

秋田県八幡平西部の温泉水と渋黒川水系河川水の化学組成

佐藤比奈子^{*1} 石山大三^{*1} 水田敏夫^{*1} 西川 治^{*1} 世良耕一郎^{*2} 遠田幸生^{*3}

^{*1} 秋田大学工学資源学部

010-8502 秋田市手形学園町 1-1

^{*2} 岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

^{*3} 秋田県産業技術総合研究センター

〒010-1623 秋田市新屋町砂奴寄 4-11

1 はじめに

八幡平西部に位置している渋黒川は、雄物川水系である玉川の支流の一つである。玉川は、田沢湖を経て大仙市付近で雄物川と合流し、日本海へ流入する。この渋黒川の上流には、北投石の産出や、療養目的の湯治場として有名な玉川温泉がある。玉川温泉は、毎分 9,000 リットルの大量の強酸性温泉水 (pH=1.2) を噴出する大噴^{おおぶき}を中心とし、いくつかの噴泉が点在している地熱活動が活発な地域である。これまでに玉川温泉大噴の温泉水には、1.5ppm~2.8ppm の As が含まれることが報告されている^{1, 2)}。本研究では、大噴の温泉水と温泉沈殿物および玉川温泉の温泉水が流入する渋黒川および玉川の河川水と懸濁物質を採取し、PIXE法、イオンクロマトグラフィー、原子吸光法で測定し玉川温泉大噴から湧出する温泉水中の As の河川水中での存在状態や運搬機構を検討した。

2 玉川温泉と玉川水系における試料採取地点

玉川温泉は、秋田市から北東に約 60km の所に位置する秋田焼山火山の西側山麓の玉川温泉爆裂火口の中にある。玉川温泉周辺の地質は、秋田焼山古期噴出物、中期噴出物、新期噴出物、鹿湯層からなる³⁾。玉川

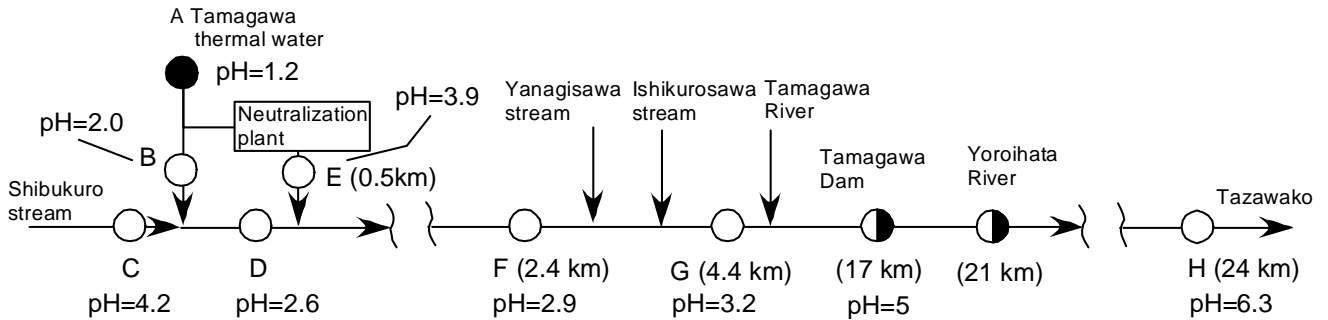


Fig. 1 Map showing location of samples (alphabets) and pH of thermal water and river water from the Tamagawa hot spring to the point of 24km downstream from the Tamagawa hot spring.

