

## 秋田県の河川堆積物の S と Mn 濃度の地球化学的特徴

石山大三<sup>1</sup>、川原谷 浩<sup>1</sup>、佐藤比奈子<sup>1</sup>、早川祐美<sup>1</sup>、Can Pham Ngoc<sup>1</sup>

若狭 幸<sup>1</sup>、張建東<sup>2</sup>、世良耕一郎<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 秋田大学工学資源学部

010-8502 秋田市手形学園町 1-1

<sup>2</sup> 中南大学地球科学環境工学部

中華人民共和国湖南省長沙

<sup>3</sup> 岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0603 岩手県滝沢市留が森 348-58

### 1 はじめに

秋田県には、多くの鉱物資源や温泉が存在する。一方、秋田県では米を中心に野菜や果樹なども含め多くの農作物が生産されている。秋田県のこれらの農作物や飲料水は、河川水を介して鉱物資源や温泉水の影響を受けている。2011年10月～12月に秋田県の河川水と河川堆積物について県内河川125ヶ所の地点で試料採取が行われた。これらの河川堆積物中のSとMn濃度についてはPIXE法により、河川水中のSO<sub>4</sub>とMn濃度については、イオンクロマトグラフ法とICP-MS法により測定した。これらのデータから作成された地球化学図を基に堆積物と河川水それぞれに含まれるSとMn濃度分布の関係を検討し、SとMnの地球化学的特徴を検討した。

### 2 試料採取方法と分析方法

試料採取は秋田県内の河川125カ所で行われた(Fig. 1)。堆積物試料は、河川底質を採取し、実験室で乾燥後、80メッシュ(180ミクロン)の篩で篩分けを行った。その80メッシュ以下の試料を、ポリカーボネート膜に固定し、NMCCのPIXE装置により分析した<sup>1</sup>。定量分析結果を得るための内標準元素濃度には、

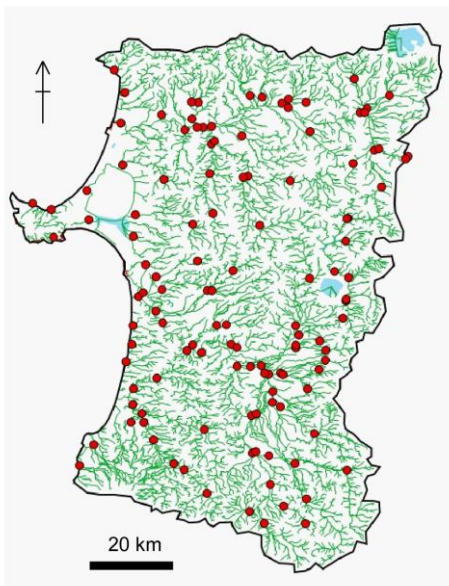


Fig. 1 Map showing location of samples of sediments on river bed and river waters in Akita Prefecture.

原子吸光分析で測定された堆積物試料の Fe 濃度が使用された。河川水試料は、0.2 ミクロンのメンブランフィルターでろ過され、その試料がイオンクロマトグラフィー法と ICP-MS 法で分析された。今回測定に用いた試料は、PIXE 分析としては粗粒な試料であり、他の元素による X 線の吸収の影響があり<sup>1</sup>、定量値としては今後さらに詳細な検討が必要である。しかしながら、河川堆積物と河川水中の S および Mn の関係を検討するために、得られた分析値について GIS ソフトウェアの一つである ArcGIS を使い、S と Mn の濃度分布を示した。本研究で得られたデータは、試料採取地点の河川堆積物と河川水の濃度データであるが、ArcGIS を使い、逆距離加重法 (IDW) にて各地点の S と Mn 濃度を内挿したため、試料を採取していない山地や丘陵部の河川堆積物や河川水についても濃度分布

