

秋田平野主要河川の主化学成分と微量成分の特徴

川原谷 浩¹、石山大三¹、世良耕一郎²

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

1 はじめに

秋田市は、東北地方北西部秋田平野に位置し、秋田市北東部の丘陵を源流域とする河川が流れるほか、湧水もあり、地下水資源が豊富な地域である。また、秋田県南半分を流域とする一級河川の雄物川も、市内南西部を通り日本海へと流れ出る。河川水は、その地域の集水域に貯留される地下水の一部が流出したものと考えられている。従って、河川水に溶存する成分(0.45 μm のフィルターを通過する成分;以下溶存成分)や懸濁物に吸着している成分(0.45 μm のフィルターを通過しない成分;以下懸濁成分)は、その地域に特徴的な値を示すと推定される。秋田平野を対象とした地下水や河川水の研究は、佐藤・船山¹⁾、内田ほか²⁾などがある。佐藤・船山¹⁾は、秋田市中心部のpH、水温、電気伝導度、地下水面の調査し、地下水面が浅いこと、浅井戸の水温は、気温の影響を受ける事を示した。内田ほか²⁾では、3次元地下水流動・熱輸送解析と水文調査により秋田平野の浅層地下水温度構造の推定を試みている。また、川原谷ほか^{3,4)}は、市内を流れる旭川と太平川の溶存成分と懸濁成分を調査し、いずれの河川水も海塩

の影響を強く受けること、岩石由来の Ca^{2+} と SO_4^{2-} 濃度の相関が強いこと、Fe 懸濁成分の濃度が河川で異なる事を報告している。本研究は、旭川、太平川を含む河川水の水質の特徴と地質との関連を考察するために、秋田市内の主要河川水の溶存成分（主化学成分、微量成分）及び懸濁成分の特徴について詳細に検討を行うことを目的とした。

2 河川および地質状況

秋田平野は秋田県中央部日本海沿岸に位置する。本地域の代表的な河川は、俎山を源流域とする上新城川、太平山を源流域とする旭川、太平川、岩見川以上の4河川である（Fig.1）。上新城川は秋田市北部から秋田港へ、旭川と太平川は同市中心部から旧雄物川へ、岩見川は秋田市南部から雄物川へ合流し、それぞれ日本海へと流れ出る。流動距離は上新城川で15 km、旭川で35 km、太平川で42 km、岩見川50 km程度で、水系による標高差は俎山水系で650m、太平山水系で1100m程度である。本地域の地質は、秋田市北東部の太平山（標高1170m）から西部の日本海へ向かい、新しい地質が分布する。太平山から太平野田までは中新世白亜紀の花崗岩が分布する。太平野田から秋田市市街地にかけては新第三系萩形層安山岩類、砂子淵層玄武岩、女川層硬質泥岩、船川層黒色泥岩、天徳寺層シルト岩、笹岡層砂岩の順に新しい地層が分布する。

3 試料採取および測定

河川水の採取は2007年7月より概ね3ヶ月ごと（4月、7月、10月、12月）に、前述の4河川と日本海へ流れる雄物川河口ほか、秋田市内で流路距離の比較的短い河川及び代表的な湧水を対象に行った（Fig.1）。

現地での試料採取時には、pH、酸化還元電位、水温の測定を行った。試料は0.45 μm のフィルターでろ過し、アルカリ成分、硫酸、塩素などの主化学成分を測定するための試料の採水と重金属成分をPIXE法で測定するための試料の採水を行った。前者は無添加試料、後者は試料溶液が3%硝酸溶液になるように現地で調整した。PIXE法による懸濁成分（0.45 μm 以上）分析試料は、ろ

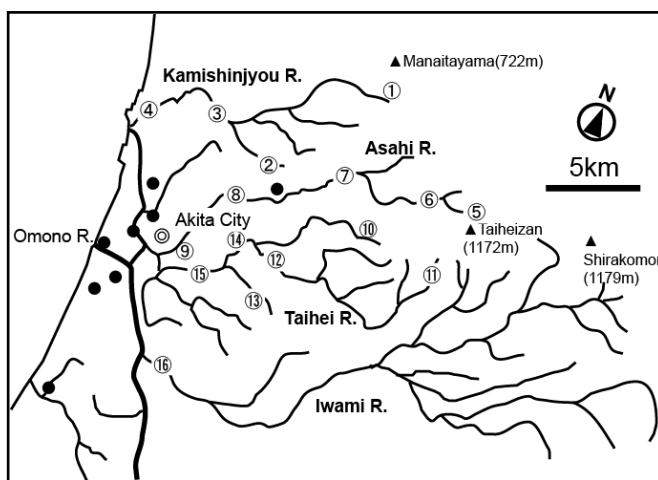


Fig. 1: Map showing sampling points of river water and spring water in the area around Akita City

