富山市科学博物館
TOYAMA SCIENCE MUSEUM

立山地獄谷の酸性温泉を起源とする化学成分の称名川での動態

著者	朴木 英治, 丹保 俊哉
雑誌名	富山市科学博物館研究報告
号	41
ページ	31-40
発行年	2017-06-20
URL	http://repo.tsm.toyama.toyama.jp/?action=repository_uri&item_id=1068

富山市科学博物館研究報告第41号，pp. 31－40；(2017)
Bulletin of the Toyama Science Museum, (41): 31－40；(2017)

立山地獄谷の酸性温泉を起源とする化学成分の称名川での動態＊

朴木　英治
富山市科学博物館
939-8084　富山市西中野町一丁目8-31

丹保　俊哉
富山県立山カルデラ砂防博物館
930-1405　富山県中新川郡立山町芦峅寺字ブナ坂68

Behaviors of chemical constituents in River Shomyougawa originated from acid hot spring in the Jigokudani of Mt. Tateyama

Hideharu Honoki [1)], Toshiya Tanbo [2)]

[1)] Toyama Science Museum, 1-8-31 Nishinakano-machi Toyama-shi, Toyama 939-8084, Japan
[2)] Tateyama Caldera Sabo Museum, Toyama Prefecture, 68 Aza-Bunazaka Tateyama-machi, Toyama 930-1405, Japan

Strong acid hot spring water was supplied to the Kouyagawa River of the Shomyo River water system in the Jigokudani Valley. Heavy metals such as Cd, Zn, B, Pb, Cr^{6+}, As, Fe, Al and Hg were detected in water of the Kouyagawa River. Concentration ratios of heavy metals to chloride ion in water of the Kouyagawa River were changed from November 2015 to November 2016. The water quality at Fujibash-bridge where is end of the Shomyogawa River was improved in the state that there was no-problem for various water supply by a dilution of chemical constituents, a precipitation removal of the hydroxide of iron and aluminum formed by a rise in pH with dilution and an adsorption removal of the heavy metals with hydroxide of iron and aluminum. In this way, water quality of Shomyogawa River become excellent and flow into Joganji River.

Key words：Jigokudani Valley, acid spring, sulfate ion, chloride ion, heavy metals, heavy metals removal
キーワード：地獄谷，酸性温泉，硫酸イオン，塩化物イオン，重金属，重金属除去

１．はじめに

立山の地獄谷は，常願寺川の支流である称名川の源流付近に位置する地熱地帯で，その活動の記録は800年ほど前まで遡る（丹保，2017）．地獄谷の噴気活動は2010年頃から活発化し，有毒な火山性ガスの濃度が上昇したため，2011年以降，地獄谷内の遊歩道は閉鎖されている．

地獄谷では噴気活動に伴って強酸性の温泉が湧出し，紺屋川やミクリ川など，地獄谷の中を流れる称名川の支流に流入している．このため，地獄谷から8.7 kmほど下流にある称名滝の水質にも地獄谷起源の温泉水の影響が見られ，水のpHは3.6～4.2程度の弱酸性となっている（朴木，2015，朴木2016）．酸性の温泉水には一般的なイオン成分の他，重金属類の成分を含んでいる場合が多く（小川他，2012），地獄谷の温泉水にも多様な成分が含まれている可能性がある．

そこで，本研究では地獄谷を流れる紺屋川とミクリ川の水に含まれるイオン成分と重金属成分（紺屋川のみ）を計測し，それらの成分の称名川での動態を検討する．

２．試料採取地点と採取日時

地獄谷では紺屋川（St. K）とミクリ川（St. M）で採水した（Fig. 1）．称名川では，称名滝の下流側にかかる飛龍橋（St. Sho），立山有料道路の桂大橋（St. Ka），

＊富山市科学博物館研究業績第511号

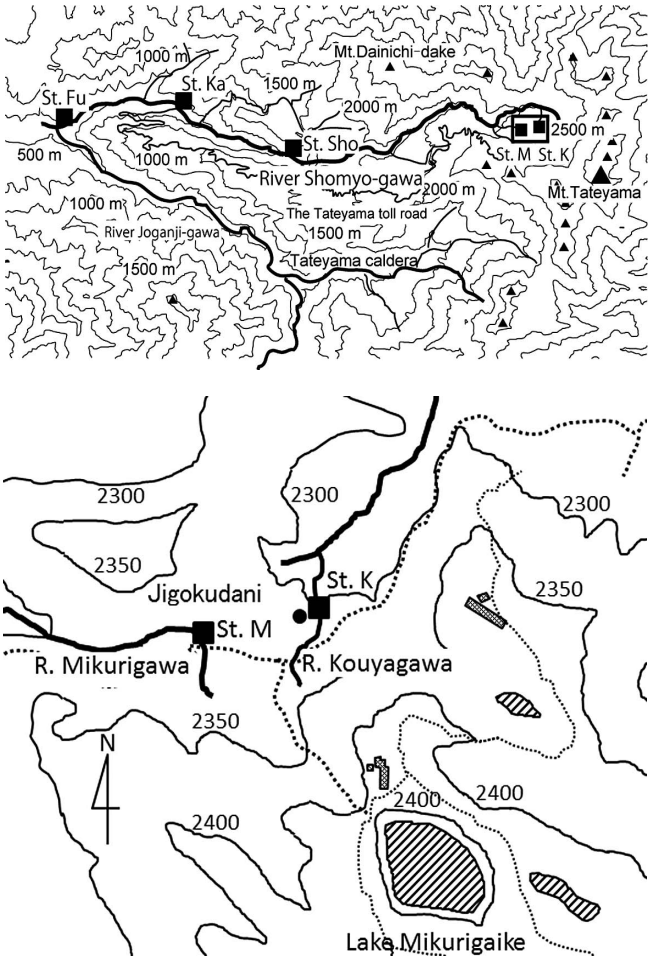


Fig. 1 Sampling stations in Shomyogawa River (upper panel) and Jigokudani Valley (down panel).

