

酸性泉の中和と有害元素, レアメタルの 人工的濃集について

秋田大学 国際資源学研究科

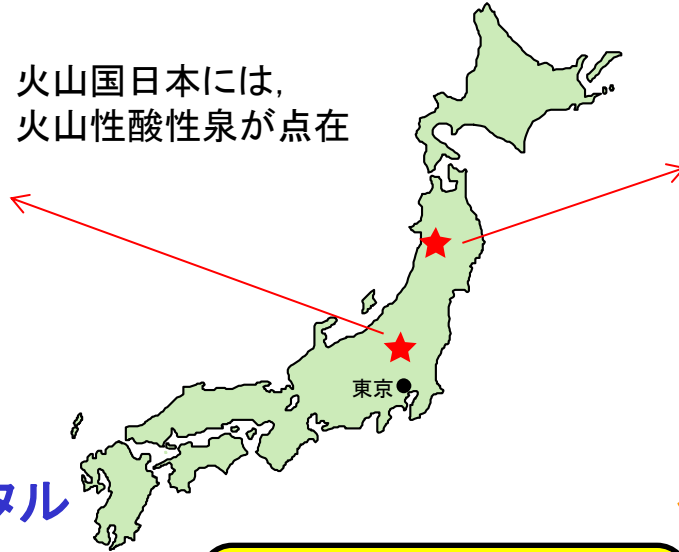
小川 泰正

調査地域

群馬県・草津温泉(湯畑)



火山国日本には、
火山性酸性泉が点在



pH:2.04 水温:45°C
2009年3月

有害元素

レアメタル

As: 400 $\mu\text{g/L}$ Ga: 3.7 $\mu\text{g/L}$
Cd: 0.69 $\mu\text{g/L}$ In: 0.18 $\mu\text{g/L}$
Pb: 12 $\mu\text{g/L}$ La: 3.6 $\mu\text{g/L}$

化学組成
酸性泉には有害元素, レアメタルが含まれている

草津温泉が流入する白砂川, 吾妻川が酸性化. この地域の縄文時代の遺跡からは, 魚類を採取する道具は発見されていない (能登, 2011) (太古より魚類の棲息なかった).

環境問題

(現在, 酸性泉は中和処理されている)

秋田県・玉川温泉(大噴)



pH:1.2 水温:98°C
2007年11月

有害元素

レアメタル

As: 3300 $\mu\text{g/L}$ Ga: 52 $\mu\text{g/L}$
Cd: 27 $\mu\text{g/L}$ In: 5.7 $\mu\text{g/L}$
Pb: 2200 $\mu\text{g/L}$ La: 28 $\mu\text{g/L}$

玉川温泉の流入で酸性化した玉川の田沢湖への人工的導入により, 湖水は酸性化. 田沢湖固有種のクニマスを含む魚類が絶滅. 現在はウグイのみ棲息.

渋黒川-玉川水系(秋田県)



(T-2) 中和処理施設

石灰石による中和
pH3.5-4



1991年に中和処理所が稼働し、大噴酸性泉は中和処理された後に渋黒川に放水されている。それ以前は酸性泉は直接渋黒川に導入されていた。



大噴

pH1.2

玉川ダム



田沢湖



田沢湖

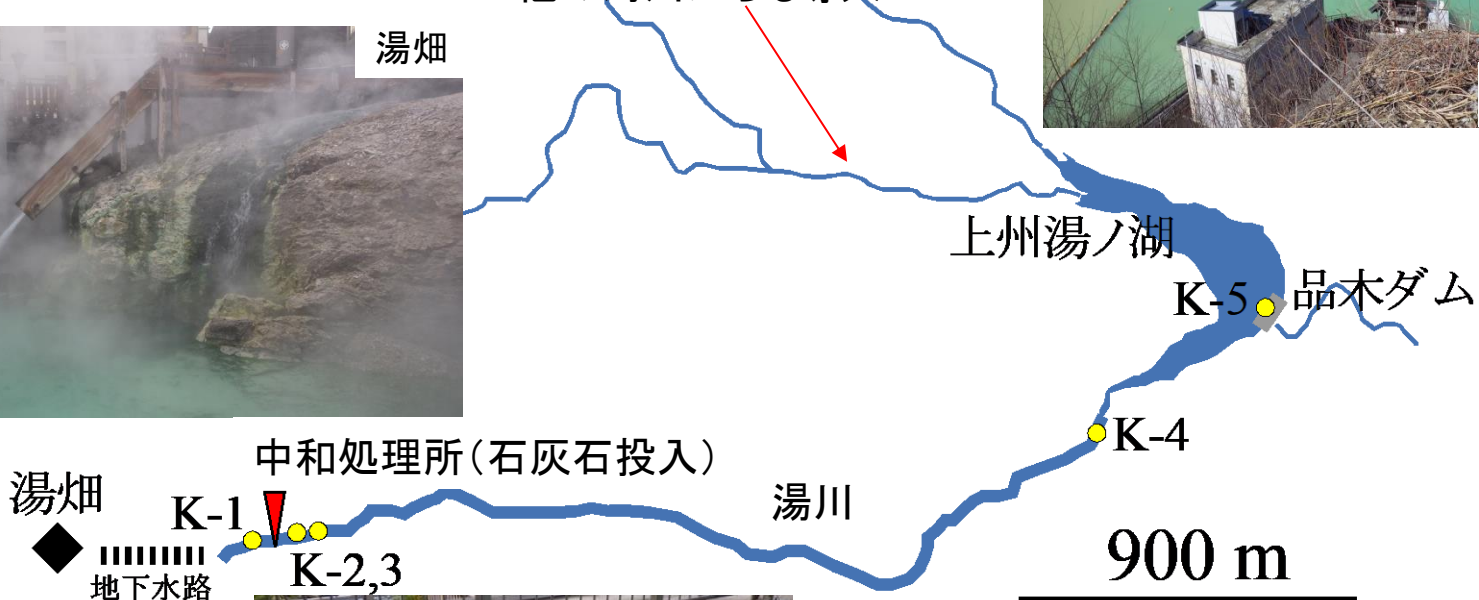
酸性河川導入前:pH6.7
酸性河川導入後:pH4.2
現在(中和処理後):pH5.2-5.5