過で使用したポリカーボネート・フィルターをそのまま自然乾燥させ使用した。

研究室に持ち帰った河川水の溶存成分の測定は、イオンクロマトグラフ法、PIXE法で測定した。主化学成分 Na、K、Mg、Ca、Cl、SO₄濃度は、イオンクロマトグラフで分析した。PIXE法で分析される0.45μm以下の分析試料は、試料溶液と等量のIn(10ppm)溶液を加えた混合溶液10μlをホルダーに貼られたポリプロピレンフィルムに滴下し、80°Cで乾燥し作成した。本研究の試料は溶存成分の濃度が低いため、この作業を3~5回繰り返し濃縮した。溶存成分と懸濁成分の測定は、NMCCのPIXE装置で実施した。

4 河川水の化学成分の特徴

4.1 溶存成分の特徴

イオンクロマトグラフ法による主要4河川の主化学成分の二成分関係図をFig. 2に示す。Fig. 2の横軸は、(a)~(e)がCl⁻濃度、(f)~(j)がHCO₃⁻濃度である。また、(a)~(e)中の実線は、海水中に含まれる各溶存イオン濃度とCl⁻濃度の比を表す。なお、HCO₃⁻濃度は、実測値ではなく、陽イオン当量の総和から陰イオン当量の総和を差し引いた推定値を用いた。各河川のCl⁻濃度は、下流域の日本海側に向かうに従い増加する。また、溶存する各イオン(Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、SO₄²⁻)も濃度差はあるが、増加する傾向を示す(Table 1、Fig. 2(a)~(e))。Na⁺濃度は、Cl⁻濃度と直線的な関係を示し、海水のNa⁺/Cl⁻比の実線と比較して、若干Na⁺に富む側へ位置するものの、同様な傾向を示す。このような傾向は、Mg²⁺濃度にも確認される。Mg²⁺濃度の中で異なる傾向を持つものがある。これらのデータは、上新城川源流域の試料で、上流域に新第三紀玄武岩が分布する地域からである。K⁺とCa²⁺濃度は、海水のK⁺/Cl⁻比やCa²⁺/Cl⁻比の実線からK⁺とCa²⁺に著しく富む側に位置する。SO₄²⁻濃度も同様な傾向を示す。

HCO₃⁻濃度は、上新城川の源流域では76-93ppmの範囲を持ち、最も高い。主要河川では、上新城川下流域(飯島)で23-59ppm、太平川下流域(横森)で21-49ppmと比較的高い値をとる場合があるのに対して、旭川下流域(山王)で23-37ppm、岩見川下流域(芝野橋)で15-33ppmの濃度を示し、流域により多少差異がある。HCO₃⁻濃度と各イオンの関係は、HCO₃⁻濃度の増加に伴い、各イオン濃度も増加する(Fig. 2(f)~(j))。Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺について、先述の上新城川源流域の試料のデータは、その他の地域のデータとは異なる傾向を持つ。上新城川源流域の試料を除いた他の地域のNa⁺、K⁺、Ca²⁺濃度は、同様な傾向を示す(Fig. 2(f)、(g)、(i))。