常願寺川との合流点の少し上流にかかる藤橋（St. Fu）で採水した（Fig. 1）.

紺屋川とミクリ川の調査・採水は2015年11月13日，11月30日，2016年4月19日，9月27日，11月22日に行った．調査の際にはガスマスク（吸収缶は硫化水素・亜硫酸ガス同時吸収用を使用）を着用した．称名滝および称名川の2015年調査分のイオン成分の分析値は既報（朴木，2016）のデータを使用した．称名川の2016年調査は称名滝を中心に，5月2日（下流側調査も行う），6月1日，7月7日，9月6日，11月16日に行った．

3．分析方法

試料中の陽イオン成分（Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}），陰イオン成分（F^-，Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}）をイオンクロマトグラフ（島津HIC-6A）で分析した．重金属類（Cd，Se，Pb，As，Cr^{6+}，B，Zn，Al，Fe，Cu，Mn）の分析にはICP-MSを使用し，水銀（Hg）は還元原子気化吸光法で分析した．分析時に試料水の成分濃度が高すぎる場合は適宜希釈して分析した．

4．結果および考察

4.1 紺屋川，ミクリ川の水の塩化物イオン濃度に対する硫酸イオン濃度

紺屋川（St. K），ミクリ川（St. M）の水に溶存する一般イオン成分のうち，硫酸イオン濃度を塩化物イオン濃度と対比させてプロットした（Fig. 2左上）．大きいマーカーは紺屋川を小さいマーカーはミクリ川をそれぞれ示す．また，●は2015年データを■は2016年データを示す．

紺屋川の塩化物イオン濃度は4.0～19.0 mmol/Lの範囲で変動し，2015年11月30日と2016年11月22日の塩化物イオン濃度は，それぞれ，18.8 mmol/L，19.0 mmol/Lと同程度であった（Fig. 2，Table 3）.

紺屋川の硫酸イオン濃度は塩化物イオン濃度の1/2程度で変動し，他の成分と比べるとプロットは直線的に並んだ（Fig. 2）．2016年11月22日調査の硫酸イオン濃度は2015年11月30日の値よりも若干低下した．また，紺屋川のSO_4^{2-}/Cl^-比の値は0.42～0.45の比較的狭い変動幅で推移したが，2016年調査分の方が若干低い値を示した．

地獄谷で湧出している主要な温泉のうち，紺屋川の調査地点（St. K）の上流で流入する紺屋地獄の温泉水の塩化物イオン濃度と硫酸イオン濃度は他の場所から湧出する温泉水と比べて高い点が特徴で，2014年9月9日調査では，それぞれ，14,530 mg/L（409.84 mmol/L）と12,570 mg/L（130.85 mmol/L）であった（Seki，et al．2016）．この値は紺屋川の採水点における2016年11月22日調査値（Table 3）の，それぞれ，21.6倍と16.5倍であった．硫酸イオンの倍数が塩化物イオンの倍数と比べて少し小さくなったが，紺屋川の上流の水に溶存する硫酸イオン濃度が高いためかもしれない．

紺屋川の塩化物イオンと硫酸イオンの濃度は調査の度に変化している（Fig. 2，Table 3）．これは紺屋川の流量と紺屋地獄から湧出する温泉水の流量の比がその都度異なるためと考えられた．

紺屋川に対して，ミクリ川の塩化物イオン濃度は0.14～1.83 mmol/L の幅で変動し，特に2016年は塩化物イオンも硫酸イオンも濃度は2015年の調査値と比べて高めであった（Fig. 2左上，Table 3）．ミクリ川の塩化物イオンや硫酸イオンの濃度は大谷など室堂平周辺の谷水（朴木，2011）と比べて高く，濃度変動も比較的大きいことから，上流で温泉水が流入しているものと考えられた．

