

温泉水を受容する河川における pH 挙動のモデル解析

○佐々木 貴史^{※1}

^{※1} 山形大学 工学部 技術部 機器分析技術室

1. はじめに

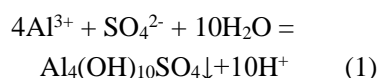
温泉水やそれらの廃水および鉱廃水処理水等の酸性水の流入に起因する酸性河川では、しばしばアルミニウムおよびフッ化物イオンが高濃度でその河川水に溶存している。本研究では、これらアルミニウムおよびフッ化物イオンが河川水の pH 挙動に与える影響について水質調査、滴定法を用いた加水分解モデルおよび化学平衡計算プログラムを用いて解析を行った。

2. 調査および解析方法

山形県と福島県の県境に位置する吾妻連峰を源流とし、上流部においてフッ化物を多く含む温泉水および温泉廃水が流入する河川および旧硫黄鉱山からの浸出水を受容する河川において水質調査を行った(図1)。また、溶存態 Al および硫酸イオンをそれぞれ 10 および 300mg/L 含む溶液に NaF を Al : F モル比で 1 : 0.5、1 および 2 となるように添加した酸性河川水の模擬試料を作成し、これを NaOH 溶液中で中和滴定を行うことによって酸性水の加水分解モデル実験を行った。加えて、河川水の主要な溶存有機物であるフルボ酸の標準物質を共存させた条件でのモデル実験も実施した。上記の水質調査およびモデル実験により得られたデータを化学平衡計算プログラム (PHREEQC) に導入して溶存 Al 種および F 種の種構成解析を行った。

3. 結果および考察

硫酸酸性である図1の両河川では、pH が4.5～6程度の範囲にある区間において、(1)のような水中のアルカリ分(OH⁻)を消費する Al の加水分解が進行し、河川水の pH 上昇が阻害されることを著者らは報告している^[1]。



水質調査より、松川は M5～8 において pH が上昇せずその後急激に上昇するのに対して、フッ化物イオンが多く含まれている荒川では、緩やかに上昇し続ける傾向を示し、両河川の pH 挙動に差異があることが確認された。前述した酸性河川水の加水分解モデル実験における滴定曲線を図2示す。Al:F=1:0 では、pH が4～5.0の範囲において明らかに pH 上昇が阻害されている pH 干渉領域があった。F のモル比が上昇するにしたがって、この pH 干渉領域は減少しており、pH 干渉効果が F の共存によって抑制されることが確認された。PHREEQC を使用して図2における溶存 Al 種および F 種の種構成を解析した結果、F が共存する場合、pH6においても Al は加水分解せずに AlF_2^+ および AlF_2^+ 等の Al-F 錯体として溶存していることが示唆された。実際の酸性河川において Al および F が共存する場合は、Al-F 錯体が生成し、急激な Al の加水分