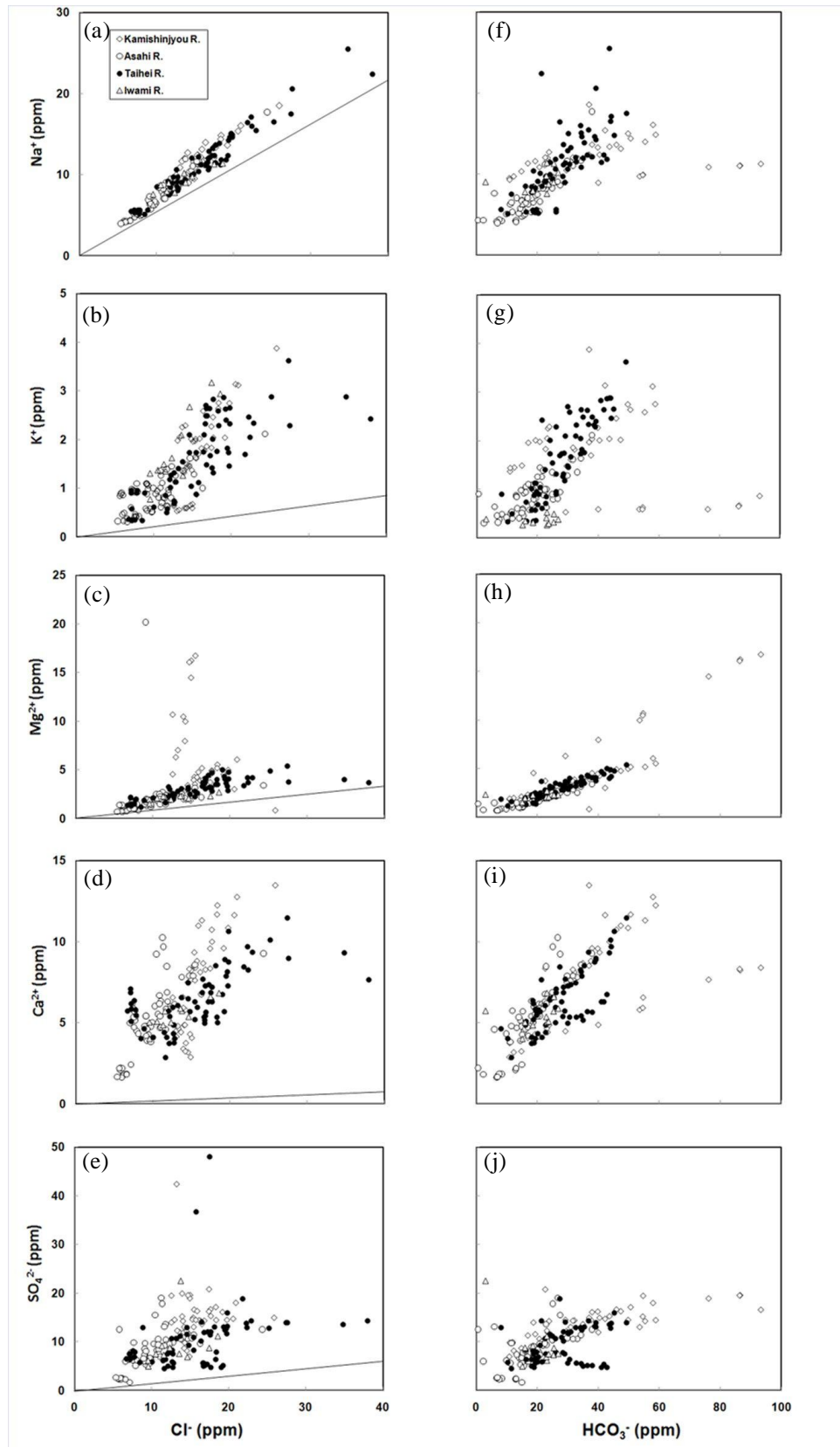


Fig. 2 : Diagram showing relation between major element concentrations. (a) Cl^- and Na^+ (b) Cl^- and K^+ (c) Cl^- and Mg^{2+} (d) Cl^- and Ca^{2+} (e) Cl^- and SO_4^{2-} (f) HCO_3^- and Na^+ (g) HCO_3^- and K^+ (h) HCO_3^- and Mg^{2+} (i) HCO_3^- and Ca^{2+} (j) HCO_3^- and SO_4^{2-}

Table 1 : List of the mean concentrations (ppm) of major chemical components of each river.

