

秋田県渋黒川-玉川-雄物川水系の河川水中の懸濁物の特徴

石山大三¹ 佐藤比奈子¹ 水田敏夫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

秋田県渋黒川-玉川-雄物川水系の河川水は、上流部で火山性温泉水の流入などがあり、河川水中の溶存成分濃度が高いことが知られている¹⁾。河川水の分析の場合、0.45 μm の濾紙で河川水をろ過して、そのろ液を分析することが多い。きれいな河川水のろ過を行った場合でも、濾紙の上には河川水中の懸濁物が残る。このことは河川水による物質の運搬が、溶存物質や 0.45 μm より細粒な物質だけでなく、0.45 μm より大きいサイズで運搬されていることを示している。しかしながら、濾紙の上に残留するごく少量の物質を測定する有効な方法がこれまでなかったため、懸濁物を構成する元素種とその量についてはあまり検討されてこなかった。PIXE 法の無標準定量法²⁾では濾紙の上のごく少量の物質の定量分析が可能である。今回はこの手法を用いて渋黒川-玉川-雄物川水系の河川水を対象に、上流から下流まで河川水中の懸濁物の構成元素の種類とその量の変化を検討した。

2 河川の概要

研究をおこなった河川は、秋田県八幡平秋田焼山火山に源流を持つ渋黒川-玉川-雄物川水系である (Fig 1)。本水系の源流から流れ下る河川水は、叫沢地熱地帯、玉川温泉地熱地帯からの酸性温泉水と合流した後、玉川温泉地熱地帯の下流約 2.4 km で中性の pH の玉川本流の河川水と合流する。この河川水は、支流から流れ込む河川と合流しながら玉川ダム、鎧畑ダム、田沢湖を経由して、角館へ流れ下る。角館でほぼ中性の pH の桧内川と合流し、さらに大仙市大曲へ流れる。大仙市大曲では、本河川水は、湯沢-横手地域から流れ下る雄物川本流に合流し、秋田市へ雄物川として流れ、秋田市割山で日本海に流出する。雄物川の大仙市大曲から秋田への区間では、荒川-畑鉦山地域からの支流河川水が本水系に合流する。

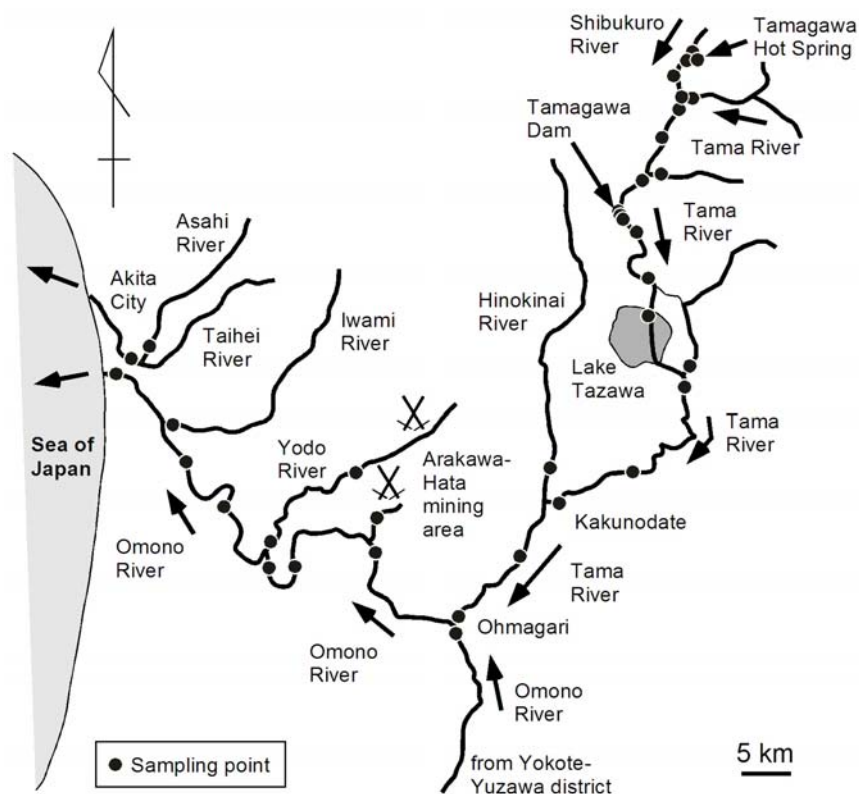


Fig. 1. Map showing the location of sampling sites from the headwaters to the lower reaches of Shibukuro River-Tama River-Omono River system.