湯川(群馬県)



中和処理水が
他の河川からも導入

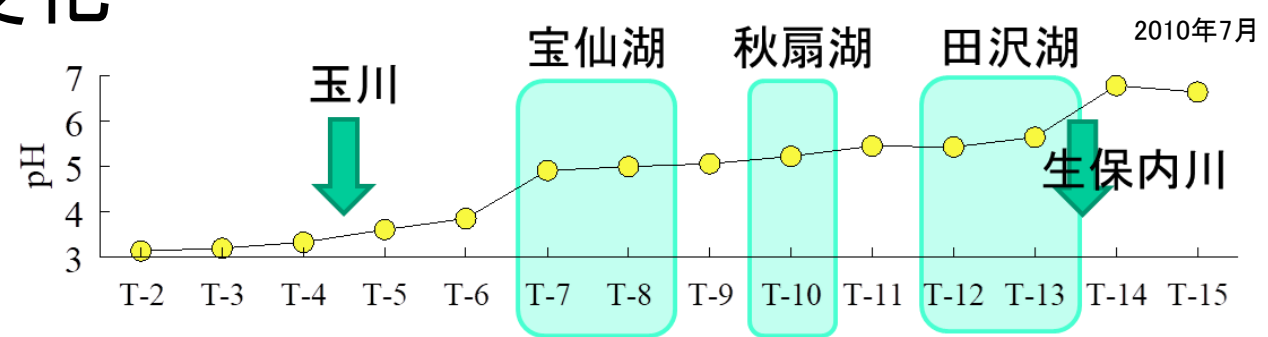
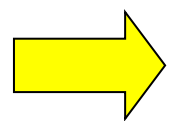
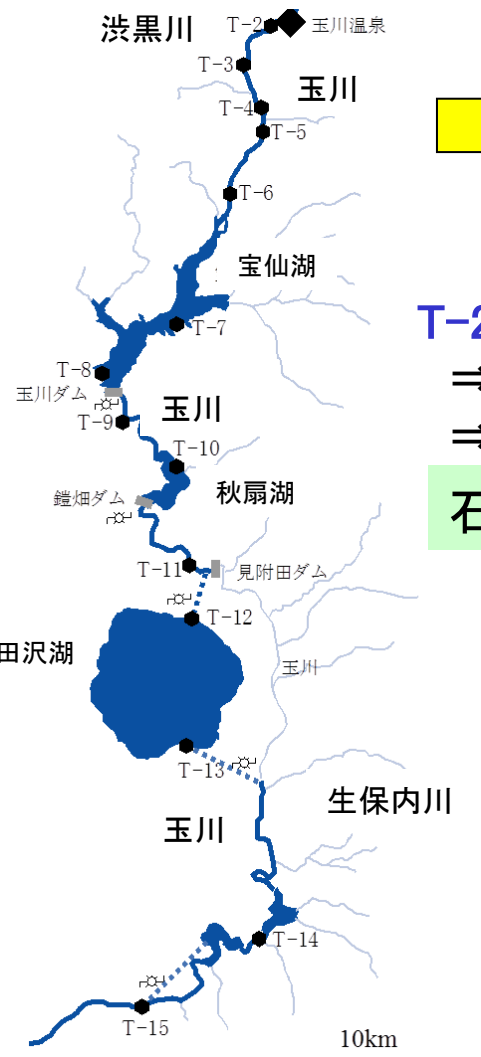


