

資料

田沢湖, 玉川ダム湖の底質堆積物の特性調査

布田潔**, 生魚利治***, 鈴木純恵**, 成田修司****

Investigation on the Characteristics of Bottom Sediments in Tazawa-ko and Tamagawa-dam Lakes

Kiyoshi Fuda**, Toshiharu Namaou***, Sumie Suzuki*** and Shuji Narita****

Abstract

The bottom sediments extracted in Tazawa-ko (2011.8) and Tamagawa-dam (2012.9) lakes were investigated by chemical and structural analyses. The depth profiles of silicon, aluminum and iron species suggested that the solid of the aluminum and the iron compounds, clays and zeolite minerals were distributed over the whole layer uniformly in the case of Tamagawa-dam lake, on the other hand, Al and Fe species had a lower density in the deeper segments of Tazawa-ko lake bottom sediment. Instead, accumulation of dead body of diatoms was observed in these segments.

1. 緒言

秋田県仙北市玉川上流部に湧出している玉川温泉は、湧出量毎分約 9,000ℓ, 酸性・含鉄(II)・二酸化炭素 - アルミニウム - 塩化物泉として知られており、日本有数の強酸性泉 (pH 約 1.2) である。強い酸性の温泉水は以前から“玉川毒水”とも呼ばれ、下流域の産業や生活に大きな被害を与えてきた。この強酸性水の抜本的対策として、平成元年より国土交通省管轄の石灰石中和処理施設が完成、操業を開始した。この施設は、玉川温泉湧水のうち温泉施設で利用される部分を除きその約 8 割を源泉から直接導入し、pH が 3.5 以上になるように石灰石で中和した後、玉川支流の渋黒川へと放流している。開始後水質の pH の上昇は順調に進み、またヒ素など有害元素の固定化の効果も確認された⁽¹⁾。ところが平成 14 年頃から源泉の酸度が急激に上昇し、これと共に源泉の酸度を構成する Fe²⁺や Al³⁺等の潜在的酸性成分濃度が上昇した。中和処理施設では、この変化に対処すべく石灰石使用量の増加などの対策を講じたが、下流域で pH が低下してしまうという現象も見られるようになった。秋田県ではその原因の究明と田沢湖の

水質改善をめざし、平成 24 年 6 月に「田沢湖水質改善検討会」を設置した。またこれに先立ち、秋田県健康環境センターと秋田大学のグループはこの問題での共同研究を開始した。この過程で、pH 低下の要因として、湯川等を経由する未処理酸性水の流下に加え、源泉の総酸度を構成する弱酸成分中の Fe²⁺, Al³⁺の流下と中・下流域での酸化ないし加水分解反応が取り上げられた⁽²⁾。またこの動態に並行し、この流域において鉄の酸化反応を促進させる鉄酸化細菌が生息し、鉄の動態に影響を及ぼしている可能性も明らかにされた⁽³⁾。

中和処理事業による水質管理目標は、玉川ダム及び田沢湖でそれぞれ pH 4.0 以上、6.0 以上とされている。しかし、田沢湖においては平成 23 年に pH 5.2 と観測され、その目標を達成できていない状態が続いており、今後の水質改善について引き続いた努力が求められている。本研究では、玉川温泉から田沢湖に至る玉川ダム流域における中和処理の効果の検証の一環として、玉川ダム湖及び田沢湖の底質について平成 24 年夏に採取された浅層ボーリングコア試料を対象に、沈殿物の堆積状態について各種分光分析及び元素分析を行った。本報告は、その結果をまとめたものである。

2015 年 7 月 30 日受理

**秋田大学大学院工学資源学研究科環境応用化学専攻,
Department of Applied Chemistry, Graduate School of
Engineering and Resource Science, Akita University