4.2 紺屋川の水の塩化物イオン濃度に対する陽イオン成分の濃度

紺屋川（St. K）の水に溶存するナトリウムイオン，

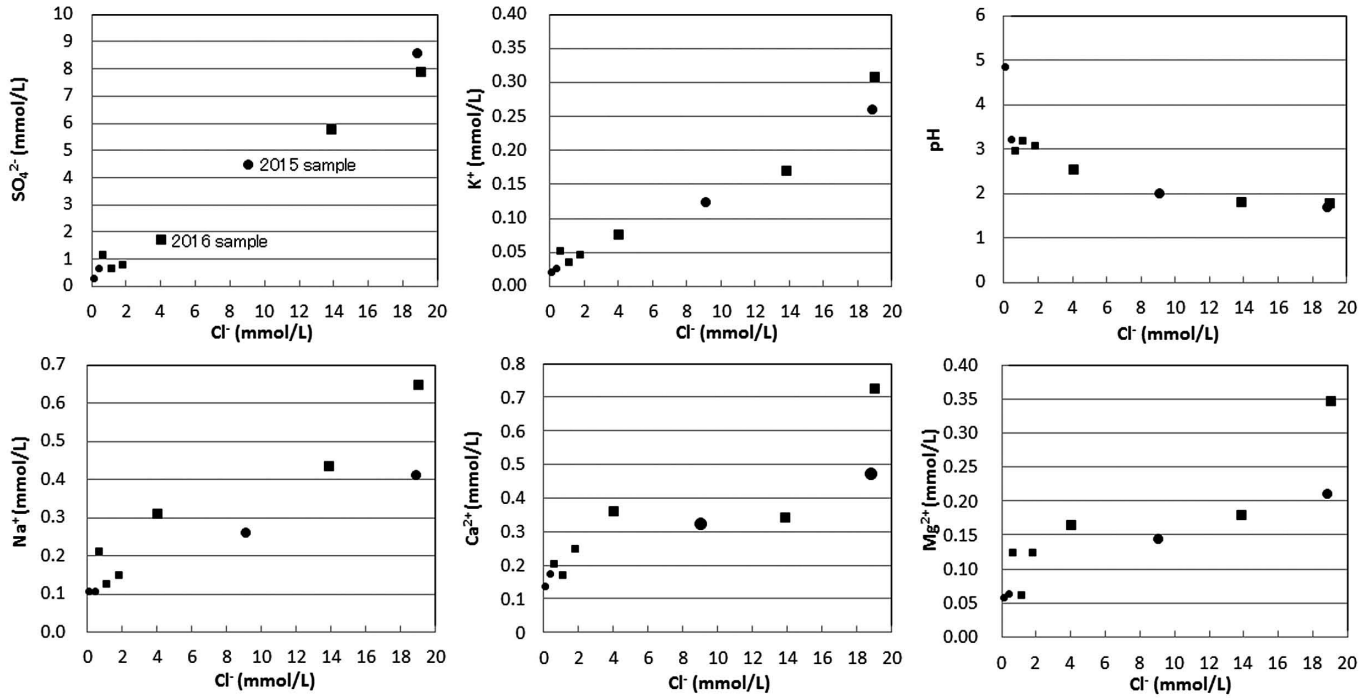


Fig. 2 Chloride ion concentration versus concentrations of sulfate ion (left in upper panel), potassium ion (middle in upper panel), pH (right in upper panel), sodium ion (left in lower panel), calcium ion (middle in lower panel) and magnesium ion (right in lower panel) in water of Kouya-gawa River and Mikuri-gawa River flowing in the Jigokudani Valley.

Large size marker indicate Kouya-gawa River and small size marker indicate Mikuri-gawa River. Solid circle (●) indicate data in 2015 and solid box (■) indicate data in 2016.

カリウムイオンなどのアルカリ金属イオン，カルシウムイオン，マグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンの濃度は塩化物イオン濃度の数分の1～数十分の1程度であった（Fig. 2，Table 3）．これらの成分のうち，カリウムイオンは，硫酸イオンと同様，塩化物イオン濃度の増加によって濃度が単純に増加した（Fig. 2中上）．しかし，硫酸イオンの場合とは異なり，2016年11月22日調査のカリウムイオン濃度は2015年11月30日調査よりも高くなった（Fig. 2中上）．

これに対して，紺屋川の水のカルシウムイオンとマグネシウムイオンの濃度は，2015年11月30日，2016年11月22日調査以外の試料では，塩化物イオン濃度の増加にかかわらず，同程度の濃度を示した（Fig. 2中下，右下）．また，ナトリウムイオンのプロットは，カリウムイオンとカルシウムイオン・マグネシウムイオンのプロットとの中間的なパターンを示した（Fig. 2左下）．さらに，ナトリウムイオン，カルシウムイオン，マグネシウムイオンでは，カリウムイオンと同様，2016年11月22日調査の濃度が2015年11月30日調査の濃度よりも高く，その差は，カリウムイオンの場合よりも大きかった（Fig. 2）．この原因については現在の所不明である．

紺屋川の水のpHの値は塩化物イオン濃度が増加するにつれて低下した（Fig. 2右上）．硫酸イオン濃度は塩化物イオン濃度の増加に対応して濃度が増加するため（Fig. 2左上），水のpHの低下の要因としては，塩酸と硫酸の両方が関係していると考えられた．

また，図示しなかったが，アンモニウムイオンも塩化物イオン濃度が高まると濃度が増加しており，温泉中に含まれていたものと考えられた（Table 3）．

4.3 紺屋川の重金属成分の特徴

紺屋川の水に含まれる重金属類（Zn，Cd，As，Cr^{6+}，B，Pb，Fe，Se，Hg）の濃度を塩化物イオン濃度に対比させてFig. 3に示した．

Fig. 3の上段に配置した亜鉛，カドミウム，ヒ素は，2016年11月22日試料の濃度のみが他の試料の濃度と比べて高くなった成分である．カドミウムは亜鉛属の元素であり，両者のグラフが似ていることから，温泉水中で挙動は似ているものと考えられた．これに対してヒ素は塩化物イオン濃度が4 mmol/Lの部分で濃度が低下しており，亜鉛やカドミウムとは挙動が若干異なっていた（Fig. 3上右）．また，図示しなかったがアルミニウムはヒ素と似たパターンを示した．さらに，これらの成分のグラフのパターンはカルシウムイオン，マグネシウムイオンなどのアルカリ土類金属イオンのグラフのパターン（Fig. 2）とも似ていた．

