

七北田川河口域の堆積物に関する環境化学的研究

辻 律人, 藤巻宏和, 世良耕一郎¹⁾, ニツ川章二²⁾

東北大学大学院理学研究科地球惑星物質化学科
980-8578 宮城県仙台市青葉区青葉 8-6

¹⁾ 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留が森 348-58

²⁾ 日本アイソトープ協会アイソトープ部
113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45

1 はじめに

近年, 都市部や沿岸域の開発により河川及び海環境の汚染が問題となっている。特に鉛や水銀をはじめとする重金属は, たとえ微量でもその毒性ゆえに生物に重大な影響を与えうるため, 恒常的な監視が必要である。また, 東京の荒川を起源とする重金属元素はその河口部に発達している塩水楔域で沈積していることが, 大嶋他, (2000)¹⁾ によって報告されている。過去には東京湾河口部において底質環境の汚染が問題になったこともあり, 河口はその水系における環境汚染を考える際に注目すべきエリアであると言える。

本研究では, 塩水楔域において沈積している重金属元素の種類及びそのメカニズムの解明を試みる。またその沈積機構を支配している要因を考察する。これらを通して, 河口域での重金属沈積機構について総合的に解釈することを目的とする。そこで本研究では, 河口の堆積物を分別溶解法といわれる方法で処理し, 河口域において重金属がどのような形態で堆積物中に存在しているかを明らかにする。これを通して重金属が濃集している原因を究明し, 河口域での諸現象について考察する。

2 調査研究地域

本研究において対象とした七北田川は, 宮城県仙台市の中央部を通り仙台港へと抜けている2級河川である(図1)。七北田川河口部では, ハゼを釣る人や貝を獲る人が多く見られ, また沿岸域ではサーフィンなどのマリンスポーツに興じる人々も多い。このように, 七北田川河口域は人間活動の非常に多い地域であるが, 上流に鉱山等は無く, また流域に大きな工場地帯もない。そのため自然におきる河口での重金属濃集について調査研究するには適しており, 重金属濃集の調査をするとともに, そのメカニズムについて考察し, 七北田川河口域における底質環境の評価も並行して行う。七北田川上流域では河岸段丘が発達しており, 七北田ダムから実沢付近まで急な勾配の段丘面が形成されている。これらの部分は段丘レキ層からなっており, その下部には塩濃度の高い(Cl: 200~1,500ppm)粘土層が分布している。仙台平野に入ると, 七北田川周辺には沖積層が広がっている。図2に示したのは仙台平野における, 七北田川に沿った地層断面図である²⁾。七北田川の河底は下流に向かって沖積陸生粘土層~沖積風成砂層と変遷していくことが分かる。

3 調査地域及びサンプリング

3.1 調査地域

調査は図1で示した七北田川河口から上流にかけて約3kmの範囲で行った。調査地点は地点1, 4, 5, 6, 10～13の計8箇所で、隣り合う調査地点がほぼ同じくらいの間隔になるようにした。本研究では結果が海水の挙動に大きく影響されることが予想される。よって河口域の海水循環に影響を与える河川の流量

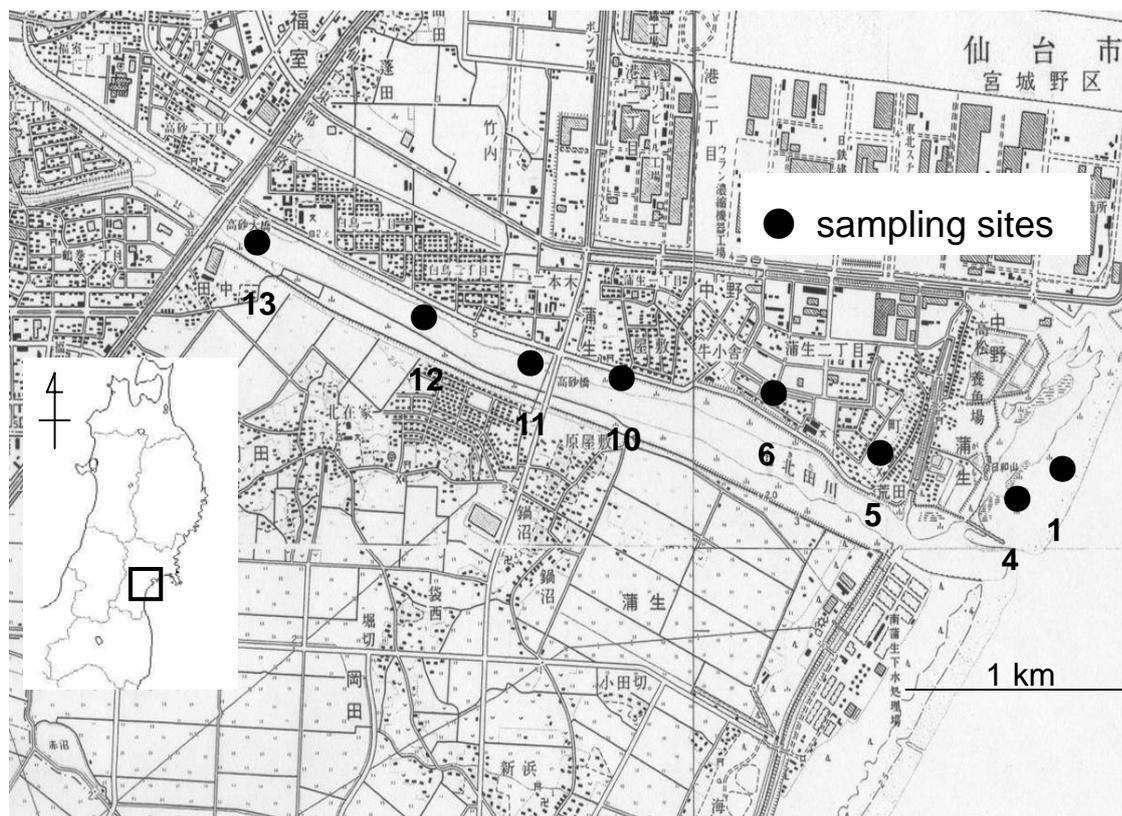


図1 調査地域、及び試料採取地点

国土地理院発行1:25000地形図 「仙台東北部」「仙台東南部」「塩釜」を利用³⁾

にも注目が必要である。このことから、試料採取および現地調査は大雨の後を避け、異なる調査日で潮位に極端な差が出ないようにし、なるべく短期間のうちに済ませよう努めた。現地調査とあわせて、底質堆積物の採取を行った。本研究では塩水楔域で起きている現象を観察対象としているため、海水や河川水などと接触がある堆積物での試料採取が必要とされる。よって干潮時に露出した河川の底質堆積物を採取した。また、地点10～13の4箇所で堆積物の2層構造が観察されている。ここでの土壌表面では河川水による堆積物の運搬が高い頻度で起こっていると考えられる。よって地点10～13では、下部の堆積物を分析用の試料とし、サンプリングを行った。また地点5では、堆積物の3層構造が確認された。この地点では上部、中部、下部の堆積物をそれぞれ分析用の試料とした。

また、調査地域の水環境（PH及び塩濃度）を調べるために、水試料の採取を行った。これについては満潮及び干潮時に2回の試料採取を実施した。なお採水時の潮位は、満潮時で160cm前後、干潮時で100cm前後であった。

3.2 水試料のPH測定

採水してきた水試料をスターラーで脱気しながら、PH測定を行った。得られた値は小数点第三位を四捨五入した。

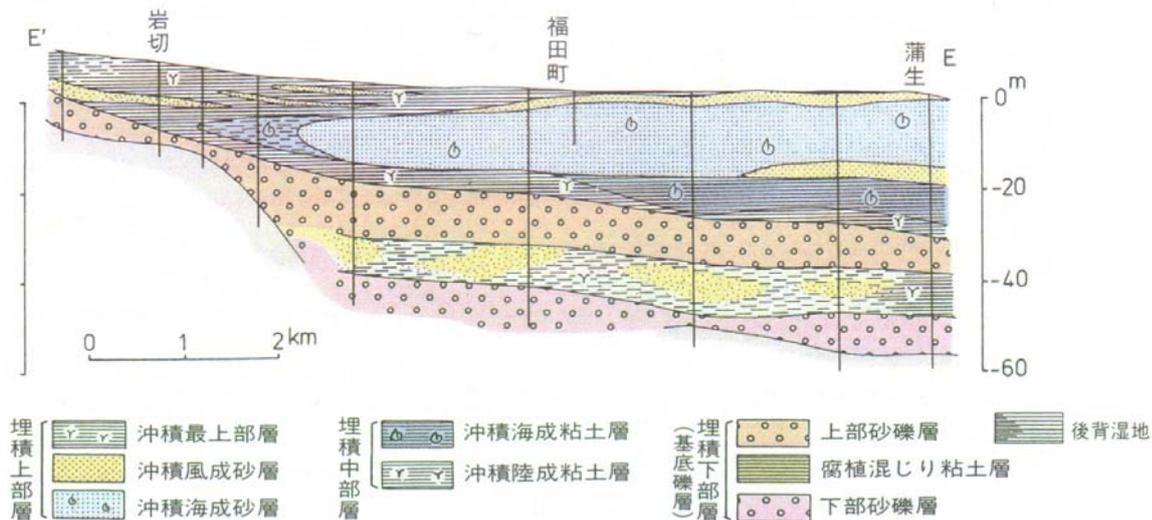


図2 仙台平野における七北田川の地質断面図²⁾

3.3 イオンクロマトグラフィーによる水試料の分析

イオンクロマトグラフィーにより、水試料中のイオン (Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^-) 濃度を測定した。分析には、島津製作所のパーソナルイオンアナライザ (PIA1000) を用いた。試料は分析を行う前にろ過し、必要なものについては希釈した。また、得られた値と七北田川のデータ⁴⁾との比較を行った。

4 予備実験

一般的な分別溶解法などの溶出試験では、抽出処理の際に振とう器を用いている。しかし、本研究ではその代替品として超音波洗浄器を用いたため、抽出に必要とされる時間の検討が必要となった。本研究における分別溶解法では4つの抽出行程において、超音波洗浄器を用いた振とうを行っている。この4つの行程において振とう時間が2時間、4時間、6時間の抽出をそれぞれ行い、その抽出量を比較することで本実験に必要とされる振とう時間の検討を行った。

また超音波洗浄器を用いると、振とうの際に分子の熱運動により溶液の温度が上がってしまう。よって温度の上昇を避けるために、振とうの際に超音波洗浄器の水を15分に一回交換することで、溶液の温度を維持した。

4.1 試料の前処理

抽出量の比較のため、実験には全て地点10にて採取された堆積物を用いた。試料は採取してきたものを60°Cのオーブンで乾燥させた。これをふるいにかけて、粒径250 μm 以下の細粒部分を分離し、これを分析用の試料とした。これは、金属元素は細粒の粒子 (<61 μm) と結合しているという (Forstner and Salomons, 1988)⁵⁾らの報告に従って行った。

4.2 超音波洗浄器を用いた振とう抽出

超音波洗浄器を用い、超純水による振とう抽出を行った。この際、1.0 g の試料に対し 100ml の超純水を使用した。ここで用いた超純水は大気と平衡のものである。超音波洗浄器を用いて 2 時間、4 時間、6 時間の振とうをそれぞれ行い、それを遠心分離機 (4000rpm, 30min) で分離した。その後、上澄みをメンブレンフィルター ($\phi=0.45\mu\text{m}$) でろ過し、得られた溶液は直ちにポリ瓶に移した。

