

須川の川底はなぜ赤い

山形県立工業高等学校 環境システム科 3年

○田中 夏実 西村 映 ○山根 洋介

1 はじめに

私たち環境システム科の3名は、奥羽山系蔵王山麓に源を発する多くの支流を持ち、上山市、山形市を通り山形県の母なる大河最上川に合流する河川、須川を研究のテーマに選んだ。幼いころより見慣れた河川であったことは言うまでもないが、なぜあんなにも川底の石や護岸が褐色なのか疑問だったからである。

須川支流の蔵王川上流には以前、硫黄鉱山があったと聞いている。また蔵王温泉は硫化水素臭のする酸性のお湯である。このあたりに原因があるのではないかと推測できるのだが、具体的なデータを集めてみないと軽率に結論を出すわけにはいかない。そこで今年度はとりあえず、須川上流部蔵王川の低質分析および、上流から下流にかけての水質を、馬見ヶ崎川や龍山川と比較しながら、原因の一端を推測してみることにした。



図1 調査した河川

2 試料採取地について

(1) 採水地

No.	試料採取地	採取物	pH	透視度	水質階級 (水生生物調査)	備考
1	須川上流蔵王川 中川小学校付近	河川水	2.99	23.0	IV	やや赤褐色の水 川底赤褐色
2	須川上流酢川 はらの橋上流	河川水	2.35	85.3	N.G	透明な水
3	須川 門伝橋下流	河川水	3.55	77.8	N.G	透明な水 川底赤褐色
4	馬見ヶ崎川 唐松観音付近	河川水	6.50	100<	I	透明な水
5	馬見ヶ崎川 落合	河川水	5.52	100<	I	透明な水
6	龍山川 冠橋上流	河川水	6.46	100<	I	透明な水

(2) 低質試料採取地

No.	試料採取地	採取物	備考
7	須川上流蔵王川 中川小学校付近	低質(砂)	赤褐色
8	須川 門伝橋下流	低質(砂)	赤褐色

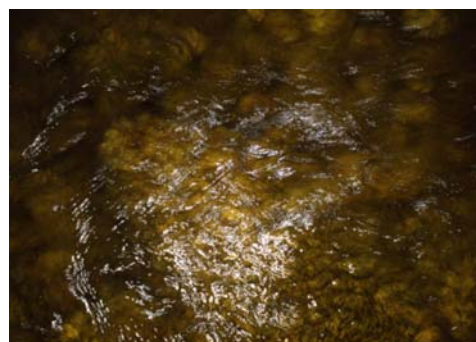


図2 須川上流蔵王川
中川小学校近く川底の様子

3 実験の方法

(1) 試料の調整

① 河川水の場合

河川水 100ml に対し、濃硝酸を 2ml 加え、加熱濃縮し、約 1/3 になったところで室温まで放冷し、100ml にメスアップ

② 低質(砂)の場合

送風乾燥器で 80°C、24 時間させた試料 5g に濃硝酸 10ml および濃塩酸 20ml を加え、加熱し、液量が約半分になったら濃硝酸 20ml を加え、再び加熱。液量が約 20ml になったら放冷し、蒸留水 50ml を加え静かに加温。塩酸(1+10)5ml でろ紙を洗浄しておき、沈殿物をろ過。ろ液と洗浄液をあわせ、液量が 2~3ml になるまで加熱し放冷後、塩酸(1+10)10ml を加え、加熱溶解後、放冷し、100ml にメスアップする。

(2) フレーム原子吸光分析による定量分析

市販の標準溶液を用い、それぞれの金属の検量線を作成し、定量分析を行った。

4 結果

No.	試料採取地	採取物	Fe 濃度	Al 濃度	備考
1	須川上流蔵王川 中川小学校付近	河川水	2.5 mg/l	14.3mg/l	やや赤褐色の水 川底赤褐色
2	須川上流酢川 はらの橋上流	河川水	16.1 mg/l	46.5mg/l	透明な水
3	須川 門伝橋下流	河川水	2.2 mg/l	5.6mg/l	透明な水 川底赤褐色
4	馬見ヶ崎川 唐松観音付近	河川水	N.G (≒0)	N.G (≒0)	透明な水
5	馬見ヶ崎川 落合	河川水	N.G (≒0)	N.G (≒0)	透明な水
6	龍山川 冠橋上流	河川水	N.G (≒0)	N.G (≒0)	透明な水
7	須川上流蔵王川 中川小学校付近	低質(砂)	8.2 %	1.3%	赤褐色の砂質
8	須川 門伝橋下流	低質(砂)	4.2 %	1.1%	赤褐色の砂質