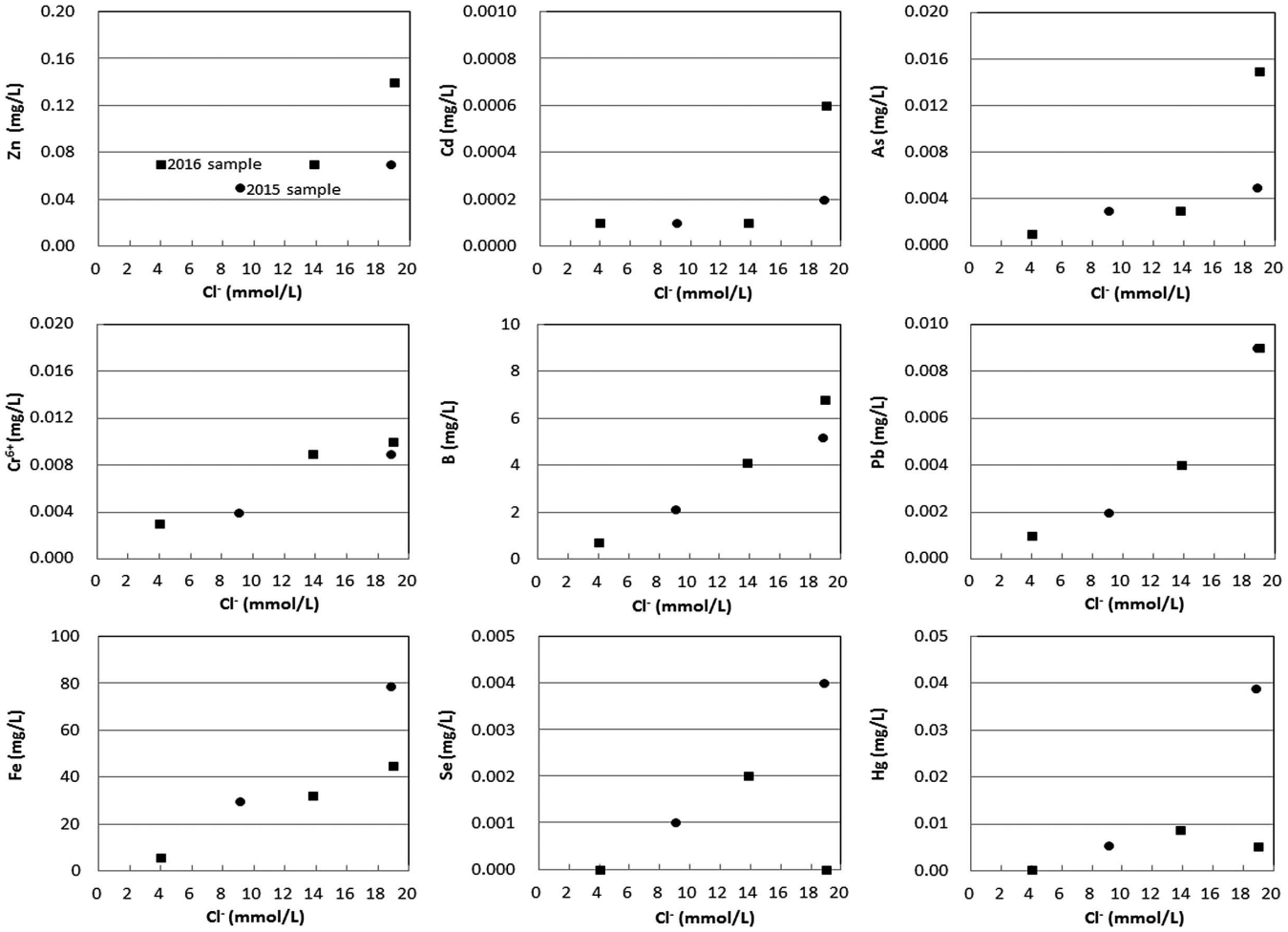


Fig. 3 Chloride ion concentrations versus concentrations of heavy metals of River Kouyagawa.
Zinc (left in upper panel), cadmium (center in upper panel), arsenic (right in upper panel), hexavalent chromium (left in middle panel), boron (center in middle panel), lead (right in middle panel), iron (left in lower panel), selenium (center in lower panel) and mercury (right in lower panel).
Solid circle (●) indicate data in 2015 and solid box (■) indicate data in 2016.

Fig. 3の中段に配置した6価クロム，ホウ素，鉛は，カリウムイオンと同様（Fig. 2），各成分濃度が塩化物イオン濃度の増加と共に増加した成分である．これらの成分のうち，6価クロムとホウ素は2016年11月22日試料の方が2015年11月30日試料よりも濃度がやや高くなる点でもカリウムイオンの場合と似ていた．この中で特にホウ素のグラフはカリウムイオンのグラフ（Fig. 2）と非常に似たパターンを示した．これに対して，鉛は2015年11月30日と2016年11月22日の濃度がほとんど同じであった（Fig. 3右中）．

Fig. 3の下段に配置した鉄，セレン，水銀は中段の6価クロム，ホウ素，鉛と似たパターンを示したが，2016年11月22日試料の濃度が2015年11月30日試料の濃度よりも低下する点で大きく異なり，硫酸イオンのグラフのパターンに近かった（Fig. 2）．

上記の結果から，紺屋川の水に含まれる重金属類の挙動はアルカリ土類成分と似た挙動を示す亜鉛やカドミウム，カリウムイオンと似た挙動を示すホウ素や6価クロム，硫酸イオンと似た挙動を示す鉄，セレン，水銀などに分けられることが分かった．

4.4 紺屋川のカドミウム，ヒ素，鉛，水銀の濃度の塩化物イオン濃度に対する比率の時間変化

紺屋川では2015年11月30日と2016年11月22日の塩化物イオン濃度が同程度であったが，これに対して濃度が大きく異なる重金属成分が多く存在した（Fig. 3）．

そこで，Fig. 4に水銀とヒ素（上段），鉛とカドミウム（下段）について，それぞれ，塩化物イオン濃度に対する比率の変化を，2015年11月1日を基点とした累積日数に対してプロットした．なお，計算に際して，重金属類濃度はmg/Lで塩化物イオン濃度はmmol/Lとした．

Fig. 4では，Hg/Cl^-比とPb/Cl^-比のグラフは似たパターンを示したが，Pb/Cl^-比の場合は2015年11月30日の値と2016年11月22日の値が同程度を示した（0.0005

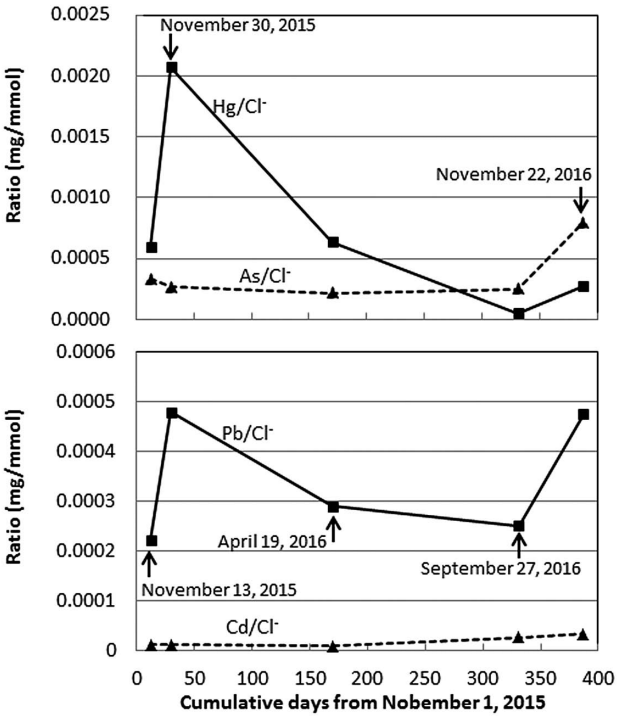


Fig. 4 Changes of the ratios of heavy metals concentrations to chloride ion concentrations at Kouyagawa River.
Hg/Cl⁻ ratio and As/Cl⁻ ratio: upper panel
Pb/Cl⁻ ratio and Cd/Cl⁻ ratio: down panel