温泉の温泉水は、大部分は中和処理施設で中和処理され、一部は湯川および冷水沢を経由して直接渋黒川へ流入する。渋黒川は五十曲地点で玉川と合流し、秋扇湖（玉川ダム）、宝仙湖（^{よろいはた}鏝畑ダム）、田沢湖付近の市街地を通過した後、^{ひのきないがわ}桧内川を経て、雄物川と合流する。試料は、玉川温泉大噴の温泉水（A 地点, Fig. 1）、湯川の温泉水（B 地点）、湯川-冷水沢を経由した大噴の温泉水と合流する前の渋黒川の河川水（C 地点）、湯川-冷水沢を経由した温泉水と合流した渋黒川の河川水（D 地点, 玉川温泉大噴から 400m 下流地点）、中和処理施設で中和された大噴の温泉水と渋黒川が合流した地点の河川水と懸濁物質（E 地点, 大噴下流 500m 地点）、これらに加え、2.4km（F 地点）、4.4km（G 地点）、24km（H 地点）下流の各地点での河川水と懸濁物質を採取した。

3 試料採取法、試料調整法および測定法

現地調査では、温泉水や温泉沈殿物の観察と試料採取を行うとともに、水温、pH の測定を行った。河川水試料は、アルカリ成分、塩素、硫酸、As 測定用の試料溶液と、重金属成分を測定用の試料溶液の 2 種類に分けて、現地で $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターでろ過し採水した。一つの水試料は、そのまま無添加試料溶液とし、もう 1 種類の水試料は、3%硝酸溶液になるように現地で調整した。懸濁物質は、 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルター上に捕集された物質を試料とした。実験室に持ち帰った試料は、PIXE 法、イオンクロマトグラフ法、原子吸光法、TEM 法、ICP-MS 法により検討した。PIXE 法のための溶液分析試料には、試料溶液と等量の 10ppm のインジウム溶液を加えた混合溶液を用いた。その溶液 $30 \mu\text{l}$ をホルダーに貼られたポリプロピレンフィルムに滴下後、乾燥し PIXE 用試料とした。温泉沈殿物は、現地での採取後、実験室にて風乾した後、乳鉢で粉砕し、PIXE 試料、原子吸光用試料とした。PIXE 用粉体試料については、マイクロピペットのチップを用いて微量の粉体試料をポリプロピレンフィルム上にのせ、5%コロジオン溶液にて固定し乾燥した。内標準元素には、原子吸光法で測定した Fe 含有量を用いた。これらの試料は、NMCC の PIXE 装置で測定された。温泉水、河川水中の As 含有量は、溶液試料を還元し水素化された As を、原子吸光により標準添加法で