***秋田県健康環境センター, Akita Research Center for
Public Health and Environment

****同上 (機能物質工学専攻 2001 年修了)

2. 実験

2.1 コアサンプル

本実験は、県健康環境センターと秋田大学の共同の一環として実施された。玉川ダム湖及び田沢湖の

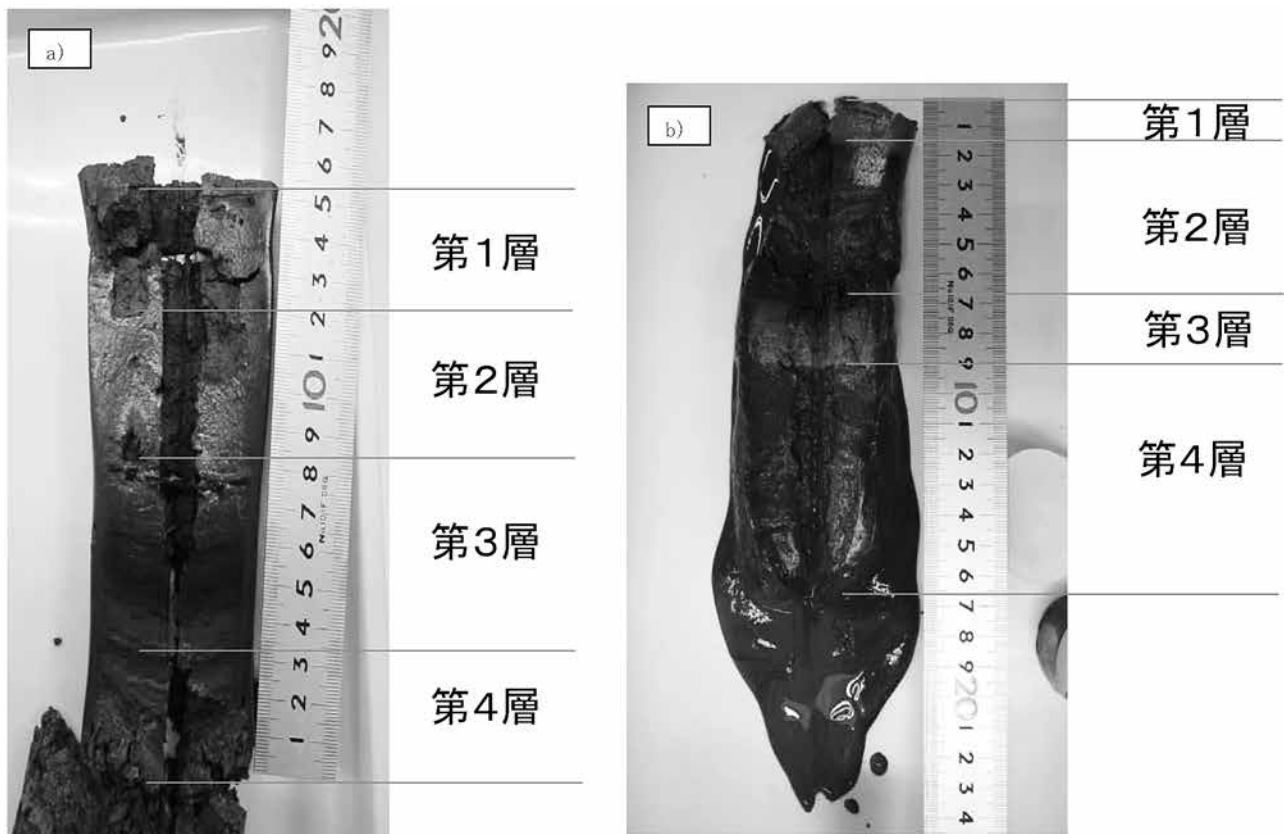


図1 採取された柱状コアサンプルの写真と分画位置. a) 玉川ダム底質（男神橋橋脚下部で2012年9月採取）、b) 田沢湖底質（湖心部で、2011年8月採取）

コアサンプルは秋田県健康環境センターが、柱状アクリル筒を用いて採取した。各コアサンプルは、玉川ダムでは男神橋の真下で2012年9月23日に、田沢湖では湖心で2011年8月23日に採取した。その写真をそれぞれ図1 a) 及び b) に示す。各試料は色調の変化からともに4層に分かれ、その境界線をそれぞれ図に示した。色調は、玉川ダム湖の場合、上から茶（第1層：0-3 cm）、こげ茶（第2層：3-7 cm）、茶（第3層：7-12 cm）、赤茶（第4層：12-15.5 cm）であった。一方、田沢湖の場合は、上から赤茶（第1層：0-1.5 cm）、こげ茶（第2層：1.5-6.5 cm）、灰茶（第3層：6.5-9 cm）、黒茶（第4層：9-17 cm）となっていた。試料の全体長はそれぞれ、15.5 cm、17 cmであった。