石灰石の懸濁液を河川水(酸性泉)
に直接投入

K-1: pH2.0

K-2: pH4.8

中和処理とpH変化

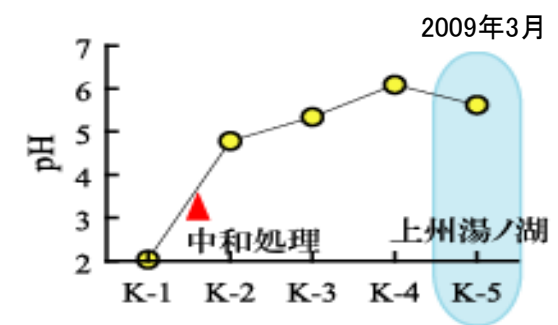


T-2 (中和処理水): pH3.66
 ⇒ **宝仙湖 (中和処理所より14km下流): pH5.1** T-6まではpH4以下
 ⇒ **T-15 (中和処理所より60km下流): pH6.6**

石灰石投入 (**人工作用**) と支流との混合 (**自然作用**) により中和



K-1: pH2.0
 ⇒ 石灰石投入直後 (**K-2**): pH4.8
 ⇒ 上州湯ノ湖 (**K-5**): pH5.6



石灰石投入 (**人工作用**) のみで中和

研究目的

渋黒川-玉川

石灰石投入(人工作用)と支流との混合(自然作用)により中和
➡ 中和(pH6以上)に到達するには長時間, 長距離

湯川

石灰石投入(人工作用)による中和
➡ 中和(pH6以上)に到達するには短時間, 短距離

研究対象元素

有害元素(ヒ素, As), レアメタル(インジウム, In)

中和プロセスの違いが河川流下過程中的の元素の挙動にどのような影響を与えるか？
ダム湖湖底への堆積(濃集)への影響は？

元素の化学形態の特定

化学形態

溶存種

フリーイオン
イオンペア
錯体

懸濁物

Fe, Al水酸化物
粘土鉱物
有機物

← 有害元素,
レアメタルが吸着

鉱山廃水由来の有害成分の移動
(アメリカ・コロラドの例)

鉱山廃水の河川導入(中和)
⇒ 微細な鉄水酸化物生成
重金属(Cu, Zn, Pbなど)を吸着して流下

化学形態と毒性

フリーイオンが生物に対して害毒 (Sunda and Guillard, 1976)

➡ 懸濁物粒子に吸着することにより毒性低下

溶存成分: 発生源から250km下流まで流下
コロイド粒子: 50km下流まで流下

(Kimball et al., 1995)

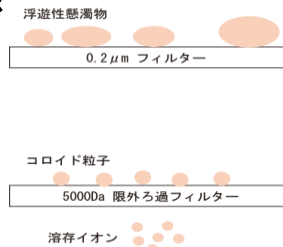
多段階ろ過による化学形態の特定

河川での元素の存在形態

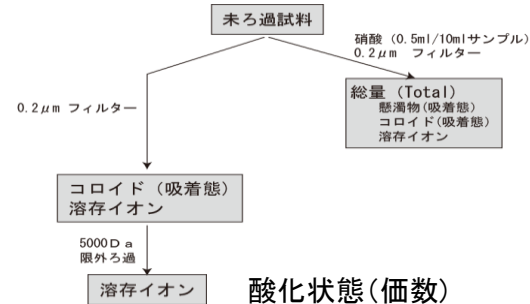
溶存イオン種

(フリーイオン, 錯体)

微細粒子への吸着態

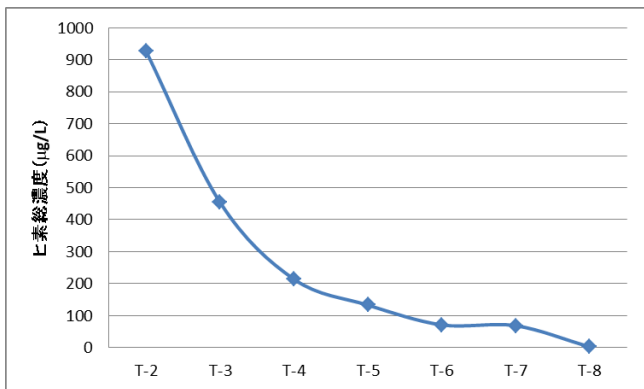


湯川の採取試料では限外ろ過は実施せず



Fe²⁺: フェナントロリン法
As(III): イオン交換カートリッジ

元素挙動の可視化



流下過程におけるヒ素濃度減少 2010年7月

濃度減少の理由: 支流との混合による希釈
and/or 河床への沈殿

B規格値 (Total濃度から)

