濃度 [mg/L]
0.00	2.14	21.9	9.83
1.55	2.35	22	9.80
2.70	2.56	22	9.68
3.41	2.75	22.1	9.57
3.90	2.88	22.1	9.32
4.46	3.07	22.2	8.81
4.96	3.25	22.1	7.58
5.45	3.44	22.1	6.41
5.96	3.58	22	5.41
6.54	3.79	22	5.01
7.19	3.99	22	4.50
7.98	4.33	22	4.32
8.94	5.89	21.8	2.89
10.14	6.47	21.5	1.01

品木ダム流入直前：5.18 →

pH変化と鉄濃度

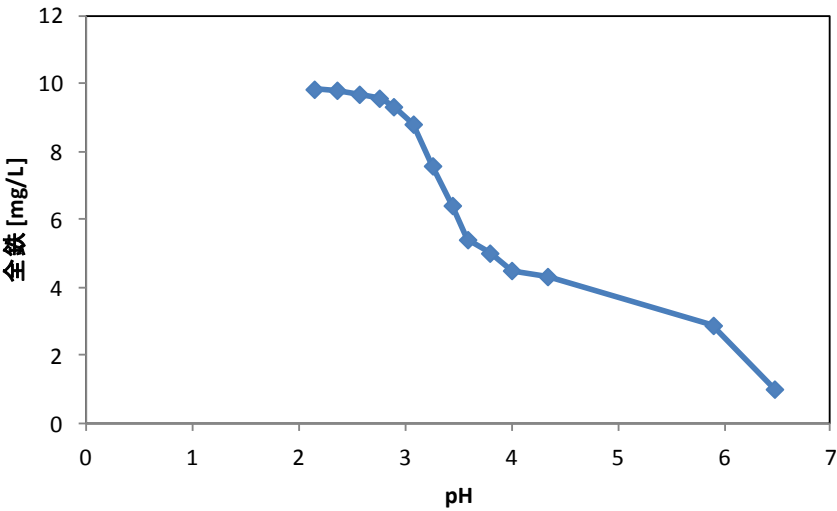


図 AP-4-23    pH 緩衝能実験（pH 変化と鉄濃度）

鉄溶液(50ppm)に炭酸ナトリウムを滴下していき、pH・ORP・ECを測定した結果を以下の表 AP-4-2 と図 AP-4-24 に示す。

表 AP-4-2 pH 緩衝能実験 (pH・ORP・EC)

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> [mmol/L]	pH	ORP[mV]	EC[mS/m]	温度[°C]
0.00	2.11	334.4	384.0	19.6
1.99	2.34	411.0	285.0	19.4
3.48	2.64	428.0	215.0	19.6
4.46	3.06	426.0	172.6	19.7
5.20	4.26	281.8	151.0	19.5
5.32	5.13	157.4	150.7	19.7
5.44	5.57	104.0	152.0	19.7
5.68	5.95	49.2	155.4	19.6
6.17	6.24	1.0	161.0	19.8
6.90	6.67	-22.4	169.7	19.8
7.39	7.45	38.4	176.5	19.7
7.87	8.62	22.0	182.7	19.9
8.12	8.89	27.4	185.1	19.9
8.60	9.21	20.0	190.9	19.7
9.08	9.41	15.0	197.4	20.0
9.80	9.62	10.0	208.0	19.9
12.20	10.01	-3.0	248.0	19.7