が示されている。このことは、山地や丘陵部の河川堆積物や河川水の推定値は、内挿補間の結果得られた推定値であり、これらの地域の小規模河川の河川堆積物と河川水が推定値の濃度を持つことは意味していない。本研究の地球化学図で示される濃度分布は、秋田県広域全体としての広域的濃度分布を意味している。

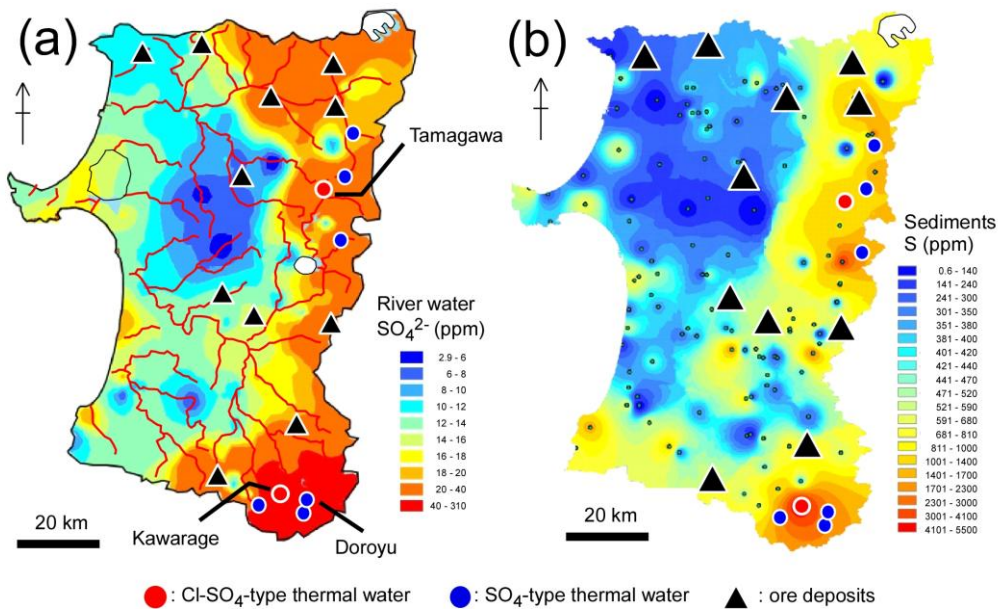


Fig. 2 (a) Map showing distribution of concentration of  $\text{SO}_4^{2-}$  in river water in Akita Prefecture, (b) Map showing distribution of concentration of S in sediments on river bed in Akita Prefecture.