$$= (M/B)_{S-n} / (M/B)_{\text{基準点}(S-1)}$$

M: 分析対象成分濃度, B: ホウ素濃度

基準点

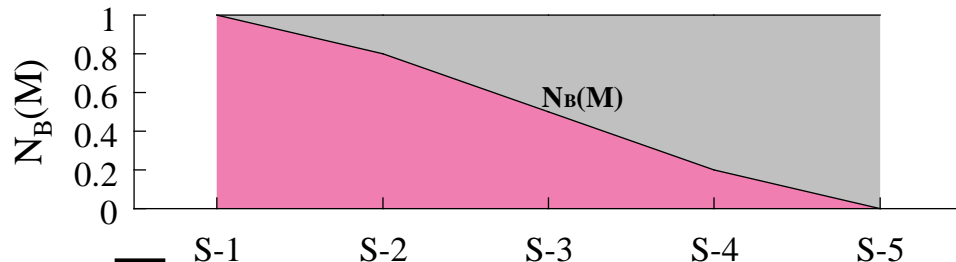
渋黒川: T-2 (中和処理所下流50m)

湯川: K-1 (中和処理前)

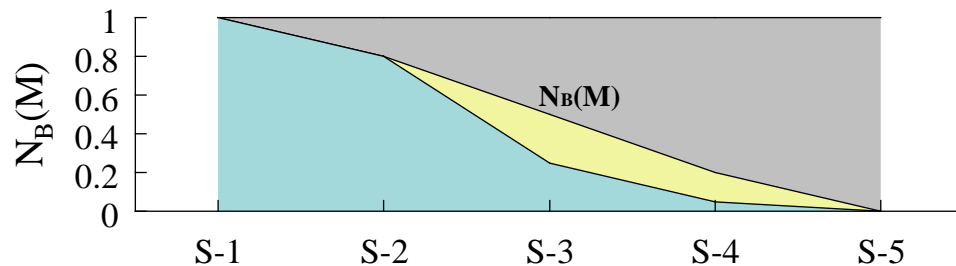
=1: 沈殿, 支流・河床からの供給なし

<1: 沈殿

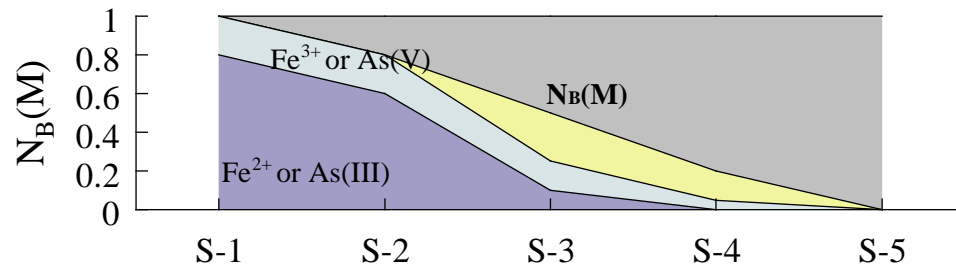
>1: 支流・河床からの供給



B規格値により移動性成分と河床沈殿成分に分別



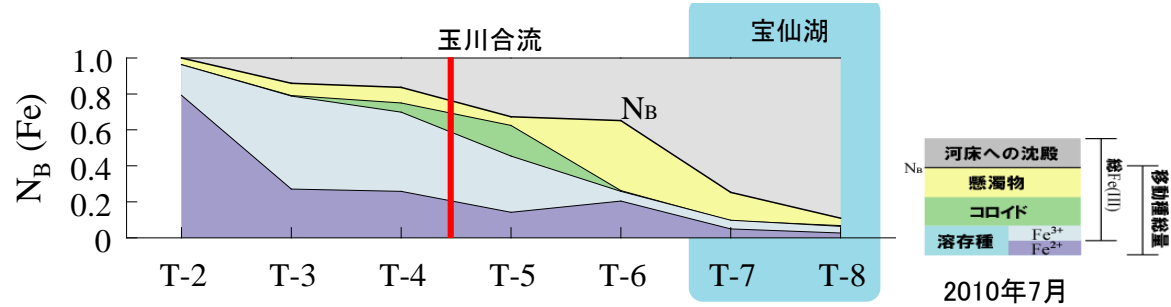
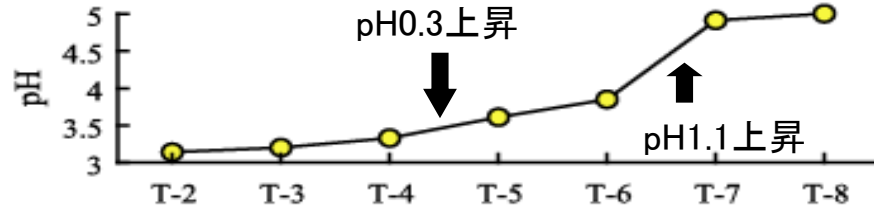
移動性成分を多段階ろ過より,
溶存種と懸濁物, コロイドに分別