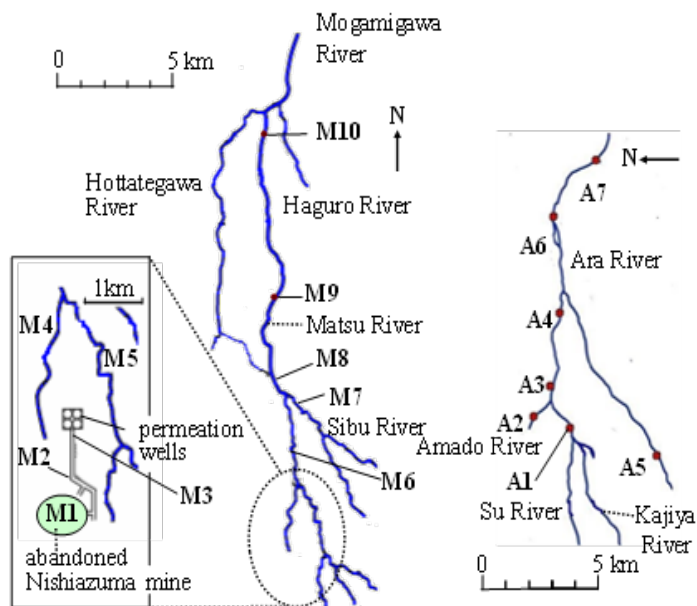


図1 松川(左)および荒川(右)採水地点

解を阻害して Al 濃度減少が緩やかになり、pH も緩やかに上昇するものと推察される。溶存態 Al および硫酸イオンをそれぞれ 2 および 350mg/L 含む酸性河川模擬試料にフルボ酸標準物質を共存させた場合の滴定曲線を図 3 に示す。フルボ酸添加濃度の上昇に伴って Al による pH 干渉領域が減少する結果となった。フルボ酸と Al が錯形成し、Al の加水分解を阻害しているものと推察される。しかしながら、現地調査の DOC 濃度データから松川および荒川においてフルボ酸はそれぞれ 0.9 および 0.3mg/L 未満と試算されており^[2]、実際の酸性河川において溶存有機物は Al の加水分解に大きな影響はおよぼしていないと推察される。

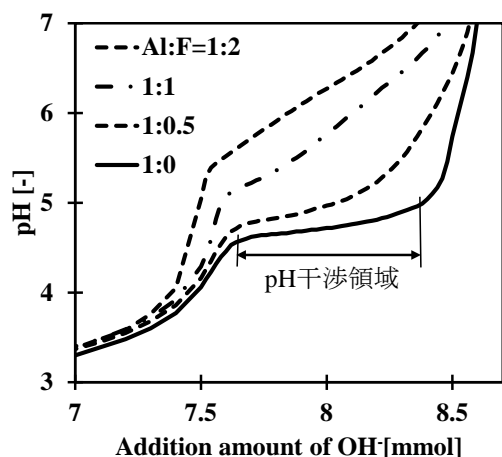


図 2 Al と F が共存する場合の滴定曲線

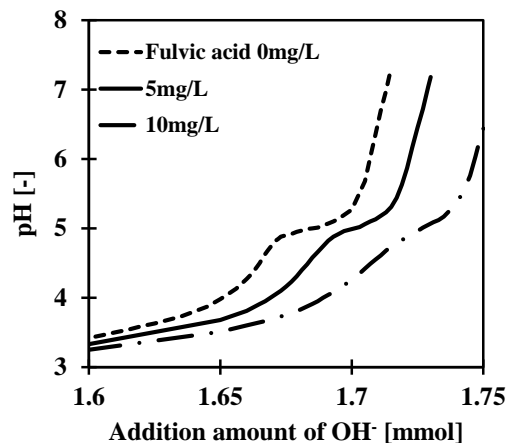


図 3 Al とフルボ酸が共存する場合の滴定曲線

4. まとめ

酸性河川環境において、フッ化物イオンは Al の加水分解およびそれに伴う pH 挙動に大きな影響を与えていることが確認された。河川における主要な溶存有機物であるフルボ酸についても同様に Al の加水分解を緩慢化させる効果があることが確認されたが、実際の河川における溶存有機物濃度レベルでは Al の加水分解に大きな影響はおよぼさないことが示唆された。

参考文献

- [1] Atsushi Sasaki, Koki Endo, Yuki Kawaguchi, Satomi Mizunuma, Takuya Miura, Masatoshi Endo, Behavior Analysis of pH, Dissolved Aluminum and Fluoride Species in Acidified River Environments Rich in Sulfate and Fluoride, Journal of Water and Environment Technology, Vol. 17, No.4: 231–243, 2019, doi.org/10.2965/jwet.18-046.
- [2] E. Tipping, H. Carter, Aluminum speciation in streams and lakes of the UK Acid Waters Monitoring Network, modelled with WHAM, Sci. Total Environ., Vol. 409, No. 8: 1550–1558, 2011, 10.1016/j.scitotenv.2010.12.030.