程度）のに対し，Hg/Cl⁻比のグラフでは，2015年11月30日の値が最も高く，2016年9月以降はかなり低い値となった点で異なっていた．また，As/Cl⁻比の値は2016年11月22日のみで高く，Cd/Cl⁻比の値は2016年9月以降やや高まった．

これらの結果から，塩化物イオン濃度に対する重金属類の濃度の比の値は1年ほどの間に様々に変化していることが分かった．この原因として，温泉の成分に多少の変化が生じていることが考えられるが，紺屋川の上流部の水質も関わるため，紺屋川の上流部の水質も含めてさらに経過を調査する必要がある．

4.5 紺屋川と称名滝での各成分濃度の比較

2015年11月13日の紺屋川（St. K）と称名滝（St. Sho）の水に溶存する各成分の濃度およびその比をTable 1に示した．採取時間は称名滝が11時22分，紺屋川が14時25で（Table 1），下流の称名滝の採水の方が早く完了したが，最寄りの気象観測点である立山町芦峅寺では11月10日から13日の23時まで降雨がなく（気象庁ホームページ），時間のずれによる濃度変化は比較的少ないと考えられる．なお，Table 1ではイオン成分濃度を重金属成分濃度と比較しやすいように単位をmg/Lとした．また，Table 1には参考のため，重金属類の環境基準値を付記した．

紺屋川の塩化物イオンと硫酸イオンの濃度は，紺屋地獄の影響を受け，それぞれ，320.76 mg/L と430.84 mg/Lであった．しかし，紺屋川の採水点の8.7 kmほど下流に位置する称名滝では合流する支流の水で希釈されるため，塩化物イオンと硫酸イオンの濃度は，それぞれ，21.01 mg/L と52.16 mg/L に低下した．これらに対して，ナトリウムイオンやカルシウムイオン，マグネシウムイオンなどの陽イオン成分の濃度低下は小さかった．これは，流入する河川水中のこれらの成分濃度が紺屋川と同程度あるためと考えられた．

紺屋川の重金属類の濃度は成分によって異なるが，ホウ素，アルミニウム，鉄，マンガンは一般イオン成分と同程度に濃度が高く，特に，ホウ素，鉄，アルミニウムの濃度は高かった．これ以外の成分濃度はいずれも0.1 mg/L 以下であった．紺屋川の重金属類の濃度を環境基準と比較すると，濃度が高かったホウ素，鉄，アルミニウム，マンガンの他，水銀が基準値を超えていた．この状況は，塩化物イオン濃度が最も高かった2015年11月30日試料や2016年11月22日試料でも同様であった．水銀と同様に健康被害に関連する成分であるカドミウム，鉛，ヒ素，6価クロムの濃度はほとんどの試料で環境基準以下であったが，ヒ素のみ2016年11月22日試料で環境基準を若干超えていた（Table 3）．

Table 1 Concentrations and ratios of ions and heavy metals at Kouyagawa River (St. K) and Shomyodaki Fall (St. Sho) in November 13, 2015.

	Environmental Standard	St. K (A) (mg/L)	St. Sho (B) (mg/L)	Ratio (A/B)
Time		14:25	11:22	
pH		2.03	3.70	
Na^+	<200 mg/L	6.04	5.40	1.1
NH_4^+	—	1.22	0.20	6.0
K^+	—	4.92	1.28	3.8
Mg^{2+}	—	3.51	2.42	1.4
Ca^{2+}	—	12.96	8.73	1.5
Cl^-	—	320.76	21.01	15.3
SO_4^{2-}	—	430.84	52.16	8.3
Cd	<0.003 mg/L	0.0001	0.0001	1.0
Se	<0.01 mg/L	0.001	0.000	−
Pb	<0.01 mg/L	0.002	0.001	2.0
As	<0.01 mg/L	0.003	0.000	−
Cr^{6+}	<0.05 mg/L	0.004	0.000	−
B	<1.00 mg/L	2.11	0.14	15.1
Zn	<1.00 mg/L	0.05	0.02	2.5
Al	<0.2 mg/L	43.29	4.26	10.2
Fe	<0.3 mg/L	29.83	0.12	248.6
Cu	<1.0 mg/L	0.0	0.0	−
Mn	<0.05 mg/L	0.342	0.105	3.3
Hg	<0.0005 mg/L	0.0054	0	−

これに対し，称名滝（St. Sho）での重金属類の濃度を見ると，セレン，ヒ素，6価クロム，水銀は称名滝まで到達する間に除去されて非検出となり，その他のほとんどの成分についても濃度の低下が見られた（Table 1）．称名滝で環境基準を超えた成分はアルミニウムとマンガンのみで（Table 1），その他の試料でも同様であった（Table 3）．

調査エリア内での塩化物イオンの起源は降水由来か温泉由来のどちらかと考えられる．称名滝の上流側は標高1600 m以上の亜高山帯および高山帯で，この地域を流れる称名川の支流の水の塩化物イオン濃度は1 mg/L以下の低濃度の場合が多く（朴木，2011），紺屋川と称名滝での濃度比（希釈倍率）の比較の基準として有用な成分である．紺屋川と称名滝での塩化物イオンの希釈倍率は15.3で，ホウ素も似た値の15.1を示した．調査地域内でのホウ素の起源は地獄谷の温泉のみと考えられた．