Fe, Asの場合, 溶存成分を酸化状態で分別

玉川-渋黒川での鉄の地球化学的挙動

Fe, Al水酸化物は有害元素やレアメタルを吸着する



Feの一部は河床に沈殿

pH上昇に伴いFe水酸化物生成

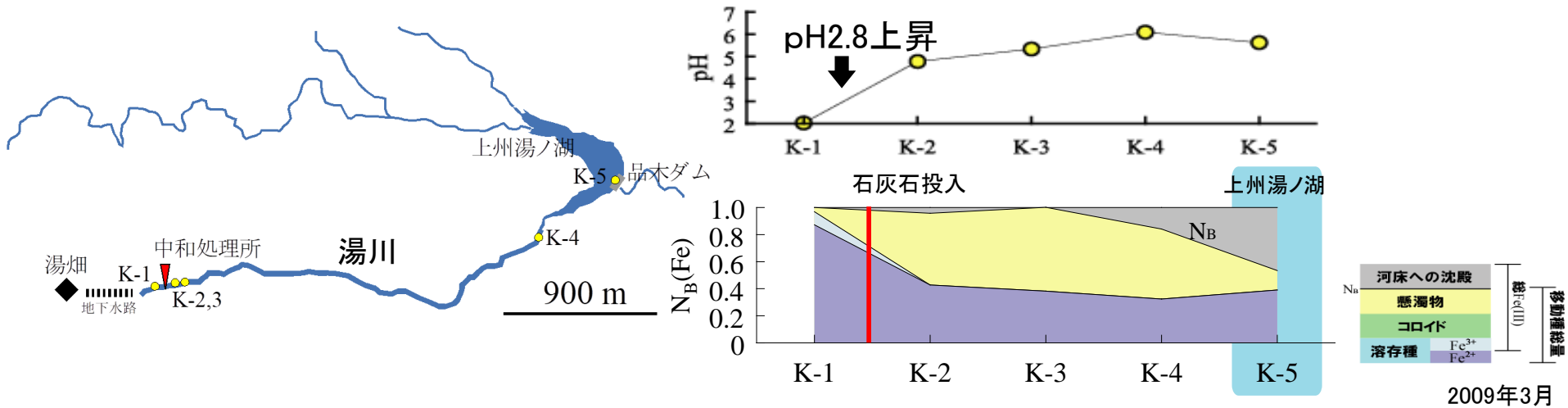
Fe水酸化物を含む懸濁物の大半は宝仙湖へ移動、堆積



(左)河川水のろ過

(右)ろ紙上の懸濁物,
主成分はFe水酸化物

湯川での鉄の地球化学的挙動

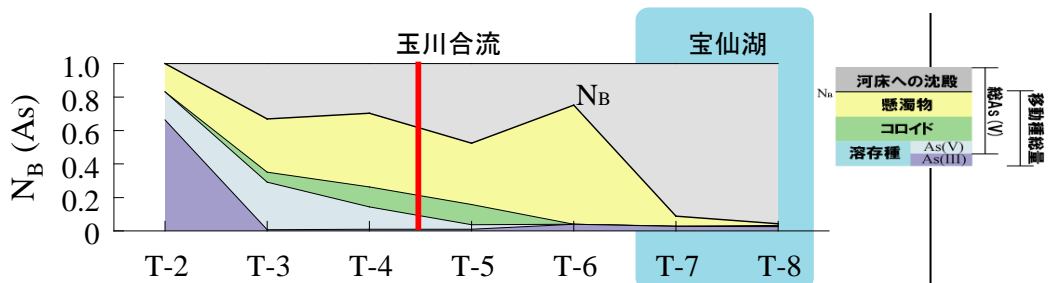


石灰投入後のpH上昇に伴い、Fe水酸化物が生成

K-2以降ではFe水酸化物は生成されない(Fe^{2+} として流下)