3 試料採取法、試料調製法および測定法

検討した試料は、本河川の上流部に存在する玉川温泉から秋田市の雄物川河口までの約 140 km の区間の河川水中に含まれる 0.45 μm 以上のサイズの懸濁物である。ろ過に用いたろ紙は 0.45 μm のろ紙であり、80ml の河川水をろ過した。懸濁物の化学組成は、ろ過済みのろ紙を PIXE 化学分析用支持プレートに直接固定し、NMCC の PIXE 装置により測定された。定量分析の解析は、無標準定量法²⁾に従いおこなった。得られた 0.45 μm より粗粒な懸濁物の化学組成は、1 l あたりの各元素の重量 ($\mu\text{g/l}$) として示されている。懸濁物の採取とは別に、現地で河川水を 0.45 μm のろ紙でろ過し採取し、その河川水に HNO_3 を加え 3% HNO_3 溶液として、実験室に持ち帰った。この溶液を ICP-MS で測定し、河川水中の 0.45 μm 以下で存在する各元素の含有量を求めた。この含有量は、河川水 1 l 中に存在する溶存状態および 0.45 μm 以下の懸濁物として存在するものの合計の含有量である。一方、ろ紙を直接測定して得られる 0.45 μm 以上で存在する元素の含有量は、河川水 1 l 中に含まれる 0.45 μm 以上の懸濁物の各元素の含有量である。

4 渋黒川－玉川-雄物川水系の懸濁物の化学組成の特徴

本水系の河川水の pH は、上流部では玉川温泉の強酸性温泉水が河川水に流入するために約 pH=2 の酸性

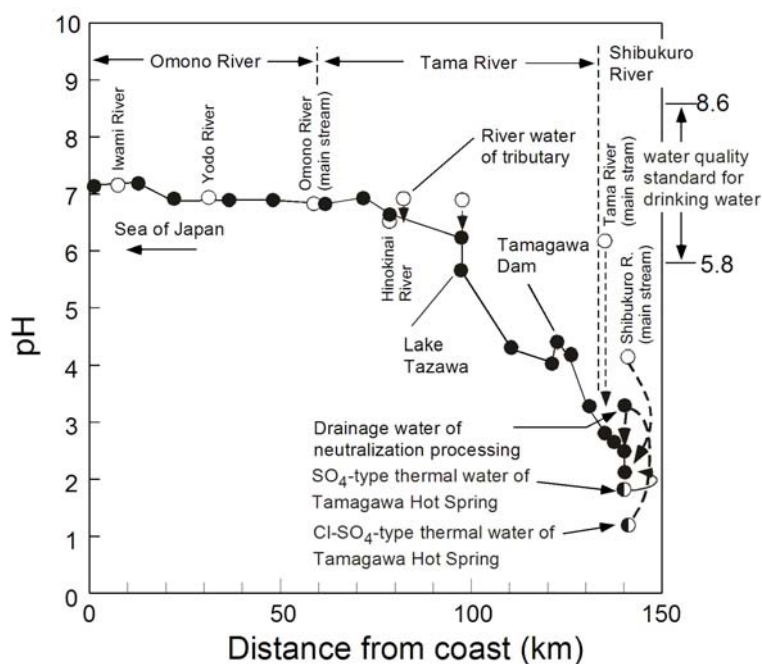


Fig. 2. Variation of pH values of river water from the headwaters to the lower reaches of the river system.