品木ダム流入直前：5.18→

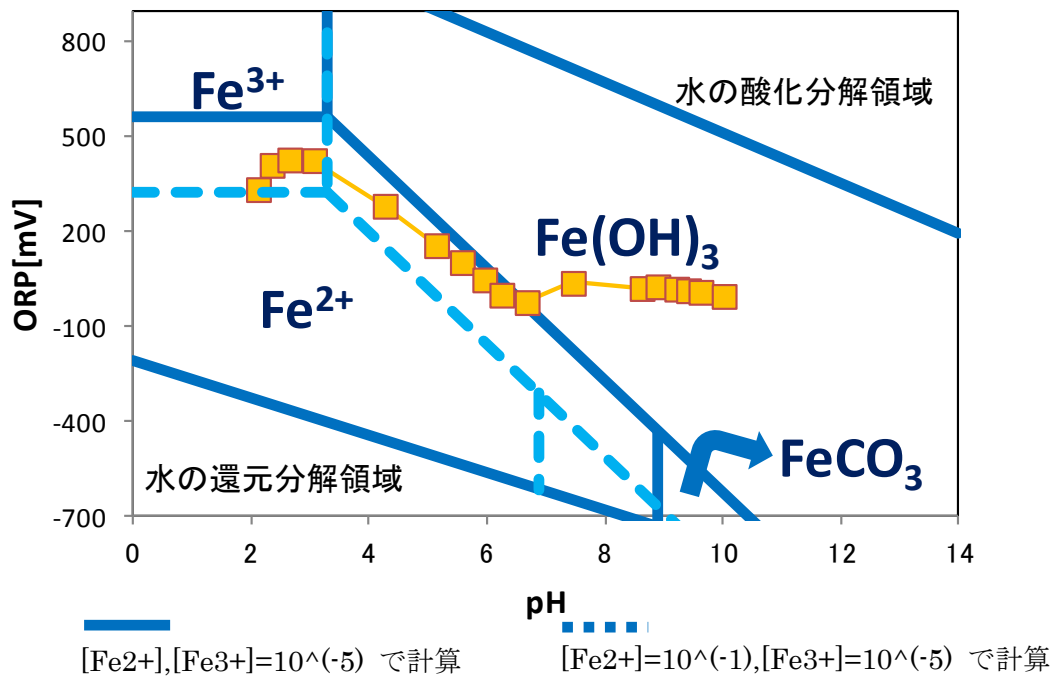


図 AP-4-24 pH 緩衝能実験 (pH 変化と ORP)



5. 溶存化学成分の年間流出量

湯川・大沢川・谷沢川の流量と降水量の関係を表 AP-5-1 と図 AP-5-1～AP-5-3 に示す。

表 AP-5-1 流量と降水量

流量測定日	2010/1/12	2009/10/14	2009/7/8	2009/4/23
湯川流量 [m <sup>3</sup> /s]	0.50	0.64	0.7	0.65
大沢川流量 [m <sup>3</sup> /s]		0.26	0.3	0.5
谷沢川流量 [m <sup>3</sup> /s]	0.21	0.2	0.25	0.44
降水量(/月)[mm]	70	144	298	91
降水量(/年)[mm]	1646	1547	1763	1928