生成されたFe水酸化物を含む懸濁物の大部分は上州湯ノ湖に移動、堆積

ヒ素の地球化学的挙動



2010年7月

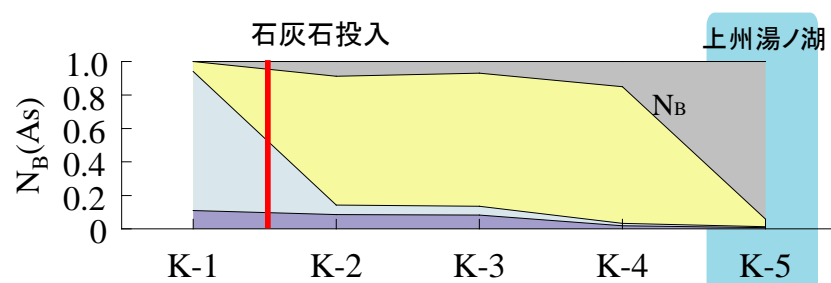
T-2においてAs(III)が主要形態

T-3までにAs(V)に大部分が酸化

3割程度のAsが河床に固定化

玉川合流後までに残りのAs(V)が
懸濁物(Fe水酸化物)に吸着

Asを含む懸濁物は宝仙湖へ移動、
ほぼすべてが湖底に堆積



2009年3月

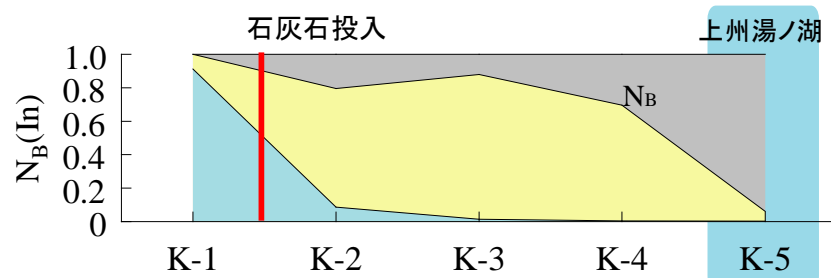
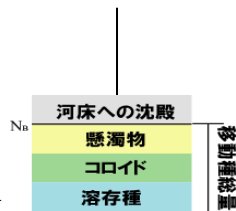
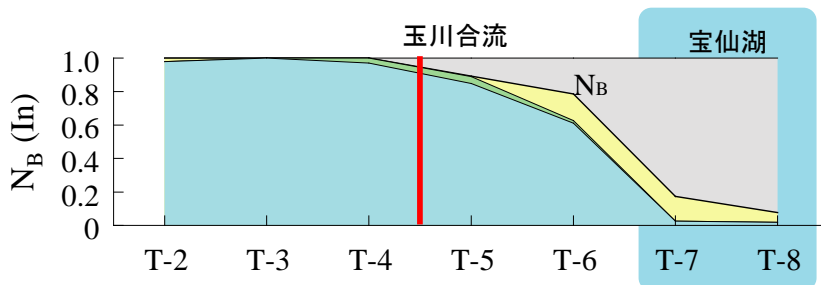
K-1においてAs(V)が主要形態

石灰投入後、ほぼすべてのAs(V)が
懸濁物(Fe水酸化物)に吸着

Asを含む懸濁物は上州湯ノ湖へ移動、
ほぼすべてが湖底に堆積

両ダム湖はAsの下流への拡散を抑制(環境問題への貢献)

インジウムの地球化学的挙動



T-2において**溶存種**として存在 2010年7月

玉川合流後(T-5)から、溶存Inが減少

宝仙湖入口付近(T-6)において、
移動性In(溶存種, 懸濁物)が多く残存

溶存In, Inを含む懸濁物の大部分は、
宝仙湖湖底に堆積

K-1において**溶存種**が主要形態

2009年3月

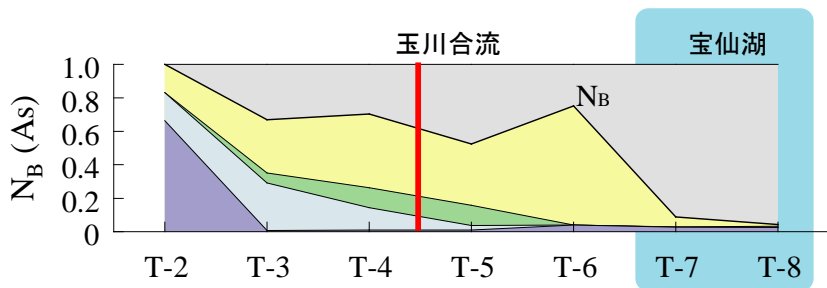
石灰投入後、ほぼすべてのInが
懸濁物(Fe水酸化物)に吸着
(一部K-2で河床へ固定化)

Inを含む懸濁物は上州湯ノ湖へ移動、
ほぼすべてが湖底に堆積

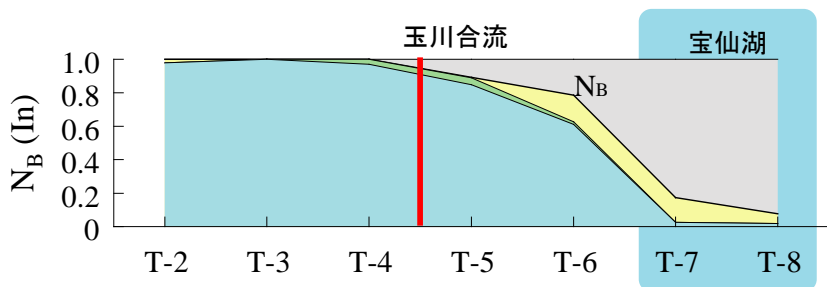
両ダム湖はInの沈殿槽として寄与

ヒ素-インジウムの分別 (渋黒川-玉川)