No.	River	Locality Name	Cl	SO ₄	Na	K	Mg	Ca
ppm								
①		Genryuu	14.0	18.7	9.9	0.6	10.9	6.3
②	Kamishinryou	Ootaki	14.2	11.4	10.8	1.8	2.3	3.9
③		Naka	18.8	16.2	14.0	2.4	4.3	10.5
④		Iijima	23.4	13.5	15.9	2.9	4.0	11.7
⑤		Mitarashi	6.1	3.6	4.3	0.6	1.1	2.0
⑥		Asahimata	7.6	7.0	5.3	0.7	1.3	5.3
⑦	Asahi	Nibetsu	9.5	7.4	6.7	0.8	3.3	5.1
⑧		Soegawa	11.3	9.2	8.3	1.0	2.1	6.0
⑨		Sannoh	14.0	10.2	10.2	1.3	2.3	6.7
⑩		Kanayamataki	12.0	6.0	8.6	0.9	2.4	4.3
⑪		Noda	7.6	7.6	5.4	0.6	1.7	5.7
⑫	Taihei	Hirakata	17.4	12.2	12.6	1.6	3.1	7.1
⑬		Takaragawa	17.6	5.5	11.6	2.6	4.1	5.6
⑭		Yanagida	18.1	13.9	13.0	1.8	3.4	7.4
⑮		Yokomori	22.9	16.6	16.1	2.2	3.8	8.5
⑯	Iwami	Shibano-bashi	13.0	9.2	9.0	1.8	2.2	5.5

Table 2 : List of the mean percentage of nss (not sea salt) of major chemical components of each river.

No.	River	Locality Name	nss-SO ₄	nss-Na	nss-K	nss-Mg	nss-Ca
①		Genryuu	88	22	54	90	95
②	Kamishinryou	Ootaki	81	26	83	55	92
③		Naka	83	28	83	70	96
④		Iijima	83	26	84	66	96
⑤		Mitarashi	67	21	75	55	93
⑥		Asahimata	84	20	73	54	97
⑦	Asahi	Nibetsu	80	21	73	61	96
⑧		Soegawa	83	24	76	61	96
⑨		Sannoh	80	24	76	57	95
⑩		Kanayamataki	71	23	69	63	94
⑪		Noda	85	23	70	66	97
⑫	Taihei	Hirakata	81	23	74	63	95
⑬		Takaragawa	54	16	86	69	93
⑭		Yanagida	79	23	78	61	95
⑮		Yokomori	77	22	78	57	94
⑯	Iwami	Shibano-bashi	78	21	84	58	95

Mg²⁺濃度は、上新城川源流域の試料のデータとその他の地域のデータともに直線的な関係を示し、HCO₃⁻濃度との相関が非常に強い。SO₄²⁻濃度は、太平洋支流の新第三紀シルト岩が分布する宝川のデータ(HCO₃⁻=30-40ppm、SO₄²⁻=5ppm)を除くと、概ね同様な傾向を示す。主化学成分濃度(Cl⁻、SO₄²⁻、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺)の季節変化は、上新城川、旭川、太平洋中下流域では7月、10月に、岩見川では10月、12月にそれぞれ高くなる傾向を示す。

非海塩起源の溶存成分が各河川水試料に占める割合は、河川水中のCl⁻濃度の起源が、すべて海塩起源と仮定し、各地点でのCl⁻濃度と海水Cl⁻濃度の比を用い、実測値から海塩起源の濃度を差し引くことで見積もることができる。各河川の上～中流域や支流では、非海塩起源の割合に差があるものの、下流域ではSO₄²⁻が77-83%、Na⁺が22-28%、K⁺が76-84%、Mg²⁺が57-70%、Ca²⁺が94-96%と比較的類似した割合を示す。また、各河川流域全体を通して、Ca²⁺が92-97%と高い値で変化が少ないのも特徴である (Table 2)。

河川水の微量成分としては、PIXE法ではSi、Fe、Mn、Znが確認された。Si濃度は、それぞれ下流域に従い濃度が増加し、上新城川で4から19ppmへ、旭川で2から12ppmへ、太平洋で3から18ppmへの変化を示し、旭川が低い傾向を示す。岩見川の試料のSi濃度は、5から11ppmである。上新城川支流の新第三紀の安山岩が分布する大滝のSi濃度は5～11ppm、先述した太平洋支流宝川のSi濃度は20～43ppmの高い値を示す。0.45μmを通過した河川水のFe濃度は、それぞれ下流域に向かい増加し、上新城川で0.02～1.4ppm、旭川で0.02～0.7ppm、太平洋で0.02～1.9ppmの変化を示し、旭川が若干低い傾