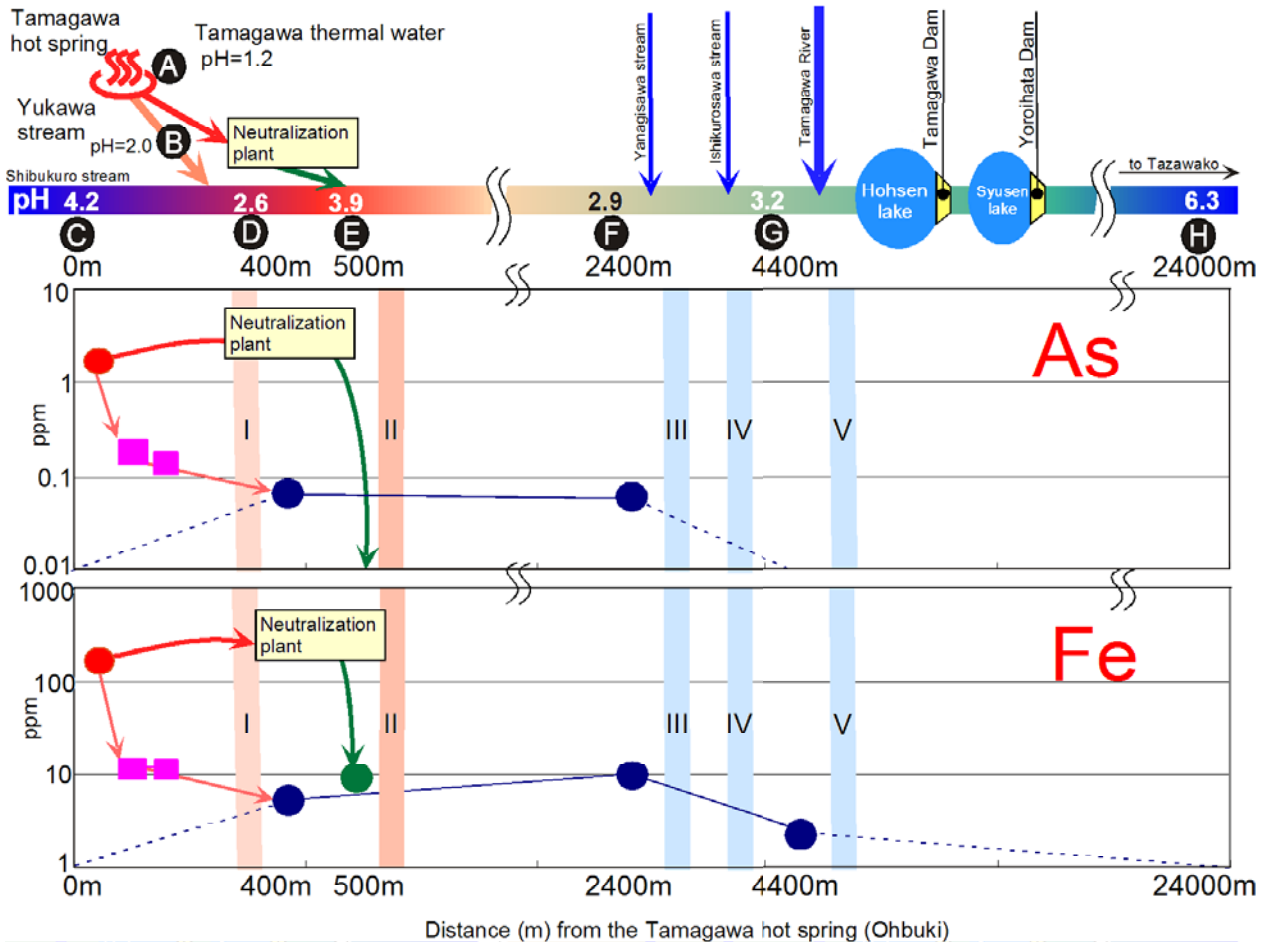


Fig. 2 Map showing distance and concentrations of As and Fe of thermal water and river water from the Tamagawa hot spring to the point of 24km downstream from the Tamagawa hot spring. Alphabets show sampling points. I : Confluence of the Shibukuro stream and inflow of the Yukawa stream. II : Confluence of the Shibukuro stream and inflow of artificially neutralized Ohbuki thermal water. III : Confluence of the Shibukuro stream and inflow of the Yanagisawa Stream. IV : Confluence of the Shibukuro stream and inflow of the Ishikurosawa Stream. V : Confluence of the Tamagawa River and inflow of the Shibukuro stream.

分析した。個体および粉体試料の原子吸光法による測定のための試料の分解は、硝酸、フッ化水素酸、過塩素酸の混酸を用いて行われた。溶液化した後の試料は、原子吸光法の水試料と同様の方法でAs含有量を分析した。懸濁物質は、透過型電子顕微鏡 (TEM)を用い、形態観察、電子線回折、エネルギー分散法による半定量分析に基づき同定された。TEM観察用試料は、懸濁物質が付着したろ紙を純水につけ、超音波洗浄を行い懸濁水溶液とした後、コロジオン膜にその水溶液を滴下、乾燥し、分析用試料とした。