T-3までに半分近くのヒ素が河床に沈殿



インジウムは効率的に宝仙湖で沈殿(約8割)



地殻の平均含有量

As: 4.8 mg/kg

In: 0.056 mg/kg

(Rudnick and Gao, 2003)

宝仙湖湖底にAs, In濃集

最大値(In)

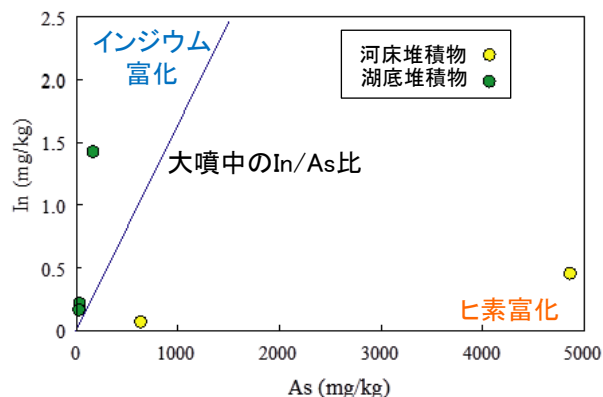
As: 352 mg/kg

In: 2.30 mg/kg

最大値(In)

As: 165 mg/kg

In: 1.72 mg/kg

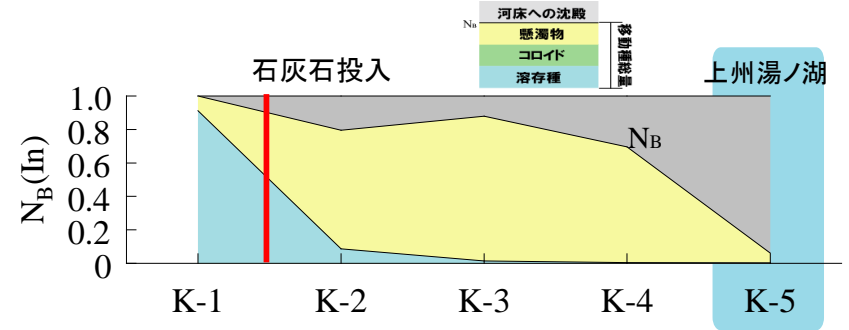
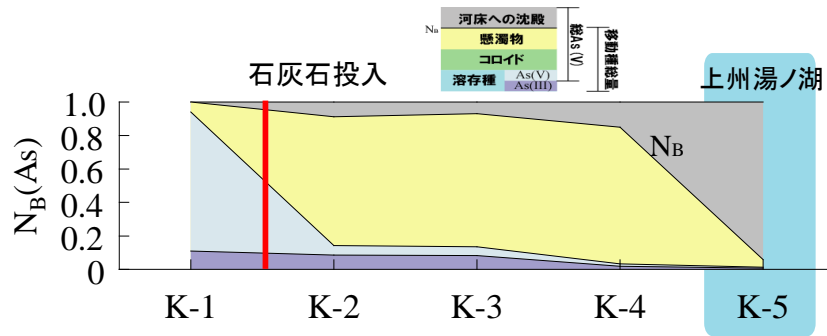


宝仙湖湖底にInが優先的に濃集

大噴酸性泉と比べてIn富化

河床, 湖底堆積物中のAs, In含有量の関係

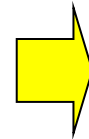
ヒ素-インジウムの分別(湯川)



As, Inの大部分が石灰投入直後に懸濁物に吸着
河床への沈殿がほとんど起こらず, 上州湯ノ湖へ移動

石灰石投入前の酸性泉(K-1)

In/As:0.00027



湖入口懸濁物(K-4)

In/As:0.00022

大きなAs-In分別無し

草津温泉起源のほぼすべてのAs, Inは上州湯ノ湖へ移動, 沈殿

ダム湖堆積物中のIn濃集

湯畑



As: 400 $\mu\text{g/L}$

In: 0.18 $\mu\text{g/L}$

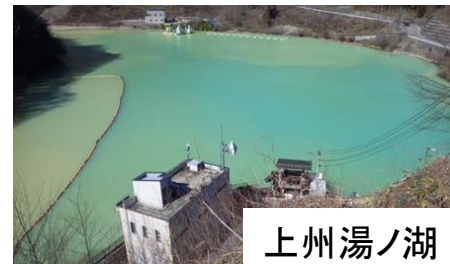
As, In: 懸濁物として移動

中和前(酸性泉)