の河川水である。源流域近くの温泉地域から約 40km 下流になると pH=6 程度になり、その後雄物川河口にかけて pH=7 に変化する (Fig. 2)。本水系の懸濁物の主要化学成分は、上流域と下流域ではその含有量は異なるが、Si、Al、Na、K、Ca、Mg、Fe、S である。これらの元素は、S を除くと、珪酸塩鉱物を構成する元素であり、懸濁物は粘土鉱物から構成されている可能性が考えられる。懸濁物を構成する Si、Al、Ti、K の濃度は、上流から下流にかけて、類似した変化を示す (Fig. 3)。本水系下流域の雄物川と比べると、渋黒川と玉川の中流から上流では 0.45 μm 以上で存在する各元素の含有量は低い。玉川上流部には 0.45

μm 以上で存在する Si、Al、Ti、K の含有量が高くなる地点がある。この地点は、田沢湖に引き込まれた玉川河川水が再度玉川に放出され、pH=7 程度の河川と合流し、pH が中性に変化した地点に対応する。さらに下流の玉川中流から雄物川にかけて 0.45 μm 以上で存在する Si、Al、Ti、K 含有量は増加し、雄物川河口から上流 40 km 地点でもっとも高くなり、その後雄物川河口にかけて減少する傾向がある。

0.45 μm 以上で存在する Fe 含有量は、渋黒川上流部から渋黒川-玉川合流地点まで増加し、その後減少する (Fig. 4)。この Fe 含有量は、渋黒川-玉川水系の河川水が雄物川に合流後に Si、Al 等の含有量の挙動と同様に再度増加し減少する。Mn 含有量は、渋黒川-玉川水系では田沢湖周辺で増加は認められるものの、全体としては玉川が雄物川に合流した後にその含有量の大きな増加と減少が認められる。As 含有量の濃度変化は、主成分元素の含有量変化と異なり、渋黒川上流部から渋黒川-玉川合流地点まで増加し、その後減少し、主成分元素に認められる雄物川での増加と減少は認められない (Figs. 3 & 4)。渋黒川-玉川での As 含有量変化は、Fe 含有量変化と対応しており、As が Fe 水酸化物に吸着し、懸濁物、さらには沈殿物として河川水から取り除かれていることに対応していると考えられる。0.45 μm 以上で存在する Zn 含有量は、渋黒川-玉川では 0.1~0.5 $\mu\text{g/l}$ の範囲で増減を示すが、雄物川では主成分元素の変化と同様に雄物川河口から上流 40 km 地点でもっとも高くなり、その後雄物川河口にかけて減少する (Fig. 4)。一方、河川水中の 0.45 μm 以下で存在する Zn 含有量は、本水系上流部から下流部にかけて低下する傾向が認められる (Fig. 5)。本水系中流上部の田沢湖を通過した河川水が再度玉川へ戻る地点で、河川水の pH が 5.7 から 6.2 に変化する。この地点で、河川水中の 0.45 μm 以下で存在する Zn 含有量の低下と、0.45 μm 以上で存在する Zn 含有量の増加が認められる (Figs. 4 & 5)。このことは pH の変化に伴い粗粒な物質に Zn が濃集することを示す。下流域の雄物川では鉱山地帯からの河川が本水系に合流する。この支流河川水の Zn 含有量は本水系より高い (Fig. 5)。