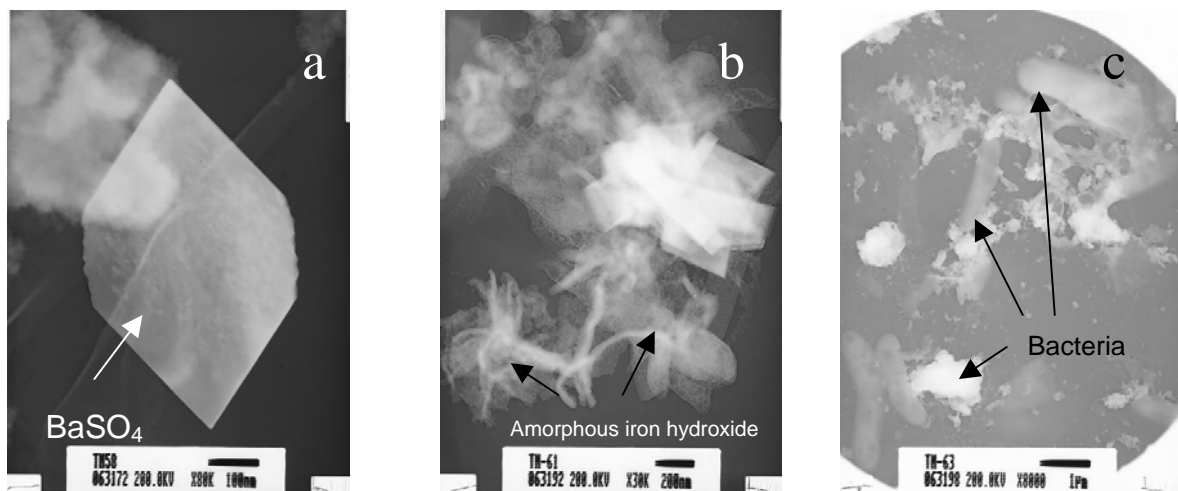


Fig. 3 TEM images of precipitates in stream water of the Shibukuro stream and the Tamagawa River. a: Crystal of barite (BaSO_4) from the sampling point F. b: Amorphous iron hydroxide from the sampling point G. c: Bacteria from the sampling point H.

4 温泉水と温泉沈殿物の特徴

(1) 温泉水と河川水の pH

水試料の pH と距離の関係を Fig. 1 に示す. 大噴の温泉水は, pH=1.2 の強酸性を示す. 同温泉水は, 湯川を流れ下り, 玉川温泉旅館付近で中和処理施設へ大半が導入されている. 中和処理がおこなわれた温泉水は約 pH=4 で, 渋黒川へ放流される. 一方, 一部の大噴の温泉水は湯川を少し流れ下り, 各務沢, 冷水沢と合流し, pH=2.0 の河川となり直接渋黒川の河川水 (pH=4.2) に流入する. 温泉水流入後の渋黒川の河川水は pH=2.6 を示し, この河川水に中和処理施設からの中和処理済温泉水 (pH=4) が合流する. 玉川温泉から下流 2.4km での渋黒川の河川水は pH=2.9 を示し, pH=3 より低い. さらに, 渋黒川の河川水は, 柳沢や石黒沢などの河川水と合流し, 下流 4.4km 地点での河川水の pH は pH=3.2, 玉川ダムでは pH=5, さらに鯉畑ダムを通過した下流 24km 地点での河川水は pH=6.3 と, ほぼ中性に変化する.

(2) 温泉水と河川水の As および Fe 濃度

玉川温泉水と渋黒川河川水の As と Fe の濃度を Fig. 2 に示す. 大噴の As 濃度は 1.8ppm で高濃度の As 含有量で特徴付けられる^{1,2)}. 玉川温泉の温泉水や中和処理後の温泉水が合流する前の渋黒川上流からの河川水の As 濃度は検出限界以下を示す. 湯川を経由した一部の大噴の温泉水が渋黒川と合流した後の渋黒川の河川水の As 濃度は, 0.08ppm となり, 合流による希釈のため濃度は減少する. この河川水に大噴からの中和処理済温泉水が合流し, さらに流れ下り, 2.4km 地点での渋黒川の河川水の As 含有量は 0.07ppm であった. 下流 4.4km, 24km 地点での河川水の As 濃度は, いずれも検出限界以下であった.