2.2 分析

分割された各層の試料は実験室において70℃、24時間で乾燥させた後、メノウ乳鉢を用いて粉碎し分析用試料とした。

2.2.1 粉末X線回折法（XRD）

作製した試料について、X線回折装置（株式会社リ

ガク製 RINT 2500、秋田県産業技術センター所有）を用いて粉末X線回折の測定及び定性分析を行った。測定条件は対陰極にCuを使用し、スキャンスピードは2°/min、サンプリング幅は0.01°、電圧は40 kV、電流は300 mA、走査範囲は $2\theta = 3 \sim 70^\circ$ として測定を行った。スリットは発散スリット、散乱スリットをともに1°とし、受光スリットを0.15 mmとした。

2.2.2. フーリエ変換赤外線吸収スペクトル法（FT-IR）

試料約1mgとKBr約100 mgを測り取り、乳鉢で混合微粉としてから成型器に入れて5分間真空状態で脱気しつつ、200 kg/cm²で加圧成型し試料ペレットを作製した。この試料について、フーリエ変換赤外分光光度計（パーキンエルマー社製 S2000型）を用いて370~4000 cm⁻¹の波数範囲で測定し、試料の化学結合状態を分析した。

2.2.3. 走査型電子顕微鏡（SEM）

試料の微細形状及び表面状態について、走査型電子顕微鏡（日立社製 S-4500、秋田県産業技術センター所有）を用いてSEM像観察を行った。拡大倍率は300倍、500倍に設定した。

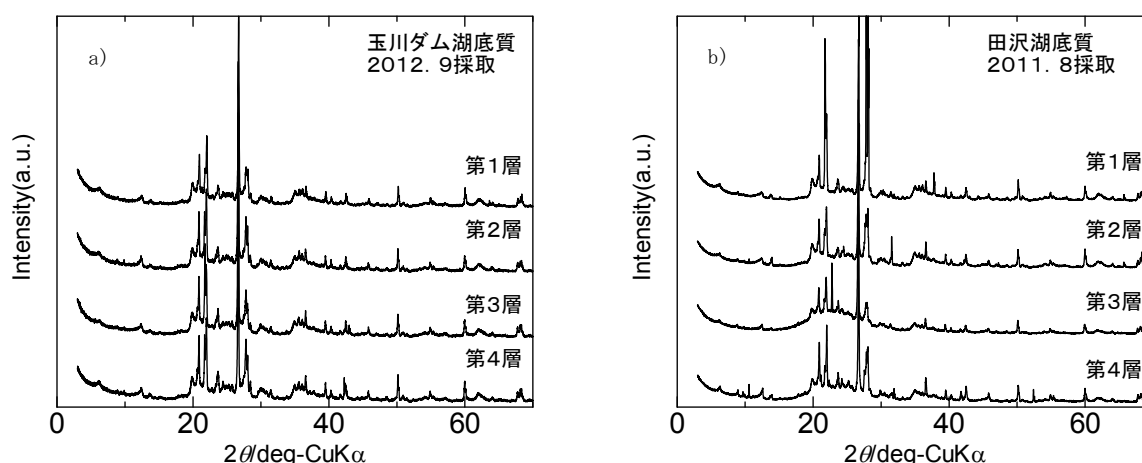


図2 採取されたボーリングコアサンプルの粉末 X 線回折パターン： a) 玉川ダム底質（男神橋橋脚下部で2012年9月採取）、b) 田沢湖底質（湖心部で、2011年8月採取）

2.2.4. 電子線マイクロアナライザ（EPMA）

試料の元素分析を EPMA（日本電子社製 JXA 8200，秋田県産業技術センター所有）で行った。EPMA の分析は、粉末試料をカーボンテープ上に付着させて行った。その信頼性のレベルは半定性分析レベルであり、下記の定量分析の予備実験と位置付けた。