同様に酢酸による抽出を行った。1.0 g の試料に対し 20ml の酢酸 (0.11M) を使用した。超純水の場合と同様に、超音波洗浄器を用いて 2 時間、4 時間、6 時間の振とうをそれぞれ行い、分離、ろ過の過程を経て得られた溶液はポリ瓶に移した。

同様に、塩化ヒドロキシアニモニウムによる抽出を行った。1.0 g の試料に対し 20ml の塩化ヒドロキシアニモニウム (0.1M) を使用した。超純水、酢酸の場合と同様に、振とうをそれぞれ行い、分離、ろ過の過程を経て得られた溶液はポリ瓶に移した。

同様に、過酸化水素による抽出を行った。1.0 g の試料に対し 40ml の過酸化水素 (8.8M) を使用した。これについても超純水、酢酸、塩化ヒドロキシアニモニウムと同様に、振とう抽出を時間別にそれぞれ行い、分離、ろ過の過程を経て得られた溶液はポリ瓶に移した。

4.3 振とう時間による抽出量測定

4.2 によって得られた溶液を硝酸溶液とし、ICP-MS (誘導結合プラズマ質量分析計, Perkin Elmer SCIEX 社製 ELAN6000) を用いて分析した。共存元素の補正や、内部標準を用いるなどの定量分析に必要な操作は行わず、半定量的な分析にとどめた。対象とした元素は、Cr・Cu・Zn・Cd・Pb である。これらの元素の振とう時間別抽出量を、用いた試薬ごとの比較を行った。また抽出時間の検討のため、必要なものは対数曲線で近似し考察を行った。

5 分別溶解法

分別溶解法とは、別々の試薬を用いて試料から段階的に重金属などの元素を分別していく方法である。分別溶解法には様々あるが、BCR ("Bureau of Reference" of the Commission of the E. U.) が提唱している 3 段階の分別溶解法は、同局に管理されている湖底堆積物の標準試料 (CRM-601) において、Pb, Cu, Ni, Cr, Cd, Zn の分析値について非常によい再現性を持つという Mester et al, (1998)⁶⁾ 等の報告がありそれに従った。この方法は以下の様な手順で行われている。

- 1 酢酸による抽出 (exchangeable+carbonatic phase)
- 2 塩化ヒドロキシアニモニウムによる抽出 (easily reducible phase)
- 3 過酸化水素による抽出 (oxidisable phase)

分別溶解法において抽出された元素の存在形態は、括弧内に記したように解釈されている。本研究では重金属の存在形態をより詳しく調べる必要がある。よって分別溶解法の 1 段階目に、超純水による抽出行程を加えるという変更を行った。これは BCR の方法に従うと、exchangeable phase と carbonatic phase の区分ができないためである。よってこの行程により、exchangeable phase の定量を試みた。

また、通常は分別溶解法を行った後に、残渣を強酸 (塩酸, 硝酸, 過塩素酸, 過酸化水素などの混合酸) で溶解処理することで含有量を定量する。しかし、本研究ではシリケート格子に含まれているような、強い結合の重金属元素は定量対象としていない。そういった元素は、堆積物に固定されていると見なすことができ、天然において水環境中に溶出しうる汚染物質とは考えにくいためである。しかし、堆積物そのものを人

間などの生物が取り込む場合もあるため、その代わりに行程として塩酸、硝酸の混合酸による抽出を行った。

5.1 試料の前処理

分別溶解法に用いた試料は、地点 1, 4, 6 のもの、地点 5 の 3 個 (5U, 5M, 5L)、地点 10~13 の下部 4 個の計 10 個である。採取してきた土壌試料はまず 60°C のオーブンで乾燥させた。これをふるいにかけ、分析試料として用いる細粒部分 (<250 μm) を分離した。

5.2 分別抽出

分別溶解法を用い、得られた試料を分別抽出した。なお、ここで記している振とう時間は予備実験の結果を反映させたものである。

第一段階目として、超純水による抽出を行った。この際、1.0 g の試料に対し 100ml の超純水を使用した。ここで用いた超純水は大気と平衡のものである。超音波洗浄器を用いて 12 時間の振とうを行い、それを遠心分離機 (4000rpm, 30min) で分離した。その後、上澄みをメンブレンフィルター ($\phi=0.45 \mu\text{m}$) でろ過した。溶液は直ちにポリ瓶に移し、残渣は 60°C のオーブンで乾燥させた。

次に酢酸による抽出を行った。乾燥させた残渣に 20ml の酢酸 (0.11M) を加え、6 時間の振とうを行った。同様に分離・ろ過を行い、溶液と残渣を得た。溶液はポリ瓶に移し、残渣は同様に乾燥させた。

続いて、塩化ヒドロキシアンモニウムによる抽出を行った。乾燥させた残渣に 20ml の塩化ヒドロキシアンモニウム (0.1M) を加え、8 時間の振とうを行った。同様に分離・ろ過を行い、溶液はポリ瓶に移して残渣は乾燥させた。

次に、過酸化水素による抽出を行った。乾燥させた残渣に 40ml の過酸化水素 (8.8M) を加え、6 時間の振とうを行った。同様に分離・ろ過を行い、溶液はポリ瓶に移した。残渣は酢酸アンモニウム (1M) で処理した後に乾燥させた。

最後に、強酸 (塩酸・硝酸混合酸) による抽出を行った。得られた残渣に、混合酸 10ml (濃塩酸 1ml, 濃硝酸 0.5ml, 超純水 8.5ml の混合物) を加え、ホットプレートに乗せ 90°C での加熱抽出を一晩行った。同様に分離・ろ過を行い、溶液を得た。

5.3 PIXE による元素濃度分析

岩手医科大学サイクロトロンセンターの PIXE 分析装置 (加速粒子: プロトン、加速エネルギー: 2.9MeV、電流: 100nA) にて、得られた溶液の PIXE (Particle Induced X-ray Emission) 分析を行った。測定元素は重金属 (Pb, Cu, Zn など) を始めとする計 23 元素とした。なお溶液には、一定量のインジウムをそれぞれ加え内部標準とした^{7), 8)}。

5.4 粉末 X 線回折による鉱物同定

粉末 X 線回折装置 (XRD) を用いてそれぞれの抽出段階における鉱物同定を行った。装置は理学電気製の Geiger flex を用い、測定条件は、管球 Cu, 加速電圧 35kV, 管電流 15mA, 走査速度 $1^\circ/\text{min}$ とした。試料は地点 6 のものを利用し、抽出処理を全く施していない試料、それを超純水のみで処理した試料、酢酸までの処理を行った試料、以下同様に塩化ヒドロキシアンモニウム、過酸化水素、混合酸までと合計 6 個である。これらの試料は 5.2 で行われたのと同じ処理をした各過程の残渣である。

この試料を乾燥させ、不定方位の粉末試料を作成した。これを回折角度 $2\sim 70^\circ$ の範囲で分析した。また粘土鉱物の同定のため、定方位試料を作成し回折角度 $2\sim 20^\circ$ で分析した。

6 分析結果

6.1 底質堆積物の観察結果

ここでは、現地調査における観察結果を記す。全体の傾向として、海岸付近の堆積物では層構造はなく河川堆積物に比べ粗粒であった。それに対し、地点 5 より上流の河川堆積物は基本的に 2 か 3 層の層構造をなしていた。また上位の堆積物は下位に比べて粒度が粗かった。なお、それぞれの堆積物の特徴をまとめたものを表 1-1, 1-2 に示した。地点 10~13 の範囲では、上位の堆積物はどの地点においても灰色の中粒砂であった。下位の構成物はどの地点のものも細粒だったが、場所により色は大きく異なった。地点 11 が砂質であったのに対し、地点 10, 12, 13 では泥質の堆積物であった。また、上位と下位の境界の深さは地点により異なった。

地点 5 では堆積物は 3 層をなしており、以下のような特徴の変化が見られた。上位の堆積物は灰色の砂質堆積物で、中位は粘土質の緑・褐色混合層。下位は黒色の粘土質堆積物であった。

6.2 河口域での PH 変化

測定結果の値は表 2 に示す。それを採水時の潮位ごとの値をグラフに示した (図 3)。潮位が 160cm, 100cm のどちらの時においても、海に近づくにつれて PH は上昇していった。特に地点 6 から 4 の間で急上昇しているのが見られた。

6.3 河口域でのイオン濃度変化

分析結果は表 3-1, 3-2 に記した。またグラフを作成した (図 4-1, 4-2)。また Cl^- , SO_4^{2-} については、七北田川のイオン濃度値を村松他. 1999 のものを引用した。この値は表 4-1 及び図 4-2 に示した。

本研究調査エリアに関しては、地点 10 から 4 にかけて値が急上昇するという PH と似た変化が見られた。地点 1 及び 4 では、海水組成の値 (Na^+ : 10,766ppm, Mg^{2+} : 1,293ppm, K^+ : 403ppm, Ca^{2+} : 413ppm, Cl^- : 19,353ppm, SO_4^{2-} : 2,708ppm, Br^- : 67ppm) (角皆, 1985)⁹⁾ に近い値を示した。また、地点 13 から 10 のエリアの値は調査地域内では低い値をとるが、七北田川上流と比べると相対的にかなり高い値であることが分かった。

6.4 予備実験における振とう時間別の抽出量

ICP-MS により得られた値を、表 5 に示した。また、各抽出行程においてグラフを作成し、元素ごとにプロットして抽出量の時間変化を観察した (図 5)。全工程について Zn が多く抽出しており、濃度の推移を観察するのに適していた。よって Zn の値を主として対数曲線で近似し、抽出時間の検討を行った。

酢酸による抽出では 2 時間、4 時間及び 6 時間の抽出量が、共に近い値をとっていた。過酸化水素についても 4 時間と 6 時間の値が近かった。超純水、塩化ヒドロキシアンモニウムについては、6 時間のものでも値が安定せず、上昇していた。

6.5 重金属濃度分布とその形態

分析結果の一覧を表 6-1, 6-2 及び 6-3 にまとめた。また元素ごとにグラフを作成した (図 6-1, 6-2, 6-3)。グラフは分別抽出法での各段階における抽出量の値を、積み重ねる形式で棒グラフを用いて表示した。

6.5.1 調査地点間における比較

地点ごとの元素濃度の値を比較するために、地点 5 については、中間の層である地点 5M のデータを用いることにする。これにより、地点 10~13 と同様の扱いができるようになると思われる。

各元素の総抽出量を地点ごとに比較すると、地点 5M 及び 6 で高い値をとっていた元素が多く見られた。

重金属では、Cu,Znについてその傾向が顕著で、Fe,Mn,Cr,Pbに関しては、一部他の地点で高い値を取っていたが、地点5Mと6の値が比較的高い値が見られた。軽元素ではNa,K,Sにその傾向が見られた。また、抽出量の分別溶解法の試薬による内訳では、Cuにおいて過酸化水素による抽出量の割合が高く、Znでは酢酸によるものが多く占めたが塩化ヒドロキシアンモニウム・過酸化水素によるものも少なくなかった。Feは過酸化水素と強酸によるものが多かったが、超純水による部分も少なくなかった。Mnは酢酸による抽出量がやや多かった。Crは地点5Mでは超純水、過酸化水素、強酸によるものが多く、地点6では過酸化水素によるものが多かった。Pbは地点5Mでは超純水と強酸によるものが多く、地点6では過酸化水素と強酸による抽出部が多くを占めた。また、重金属類に共通していたのが、割合は少ないものの超純水による抽出部がいずれの元素についても見られたことである。それに対し、軽元素であるNa,Kは共通して超純水による抽出部が多かった。Sは超純水による部分と、過酸化水素による部分が共に多かった。ここで、地点5Mと6におけるCaについても記しておく。Caは地点5Mでは酢酸と強酸による部分が多く、地点6では強酸による部分が多かった。また、地点13で相対的に高い値を取る元素がいくつか見られた。重金属元素ではCu,Fe,Mn,Cr,Pb,As、軽元素ではS,Mg,Al,Ca,Pでその傾向が強かった。またその抽出量の内、Cu,Fe,Pb,As,S,Pにおいては、過酸化水素による抽出量の割合が高かった。それらに対し、Mn,Mg,Caは酢酸による抽出部が多く、CrとAlでは強酸によるものが多かった。