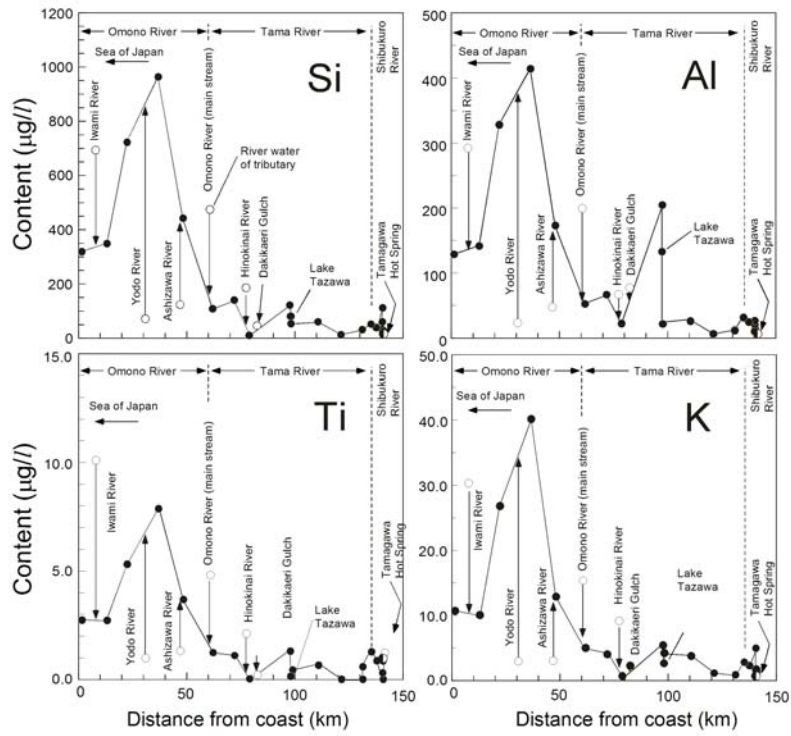


Fig. 3. Si, Al, Ti and K contents of residues of 0.45 µm filtration of river water from the headwaters to the lower reaches of the river system.

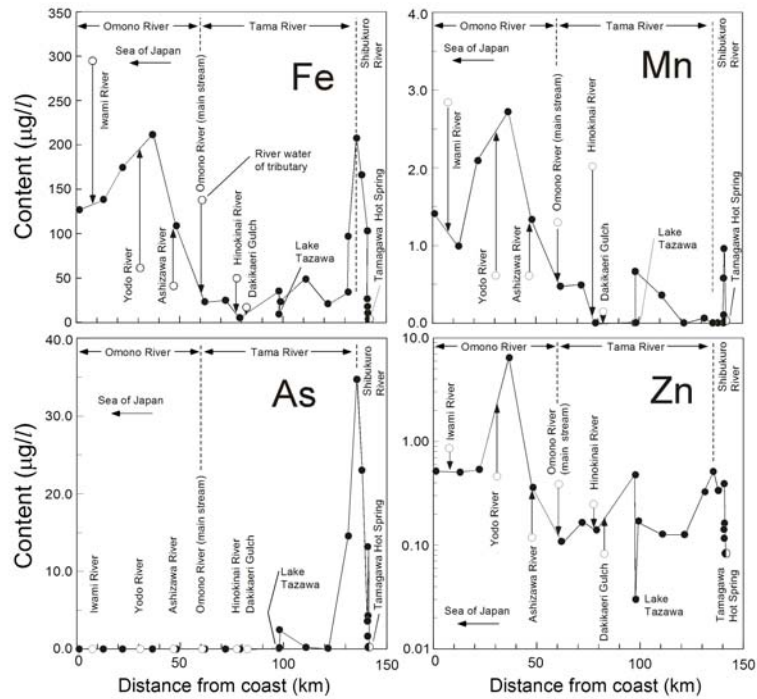


Fig. 4. Fe, Mn, As and Zn contents of residues of 0.45 µm filtration of river water from the headwaters to the lower reaches of the river system.

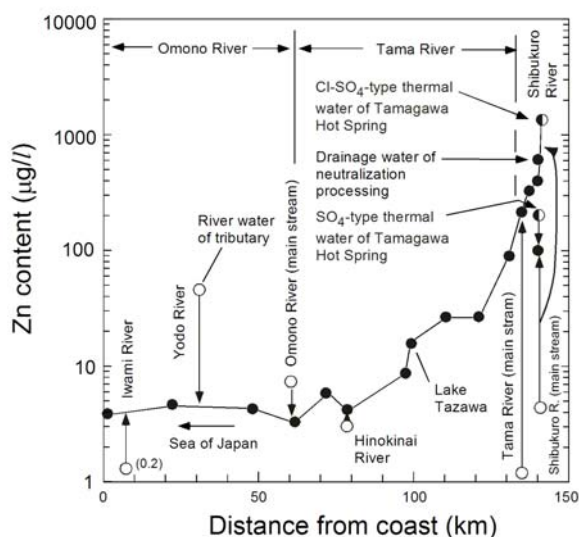


Fig. 5. Zn content in filtrate of 0.45 μm filtration of river water from the headwaters to the lower reaches of the river system.