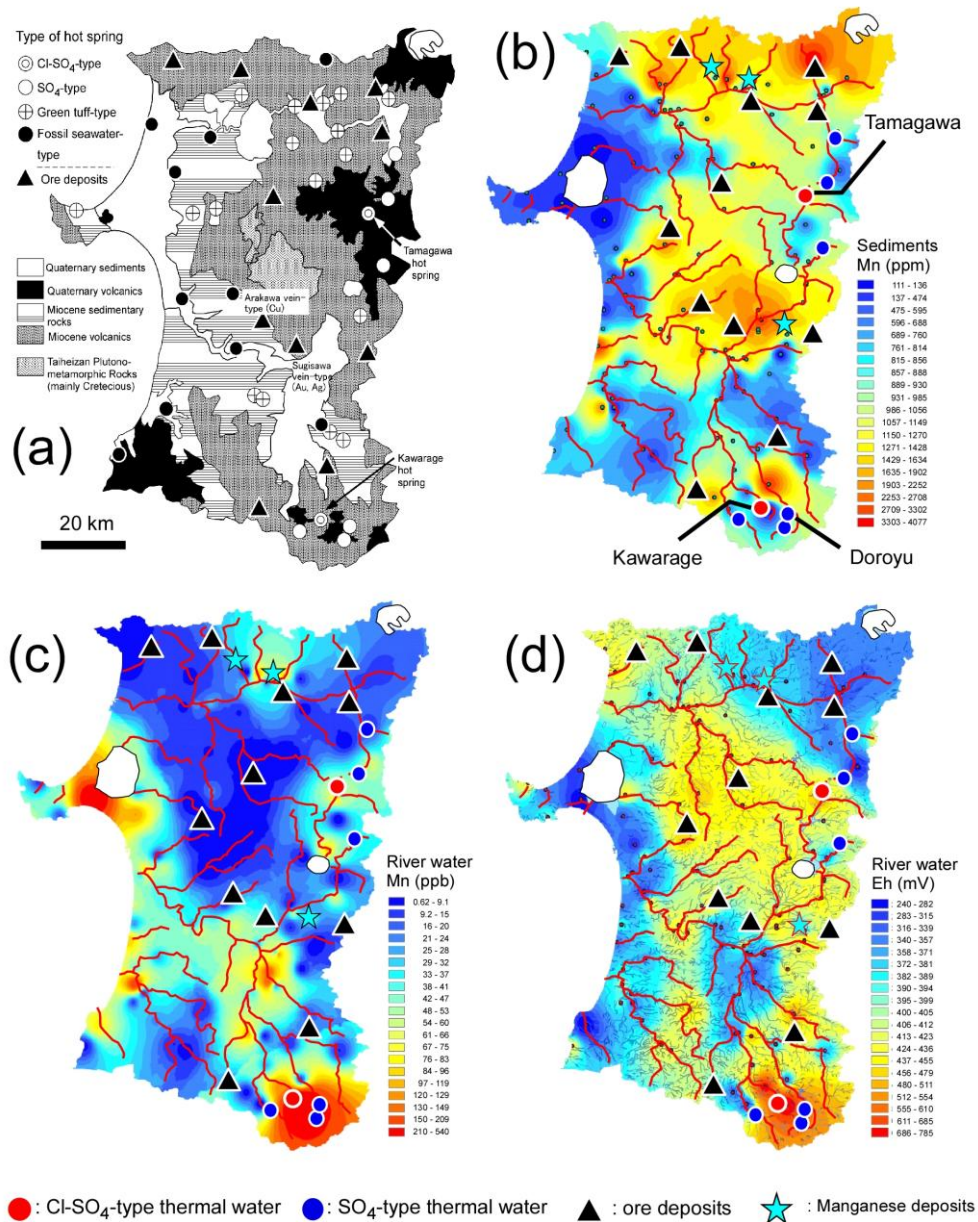


Fig. 3 (a) Simplified geologic map in Akita Prefecture<sup>2</sup>. Distribution of thermal waters and ore deposits are also shown in the map, (b) Map showing distribution of concentration of Mn in sediments on river bed, (c) Map showing distribution of concentration of Mn in river water, (d) Map showing distribution of Eh values of river water

### 3 堆積物中の S と Mn 含有量の分布

河川堆積物の S 濃度と河川水の SO<sub>4</sub> 濃度を Fig. 2 に示した。堆積物中の S 濃度は、秋田県東部の奥羽山脈に沿った地域と八郎潟南部、鳥海山北西部の日本海沿岸部が高い。河川水中の SO<sub>4</sub> 濃度も同様な分布を示す。特に Cl-SO<sub>4</sub> 型の玉川温泉と川原毛温泉周辺の河川堆積物の S 含有量が高いことは、温泉水に由来する

SO<sub>4</sub>が硫酸塩鉱物として堆積物中に固定されている可能性を示唆する。このことに基づくと、堆積物中のSの濃度分布と河川水中のSO<sub>4</sub>濃度分布が全体的に類似することは、堆積物中のSが河川水中のSO<sub>4</sub>に由来し、硫酸塩鉱物として固定されていることを示すと考えられる。