また地点1や4で多く抽出された元素もあった。地点1及び4でともに多かったのが、Fe,Al,Mg,Ca,Pである。地点1の値が目立って多かったのが、Mn,Pb,Hg,As,Clであった。それらに対し、Brは地点2で多かった。地点1及び4で共に多かった元素の分別抽出法における内訳は、Fe,Al,Pではどの元素も強酸による抽出がほとんどを占めていて、Mgも強酸によるものが多いが、超純水による部分も見られた。それらに対しCaは地点1で超純水、酢酸、強酸によるものが同程度だったが、地点4では強酸によるものが多かった。地点1で多かったMnでは、酢酸による部分が多くを占め、それに次いで強酸、過酸化水素、塩化ヒドロキシアンモニウムの順で多かった。PbとAsは強酸による部分がほとんど全てだった。Hgは酢酸による部分が最も多かったが、塩化ヒドロキシアンモニウムによる部分も少なくなかった。Clは塩化ヒドロキシアンモニウムが多くを占めた。それらに対し、地点2で多かったBrは、超純水による部分と強酸による部分が多かった。

6.5.2 深さ方向での比較 (5U~5L)

抽出総量では、深さ方向に対して抽出量が増える元素と減る元素があった。前者はFe,Zn,Mg,S,Na,K,Br、後者はCu,Mn,Pb,Pであった。分別抽出法における内訳は以下に記す。

まず前者についてであるが、Feでは、地点5Uと5Mの上部二つで強酸による部分が多く、それに対し下部の地点5Lでは過酸化水素による部分が最も多く、次いで強酸によるものが多かった。Znは酢酸による部分が共通して最も多かった。しかし、次いで多かった塩化ヒドロキシアンモニウムによる部分と過酸化水素による部分は、5Uと5Mではほぼ同じ割合だったが、5Lでは前者の方が多かった。Mgは、5Uでは酢酸と塩化ヒドロキシアンモニウムによる部分が多く、5Mでは超純水によるものと強酸によるもの、5Lでは塩化ヒドロキシアンモニウムと強酸による部分が多かった。Sは5Uでは酢酸の部分が多く、5Mでは超純水の部分、5Lでは超純水と過酸化水素による抽出量の二つとも多かった。Na,K,Brは共通して、全溶出量が地点5Uで少なく、地点5M,5Lでは多かった。また、その内訳は3つの全ての元素において深さにかかわらず、超純水による抽出量が多くを占めていた。

次いで後者の抽出量内訳であるが、Cuは共通して過酸化水素の部分が多かった。Mnは地点5Uでは、強酸、過酸化水素、塩化ヒドロキシアンモニウム、酢酸の行程での抽出量が同程度に多かった。それに対し地点5Mと5Lでは、過酸化水素と塩化ヒドロキシアンモニウムによる抽出量の割合が減り、酢酸による部分が増えていた。Pbでは、地点5Uで酢酸による部分と過酸化水素による部分が多く、5Mでは超純水、5Lでは過酸化水

素による部分が多かった。P では、地点 5U で酢酸による部分が多く、超純水による部分も少なくなかった。しかし 5M と 5L では、ほぼ全ての抽出量が強酸による部分であった。

また、抽出量が 5U~5L で同程度だったものに Ca がある。しかし、その抽出量内訳は深さにより異なった。すなわち、塩化ヒドロキシアニモニウムによる抽出量は 5U, 5L で多いのに対し、5M では少なかった。また酢酸による抽出量がほぼ同程度であった。

6.5.3 各元素の分別溶解法における抽出量内訳

ここでは、地点に関わらず特徴的な抽出内訳が見られた元素について記す。Cu は過酸化水素による抽出部が多かった。Zn は多少割合の変化はあるものの、酢酸、塩化ヒドロキシアニモニウム、過酸化水素による抽出部が同程度に存在した。Mn については酢酸および過酸化水素による抽出部が目立った。Na, K, Br は超純水による部分が多くを占め、Mg は過酸化水素以外の試薬では抽出されていた。Al は主に強酸による部分が占めているものの、地点 5M, 5L, 6 及び 10 に関しては超純水による部分も多かった。S では超純水と過酸化水素によるものが目立った。また P は、基本的には強酸による抽出部が多かったが、地点 5U では例外的に酢酸による抽出量が多かった。

7 含有鉱物および薬品処理による変化

XRD による解析結果の一覧を表 7-1 及び 7-2 に示した。定方位試料については同定できなかったピークがあったので、表に回折角度を添えた。

不定方位試料による分析では、石英、斜長石が全ての試料に含まれていることが分かった。また定方位試料では、分別抽出を行う前の original sample にカオリン鉱物、雲母粘土鉱物類の存在が確認された。カオリン鉱物は過酸化水素までの処理を行った試料までの 5 つの試料で確認され、強酸で処理した試料では確認されなかった。それに対し雲母粘土鉱物類は、過酸化水素での処理で確認されなくなったものと強酸による処理でそうなったものが観察された。また緑泥石は超純水までと塩化ヒドロキシアニモニウムまでの 2 つの試料で存在を確認することができた。他にも回折角度からは同定しかねたが、粘土鉱物のものらしきピークはいくつか見られた。

8 考察

8.1 イオン濃度、PH 変化による塩水楔域の確認

図 4-1, 4-2 を見ると、 Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- の濃度は地点 6 から地点 4 付近で急上昇している。地点 4 及び 1 での値が海水での値と同程度であることは結果でも述べた。ここで、村松他 (1999)⁴⁾ による上流のデータ (Cl^- , SO_4^{2-}) を参照する。この報告によると、上流域から下流域にかけて Cl^- , SO_4^{2-} の濃度が約 10 倍と急激に上昇していた。これは、大気を経由してもたらされる海水成分の供給と河川流域の岩石の溶解による供給が同じ程度の割合で作用しているためとしている。しかし海水が直接河川に流入する場合は、先に述べた作用よりも、海水成分の供給によって起きる効果の方が大きいと考えられる。図 4 で見られた濃度変化はその影響によるものだろう。また図 3 において、この地域で PH が大きく変化していることにも注目したい。一般的には河川水に比べ海水の PH の方が高いことは知られている。よってこれは海水の流入を裏付ける結果と言えるだろう。これらのことから、この地域 (地点 5, 6 周辺) が塩水楔域ということが分かった。しかし、ここで注意が必要なのは、塩水楔域の位置は河川の流量の影響を大きく受けることである。河川の流量が多ければ、海水の河川への流入量は減少するし、逆に河川の流量が減れば海水は多く流入する。これが大きく塩水楔の位置に影響する。よって、ここで述べた塩水楔域の位置は、調査時点 (2004, 秋) でのもの

のである。

8.2 振とう時間の検討

図 5 から以下の様に分別溶解法の振とう時間を決定した。これは十分な抽出を行うにあたって、どれだけの時間を要するかという検討である。よって仮に 6 時間で完全に抽出されていなくても、抽出量を示す対数曲線が一定に至る時間を予測すればよい。このようにして決定した抽出時間は、超純水で 12 時間、酢酸は 6 時間、塩化ヒドロキシアニモニウムは 8 時間、過酸化水素は 6 時間である。これに従い、2-5 の分別溶解法は行っている。

8.3 特徴的な元素濃度分布

8.3.1 塩水楔域での高い重金属濃度

6.5.1 より地点 5 及び 6 で高い抽出量を示した元素が、重金属を始めとして多く見られた。また、この地域は 8.1 より塩水楔域だと言う事が分かっている。よって、大嶋他、2000 により報告された塩水楔域での重金属沈積が七北田川でも起きていると言えるだろう。

ここでは分別溶解法での結果から、この現象について考察する。はじめに、分別溶解法における存在形態の解釈について記す。本研究では BCR の提唱している分別抽出法に、超純水による抽出、強酸による抽出を加えている。これらの試薬により抽出される元素の存在形態は、前者が weakly-bound (exchangeable) phase、後者が strongly-bound phase のものと考えられる。よって酢酸による抽出部は、carbonatic phase と解釈できるだろう。これらをまとめると、本研究で行った分別溶解法の解釈は以下のようになる。

- 1、 超純水による抽出・・・weakly-bound(exchangeable) phase
- 2、 酢酸による抽出・・・carbonatic phase
- 3、 塩化ヒドロキシアニモニウムによる抽出・・・easily reducible phase
- 4、 過酸化水素による抽出・・・oxidisable phase
- 5、 強酸 (塩酸・硝酸混合酸)・・・strongly-bound phase

以上を踏まえて議論を進めていく。まず過酸化水素による抽出部、つまり oxidisable phase が多かったものに、重金属では Cu, Zn, Fe, Cr, Pb, 軽元素では S があつた。oxidisable phase として考えられる存在形態は、硫化物及び有機化合物が主であろう。粉末 X 線回折においては、地点 6 において方鉛鉱、閃亜鉛鉱などの硫化鉱物は見られなかった。よって、この S は主として有機化合物中のものではないかと考えられる。重金属類についても同様のことが言えるだろう。では、なぜ塩水楔域で有機態の濃集が見られたのか。有機物として考えられるのは、植物遺骸などのフミン物質やキレートなどである。中でもフミン物質は、環境水中において重金属の多くと結合した状態であること (H. Itabashi et al, 2003)¹¹⁾、また河口域条件下でフミン物質が凝集沈殿することが知られている (佐々木 他, 2004)¹²⁾。このことから、フミン物質の影響が示唆される。ここで、図 7 を参照する (藤井 他, 2004)⁵⁾。これは Fe²⁺、フミン酸混合溶液の塩濃度を変化させた際に、フミン酸が凝集沈殿する割合を調べた実験結果である。この図で注目したいのは■で表されている人口海水中のフミン酸の結果である。これを見ると、塩濃度が 2,000ppm 付近で 8 割近いフミン物質が凝集沈殿していることがわかる。また、図 8 は本研究において測定された塩濃度の変化の様子である。これから、地点 6 付近で塩濃度が 2,000ppm 以上になることが分かる。これらのことから、本研究の地点 6,5 付近においてフミン酸の沈積により高い oxidisable phase の値が得られたと考えられる。

また、七北田川水辺に繁茂するヨシなどの植物による影響も考えられる。これは、この種の植物が重金属や有機物を根から吸収し、植物体内に取り込んでしまう能力があるためだ。しかし七北田川河口では、それらの植生は海域を除く全ての地域で繁茂していた。このことから、地域 5,6 の高い重金属濃度への貢献は少ないだろう。

酢酸による抽出部 (carbonatic phase) が多かったのが、Zn, Mn であつた。河川や海域において予想されう

る carbonatic phase と言え、貝殻や甲殻類など生態を含んだ炭酸塩鉱物（カルサイトやアラゴナイト）である。しかし、Ca の carbonatic phase は、地点 5M で約 150ppm、地点 6 で約 400ppm 検出されたものの、粉末 X 線回折ではこれらの鉱物は地点 6 において確認されなかった。よって他の原因が考えられるが、それについては現在も考察中である。