向を示す。また、各河川ともに7月、10月に濃度が増加する傾向を示す。岩見川のFe濃度は、0.1~0.7ppmの変化を示し、7月、10月の濃度増加は認められなかった。Fe濃度は、各河川ともに上流の玄武岩などの火山岩分布域より、中下流のシルト岩などの堆積岩分布域での河川水が高い濃度を示す (Fig. 3)。

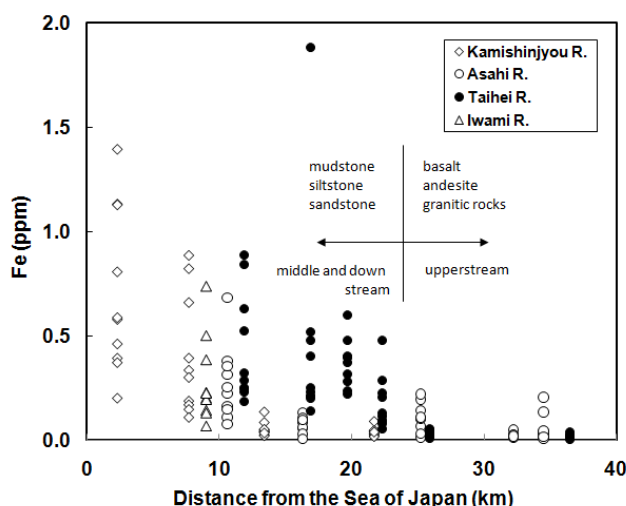


Fig. 3: Relationship between the distance from the Sea of Japan and Fe concentrations of river waters obtained from the area studied.

Mn濃度は、下流域に向かい0.05~0.2ppm増加する。Zn濃度は、旭川上流(仁別)と上新城川源流域で検出限界以上の濃度を持ち、約0.1ppmの濃度を示す。これは、旭川と上新城川源流域にある俎山周辺の鉍化帯(珪化帯や石英脈中に金銀硫化鉍物を伴う)の影響の可能性がある。それぞれの河川中下流域においては、Znの溶存成分と懸濁成分は確認できないことから、河川水中に溶存したZnは合流する河川水により希釈され、検出限界以下になったと判断される。

4.2 懸濁物の化学組成の特徴

2008年12月から2009年12月までの3ヶ月ごとに採取した各地点の試料について、PIXE法で測定した懸濁成分濃度の平均値をTable 3に示す。懸濁物の主成分はSi、Fe、Al、Ca、K、S、Tiで、これらの濃度はSi=9.4~942.2 μ g/l、Fe=1.4~535.5 μ g/l、Al=4.0~434.4 μ g/l、Ca=1.5~24.0 μ g/l、K=1.5~38.7 μ g/l、S=2.1~16.2 μ g/l、Ti=0.1~10.8 μ g/lである。各河川ともに下流域にむかうにしたがい、これらの濃度はそれぞれ増加する。Si、Fe、Al濃度は、他の成分に比較して、10~100倍程度高い。これらに加え、Mn、Zn、

Cr、Cu が 1 μ g/l 以下の濃度で認められた。各河川の Si 濃度は、上新城川で 33.8~406.4 μ g/l、旭川で 9.4~345.4 μ g/l、太平洋で 37.9~565.4 μ g/l を示し、濃度範囲はあまり変わらない。岩見川では 942.2 μ g/l を示し、他の主要河川より 2 倍程度濃度が高い。Al 濃度は、上新城川で 16.9~123.3 μ g/l、旭川で 4.0~145.6 μ g/l、太平洋で 8.5~354.5 μ g/l を示し、太平洋下流域が高い。同様に、岩見川も 434.4 μ g/l と高い。Fe 濃度は、上新城川で 8.0~535.5 μ g/l、旭川で 1.4~128.0 μ g/l、太平洋で 4.3~320.0 μ g/l を示す。特に、上新城川下流と太平洋下流域の泥岩・シルト岩分布域、もしくはその下流域で Fe 濃度は高い。岩見川は 185.8 μ g/l で旭川より若干高い。これらの季節変化は、Si、Al 濃度については、7 月に特に高く、他の時期の河川水試料と比較して、それぞれ 2 倍程度濃度が高い。Fe 濃度の季節変化は、例えば、太平洋柳田で 4 月の 93 から 7 月の 415 μ g/l、上新城川飯島で 4 月の 188 から 7 月の 1491 μ g/l と 4-8 倍程度に増加する。走査電子顕微鏡 (SEM) による観察では、粘土やコロイドと思われる集合体、ケイ藻が認められたため、Si は粘土鉱物とケイ藻の主要元素として、Al はコロイドの主要元素として、Fe は粘土鉱物やコロイドに吸着して、河川下流へと移動すると推定される。

Table 3: List of the mean concentrations (μ g/l) of suspended materials of each river.