Table 1の各成分の希釈倍率の値を塩化物イオンやホウ素の希釈倍率の値15.1～15.3と比較すると，鉄以外の成分は10.2以下の値を示し，鉄は246.8と非常に大きな値を示した．鉄が示した大きな希釈倍率の値から，鉄はpHの上昇に伴って水酸化物の沈殿を形成して除去されたものと考えられた．鉄の水酸化物はヒ素などの重金属類を吸着することが知られており（小川他，2012，梶原他，2011），ヒ素は硫酸酸性下ではpH2.5で，塩酸酸性下ではpH4.5で鉄の水酸化物への吸着が完了し，鉛は硫酸酸性下ではpH3.0で，塩酸酸性下ではpH4.5で鉄の水酸化物への吸着が完了することが報告されている（梶原他，2011）．調査時の称名滝の水の硫酸イオン濃度，塩化物イオン濃度は，それぞれ，0.54 mmol/L と0.59 mmol/L で，塩酸の方が若干多い混酸の環境と考えられたが，称名滝で非検出となったセレン，ヒ素，6価クロム，水銀は，水のpHが3.7の状況下で鉄の水酸化物に完全に吸着されて除去されたものと考えられた．

アルミニウムも鉄と同様にpHの上昇に伴って水酸化物の沈殿を形成する．しかし，称名滝でのアルミニウムの希釈倍率は塩化物イオンやホウ素の値と比べて低い10.2しかなく，地獄谷から称名滝の区間では，アルミニウムは水酸化物を形成せず，単に希釈されただけと考えられた．

4.6 称名川流下に伴う各成分濃度の変化

Table 2に称名川の称名滝（St. Sho），桂大橋（St. Ka 称名滝の採水点から4.1 km下流），藤橋 （St. Fu 同7.5 km下流）の成分濃度の変化と称名滝と藤橋との間での濃度比（希釈倍率）を示した．

調査日は2016年5月2日で，立山の融雪水により他の時期と比べて流量はかなり多かった．本来ならば地獄谷の温泉水は融雪水によって大きく希釈され，各成分濃度は低下しているはずであるが，最近は，積雪中に保存されていた噴気の成分なども流出するため（朴木，2015），称名滝の水のpHは3.6程度と低かった．このため，称名川末端の藤橋でのpHの値も6.0程度しかなかった．他の季節では，藤橋でのpHの値は7以上になることが多いので（朴木，2015），地獄谷の温泉や噴気の影響が大きく表れている水であった．

調査時の称名滝での重金属成分濃度は2015年11月13日と同程度で，環境基準を超えていた成分もアルミニウムとマンガンだけで，これも2015年11月13日の場合と同様であった．

希釈倍率の値を比較すると，塩化物イオン，硫酸イオン，アンモニウムイオンは3.9～4.2と同程度の値を示し，ホウ素の3.7も同程度であった．鉄の希釈倍率はこれらの値に近い4.8で，鉄の水酸化物の形成は称名滝までででほぼ完了し，称名滝の下流側では主に希釈によって濃度が低下したと考えられた．カルシウムイオンの希釈倍率は0.9で，桂大橋から藤橋の間で濃度が増加したが，これは，石灰岩を含む飛騨変成岩が分布する地域を集水域

Table 2 Concentrations and ratios of ions and heavy metals at Shomyodaki Fall (St. Sho), Katsuraohashi bridge and Fujibashi bridge (St. Fu) of Shomyogawa River in May 2, 2016.

	St. Sho (mg/l) (A)	St. Ka (mg/l)	St. Fu (mg/l) (B)	Ratio A/B
Time	11:00	12:00	12:35	
pH	3.57	5.19	5.95	
Na^+	4.02	2.13	1.93	2.1
NH_4^+	0.17	0.05	0.04	3.9
K^+	1.22	0.54	0.46	2.6
Mg^{2+}	1.80	0.86	0.88	2.0
Ca^{2+}	5.40	4.39	6.32	0.9
Cl^-	15.37	4.71	3.63	4.2
NO_3^-	1.00	1.08	1.08	0.9
SO_4^{2-}	45.79	14.09	10.83	4.2
Cd	0.0001	0.0000	0.0000	–
Se	0.000	0.000	0.000	–
Pb	0.001	0.001	0.000	–
As	0.000	0.000	0.000	–
Cr^{6+}	0.000	0.000	0.000	–
B	0.11	0.04	0.03	3.7
Zn	0.02	0.00	0.00	–
Al	3.39	0.58	0.15	22.6
Fe	0.24	0.20	0.05	4.8
Cu	0.0	0.0	0.0	–
Mn	0.080	0.009	0.002	40.0
Hg	0.0000	0.0000	0.0000	–

とする荒谷川などの河川からカルシウムイオン濃度とpH緩衝能力に関係する総アルカリ度の高い水が合流するためである（朴木，2015）．

上記の成分に対して，藤橋でのアルミニウムの希釈倍率は22.6あり，塩化物イオンの希釈倍率の5倍程度大きな値を示した．称名滝の上流側ではアルミニウムの希釈倍率は塩化物イオンの希釈倍率よりも低く，濃度低下は主に希釈によって起きていると考えられたが，称名滝の下流側では，アルミニウムは水酸化物の沈殿を形成して除去されたと考えられた．称名川の区間によるアルミニウムの挙動の違いは，pHの違いと考えられた（称名滝でpH3.70，藤橋でpH6.0）．

同様にマンガンの希釈倍率も40.0と大きな値を示し，水酸化物（や炭酸塩）を形成して沈殿除去されたものと考えられた．

５．結論

常願寺川の主要な支流の一つである称名川について，源流付近の地獄谷から湧出した強酸性の温泉が流入する紺屋川の水質の特徴を明らかにし，この水質を基準としたイオン成分と重金属類成分の称名川における動態を調査した．

その結果，紺屋川の水の塩化物イオンと硫酸イオン濃度は，共存する陽イオン成分よりも2桁程度濃度が高かった．また，紺屋川のイオン成分や重金属類成分は塩化物イオン濃度の増加に対して濃度が増加する成分が多く，一般イオン成分では硫酸イオンとカリウムイオン，重金属類ではホウ素，6価クロム，鉛，鉄，セレン，水銀が該当した．これに対して，亜鉛，カドミウム，ヒ素はカルシウムやマグネシウムなどアルカリ土類成分の挙動に近く，塩化物イオンの濃度上昇に対して濃度変化は少なかった．