また、Zn, Cu, Mn, Fe, Pb, Cr, Hg などの重金属類は微量ながらも超純水で抽出された。軽元素では Na, K, S も抽出された。先ほども述べたが、超純水による処理では weakly-bound(exchangeable) phase の抽出が考えられる。これに相当するのが、粘土鉱物への吸着や鉄水酸化物などによるコロイド凝集によるものだろう。ここで、地点 6 では粉末 X 線回折により数種類の粘土鉱物の存在が確認されている。また海の周辺では、海水による Na, K の供給によって、イライトなどの雲母粘土鉱物類や緑泥石などの粘土鉱物が堆積物中で形成されることが知られている。海水の供給は、塩水楔域の発達により確認されている。よって、この地域において海水成分の供給による粘土鉱物の生成が起きていることが考えられる。なお、Na, K は交換性の陽イオンとして粘土鉱物に多く含まれている。よって地点 5M や 6 において超純水により多くの Na, K が抽出されていることは、超純水処理によって粘土鉱物が反応していることを表す。このことから、超純水処理において抽出された重金属元素には、粘土鉱物から放出されたものがあると考えていいだろう。

以上を総合すると、粘土鉱物による重金属吸着は幅広い元素で起きていることが分かった。それに対し、carbonatic phase や oxidisable phase（有機物）による重金属固定は、前者が Zn, Mn、後者が Cu, Zn, Fe, Cr, Pb に顕著に現れていて、元素の種類がある程度限定されていた。またその抽出量は、weakly-bound(exchangeable) phase よりも carbonatic phase や oxidisable phase の方が多かった。このことは、環境評価にあたっての carbonatic phase や oxidisable phase の重要性を示唆している。

8.3.2 地点 13 での異常値

地点 13 では、Cu, Fe, Mn, Cr, Pb, As と多くの重金属元素において高い値が見られた。また、軽元素でも S, Mg, Al, Ca, P が高い値を示した。溶存態として目立ったのは、過酸化水素による抽出部である oxidisable phase だった。8.3.1 から、地点 13 において特異的に硫化物が存在することは考えにくい。よって、有機物の影響によることが考えられる。また表 3-1 に示したように、この堆積物は黒色であった。よってこれは地点 13 において、埋積下部層のうち腐食混じり粘土層が露出していたためだと考えられる。このことからここでの重金属の高い値は、自然そのものを原因としているといえる。しかし人為的なものではないとはいえ、この高い値には注目すべきだろう。

8.3.3 地点 1,4 での元素の形態

地点 1 及び 4 でともに共に高い抽出量を示したのが、Fe, Al, Mg, P である。また、地点 1 の値が目立って多かったのが、Mn, Pb, Hg, As, Cl であった。それらに対し、Br は地点 2 で多かった。これらの元素を総合して見ると、多くの元素は強酸による抽出部（strongly-bound phase）が抽出量のほとんどをしめていた。このことから海域に存在する堆積物の安定度の高さが伺える。しかし、Mn では carbonatic phase が多く、Hg では carbonatic phase 及び easily reducible phase が多かった。carbonatic phase に関しては、地点 1 における Ca の carbonatic phase が比較的高い値を示していたことから、貝殻の混入が考えられる。

8.3.4 深さ方向における重金属濃度変化

ここでは、地域 5 における深さ別の試料（表 1-2 参照）のデータから、深さ方向における元素の挙動について考察する。6.5.2 より、深さ変化に伴い抽出量が増加する元素と減少する元素があることが分かった。前者は Fe, Zn, Mg, S、後者は Cu, Mn, Pb, P であるが、これらの抽出量変化は以下の様な特徴が見られた。まず増加したグループについて記す。Fe 及び S の増加傾向は、地点 5L における oxidisable phase の高い値により引

き起こされている。同様に Zn, Mg についても, easily reducible phase の高い値が全抽出量の傾向に影響を与えている。また, 減少する後者のグループでも同様に, Cu, Mn では oxidisable phase, Pb, P では carbonatic phase の減少傾向が, 抽出量全体の減少傾向を作り出していた。

まず, Fe 及び S の oxidisable phase について考察する。ここで, 嫌気的な土壌環境では, 硫酸還元菌により黄鉄鉱が生成されることはよく知られている。よって, Fe 及び S の oxidisable phase が地点 5L において高い値を示したことは, 硫酸還元菌による黄鉄鉱の生成が関与している可能性がある。また, 堆積物の環境に着目すると, 堆積物は深さに応じて異なる呈色を示していた (表 3-2)。この色調の変化は FeS の生成と調和的であり, 地点 5U と 5M が好気的な土壌環境であるのに対し, 地点 5L が嫌気的な環境である可能性がある。

また地点 5 表層部付近では, 甲殻類 (カニ) の生息が確認されている。生体が存在する環境の堆積物中には, その生物自体に加えて, 生物活動により生産される排泄物などが含まれることが考えられる。よって, 地点 5U における Pb, P の carbonatic phase, Cu, Mn の oxidisable phase はこの影響を受けた可能性がある。

ここで, weakly-bound(exchangeable) phase に注目する。重金属元素 (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Pb, Hg) の weakly-bound(exchangeable) phase は地点 5U で少なく, 5M, 5L で多い。また, Na, K, Br の抽出量も同様の傾向を示した。ここで, 8.3.1 で述べた地点 5M における粘土鉱物の吸着が, 地点 5L でも起きていると言えるだろう。しかし, 地点 5U についてはこの現象は認められない。これは, 地点 5U で仮に粘土鉱物が形成されたとしても, 水流による堆積物そのものの移動されてしまったり, 一度吸着した元素が再び水に放出されてしまうなどの現象が起っているためだと考えられる。

8.3.5 各元素の分別溶解法における抽出量内訳

ここでは, 分別溶解法での抽出量内訳に一貫性を持った元素について考察する。Cu は oxidisable phase が多く, Zn についても少なくなかった。このことは, これらの元素が有機物と親和的であるためだろう。また, Zn に関しては, carbonatic phase と easily reducible phase も多い。これは短絡的には炭酸塩や酸化物を作りやすくなる。しかし, carbonatic phase が貝殻の存在が確認された地点 1 でほとんど抽出されていないにもかかわらず, 粉末 X 線回折により炭酸塩鉱物が確認されなかった地点 6 では多く抽出されていた。この事実は解釈が困難である。海域には存在しない何らかの弱酸と化合物を作っているか, そういったものに取り込まれている可能性はあるが, 想像の域を逸することができない。さて, Mn についてだが, この元素は carbonatic phase 及び oxidisable phase を多く形成していた。Mn が carbonatic phase をよく形成することは知られている。しかし oxidisable phase も多いことから, 有機物への取り込みも多い性質が予想される。Na, K, Br は weakly-bound(exchangeable) phase が多くを占めていた。これらの元素は海水に多く含まれる元素である。また抽出濃度の分布の特徴として, 海域で少なく塩水楔域で多い。さらにそれより上流は徐々に抽出量が減少していく。これらのことを総合して考えると, 粘土鉱物などで固定されたとするのが妥当だろう。これは 8.3.1 において述べた, 塩水楔域での粘土鉱物の生成説にも調和的である。Mg は様々な状態で抽出される。これは Mg が多彩な形態を取ることを予想させる。Al は基本的に strongly-bound phase が多かった。しかし, 地点 5M, 5L, 6, 10 では weakly-bound(exchangeable) phase が多く見られた。この地域は 8.1 で塩水楔域とした部分にはほぼ一致する。よって先ほども触れた粘土鉱物の生成により, この地点において特異的に Al が固定されていたのではないかと考える。S は oxidisable phase が多かった。しかし 8.3.1 でも述べたとおり, この S は硫化鉱物のものではないらしい。よって S が多く有機化合物に取り込まれていると考えられる。P は基本的には strongly-bound phase が多かったが, 地点 5U では例外的に carbonatic phase が多かった。これは 8.3.4 に述べた通りであろう。

9 結論

七北田川河口部では PH やイオン濃度が急激に変化しており、そこに発達する塩水楔が観察された。また、その地域では堆積物中に重金属元素が濃集していることが分かった。重金属元素は分別溶解法において、weakly-bound(exchangeable) phase や carbonatic phase , oxidisable phase で抽出された。weakly-bound(exchangeable) phase は、河口域で形成された粘土鉱物に固定されているもので、oxidisable phase はフミン物質などの有機物に取り込まれているものであることが分かった。しかし carbonatic phase については説明がつかなかった。また、weakly-bound(exchangeable) phase は Zn, Cu, Mn, Fe, Pb, Cr, Hg と幅広い重金属元素について起きているのに対し、carbonatic phase や oxidisable phase は、前者が Zn, Mn、後者が Cu, Zn, Fe, Cr, Pb と元素の種類が限定されていた。またその抽出量は、carbonatic phase や oxidisable phase の方が weakly-bound(exchangeable) phase に比べ多かった。これにより、環境評価にあたっての carbonatic phase や oxidisable phase の重要性が示唆された。また、重金属の高濃度に地質が大きく影響している場所があった。

また、元素濃度を深さ方向で測定した結果、重金属の濃度変化には、その土壌における生物活動が大きく関与することが予想された。加えて、塩水楔域で見られる粘土鉱物による重金属の固定は、堆積物の表層よりも下位の部分で起きていることが確認された。

10 謝辞

本研究を進めるにあたり、東北大学大学院理学研究科の松本秀明助教授には多くの助言を頂きました。また、岩手医科大学サイクロトロンセンターの方々には PIXE 分析に際して、また東北大学地学専攻鉱物学分野の方々には粉末 X 線回折装置を使った際にご協力を頂きました。そして、東北大学岩石学・固体地球化学分野の研究室の諸先輩方には、実験、分析、論文の作成など広くお世話になりました。以上の方々に深く感謝しております。

引用文献

- 1 大嶋 和雄 他 (2000):「東京湾河口入江の重金属沈積機構」, 日本応用地質学会研究発表会講演論文集 2000, 317-320.
- 2 松本 秀明 (1984):「海岸平野にみられる浜提列と完新世後期の海水準変動」, 地理学評論, 57, 370-738.
- 3 国土地理院発行 1:25,000 地形図「仙台東北部」「仙台東南部」「塩釜」.
- 4 村松 隆 他 (1999):「環境評価のための河川利用—河川中の指標物質の模索」, 宮城教育大学環境教育研究紀要, 第二巻.
- 5 藤井 学 他 (2004):「河口・沿岸域におけるフミン鉄の錯平衡と凝集特性」, 環境工学研究論文集, 41, 389-400.
- 6 Forstner and Salomons (1988): “Trace metals analysis on polluted sediments”, Assessment of sources and intensities. Environ. Technol. Lett, 1, 494-505.
- 7 Z. Mester et al (1998): “Comparison of two sequential extraction procedures for metal fractionation in sediment samples”, Analytica Chimica Acta, 359, 133-142 .
- 8 Sera, K and S. Futatsugawa, :A few approaches to remove ambiguous factors. in X-ray spectrum analysis, Int. J. PIXE, 3, 283-294. (1993).
- 9 Sera, K. and S. Futatsugawa, : Personal computer aided data handling and analysis for PIXE, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B. 109-110. 99-104, (1996).

- 10 角皆 静男 (1985) : 「化学が解く海の謎」, 共立科学ブックス.
- 11 H. Itabashi, H. Miyamae and H. Kawamoto, Stopped-Flow Method for Evaluating Copper(II) Complexing Ability of Humic Acid, *J. Flow Injection Anal.*, **20**, 49-51 (2003).
- 12 佐々木 陽 他 (2004) : 「河口・沿岸条件下におけるフミン物質の凝集モデルの構築」, 環境工学研究論文集, 41, 377-387.