In/As: 0.00027

湖入口(懸濁物)

In/As: 0.00022



上州湯ノ湖

As-In間分別少ない

大噴



As: 3300 $\mu\text{g/L}$

In: 5.7 $\mu\text{g/L}$

(In/As=0.00173)

As: 河床へ幅広く分布

In: 湖で集中的に沈殿

堆積物

As: 352ppm

In: 2.3ppm

(In/As=0.00654)



宝仙湖

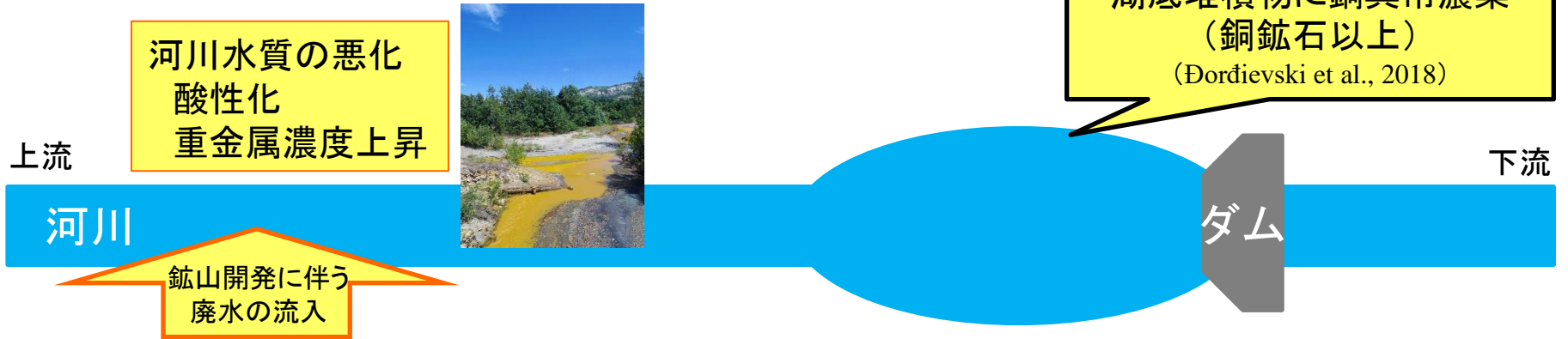
As-In間分別のためIn富化

人工物(ダム, 中和処理所)と自然作用を活用することで,
意図的に有用元素を濃集できれば人工金属資源(人工鉱床)形成も可能?

鉱業活動による汚染地域への 研究の発展

鉱山開発に伴う環境汚染は
世界的に深刻な問題

金属資源回収の期待



セルビア・ボール銅鉱山
の廃さいから生じた酸性廃水

自然界で元素の挙動をコントロールできれば、
鉱山下流に人工金属資源の形成、鉱山開発と環境保全の両立

↓ そのためには、

今後の課題

- 溶存金属成分の化学形態と懸濁物への吸着特性の解明
- 溶存金属成分と河床との相互作用の解明
- 微生物活動の影響
- 湖底堆積物中の有用金属の安定性

酸性河川中の元素移動，濃集に関する研究 の研究成果

- Ogawa Y., Ishiyama D., Shikazono N., Iwane K., Kajiwara M., Tsuchiya N. (2012) *Geochimica Cosmochimica Acta* **86**, 367-383.
- Ogawa Y., Ishiyama D., Shikazono N., Iwane K., Kajiwara M., Tsuchiya N. (2013) *Economic Geology* **108**, 1641-1656.
- Ogawa Y., Ishiyama D., Shikazono N., Suto K., Inoue C., Tsuchiya N., Saini-Eidukat B., Wood S.A. (2018) *Aquatic Geochemistry* **24**, 5-25.
- Đorđievski S., Ishiyama D., Ogawa Y., Stevanović, Z. (2018) *Environmental Science and Pollution Research* **25**, 25005-25019.
- Pham Q.M., Ishiyama D., Sato H., Ogawa Y. (2018) *Resource Geology* **68**, 244-257.
- Ogawa Y., Ishiyama D., Shikazono N., Iwane K., Hoshino T., Kajiwara M., Tsuchiya N., Saini-Eidukat B., Wood S.A. (2019) *Geochimica Cosmochimica Acta*, **249**, 247-262.
- Adamovic D., Ishiyama D., Dordievski S., Ogawa Y., Stevanovic Z., Kawaraya H., Sato H., Obradovic L., Marinkovic V., Petrovic J., Gardic V. (2021) *Resource Geology* **71**, 123-143.