河川堆積物中のMn濃度は、中新世の火山岩類が分布する地域で高く、中新世の堆積岩類、第四紀の火山岩類、第四紀沖積世堆積物が分布する地域では低い。中新世の火山岩類が分布する地域の中でもマンガン鉱床が分布する周辺では堆積物中のMn濃度が高くなる傾向がある。河川水中のMn濃度は、玉川温泉と川原毛温泉周辺、雄物川上流部（大曲より上流地域）、八郎潟西部、由利本荘市周辺の日本海沿岸部の河川水で高く、河川堆積物中のMn濃度が高い中新世火山岩類分布地域では低い傾向がある。全体的な傾向としては、河川堆積物中のMn濃度が高い地域では河川水中のMn濃度が低く、河川堆積物中のMn濃度が低い地域では河川水中のMn濃度が高い逆相関の関係が認められる。一方、玉川温泉や川原毛温泉周辺の河川では、河川堆積物も河川水のどちらもMn含有量は相対的に高く、全体的な逆相関の関係とは異なる。

河川水中のMn濃度と河川水の酸化還元電位（Eh）の関係がFig. 3dに示されている。全体的な傾向として、河川水の酸化還元電位が低い地域で河川水中のMn濃度が高いという傾向が認められる。このことは、還元的な河川水が存在する地域では、Mnが2価として存在し、河川水に溶解しやすいことを示している。このことは秋田県の河川水のMnの沈澱溶解現象と運搬機構が河川水の酸化還元状態に支配されていることを示すと考えられる。

#### 4 まとめ

秋田県の河川堆積物中のS濃度分布と河川水中のSO<sub>4</sub>濃度分布は類似した分布を示す。このことは堆積物中のSが、硫酸塩鉱物などの硫酸含有鉱物として存在する可能性を示している。河川堆積物と河川水のMn濃度については、河川堆積物中のMn濃度が高い地域では河川水中のMn濃度が低く、河川堆積物中のMn濃度が低い地域では河川水中のMn濃度が高い逆相関の関係が認められる。このことは、還元的な河川水が存在する地域では、Mnが2価として存在し、河川水に溶解しやすいことを示しており、秋田県の河川水のMnの沈澱溶解現象と運搬機構が河川水の酸化還元状態に支配されていると考えられる。

#### 文献

- 1) Sera, K., Futatsugawa, S., Ishiyama, D., 1999 Application of a powdered internal standard method combined with a method of correction for self-absorption of X-ray to geological, environmental and biological samples. *Int. J. PIXE*, vol. 9, 63.
- 2) 地質調査所編集, 1992 100万分の1日本地質図第3版, 地質調査所.

## Geochemical characteristics of S and Mn concentrations of sediments on river bed in Akita Prefecture, Japan

Daizo Ishiyama<sup>1</sup>, Hiroshi Kwaraya<sup>1</sup>, Hinako Sato<sup>1</sup>, Yumi Hayakawa<sup>1</sup>,  
Can Pham Ngoc<sup>1</sup>, Sachi Wakasa<sup>1</sup>, Jiandong Zhang<sup>2</sup> and Koichiro Sera<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Graduate School of International Resource Sciences, Akita University  
1-1 Gakuen-Machi, Tegata, Akita 010-8502, Japan

<sup>2</sup>Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education,  
School of Geosciences and Info-Physics, Central South University  
Changsha 410083, China

<sup>3</sup>Cyclotron Research Center, Iwate Medical University  
348-58 Tomegamori Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

### Abstract

Distributions of concentrations of S and Mn in sediments on river bed and river water of river in Akita Prefecture were examined on the basis of data determined by PIXE method for the sediments samples and ion chromatography and ICP-MS methods for river waters. The distribution of S content in sediments is similar to the distribution of SO<sub>4</sub> content in river water. The similarity suggests that S in sediments occurs as sulfate-bearing minerals such as sulfate minerals. Mn content in sediments of river bed is high in areas having low Mn content with high oxidation potential of river water. On the other hand, Mn content in sediments on river bed is low in areas having high Mn content with low oxidation potential of river water. The inverse correlation suggests that dissolution and transportation of Mn in sediments and river waters are controlled by redox environments.