表 1-1 地点 10~13 における下位層の特徴

地点	深度	状態	色
10	5cm 以深	粘土質	褐・黒・灰色
11	10cm 以深	粘土質	黒・灰色
12	3cm 以深	砂質	褐・灰色
13	3cm 以深	粘土質	黒色

表 1-2 地点 5 における層ごとの特徴

	深度	状態	色
Upper	約 0-5cm	砂質	灰色
Middle	約 5-7cm	粘土質	緑・灰色
Lower	7cm 以深	粘土質	黒色

表 2 各調査地点における，潮位ごとの PH 値

	13	12	11	10	6	5	4	1
100cm	7.41	7.44	7.49	7.58	7.49	7.63	8.01	8.03
160cm	7.54	7.58	7.56	7.61	7.5	7.81	8.17	8.17

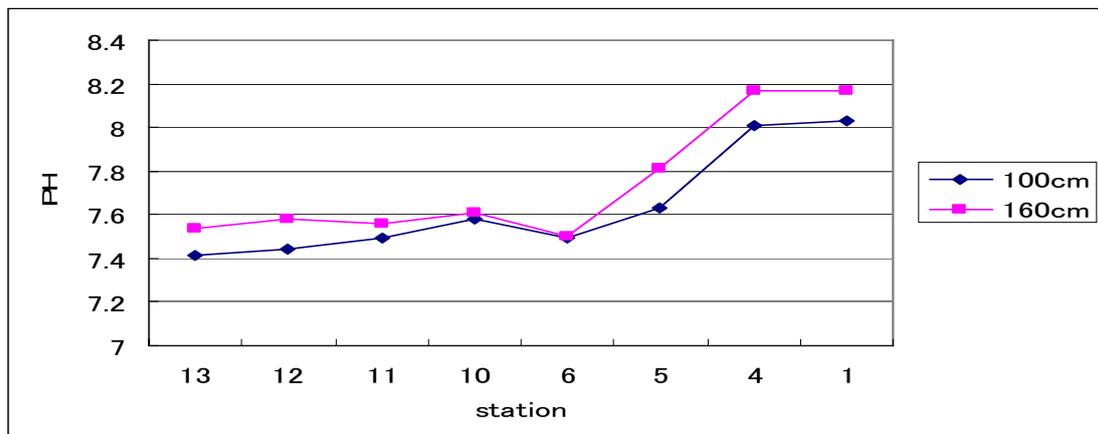


図 3 各調査地点における，潮位ごとの PH 値 (縦軸 : PH, 横軸 : 調査地点)

100cm, 160cm は採水時の潮位を表す。地点 13 側が七北田川, 地点 1 は海となっている。

表 3-1 イオンクロマトグラフィーによる陽イオン濃度の分析結果
1～13 は調査地点, 100cm, 160cm は採水時の潮位を表す。

Na ⁺ (ppm)								
	13	12	11	10	6	5	4	1
100cm	1008	1220	1301	1868	2432	3753	7970	7904
160cm	543	514	592	508	2411	5038	8583	8638
K ⁺ (ppm)								
	13	12	11	10	6	5	4	1
100cm	66	87	96	78	91	133	315	310
160cm	21	21	24	21	83	179	341	343
Mg ²⁺ (ppm)								
	13	12	11	10	6	5	4	1
100cm	177	228	246	267	299	532	1096	1083
160cm	69	64	76	63	293	644	1179	1195
Ca ²⁺ (ppm)								
	13	12	11	10	6	5	4	1
100cm	73	89	93	101	110	170	346	341
160cm	42	39	44	40	113	214	266	373

表 3-2 イオンクロマトグラフィーによる陰イオン濃度の分析結果
1～13 は調査地点, 100cm, 160cm は採水時の潮位を表す。

Cl ⁻ (ppm)								
	13	12	11	10	6	5	4	1
100cm	2794	3687	3999	4304	4832	7273	17453	17241
160cm	1036	980	1158	975	4343	9890	18870	18972
SO ₄ ²⁻ (ppm)								
	13	12	11	10	6	5	4	1
100cm	395	517	561	589	655	956	2336	2306
160cm	157	150	174	146	584	1348	2554	2583
Br ⁻ (ppm)								
	13	12	11	10	6	5	4	1
100cm	9	12	13	4	16	20	54	54
160cm	3	3	4	3	12	32	61	61

表 4-1 七北田川における陰イオン濃度⁴⁾ イオンクロマトグラフ法による。単位は ppm。

(ppm)	上流域	中流域	下流域
Cl ⁻	3.5	8.5	26.3
SO ₄ ²⁻	2.9	12.2	22.8

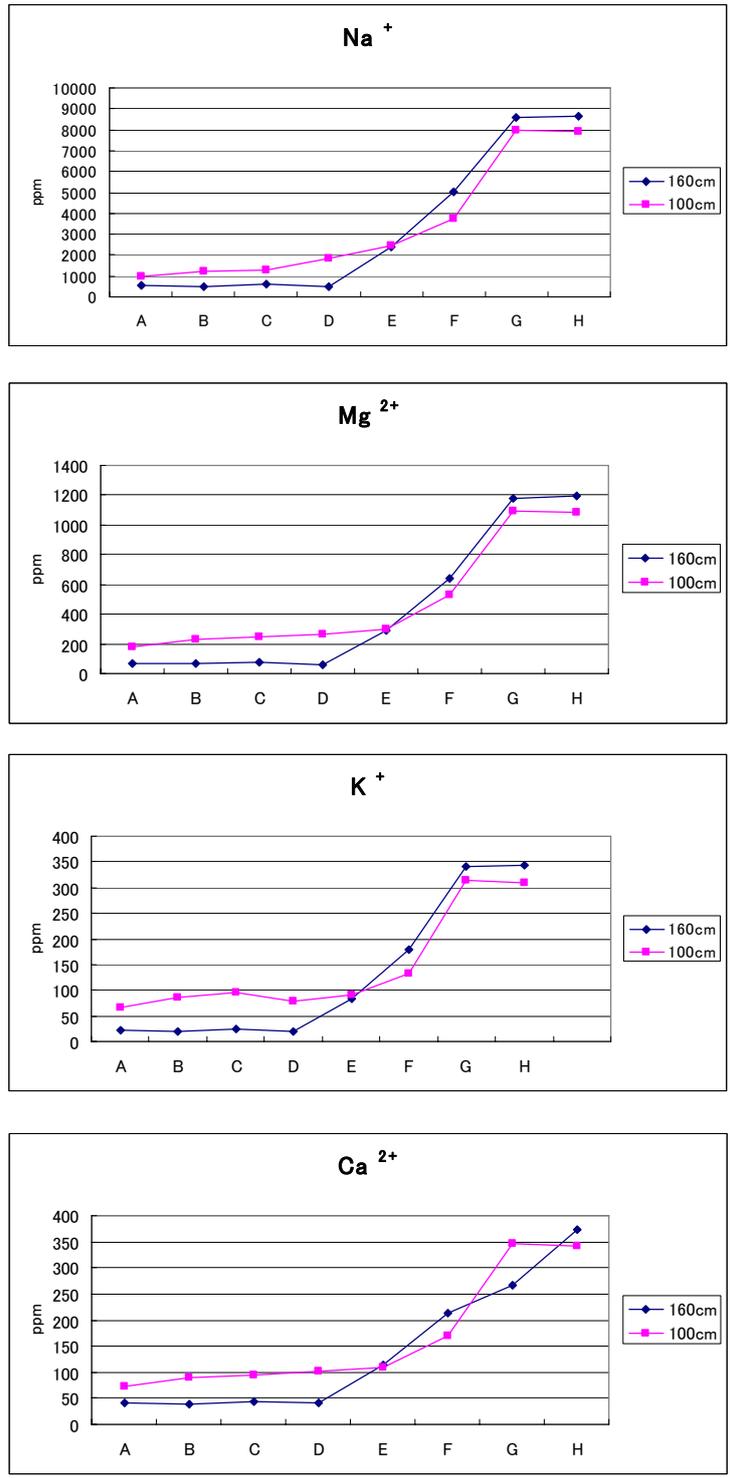


図4-1 イオンクロマトグラフィーによる陽イオン濃度 (縦軸: 濃度, 横軸: 調査地点) 100cm, 160cmは採水時の潮位を表す。

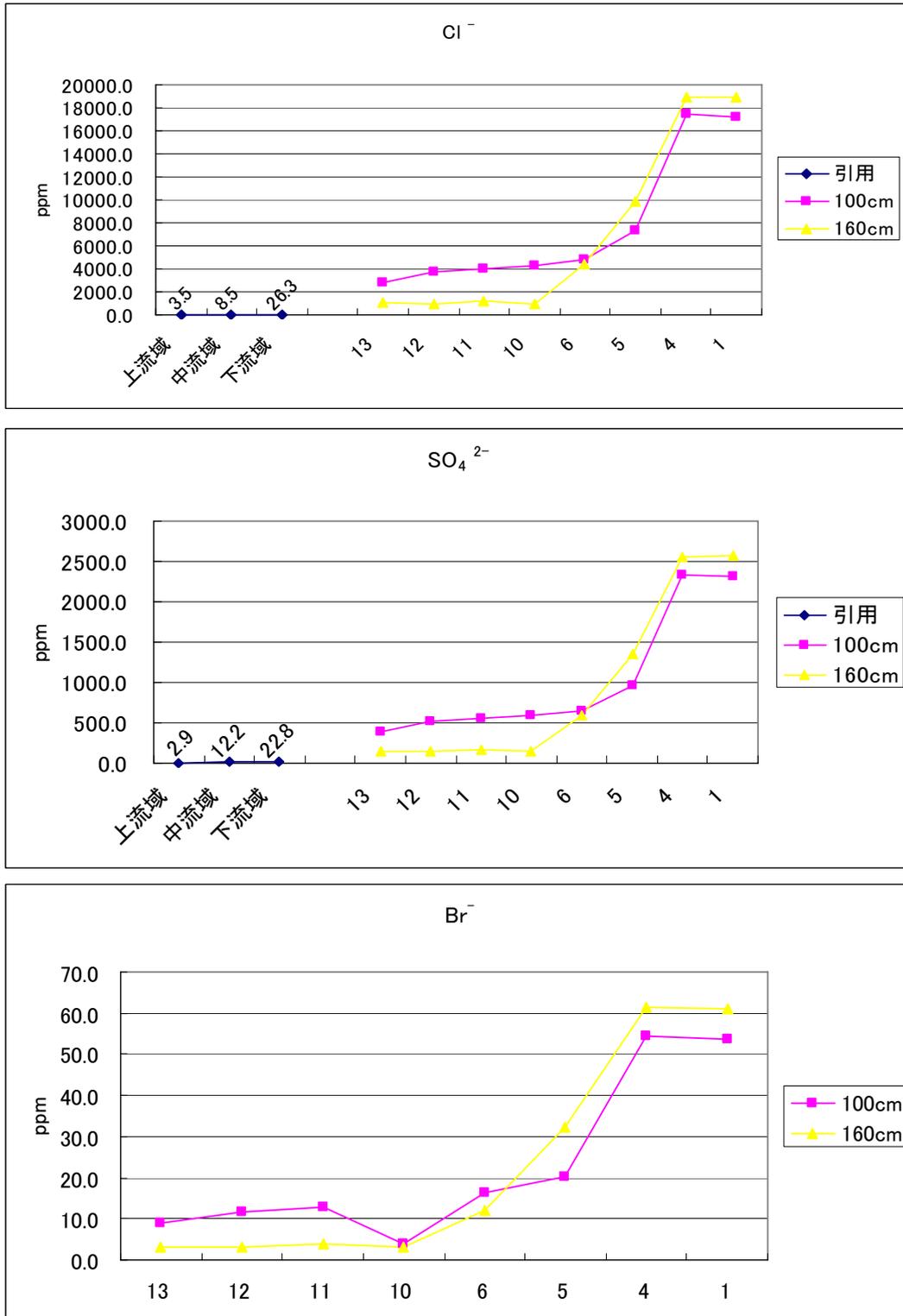


図 4-2 イオンクロマトグラフィーによる陰イオン濃度 (縦軸: 濃度, 横軸: 調査地点)
 100cm, 160cm は採水時の潮位を表す。引用 (Cl⁻, SO₄²⁻) は七北田川上流での値⁴⁾

表5 ICP-MSによる、振とう時間ごとの抽出量の分析結果(単位:ppm)

pure H ₂ O	2h	4h	6h
Cr	0.50	0.50	0.50
Cu	0.50	1.00	1.00
Zn	0.50	1.50	3.00
Cd	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	N.D.	N.D.	N.D.