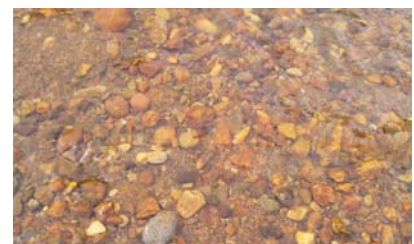
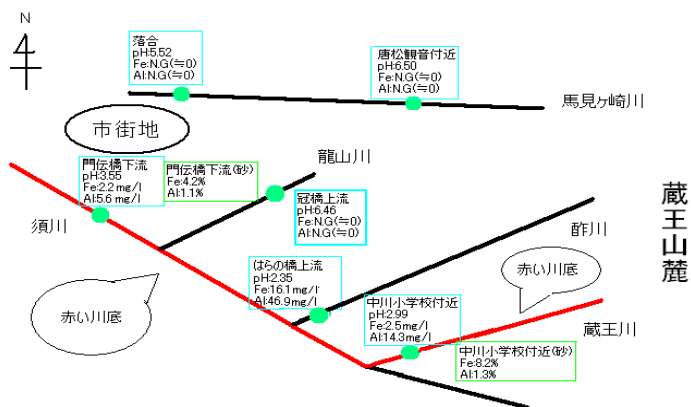


図4 須川門伝橋付近川底の様子

図3 調査した河川の主な結果

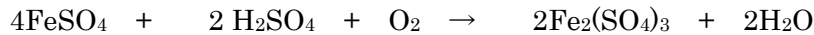
5 考察

(1) 須川の川底が赤い理由

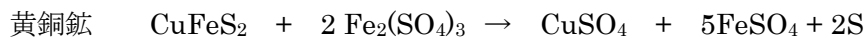
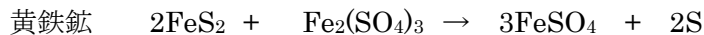
須川の支流である蔵王川にはかつて、硫黄鉱山があったことや同じく支流である酢川の上流は硫化水素臭のする温泉地（蔵王温泉）であること。そして2つの支流とも、強酸性であるという事実から、次のような仮説を立ててみた。

① 鉱山坑内およびその周辺における硫化鉄鉱（磁硫鉄鉱または黄鉄鉱）の酸化

- ・ 空気中の酸素や水によって次のような反応が考えられる



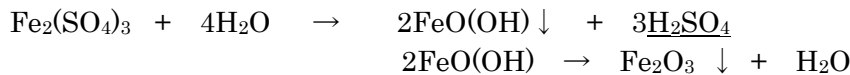
- ・ 生成した硫酸鉄（Ⅲ）と黄鉄鉱あるいは黄銅鉱との反応



（今回の測定ではすべての地点で Cu はほとんど検出されなかったため、黄銅鉱との反応は考えにくい）

他、閃亜鉛鉱石（ZnS）についても硫酸が生成する反応式が考えられる

③ 川底が褐色化する理由

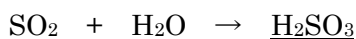


この反応式で示したように、酸化水酸化鉄、あるいは酸化鉄（Ⅲ）の沈殿ではないかと考えられる。

(2) なぜ Fe 濃度の高い酢川は、川底が赤くないのか

火山性ガスには、水蒸気、二酸化炭素、硫化水素、二酸化硫黄などが含まれる。

ゆえに温泉水が地表に現れた段階ですでに酸性溶液となっている。



ところが、蔵王温泉水（高湯 Fe5.1mg/l、Al33.6mg/l）とはらの橋付近（Fe16.1mg/l、Al46.5mg/l）のデータを比べると、下流にあるはらの橋付近のデータのほうが Fe、Al とも高くなっていることから下流に行くにしたがって Fe や Al を溶かしながら流れてきているのではないかと推測できる。

Fe 濃度が高いということは逆に鉄の化合物が沈殿する前の状態 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ なのではないだろうか。

(3) 須川（蔵王川・酢川を含む）において Al 濃度が高いことについて

もと硫黄鉱山があったあたりを流れる蔵王沢を歩いたことのある方の話だと、白っぽい地層や石や岩があるということだったので、これがカオリン($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)やベントナイト(フィロケイ酸アルミニウムを多く含む)ではないかと想定して、次の実験を行ってみた。

《実験》

カオリン 5 g に強酸性の水溶液(HNO_3 1+50)100ml を加え 1 分ほど攪拌し、ろ過後、フレイム原子吸光分析によりアルミニウム濃度を測定する。

すると、10.8 mg/l 検出された。このことから、硫酸酸性の沢水がカオリンやベントナイトなどの層を通る際に、アルミニウムを溶解しているのではないかと推察できる。

4 今後の課題

(1) Zn など、他の金属元素についても調べてみる。

(2) 直接蔵王沢足を運べば一番良いのだが、写真により様子を確認したり、現地の岩石や低質を採取し、分析してみたい。

(3) 川底が褐色になるメカニズムを実験室レベルで再現できないか検討する。