2.2.5. 誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）

『底質調査方法平成13年3月』⁽⁴⁾にしたがって湿式分解法による前処理を行った各試料溶液について、ICP 発光分光分析装置（Thermo Fisher 製 iCAP6300Duo）を用いて元素分析を行った。底質分析の際、試料溶液に共存するマトリックスによって干渉が引き起こされるため、その対策として適用される標準添加法により測定を行った。また、分析条件として最大積分時間を15秒、試料置換時間を50秒、ネブライザーガス流量を0.6 L/min とし、分析波長は Al : 396.152 nm, Fe : 238.204 nm を用いた。

3. 結果と考察

3.1 XRD 測定結果

玉川ダム及び田沢湖底質の XRD 測定結果を図2, a), b)に示す。いずれの試料にも石英、長石類の比較的強いピークが共通して見られ、また天然ゼオライトであるモルデナイトおよびクリノプリロライトに帰属しうる回折が観測された。また層状粘土鉱物に特有の $2\theta=20^\circ$ および 35° 付近から始まる広角側に尾を引く非対称な反射が見られた。底面反射 (001) に相当する回折から緑泥石、モンモリロナイト、雲母類の存在が示唆された。これら観測された鉱物は

玉川流域に比較的多く分布している鉱物であり⁽⁵⁾、小和瀬川、湯淵沢、大深川をはじめ玉川ダムに流入する大小の沢を経由して流入したものと考えられる。

玉川ダムの底質の鉛直方向での XRD パターンには大きな差異は見いだされなかったが、田沢湖の場合には多少変化が見られた。上層のパターンは基本的に玉川ダムのものに類似しているが、下層のパターンでは粘土鉱物の回折の相対強度が弱くなる一方、 $2\theta=20^\circ$ 付近にブロードなハローが見られる。このハローは非晶質のケイ酸類によく見られるものであり、後述する珪藻の死骸を構成するシリカ質に帰属しうるものと考えられた。

3.2 FT-IR 測定結果

玉川ダム及び田沢湖底質の FT-IR の測定結果を図3 a), b) に示す。玉川ダム湖底質では 1036 cm^{-1} 及び、 1089 cm^{-1} にケイ酸塩化合物中の Si-O の伸縮振動、 3449 cm^{-1} に水及び水酸基の O-H の伸縮振動に帰属しうる吸収が確認された。また、 1637 cm^{-1} には粘土層間やゼオライト細孔内の水分子の変角振動に帰属される吸収が確認された。田沢湖底質においても同様の吸収バンドが観測されたが、Si-O の伸縮振動はわずかに高波数側にシフトすると同時に、高波数側の吸収強度と低波数側のそれが第3層と第4層において逆転する変化が観測された。Si-O 伸縮振動のダブルレットは、低波数側は層状の粘土鉱物、高波数側は非晶質のケイ酸塩にそれぞれ帰属が可能であり、田沢湖底質では下層にいくにしたがって層状のケイ酸塩から Si-O の3次元ネットワーク構造の成分が増加することを示している。また水分子の吸収強度