HONH ₃ Cl	2h	4h	6h
Cr	0.02	0.02	0.02
Cu	0.02	0.02	0.02
Zn	2.16	2.68	3.62
Cd	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	0.02	0.02	0.02

CH ₃ COOH	2h	4h	6h
Cr	0.04	0.04	0.04
Cu	0.12	0.04	0.04
Zn	6.12	5.00	6.80
Cd	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	0.04	0.04	N.D.

H ₂ O ₂	2h	4h	6h
Cr	0.28	0.28	0.28
Cu	0.36	0.32	0.32
Zn	0.24	5.72	4.92
Cd	N.D.	N.D.	N.D.
Pb	0.04	0.04	0.04

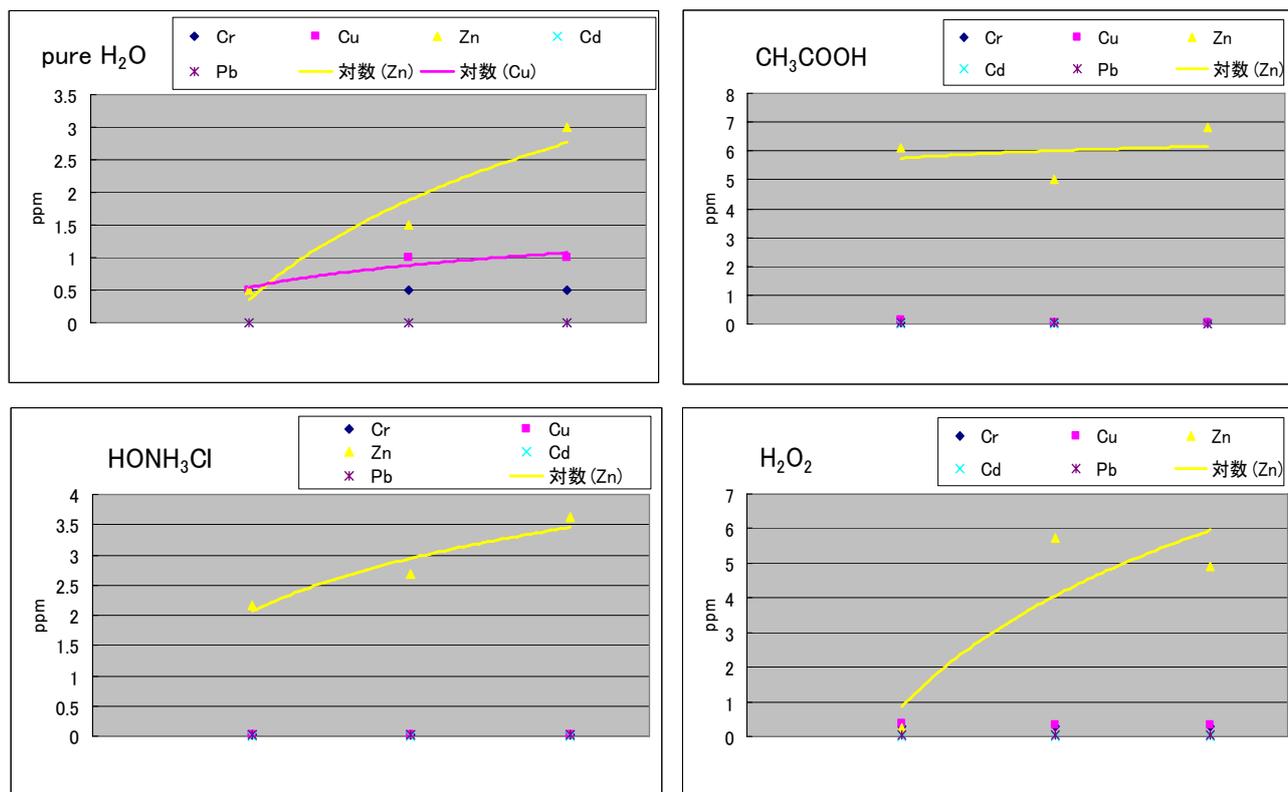


図5 ICP-MSによる、振とう時間ごとの抽出量の分析結果 (縦軸: 抽出量, 横軸: 振とう時間)
試薬名は各図の左上に記した。

表 6-1 分別溶解法により処理した試料の, PIXE による分析結果 (単位: ppm)

行: 調査地点, 列: 分別溶解法による抽出行程

Zn	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	1.10	0.62	0.28	8.14	7.12	5.08	4.60	0.62	1.14	0.26
CH ₃ COOH	4.14	3.82	36.80	32.18	40.80	33.22	2.64	3.64	2.34	1.08
HONH ₃ Cl	1.64	0.36	19.04	10.38	32.54	10.44	2.54	1.96	0.76	1.20
H ₂ O ₂	0.72	2.30	16.90	9.30	10.22	17.90	4.52	6.58	1.38	4.68
HCl-HNO ₃	3.73	8.68	8.72	8.80	9.20	6.50	15.15	5.12	4.54	4.44
total	11.33	15.78	81.74	68.80	99.88	73.14	29.45	17.92	10.16	11.66

Cu	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	0.02	0.20	0.48	2.40	1.46	0.10	1.74	0.10	0.26	0.06
CH ₃ COOH	0.06	0.08	1.58	1.92	1.02	1.18	0.06	0.36	0.24	0.18
HONH ₃ Cl	0.78	N.D.	0.14	0.06	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
H ₂ O ₂	0.14	0.10	12.92	8.20	8.34	6.00	0.78	0.68	0.64	6.78
HCl-HNO ₃	0.55	0.24	4.86	2.15	1.42	1.04	0.47	0.60	0.52	1.26
total	1.55	0.62	19.98	14.73	12.24	8.32	3.05	1.74	1.66	8.28

Mn	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	0.06	0.60	0.50	7.28	4.04	1.86	7.54	1.08	5.14	1.58
CH ₃ COOH	68.10	34.62	17.10	30.22	19.86	13.84	N.D.	11.52	N.D.	26.74
HONH ₃ Cl	13.76	1.68	23.12	5.62	9.98	1.62	4.70	2.60	5.54	5.56
H ₂ O ₂	17.14	11.48	25.62	10.66	6.70	9.32	8.96	13.82	0.38	13.12
HCl-HNO ₃	37.35	12.69	25.95	21.02	13.47	19.43	N.D.	7.82	23.32	15.08
total	136.41	61.07	92.29	74.80	54.05	46.07	21.20	36.84	34.38	62.08

Fe	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	4.60	2.36	16.02	989.02	806.84	619.94	2012.00	54.52	365.96	26.30
CH ₃ COOH	119.56	81.26	100.00	91.58	137.64	167.16	31.44	57.24	30.22	14.18
HONH ₃ Cl	224.52	39.44	487.50	218.16	845.12	215.20	123.66	73.78	78.88	140.68
H ₂ O ₂	70.34	97.70	655.52	867.30	2680.00	3030.00	451.00	778.76	126.92	7072.00
HCl-HNO ₃	5000.00	6270.00	2453.00	2500.00	2500.00	2500.00	2500.00	2500.00	2500.00	2500.00
total	5419.02	6490.76	3712.04	4666.06	6969.60	6532.30	5118.10	3464.30	3101.98	9753.16

Pb	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	0.96	0.18	1.44	6.20	3.48	1.72	9.18	0.78	1.26	1.80
CH ₃ COOH	N.D.	N.D.	15.78	0.42	0.32	0.46	0.32	N.D.	0.04	1.62
HONH ₃ Cl	1.00	0.18	1.98	0.24	1.16	0.54	0.20	0.12	0.36	0.50
H ₂ O ₂	0.18	0.12	8.52	2.38	7.42	5.96	2.14	1.68	0.20	42.88
HCl-HNO ₃	26.50	11.50	13.80	14.90	3.46	11.70	4.12	2.56	5.21	11.70
total	28.64	11.98	41.52	24.14	15.84	20.38	15.96	5.14	7.07	58.50

Cr	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	0.05	0.06	0.10	0.96	0.84	0.40	1.74	0.18	0.38	0.15
CH ₃ COOH	N.D.	0.24	5.80	N.D.	0.01	0.04	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HONH ₃ Cl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.08	0.03	N.D.	0.04	0.14
H ₂ O ₂	1.24	0.36	N.D.	1.06	N.D.	3.34	0.24	2.60	N.D.	0.42
HCl-HNO ₃	N.D.	N.D.	N.D.	3.68	15.49	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	8.17
total	1.29	0.66	5.90	5.70	16.34	3.86	2.01	0.19	0.42	8.88

N.D.=Not Detected

表 6-2 分別溶解法により処理した試料の, PIXE による分析結果 (単位: ppm) 行: 調査地点, 列: 分別溶解法による抽出行程

Hg	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	N.D.	N.D.	0.10	0.64	0.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.45
CH ₃ COOH	2.20	0.67	N.D.	0.18	0.84	0.12	0.38	0.70	0.58	1.18
HONH ₃ Cl	0.94	0.00	2.18	0.23	0.72	N.D.	0.27	N.D.	0.09	0.94
H ₂ O ₂	N.D.	0.01	N.D.	0.01	N.D.	0.56	0.31	0.37	N.D.	0.10
HCl-HNO ₃	N.D.	0.95	N.D.	N.D.	2.14	0.15	0.99	0.15	0.90	N.D.
total	3.14	1.63	2.28	1.06	3.83	0.83	1.95	1.23	1.57	2.67

As	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	0.29	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.15	0.06	0.15
CH ₃ COOH	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.05	0.08	N.D.	N.D.	N.D.
HONH ₃ Cl	0.23	N.D.								
H ₂ O ₂	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.10	0.01	N.D.	7.36
HCl-HNO ₃	6.09	1.59	N.D.	2.45	N.D.	2.36	N.D.	0.42	0.48	1.24
total	6.61	1.59	N.D.	2.45	N.D.	2.42	0.17	0.58	0.55	8.76