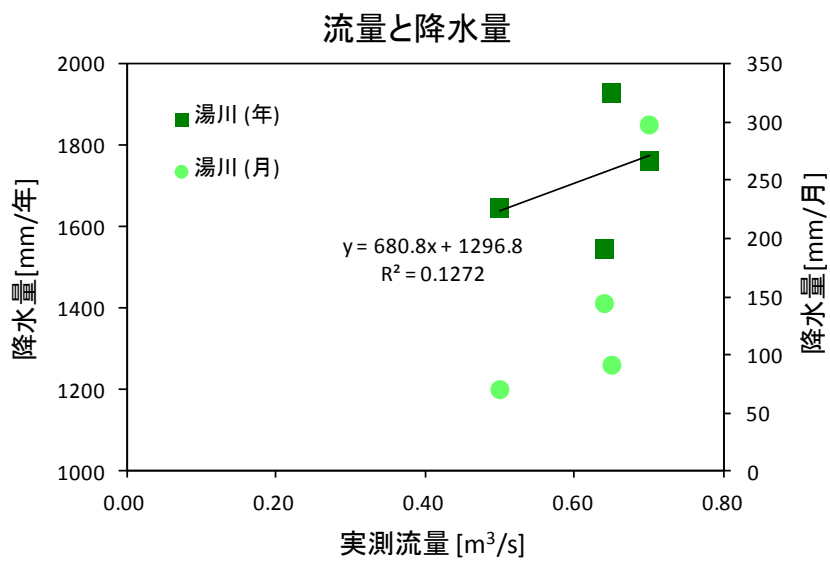


図 AP-5-1 湯川の流量と降水量

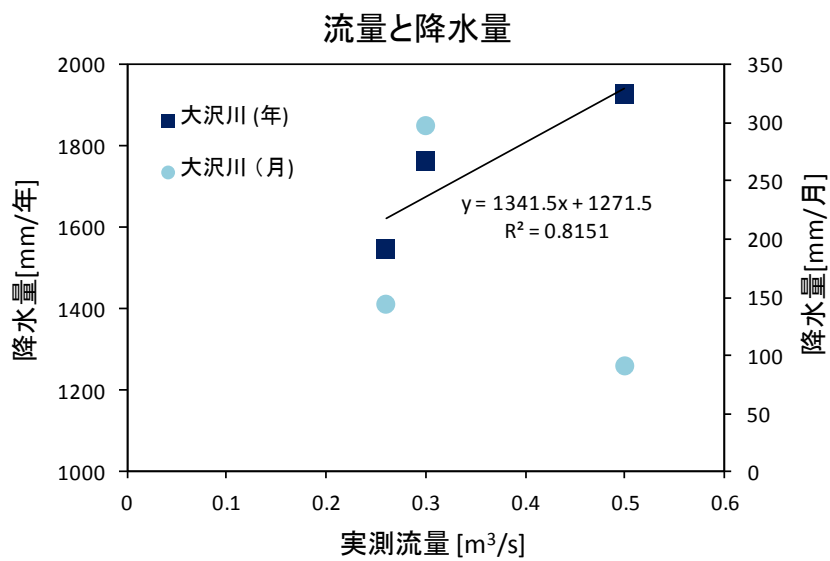


図 AP-5-2 大沢川の流量と降水量

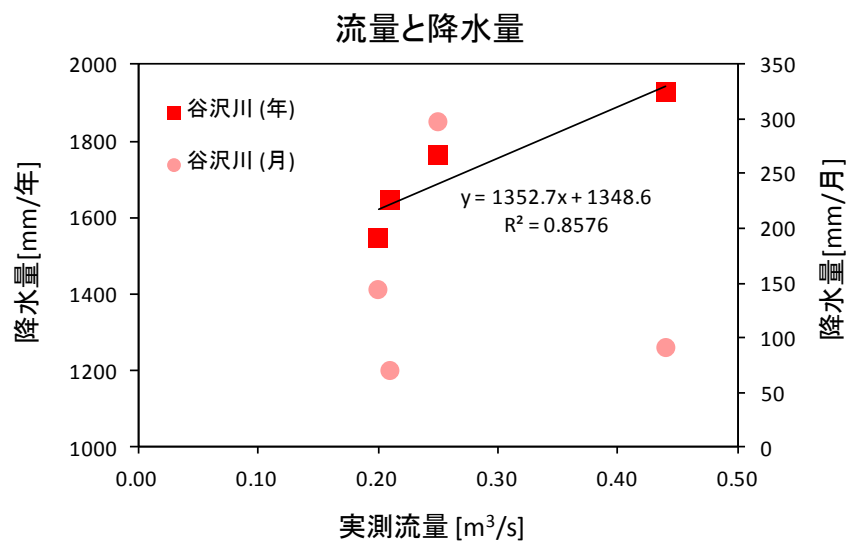


図 AP-5-3 谷沢川の流量と降水量

以下に示す試料採取地点において、文献値（松田ほか, 1984）の流量を用いて、流化酸量と溶存重金属類の流出量を算出した

表 AP-5-2 草津周辺の河川水の流化酸量と溶存重金属類の流出量

試料採取地点	実測流量 [m³/s]	pH	H <sup>+</sup> [t/yr]	Mn [t/yr]	Fe [t/yr]	Zn [t/yr]
赤仁田川	0.15	1.51	146002	4586	2161011	1468
赤川(石津硫黄鉱山)	0.10	3.71	620	733	4276	24
万座湯畑	0.11	2.71	6850	11211	21042	37
巖洞沢川	0.24	1.95	85110	6317	1522851	1244

試料採取地点は3章 図3-3 を参照  
 湯川については表 7-1 を参照のこと