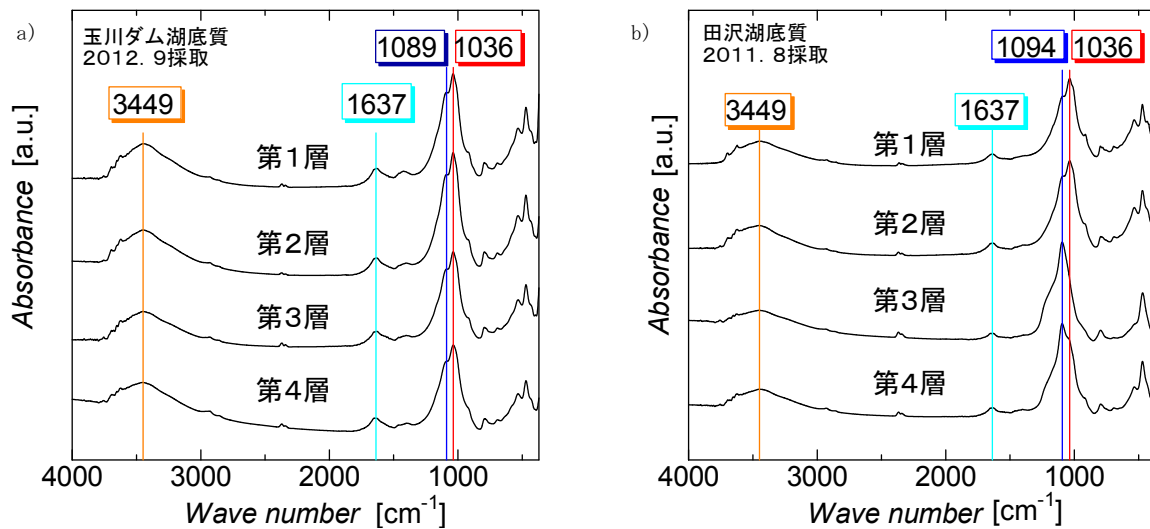


図3 採取されたボーリングコアサンプルの FT-IR スペクトル. a) 玉川ダム底質 (男神橋橋脚下部で 2012 年 9 月採取), b) 田沢湖底質 (湖心部で, 2011 年 8 月採取)

の変化から玉川ダムの方が田沢湖より含水率が高いことがわかり, ゼオライトや層状粘土鉱物を多く含んでいる可能性が考えられた.

3.3 SEM 像

玉川ダム湖底質第 3 層及び田沢湖底質第 4 層の SEM による表面観察の結果を図 4 a), b) に示す. 玉川ダム底質では各層であり大きな差異は見いだされなかったが, 層状及び非晶質様の沈殿物に加え, 柱状の結晶性物質の混在が認められた. 田沢湖底質では, 第 1 層及び第 2 層では玉川ダムと同様な形状のものが多く観察されたが, 第 3 層及び第 4 層には円盤状の物質が多く見られるようになった. 倍率 5000 倍の SEM 像を見ると図 4 b) に見られるように無数の小さい空孔が観測され, 円盤状の物質は珪藻

の死骸であると確認された.

3.4 元素分析

EPMA による元素分析から, 玉川ダム湖底質ではどの層でも Si と O が多くの割合を占めており, Al と Fe の含有率は層間ではあまり相違がないことがわかった. これに対し田沢湖底質では第 2 層を境として変化し, Al と Fe の濃度が小さくなる傾向が見られた. このことは Si の相対的濃度が田沢湖の下層で増加していることを意味する.

Al および Fe に関する ICP-AES 測定による定量結果を図 5 に示す. この 2 地点における堆積物中において Fe と Al が多く堆積していることがわかる. 田沢湖では, Fe は玉川ダムより量は減っているが, Al と同様に田沢湖まで流下して多く堆積していること



図4 採取された柱状コアサンプルの SEM 写真. a) 玉川ダム底質第 3 層 (男神橋橋脚下部で 2012 年 9 月採取), b) 田沢湖底質第 4 層 (湖心部で, 2011 年 8 月採取)