玉川温泉大噴の温泉水の Fe 含有量は, 177ppm と高濃度であるが, 中和処理済みの温泉水の Fe の濃度は

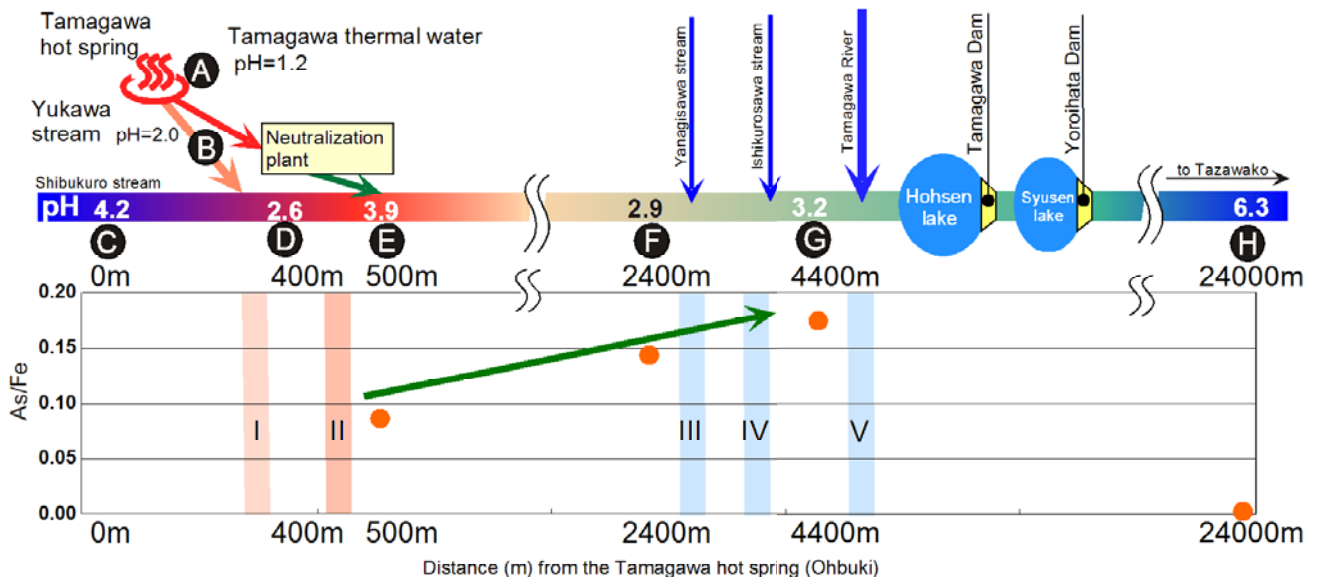


Fig. 4 Diagram showing As/Fe ratios of precipitates from of the Shibukuro stream and the Tamagawa River.

9.0ppm まで減少する。また渋黒川下流 2.4km 地点での河川水の Fe 含有量は 9.8ppm, 4km 下流では 2.3ppm, 24km 下流地点では検出限界以下であった。

(3) 懸濁物質の組み合わせと As/Fe 比

玉川温泉大噴より流れ下る湯川, 渋黒川の各地点から下流 500m, 2.4km, 4.4km, 24km で採取された懸濁物質を粉末 X 線法と透過電子顕微鏡 (TEM)により検討した。透過電子顕微鏡で観察した懸濁物質を Fig. 3 に示す。湯川の沈殿物は自然硫黄, 非晶質シリカ, クリストバライトであり, 自然硫黄には最大 1.8% の As が含まれている¹⁾。大噴から下流 500m (pH=3.9), 2.4km (pH=2.9), 4.4km (pH=3.2)の各地点の渋黒川河川水中の懸濁物質には非晶質水酸化鉄, シュベルトマナイト, 重晶石が検出された。非晶質水酸化鉄には, As を含有されていることが TEM の定性分析から確認された。渋黒川の河川水中に懸濁物質として存在する重晶石結晶は, 大噴から直接由来した可能性もあるが, 大噴の温泉水に溶存していた Ba^{2+} と SO_4^{2-} が渋黒川を流れ下る間に結合して形成された可能性もある。24km 地点 (pH=6.3)での懸濁物質には, 非晶質水酸化鉄や重晶石は検出されず, バクテリア類が多数認められた。