Ca	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	371.82	196.34	204.70	272.42	214.46	51.62	93.84	40.82	21.28	336.66
CH ₃ COOH	457.52	111.78	413.22	388.44	342.98	146.26	119.94	152.00	337.32	2905.78
HONH ₃ Cl	69.08	5.18	530.22	98.62	372.48	59.82	89.04	48.50	39.84	242.30
H ₂ O ₂	12.16	30.10	92.80	103.48	76.88	126.40	92.06	119.46	15.16	1068.42
HCl-HNO ₃	738.63	1774.48	174.40	385.43	358.25	712.50	569.92	298.50	423.46	547.89
total	1649.21	2117.88	1415.34	1248.39	1365.05	1096.60	964.80	659.28	837.06	5101.05

Al	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	24.30	11.66	26.32	1785.52	1019.08	836.00	3279.66	130.34	73.30	83.46
CH ₃ COOH	28.02	40.62	747.94	7.88	23.52	23.90	1.80	3.64	18.42	12.36
HONH ₃ Cl	155.48	14.94	119.76	33.18	283.22	72.76	78.20	38.78	131.72	11.00
H ₂ O ₂	33.08	45.34	136.88	90.84	108.04	158.26	70.82	142.66	111.02	1060.78
HCl-HNO ₃	6848.50	10505.50	893.50	3067.75	145.48	4077.34	4014.98	2186.75	1862.25	8874.00
total	7089.38	10618.06	1924.40	4985.17	1579.34	5168.26	7445.46	2502.17	2196.71	10041.60

Mg	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	118.68	151.72	90.58	450.22	291.54	119.14	296.70	76.44	9.78	231.92
CH ₃ COOH	22.86	76.66	364.40	123.30	175.62	143.08	61.42	74.28	47.54	844.42
HONH ₃ Cl	171.18	9.70	241.52	68.44	469.06	72.72	195.26	104.64	41.52	36.68
H ₂ O ₂	24.42	35.92	34.36	18.86	21.92	31.60	33.08	47.14	9.50	25.50
HCl-HNO ₃	765.00	850.32	51.09	342.80	417.57	315.10	375.60	187.00	147.08	457.00
total	1102.14	1124.32	781.95	1003.62	1375.71	681.64	962.06	489.50	255.42	1595.52

N.D.=Not Detected

表 6-3 分別溶解法により処理した試料の, PIXE による分析結果 (単位: ppm) 行: 調査地点, 列: 分別溶解法による抽出行程

Na	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	229.70	321.42	497.54	9439.88	4874.78	2564.82	4986.46	1815.54	28.92	1644.56
CH ₃ COOH	6.18	N.D.	107.54	63.64	87.36	73.14	52.90	46.70	2.12	514.94
HONH ₃ Cl	160.84	15.88	85.92	3.30	232.90	N.D.	N.D.	N.D.	121.44	N.D.
H ₂ O ₂	11.96	10.04	6.72	5.42	7.50	9.50	7.20	11.40	N.D.	29.02
HCl-HNO ₃	284.79	449.91	14.44	83.17	226.63	121.50	281.85	N.D.	39.87	334.75
total	693.47	797.25	712.16	9595.41	5429.17	2768.96	5328.41	1873.64	192.35	2523.27

K	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	211.78	109.24	129.72	1001.68	744.94	336.98	497.20	349.76	31.46	314.20
CH ₃ COOH	59.04	27.32	111.48	103.66	170.66	128.30	89.48	81.18	47.58	163.10
HONH ₃ Cl	61.92	1.84	90.08	33.40	205.80	43.46	27.48	8.48	13.64	1.00
H ₂ O ₂	14.84	18.14	29.36	39.70	36.44	91.52	59.84	81.88	1.40	32.66
HCl-HNO ₃	109.70	100.45	0.42	152.50	59.16	109.14	101.77	27.44	22.54	68.93
total	457.28	256.99	361.06	1330.94	1217.00	709.40	775.77	548.74	116.62	579.89

S	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	158.30	161.72	76.37	1360.62	1321.38	545.40	254.70	449.72	2.24	1229.52
CH ₃ COOH	0.44	1.30	445.30	48.94	231.48	215.82	7.22	10.30	0.43	916.58
HONH ₃ Cl	474.68	53.70	234.38	38.46	406.84	105.08	209.44	66.76	310.54	55.44
H ₂ O ₂	N.D.	21.80	202.90	246.96	1540.52	2069.22	99.12	152.02	1.76	3789.06
HCl-HNO ₃	35.00	117.75	40.63	6.66	4.62	46.00	20.12	34.70	2.50	150.85
total	668.42	356.27	999.58	1701.64	3504.84	2981.52	590.60	713.50	317.48	6141.45

Br	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	3.50	4.68	6.14	41.00	20.34	8.24	18.24	19.18	0.60	19.50
CH ₃ COOH	N.D.	N.D.	0.31	1.48	1.42	0.94	0.81	0.76	0.06	0.92
HONH ₃ Cl	0.56	0.13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.09	0.54	0.03	N.D.
H ₂ O ₂	0.05	0.01	1.37	1.98	2.30	2.01	0.18	0.03	0.11	2.44
HCl-HNO ₃	0.35	12.21	4.68	0.22	0.50	2.50	0.39	0.50	3.04	0.56
total	4.46	17.03	12.50	44.68	24.56	13.69	19.70	21.01	3.83	23.42

P	1	4	5U	5M	5L	6	10	11	12	13
pure H ₂ O	N.D.	5.22	32.90	13.56	2.92	2.66	39.12	N.D.	4.22	N.D.
CH ₃ COOH	N.D.	0.11	104.60	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
HONH ₃ Cl	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	30.14	4.69	N.D.	N.D.
H ₂ O ₂	N.D.	0.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.55	52.68
HCl-HNO ₃	252.92	258.99	42.65	116.51	120.89	101.57	30.76	10.90	56.75	163.17
total	252.92	264.44	180.15	130.07	123.81	104.23	100.02	15.59	61.52	215.85

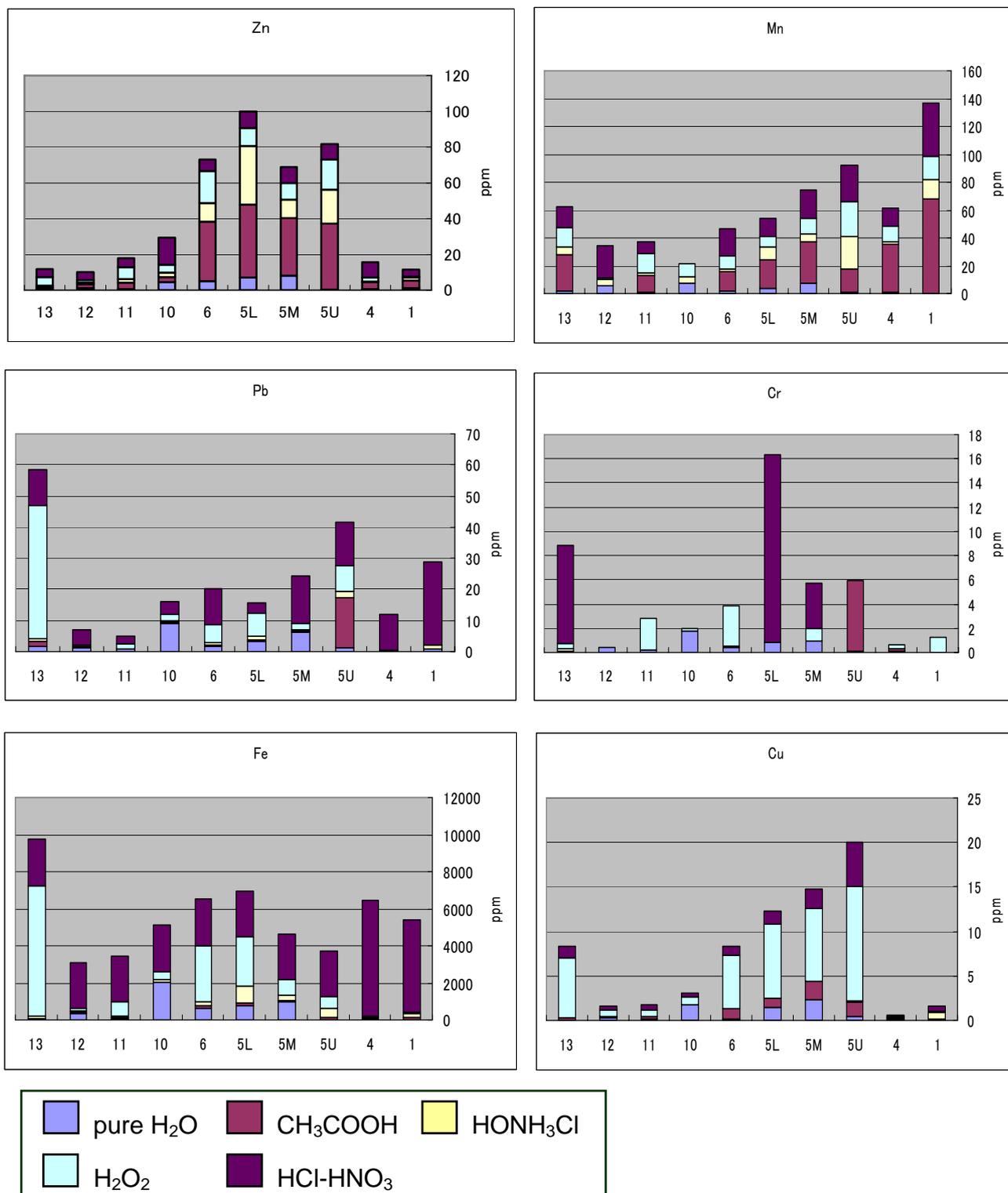


図 6-1 分別溶解法により処理した試料の、PIXEによる分析結果（縦軸：抽出量，横軸：調査地点）
 元素名は各グラフの上に記した。試薬ごとに色分けしている。凡例は下に示した。