さらに，塩化物イオン濃度がほぼ同じであった紺屋川の2015年11月30日試料と2016年11月22日試料とを比較すると，2015年の濃度の方が高くなった成分（硫酸イオン，鉄，セレン，水銀）と，2016年の濃度の方が高くなった成分（ナトリウムイオン，カリウムイオン，カルシウムイオン，マグネシウムイオン，亜鉛，カドミウム，ヒ素，6価クロム，ホウ素）とがあり，温泉の化学組成が1年ほどの間に変化した可能性が考えられた．

紺屋川では鉄，アルミニウム，ホウ素の濃度が一般イオン成分と同程度に高く，環境基準を大きく超えていた．また，水銀の濃度も環境基準を超えていた．これらの成分に対して，カドミウムやヒ素，鉛などの成分は環境基準よりもかなり低かった．

称名滝では，セレン，ヒ素，6価クロム，水銀が途中で除去され，非検出となった．その他の成分も支流から流入する水による希釈のため，濃度が1/15程度に低下した成分もあった．鉄は他の成分と比べて濃度の低下率が非常に大きく（1/248.6），pHの上昇に伴って水酸化物の沈殿を形成したものと考えられた．称名滝で非検出となったセレン，ヒ素，6価クロム，水銀は鉄の水酸化物に吸着除去された可能性が考えられた．この結果，称名滝で環境基準を越えた成分はアルミニウムとマンガンのみであった．

称名滝で環境基準を超えたアルミニウムとマンガンについても，称名川の末端にある藤橋では環境基準以下の濃度となった．これらは流下に伴うpHの上昇で水酸化物等を形成して除去されたものと考えられた．さらに，その他の成分についても，藤橋では合流する支流の水による希釈効果により，称名滝での濃度と比べて最大で1/4程度に低下していた．

以上，称名川支流の紺屋川には強酸性の温泉が供給され，酸の主体となる硫酸イオンや塩化物イオンの濃度は陽イオン成分の濃度と比べて2桁程度高く，しかも，塩化物イオン濃度の上昇に合わせて硫酸イオン濃度も上昇した．紺屋川では鉄，鉛，ヒ素，水銀などの重金属類も検出され，これらの重金属類には，塩化物イオン濃度に比例して濃度が上昇するホウ素，鉛，鉄，水銀などとアルカリ土類成分の挙動に近い亜鉛，カドミウム，ヒ素などがあった．また，塩化物イオン濃度に対する重金属成分濃度の比率は1年ほどの間で変化していることから，温泉活動に何らかの変化が起きていると考えられた．

紺屋川から称名滝までの区間では，流入する支流の水による希釈の効果と希釈に伴うpH上昇でまず鉄の水酸化物が形成され，これによってセレン，ヒ素，6価クロム，水銀が完全に吸着除去されたと考えられた．また，称名滝の下流側では，称名滝で唯一環境基準を超えたアルミニウムとマンガンが水酸化物などを形成して沈殿除去され，さらに，流入する支流の水によって希釈されることにより，称名川の末端の藤橋での水質は農業や上水など様々な水利用に全く問題のない状態に改善され，常願寺川に合流していることが分かった．

謝辞

地獄谷内の試料採取のため，環境省立山自然保護官事務所の許可および助言をいただきました．また，重金属類の分析は富山市上下水道局流杉浄水場の水源調査試料の一部として分析していただいた．

ここに厚くお礼申し上げます．

文献

朴木英治，2016．室堂平湖沼群と称名川の水質記録（2015年）．富山市科学博物館研究報告，(40)：151-152．

朴木英治，2015．称名滝と称名渓谷の水の化学成分濃度，化学組成の変化．富山市科学博物館研究報告，(39)：61-67．

朴木英治・渡辺幸一，2011．立山に降る酸性雨と霧による渓流水の酸性化影響に関する研究．富山市科学博物館研究報告，(34)：81-94．

梶原雅博・小川泰正・土屋範芳，2011．酸性河川中でのレアメタル（In，Ga）および有害元素（As，Pb）の吸着・分別挙動に関する実験的研究．資源地質，61(3)：167-180．

気象庁ホームページ，http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/view/daily_a1.php?prec_no=55&block_no=1621&year=2015&month=11&day=&view=.（2017年5月2日確認）

小川泰正・石山大三・鹿園直建・土屋 範芳，2012．秋田県玉川温泉由来重金属類の河川流域への分布に対するダムの影響．2012年度日本地球化学会第59回年会講演要旨集：2P27．（https://www.jstage.jst.go.jp/ article/geochemproc/59/0/59_236/_article/-char/ja/）（2017年5月2日確認）

Seki, K., Kanda, W., Tanbo, T., Ohba, T., Ogawa, Y., Takakura, S., Nogami, K., Ushioda, M., Suzuki, A., Saito, Z. and Matsunaga, Y., 2016. Resistivity structure and geochemistry of the Jigokudani Valley hydrothermal system, Mt. Tateyama, Japan. *Journal of Volcanology and Geothermal Research,* 325: 15-26.

丹保俊哉，2017．火山の熱が作り出した地獄谷とその噴気活動．とやまと自然，39(156)：1-8．(http://www.tsm.toyama.toyama.jp/_ex/exfiles/toyamatoshizen/156.pdf)（2017年5月2日確認）

Table 3 Analytical results of ion concentrations at River Kouyagawa, River Mikurigawa, Shomyo Fall, and River Shomyogawa.