No.	River	Locality Name	Ti	Fe	Al	Si	μ g/l			
							S	K	Ca	
①		Genryuu	0.4	8.0	16.9	33.8	2.1	3.7	2.3	
②	Kamishinryo	Ootaki	1.1	18.8	46.7	119.9	2.8	3.9	4.6	
③		Naka	1.9	126.7	73.2	212.8	5.3	7.9	8.8	
④		Iijima	3.2	535.5	123.3	406.4	16.2	10.3	24.0	
⑤		Mitarashi	0.1	1.4	4.0	9.4	2.8	3.3	1.5	
⑥		Asahimata	0.4	6.1	18.5	34.9	3.1	3.9	3.3	
⑦	Asahi	Nibetsu	0.7	33.9	25.9	59.7	2.4	3.6	3.0	
⑧		Soegawa	1.6	44.3	64.5	164.6	3.6	5.9	6.7	
⑨		Sannoh	3.9	128.0	145.6	345.4	5.3	14.9	10.8	
⑩		Kanayamataki	5.5	6.6	8.5	37.9	1.8	1.5	2.3	
⑪		Noda	0.3	4.3	10.1	16.9	1.7	2.2	2.7	
⑫	Taihei	Hirakata	2.6	98.1	83.9	252.6	5.4	7.0	9.4	
⑬		Takaragawa	1.3	217.6	50.7	164.8	6.1	4.1	9.2	
⑭		Yanagida	10.8	278.6	354.5	906.4	9.4	28.7	21.0	
⑮		Yokomori	7.3	320.0	187.3	565.4	13.4	19.6	22.1	
⑯	Iwami	Shibano-bashi	5.1	185.8	434.4	942.2	11.8	38.7	21.4	

4.3 考察

秋田市内を流れる主要 4 河川の化学成分の特徴をまとめると、溶存成分の主化学成分 Cl 濃度は、日本海沿岸に近づくに従い、各河川上流域と比較して 2~3 倍程度増加する。これは日本海からの海塩の影響

が沿岸部ほど増加するためと推定される。また、太平川下流域と上新城川下流域で約 23ppm、旭川と岩見川で 13 から 14ppm の濃度を示し、流域ごとに異なる傾向を示す。Fig. 2 (a)~(e) 中の実線から大きくずれる K^+ 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} の起源は、海塩起源の成分よりも地下水と地層中の岩石による水/岩石反応で溶脱した成分が多いためと推定される。 HCO_3^- 濃度は、太平川下流域と上新城川下流域で 50 から 60ppm、旭川と岩見川で 33 から 37ppm の濃度を示し、 Cl^- 濃度の傾向と同様に、流域ごとに異なる傾向を示す。これらの河川下流域での地下水中の HCO_3^- の起源は、主に地下浅所での有機物の酸化⁵⁾ によると推定される。溶存成分の微量成分は、Si、Fe、Mn、Zn が確認され、Si、Fe 濃度は、太平川下流域と上新城川下流域が高く、旭川で低い傾向を示した。懸濁物の主成分の中で濃度が高いのは、Si、Fe、Al である。Si 濃度は、河川ごとに大きな差異は認められないものの、Al 濃度は、太平川下流域が高い傾向を示す。Fe 濃度は、上新城川下流と太平川下流域のシルト岩・砂岩分布域で高い。