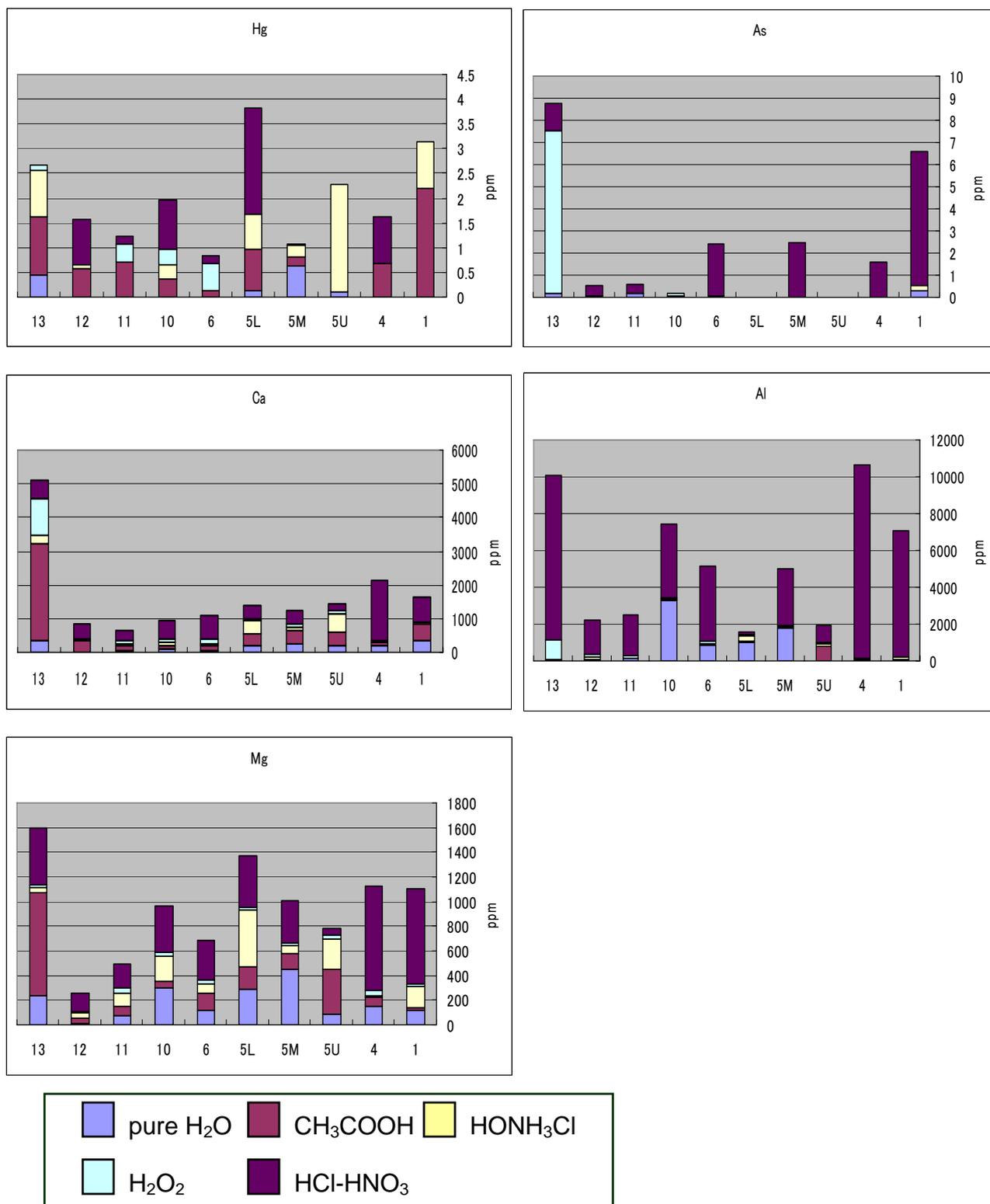


図 6-2 分別溶解法により処理した試料の, PIXE による分析結果 (縦軸: 抽出量, 横軸: 調査地点)
 元素名は各グラフの上に記した。試薬ごとに色分けしている。凡例は下に示した。

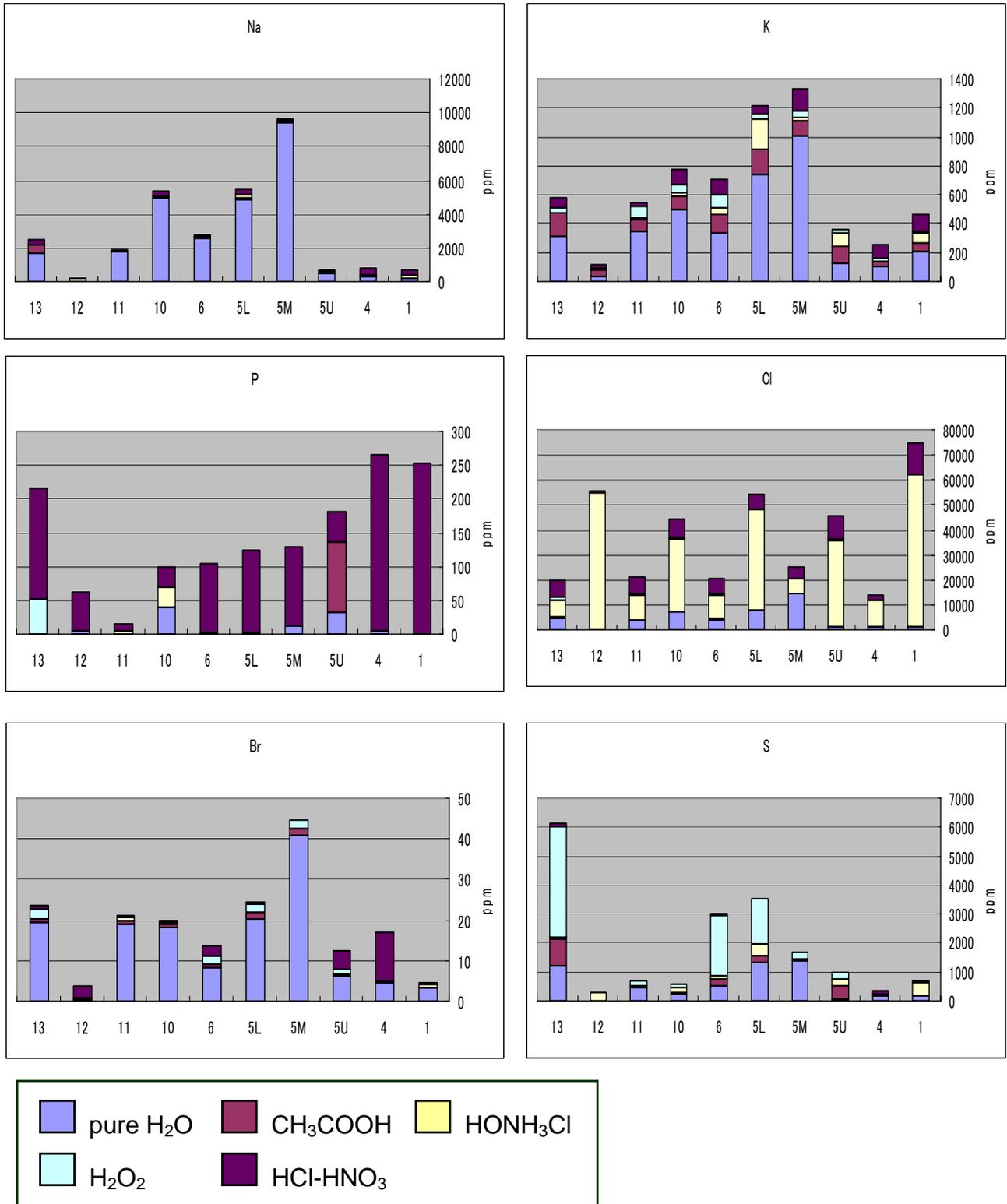


図 6-3 分別溶解法により処理した試料の、PIXEによる分析結果（縦軸：抽出量，横軸：調査地点）
 元素名は各グラフの上に記した。試薬ごとに色分けしている。凡例は下に示した。

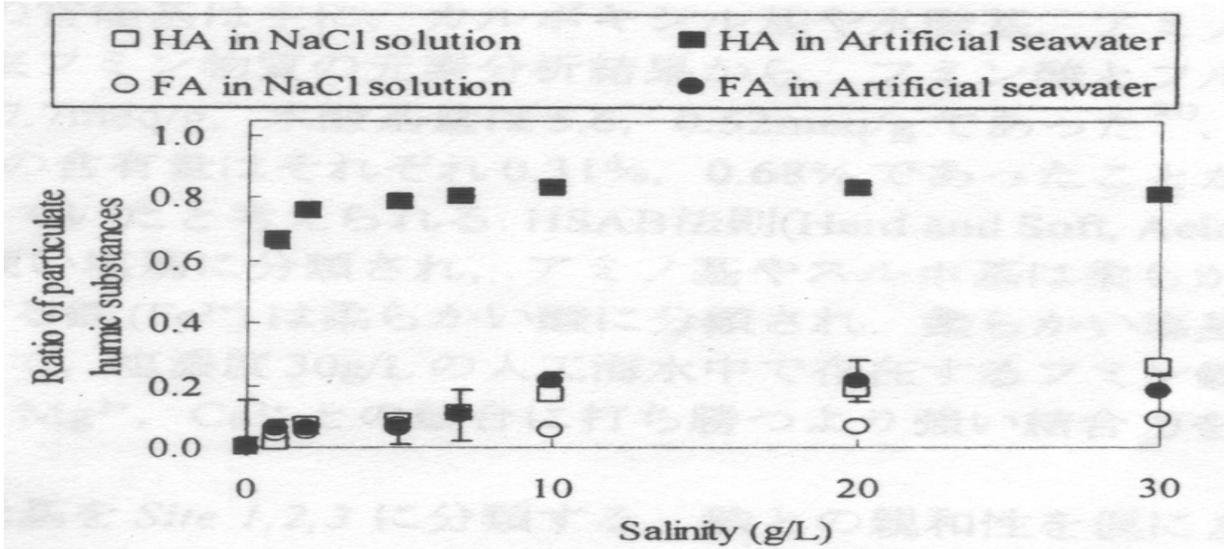


図7 人口海水中におけるフミン物質の凝集率(藤井 他,2004)⁵⁾ 縦軸:凝集沈澱した割合, 横軸:塩濃度

表7-1 粉末X線回折による, 地点6の不定方位試料の鉱物同定結果

original は薬品処理をしていないものを表す。試薬名が書かれたものは, その試薬まで処理されている試料を表す。

鉱物	original	pureH ₂ O	CH ₃ COOH	HONH ₃ Cl	H ₂ O ₂	ACID
Qz	***	***	***	***	***	***
Pl	***	***	***	***	***	***

表7-2 粉末X線回折による, 地点6の定方位試料の鉱物同定結果

鉱物	original	pureH ₂ O	CH ₃ COOH	HONH ₃ Cl	H ₂ O ₂	ACID	d (Å)
Kaolin mineral	**	*	*	**	**	N. D.	7.1
?	**	N. D.	*	N. D.	*	N. D.	7.3
?	**	*	*	*	*	*	7.7
Mica	*	N. D.	N. D.	*	*	N. D.	10
clay minerals	N. D.	*	*	*	N. D.	N. D.	10.2
Mg-chlorite	N. D.	*	N. D.	*	N. D.	N. D.	14.2

Environmental geochemistry of river mouth sediments of Nanakita, Miyagi, Japan

Ritusto Tsuji, Hirokazu Fujimaki, Kouichiro Sera¹⁾, Shoji Futatsugawa²⁾

Department of Earth and Planetary material Sciences, Graduate School of Tohoku University,
980-8578 Aoba 8-6, Aoba, Sendai. Miyagi, Japan

¹⁾ Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

²⁾ Radioisotope section, Japan Radioisotope Association
2-28-45 Honkomagome, Bunkyo, Tokyo 113-8941, Japan

Abstract

Heavy metals tend to deposit near the river mouth, where sea and river water are mixed. The purpose of this study is to investigate how the heavy metals accumulate near the river mouth. Samples for chemical analyses were taken from the river mouth of Nanakita in Miyagi prefecture. First, PH and salinity were analyzed from water sample. Second, sediment samples were dealt by a sequential extraction method to find out the species of deposited heavy metals and the mechanism of its accumulation. In this scheme, heavy metals are extracted from samples, step by step, by using different reagents as weakly-bound (exchangeable) phase, carbonatic phase, easily reducible phase, oxidisable phase and strongly-bound phase. Third, the variation of constituent minerals by the sequential extraction was examined. The value of PH and salinity at the river mouth was higher than that of the upper stream. Heavy metal accumulation was also found near the river mouth. They were mainly weakly-bound (exchangeable) phase, carbonatic phase and oxidisable phase. Heavy metals were found in many kinds of weakly-bound (exchangeable) phase. On the other hand, those of carbonatic and oxidisable phase contain a few limited kinds of metals. Heavy metal concentration was changed by the depth of sediments. The variation of constituent minerals by the sequential extraction was not clearly recognized. The constituent minerals at the river mouth were quartz, plagioclase and clay minerals. At the river mouth, wedge-shaped zone of sea and river water seemed to be developed. And heavy metal accumulation there was caused by clay minerals and organic complexes (mainly humic acid). And the concentration of heavy metals also depended on living things. Heavy metals fixed by clay minerals were not in rich at the surface of sediments, but at lower of them.