Sampling station	Sampling date	Sampling time	Water temperature	Electric conductivity (μs/cm)	pH	Na^+ (mmol/L)	NH_4^+ (mmol/L)	K^+ (mmol/L)	Mg^{2+} (mmol/L)	Ca^{2+} (mmol/L)	Cl^- (mmol/L)	NO_3^- (mmol/L)	SO_4^{2-} (mmol/L)
R. Kouyagawa													
St. K	November 13, 2015	14:25		4650	2.03	0.26	0.067	0.13	0.14	0.32	9.05	0.000	4.48
St. K	November 30, 2015	13:24		9440	1.71	0.41	0.340	0.26	0.21	0.47	18.81	0.000	8.60
St. K	April 19, 2016	13:16	34	6070	1.84	0.44	0.069	0.17	0.18	0.34	13.82	0.000	5.79
St. K	September 27, 2016	16:04		1601	2.56	0.31	0.023	0.08	0.17	0.36	4.00	0.000	1.75
St. K	November 22, 2016	10:40		7910	1.80	0.65	0.201	0.31	0.35	0.73	18.98	0.000	7.91
R. Mikurigawa													
St. M	November 13, 2015	10:56		391	3.21	0.11	0.02	0.03	0.06	0.17	0.44	0.00	0.65
St. M	November 30, 2015	10:29		86	4.84	0.10	0.008	0.02	0.06	0.14	0.14	0.006	0.25
St. M	April 19, 2016	13:04	9	662	2.94	0.21	0.025	0.05	0.12	0.20	0.66	0.012	1.16
St. M	September 27, 2016	10:15		458	3.17	0.12	0.017	0.03	0.06	0.17	1.15	0.005	0.62
St. M	November 22, 2016	13:46		636	3.07	0.15	0.016	0.05	0.12	0.25	1.83	0.002	0.78
Shomyo-Fall													
St. Sho	November 13, 2015	11:22	4.9	271	3.70	0.23	0.011	0.03	0.10	0.22	0.59	0.006	0.54
St. Sho	May 2, 2016	11:00	7.1	255	3.57	0.17	0.010	0.03	0.07	0.13	0.43	0.016	0.48
St. Sho	June 1, 2016	14:18		145	3.91	0.12	0.007	0.02	0.05	0.12	0.26	0.008	0.31
St. Sho	July 7, 2016	15:00	15.5	156	3.77	0.12	0.002	0.03	0.05	0.11	0.26	0.000	0.29
St. Sho	September 6, 2016	14:30		218	3.78	0.21	0.009	0.04	0.09	0.18	0.48	0.007	0.48
St. Sho	November 16, 2016			226	3.72	0.18	0.007	0.03	0.08	0.17	0.45	0.007	0.44
R. Shomyogawa													
St. Sho	November 13, 2015	11:22	5.1	130	3.74	0.05	0.008	0.01	0.02	0.06	0.15	0.006	0.23
St. Ka	November 13, 2015	13:02	7.6	58	4.49	0.03	0.002	0.01	0.01	0.03	0.10	0.004	0.08
St. Fu	November 13, 2015	13:20	9.4	49	5.36	0.04	0.002	0.01	0.02	0.09	0.09	0.010	0.31
St. Sho	May 2, 2016	11:00	7.1	255	3.57	0.17	0.010	0.03	0.07	0.13	0.43	0.016	0.48
St. Ka	May 2, 2016	12:00	10.7	65	5.19	0.09	0.003	0.01	0.04	0.11	0.13	0.017	0.15
St. Fu	May 2, 2016	12:35	13.4	73	5.95	0.08	0.002	0.01	0.04	0.16	0.10	0.017	0.11

Table 4 Analytical results of heavy metals concentrations at River Kouyagawa, River Mikurigawa, Shomyo Fall, and River Shomyogawa.

Sampling station		Cd (mg/L)	Se (mg/L)	Pb (mg/L)	As (mg/L)	Cr^{6+} (mg/L)	B (mg/L)	Zn (mg/L)	Al (mg/L)	Fe (mg/L)	Cu (mg/L)	Mn (mg/L)	Hg (mg/L)
	Environmental standard	<0.003 (mg/L)	<0.01 (mg/L)	<0.01 (mg/L)	<0.01 (mg/L)	<0.05 (mg/L)	<1.00 (mg/L)	<1.00 (mg/L)	<0.2 (mg/L)	<0.3 (mg/L)	<1.0 (mg/L)	<0.05 (mg/L)	<0.0005 (mg/L)
R. Kouyagawa													
St. K	November 13, 2015	0.0001	0.001	0.002	0.003	0.004	2.11	0.05	43.29	29.83	0.000	0.342	0.0054
St. K	November 30, 2015	0.0002	0.004	0.009	0.005	0.009	5.20	0.07	79.11	78.73	0.000	0.582	0.0390
St. K	April 19, 2016	0.0001	0.002	0.004	0.003	0.009	4.08	0.07	44.74	32.08	0.000	0.408	0.0088
St. K	September 27, 2016	0.0001	0.000	0.001	0.001	0.003	0.72	0.07	24.73	5.69	0.000	0.231	0.0002
St. K	November 22, 2016	0.0006	0.000	0.009	0.015	0.010	6.78	0.14	96.95	44.95	0.000	0.626	0.0051
Shomyo-Fall													
St. Sho	November 13, 2015	0.0001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.14	0.02	4.26	0.12	0.000	0.105	0.0000
St. Sho	May 2, 2016	0.0001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.11	0.02	3.39	0.24	0.000	0.080	0.0000
St. Sho	June 1, 2016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
St. Sho	July 7, 2016	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
St. Sho	September 6, 2016	0.0001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.12	0.01	3.74	0.21	0.000	0.095	0.0000
St. Sho	November 16, 2016	0.0001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.13	0.01	3.87	0.18	0.000	0.077	0.0000
R. Shomyogawa													
St. Sho	November 13, 2015	0.0000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.04	0.01	1.47	0.37	0.000	0.029	0.0000
St. Ka	November 13, 2015	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.03	0.00	0.82	0.13	0.000	0.017	0.0000
St. Fu	November 13, 2015	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.03	0.00	0.18	0.08	0.000	0.015	0.0000
St. Sho	May 2, 2016	0.0001	0.000	0.001	0.000	0.000	0.11	0.02	3.39	0.24	0.000	0.080	0.0000
St. Ka	May 2, 2016	0.0000	0.000	0.001	0.000	0.000	0.04	0.00	0.58	0.20	0.000	0.009	0.0000
St. Fu	May 2, 2016	0.0000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.03	0.00	0.15	0.05	0.000	0.002	0.0000