このような溶存成分や懸濁成分の河川ごとの差異は、集水域内に分布する地層と涵養されている地下水との反応に密接に関連することが予想される。そこで、隣接する河川でありながら、観測結果の異なる旭川と太平川の地層と河川水の特徴について考察する。旭川(⑤~⑨)は、⑤萩形層安山岩、⑥太平山花崗岩類、⑦女川層俎山火山岩類(安山岩)、⑧船川層泥岩が分布し、流域の 8 割程度には火成岩類が分布し、堆積岩分布域は、⑧添川周辺に限られる。⑨は市街地である。太平川は、⑩及び⑪西黒沢層玄武岩、⑫笹岡層砂岩、⑬笹岡層砂岩、⑭天徳寺層シルト岩が分布し、旭川とは逆に、流域の 8 割程度には堆積岩類が分布し、火山岩類分布域は⑩金山滝、⑪野田の上流域に限られる。⑮は市街地である。溶存成分の主化学成分は、それぞれの河川の最下流の太平川横森(⑮)と旭川山王(⑨)を比較すると、 Ca^{2+} を除き総じて 1.6 倍程度、太平川横森が高い。 Cl^- 濃度は、すべて海塩起源と推定されるため、隣接する両河川で Cl^- 濃度や降水が地下水として涵養される割合が大きく異なることは考えにくい。従って、旭川では、下流域の泥岩地域においても、深層を移動してきた上流域の水が湧出し、河川水となり流れ下っている可能性が示唆される。

5 まとめ

旭川、太平川を含む河川水の水質の特徴と地質との関連を考察するために、秋田市内の主要河川水の溶存成分(主化学成分、微量成分)及び懸濁成分の特徴について検討した結果、以下の結論を得た。

1. 主要河川の溶存成分の主化学成分は、日本海沿岸に近づくに従い、それぞれ増加する。Cl濃度では、各河川上流域と比較して2~3倍程度増加する。
2. 溶存成分の微量成分は、Si、Fe、Mn、Znが確認され、Si、Fe濃度は、太平川下流域と上新城川下流域が高く、旭川で低い傾向を示す。
3. 懸濁物の主成分の中で濃度が高いSi濃度は、河川ごとに大きな差異は認められないものの、Al濃度は、太平川下流域が高い傾向を示す。Fe濃度は、上新城川下流と太平川下流域のシルト岩・砂岩分布域で高い。
4. 旭川では、下流域の泥岩地域においても、深層を移動してきた上流域の水が湧出し、河川水となり流れ下っている可能性がある。

文献

- 1) 佐藤正史・船山幸夫(1975): 秋田市の浅層地下水Ⅱ, 秋田地学, 第16巻, p.21-25.
- 2) 内田洋平・丸山あゆみ・池田香菜子・藤井光・安彦宏人(2005): 観測井の少ない地域における浅層地下温度構造の推定—秋田平野の例—, 日本水文科学会誌第, 第35巻, 4号, p.191-203.
- 3) 川原谷浩・石山大三・松葉谷治・世良耕一郎(2007): 秋田平野を流れる旭川の河川水の地球化学的特徴, NMCC共同利用研究成果報文集14, p.170-6.
- 4) 川原谷浩・石山大三・世良耕一郎(2008): 秋田市太平川の溶存成分および懸濁成分の特徴と水質形成機構, NMCC共同利用研究成果報文集15, p.28-35.
- 5) 影山勇雄(2003MS): 河川水の溶存全炭酸の濃度及び炭素同位体比について, 秋田大学卒業論文, 31p.

Geochemical characteristics of concentrations of major and minor elements of main four rivers flowing through Akita plain

Hiroshi Kawaraya¹, Daizo Ishiyama¹ and Koichiro Sera²

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

Abstract

The purpose of this study was to clarify the characteristics of chemical compositions of river water of Kamishinjyou, Asahi, Taihei and Iwami Rivers flowing through Akita Plain. Concentrations of major and minor elements and suspended materials with particle size over 0.45 μm in the water were measured using ion chromatography and the PIXE method. Major chemical concentrations increase by about two or three times from the upperstream region to the Sea of Japan coast in each river. These increases are thought to be caused sea salt. As for minor components, Si, Fe, Mn and Zn were detected, and Si and Fe concentrations were high in the downstream regions of Kamishinjyou and Taihei Rivers and low in Asahi River. In the main suspended materials with particle size over 0.45 μm , concentrations of Si were high in all three rivers and the concentrations of Al was high in the downstream region of Taihei River. The concentration was high in areas of siltstone and sandstone in the downstream region of kamishinjyou and Taihei Rivers. In Asahi River, there is a possibility that groundwater sprang up in the upperstream region.