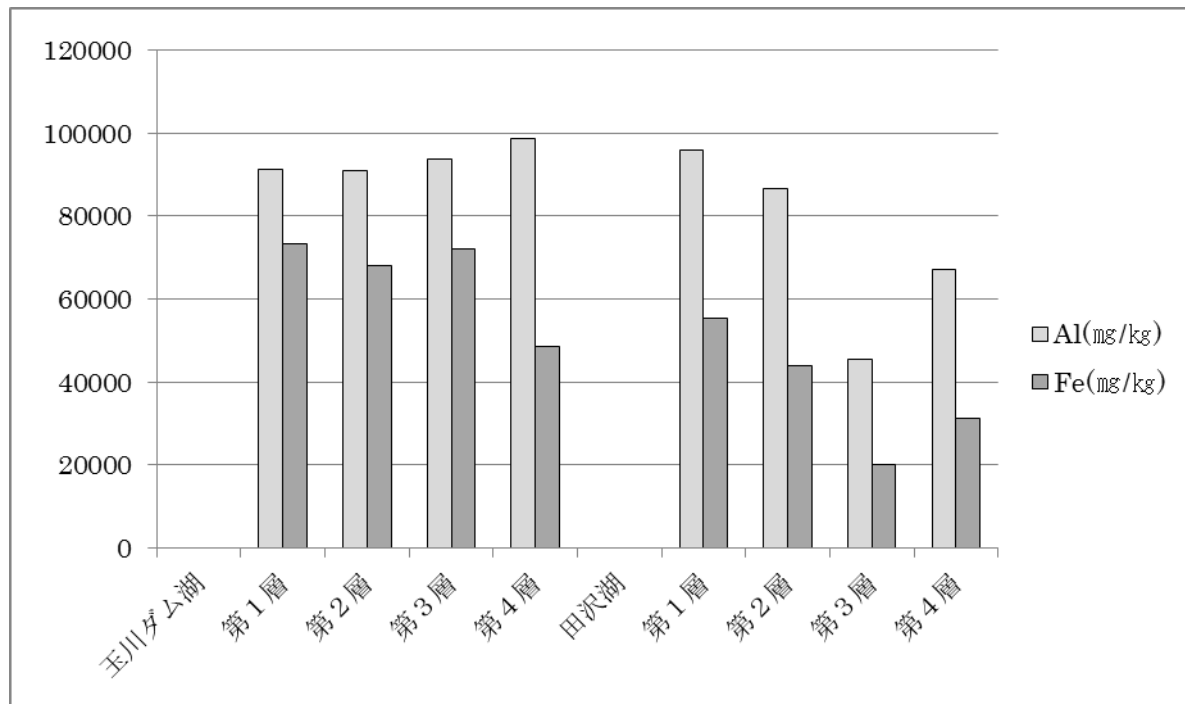


図5 玉川ダム湖底質および田沢湖底質の元素分析結果.

がわかった。玉川ダム湖では、第4層のFeが多少少ないが層間で大きな変化は見られなかった。一方、田沢湖では、第3層で比較的明らかに堆積量が減少していた。コアサンプルの写真で見られたように、田沢湖底質の第3層目が灰色を呈し、SEM観察にみられた珪藻の死骸の増加に対応していると考えられた。

4. 結言

本研究では、玉川ダム及び田沢湖底質のキャラクターゼーションを行い、以下のような結論を得ることができた。

(1) XRD測定により、玉川ダム及び田沢湖底質には各種ケイ酸塩鉱物のピークが確認でき、特に田沢湖底質下層には非晶質性ケイ酸塩の存在が確認された。

(2) FT-IR及びSEM・EPMA測定により、玉川ダム底質では深さ方向に大きな変化は見られないが、田沢湖底質では下層にいくにしたがってSi-O伸縮振動に帰属されるピークに変動があり、一方SEM観察から珪藻の死骸が多く存在したと符合した。

(3) ICP-AES測定により、Fe及びAlは玉川ダムで落ちきらず田沢湖まで流下して多く堆積していることがわかった。

謝辞

本資料作成にあたり、環境応用化学科日置傑君(平成24年度卒業)の卒業課題研究で得たデータの一部を使用させていただいた。

参考文献

- (1) 佐藤比奈子, 石山大三, 水田敏夫, 西川治, 世良耕一郎, 遠田幸生 (2009): 「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」 *NMCC 共同利用研究成果報文集* 13, 128-134.
- (2) 成田修司, 和田佳久, 佐々木典子, 八柳潤, 布田潔, 大下哲生, 佐久間昂 (2009): 「玉川温泉の成分変化が田沢湖のpHに及ぼす影響」 *秋田県健康環境センター年報* 第5号
- (3) 大原典子, 和田佳久, 成田修司, 八柳潤, 布田潔, (2009): 「玉川温泉下流域における鉄酸化細菌の生息分布」, *水環境学会誌* Vol. 32, No. 1, pp29~32
- (4) 環境省水・大気環境局水環境課 (2001): 「底質調査方法 平成13年3月」
- (5) 金原啓司, 大久保太治, 角清愛, 千葉義明, (1982): *岩石鉱物鉱床学会誌*, 77, 86, 「玉川溶結凝灰岩類の変質(その2)―岩手県葛根田川上流および秋田県玉川上流地域―」