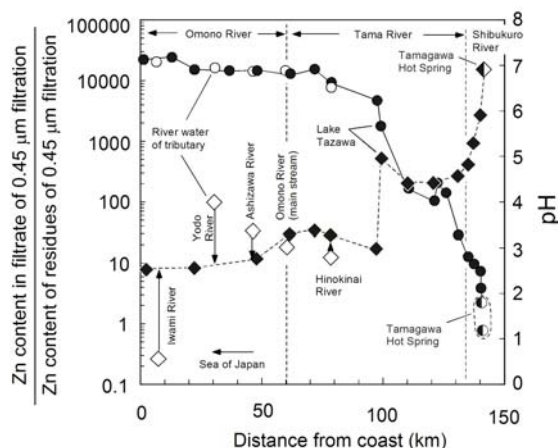


Fig. 6. Diagram showing relation between variations of pH values (circles) and weight ratios (diamonds) of Zn contents in filtrate of 0.45 μm filtration to residues of the filtration of river water from the headwaters to the lower reaches of the river system.

本水系雄物川流域での 0.45 μm 以上で存在する Zn の含有量は、主成分と同様に高くなり、鉱山地域からもたらされる Zn は、河川水中の粘土鉱物のような懸濁物に固定される可能性がある。

河川水の Zn 成分の中で 0.45 μm 以上で存在する Zn と 0.45 μm 以下で存在する Zn の質量比を Fig. 6 に示した。河川水中の Zn の場合には、0.45 μm 以下で存在する Zn が多く、 $[0.45 \mu\text{m 以下で存在する Zn}] / [0.45 \mu\text{m 以上で存在する Zn}]$ 比は、2800 から 10 程度まで変化する。酸性の河川水ではこの比が高く、本水系中流部上部において河川水の pH が酸性から中性に変化する地域ではこの比が小さな値に変化する (Fig. 6)。しかし、この比は下流に向い、再度大きくなり、その後 10 程度に減少する。特に、本水系の下流部で鉱山地域から合流する支流河川から 0.45 μm 以下で存在する Zn として Zn がもたらされている (Figs. 5 & 6)。この付近の雄物川の河川水の pH は、ほぼ中性で、0.45 μm 以上の粘土鉱物のような懸濁物に Zn が濃集しているので、懸濁物により河川中の Zn が取り除かれ、河川水の水質がコントロールされている。本水系下流域では、河川水により運搬される Zn の約 1 割が 0.45 μm 以上で存在する懸濁物などとともに運搬されていると考えられる。

5 まとめ

河川水の化学成分は、河川水中の懸濁物の影響を受けている。As は、本水系上流部で河川水の pH が 3.3 から 4.2 に変化する地域で、Fe と共に懸濁物として河川水から取り除かれ、上流部に沈殿する傾向がある。Zn は、本水系中流部上部の河川水の pH が 5.7 から 6.2 に変化する地域と本水系下流側で、0.45 μm 河川水中の元素の変化様式は異なる。日本海に近い雄物川では、河川により運搬される Zn の約 1 割が 0.45 μm 以上で存在する懸濁物とともに運搬されていると推定される。

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 (2005): 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, No. 13, 128-134.
- 2) Sera, K., Futatsugawa, S. and Ishiyama, D. (1999): Application of a powdered-internal-standard method combined with a method of correction for self-absorption of X-rays to geological, environmental and biological samples. International Journal of PIXE, vol. 9, 63-81.

**Geochemical characteristics of suspended particles in water of
Shibukuro River-Tama River-Omono River system,
Akita prefecture, Japan**

Daizo Ishiyama¹, Hinako Sato¹, Toshio Mizuta¹ and Koichiro Sera²

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

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

Abstract

The chemical composition of residues larger than 0.45 μm in water of the Shibukuro River-Tama River-Omono River system was examined by the PIXE method to estimate the ratios of amounts of elements transported as suspended particles in total amounts transported by river water in the river system. The chemical composition of the river water is controlled by formation of suspended particles and absorption of elements on the surfaces of suspended particles. Arsenic in the river water is precipitated with iron at the point at which pH of the river water changes from 3.3. to 4.2 in the upper reach of the river system. Zinc is removed from the river water as absorption on suspended particles larger than 0.45 μm at the point at which pH of the river water changes from 5.7. to 6.2 in the middle part of the river system and in a lower reach of the river system where pH of river water is around 7. The amount of zinc transported as suspended particles in river water of the lower reach is estimated to be about 10% of the total amount of zinc transported by the river water.