玉川温泉大噴より下流 500m, 2.4km, 4.4km, 24km で採取された懸濁物質の PIXE 法による As/Fe 比を Fig. 4 に示す。渋黒川河川中の懸濁物質の量は, 下流ほど減少する傾向がある。大噴から下流 500m 地点の渋黒川の懸濁物質の As/Fe 比は 0.09, 2.4km 下流地点での As/Fe は 0.14, 4.4km 地点での As/Fe 比は 0.17 となる。下流 4.4 キロに至るまでに, 懸濁物質の As/Fe 比は上昇し, Fe に対する As の割合が増加する傾向にある。渋黒川の上流から下流への河川水の Fe, As 含有量の変化と, 懸濁物質の特徴から, 大噴の温泉水が渋黒川の

河川水に流入し、渋黒川を流れ下る間に温泉水中の As は非晶質水酸化鉄に取り込まれ、河川水からほとんど除去されたため、河川水中の溶存 As 含有量は低下していると考えられる。河川水から非晶質水酸化鉄に移動した As は、懸濁物質粒子として河川水とともに運搬され、さらに下流方向に移動している可能性が高い。

5 まとめ

大噴温泉水と渋黒川の河川水の化学組成および、懸濁物質の化学組成の結果から、玉川温泉大噴の温泉水が混合した渋黒川の河川水の As, Fe 濃度は、下流ほど減少している。懸濁物質の量は、下流ほど減少する傾向があるが、As を含む非晶質水酸化鉄の懸濁物質が河川水が流れ下る際に形成され、河川水とともに下流に運搬され、河川水の水質の変化する地点等に堆積している可能性がある。

謝 辞 本研究は、科学研究費（奨励）番号 18914005 および平成 17 年度計画推進経費（教育研究プロジェクト）の一部を使い作成された。

文 献

- 1) 佐藤比奈子, 石山大三, 水田敏夫, 世良耕一郎 ; NMCC 共同利用研究成果報文集, 12 (2005) 205.
- 2) Iwasaki, I., Katsura, T., Tarutani, T., Ozawa, T., Yoshida, M., Iwasaki, B., Hirayama, M. and Kamada, M., *Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs*, E. Minami ed. (1963) 7.
- 3) 大場 司 ; 岩石鉱物鉱床学会誌, 86 (1991) 305.

Chemistry of thermal water and river water in the western area of the Hachimantai, Akita Prefecture, Japan

Hinako Sato^{*1}, Daizo Ishiyama^{*1}
Toshio Mizuta^{*1}, Osamu Nishikawa^{*1}, Koichiro Sera^{*2} and Yukio Enda^{*3}

^{*1} Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University
1-1 Gakuen-Machi, Tegata, Akita 010-8502, Japan

^{*2} Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori Takizawa, 020-0173, Japan

^{*3} Akita Prefectural R & D Center
4-11 Sanuki Arayamachi Akita, 010-1623 Japan

Abstract

The Ohbuki thermal water of the Tamagawa hot spring having arsenic content of 1.8 ppm flows into the Shibukuro stream through the Yukawa stream and Tamagawa Neutralization Plant. The thermal water runs down the Tamagawa River through the Shibukuro stream. The purpose of this study is to clarify the mode of occurrence of arsenic in stream water of the Shibukuro stream and Tamagawa River. The values of pH of river water of the Shibukuro stream and the Tamagawa River change from 2.6 to 6.3. Arsenic contents in the stream water of the Shibukuro stream decrease from the confluence point with the Ohbuki thermal water to the merging point with the Shibukuro stream and the Tamagawa River. The suspension particles identified by TEM in the stream water are mostly composed of amorphous iron hydroxide, schwertmannite and barite. Occurrence of arsenic in the amorphous iron hydroxide is also confirmed by semi-quantitative analyses by TEM. Based on these facts, arsenic in the stream water is removed from the stream water as absorbed element on the surfaces of amorphous iron hydroxide, and arsenic is transported to the downstream area of the Tamagawa River.