

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

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

河川を流れる水は、降水が地下に浸透し地下水として涵養されたのち河川へ流出する水である。この間、大気中では降水が海塩成分やエアロゾルを取り込み、地層中では地下水が岩石と反応し、そのほか人為的な汚染など様々な影響を受ける。従って、河川水の水質形成過程では、流域内の気象、沿岸や内陸などの地域特性、地下水涵養域の岩相や鉱化帯の有無、さらに産業廃棄物処理場からの漏水や農業用肥料による富栄養化など様々な要因を考える必要がある。我々の生活圏にある河川水の水質形成過程を把握することは、汚染物質の拡散状況の把握、飲料水などの水資源の確保、河川環境の保全など水資源環境リスクマネジメントに不可欠である。このような観点から、秋田平野を流動する河川水の水質形成のプロセス、特に河川水の溶存成分および懸濁成分の特徴を把握することを目的に、定期的に採水した太平川の河川水のデータをもとに経年変化と水質形成について考察を行った。

2 太平川流域の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白山川、太平山を源流域とする旭川、太平川、岩見川である (Fig.1)。上新城白山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。流動距離は上新城白山川で 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。今回報告する太平川は、ブナや天然秋田杉が植生する源流域、水田及び畑作地域を通り市街地を流れる秋田市を代表する河川である。太平川流域の地質は、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。

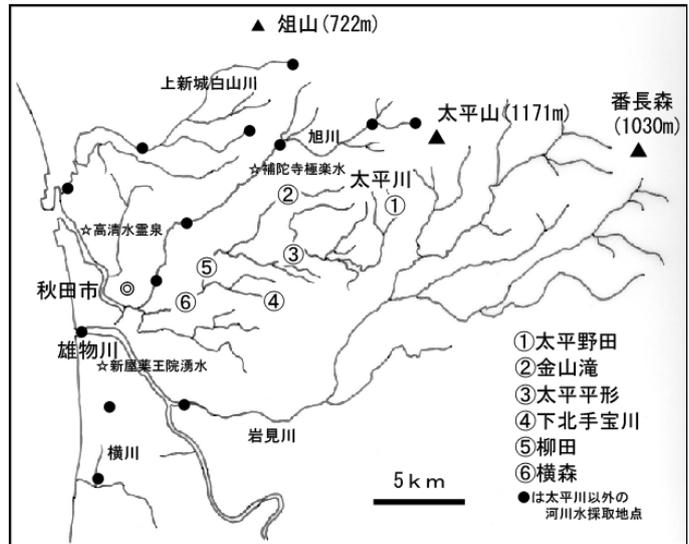


Fig. 1. Map showing the location of sampling sites.

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 ヶ月ごとに、先に述べた 4 河川と日本海へ流れ出る雄物川河口ほか、秋田市内の流路距離の比較的短い河川や代表的な湧水を対象に行った。太平川での河川水採取は、本流上流から順に①太平野田、③太平平形、⑤柳田、⑥横森、支流は②金山滝、④下北手宝川で行った (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 μ m 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 μ m 以上) 分析試料は、ろ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 太平川河川水の化学成分の特徴

4.1 0.45μmを通過した河川水の特徴

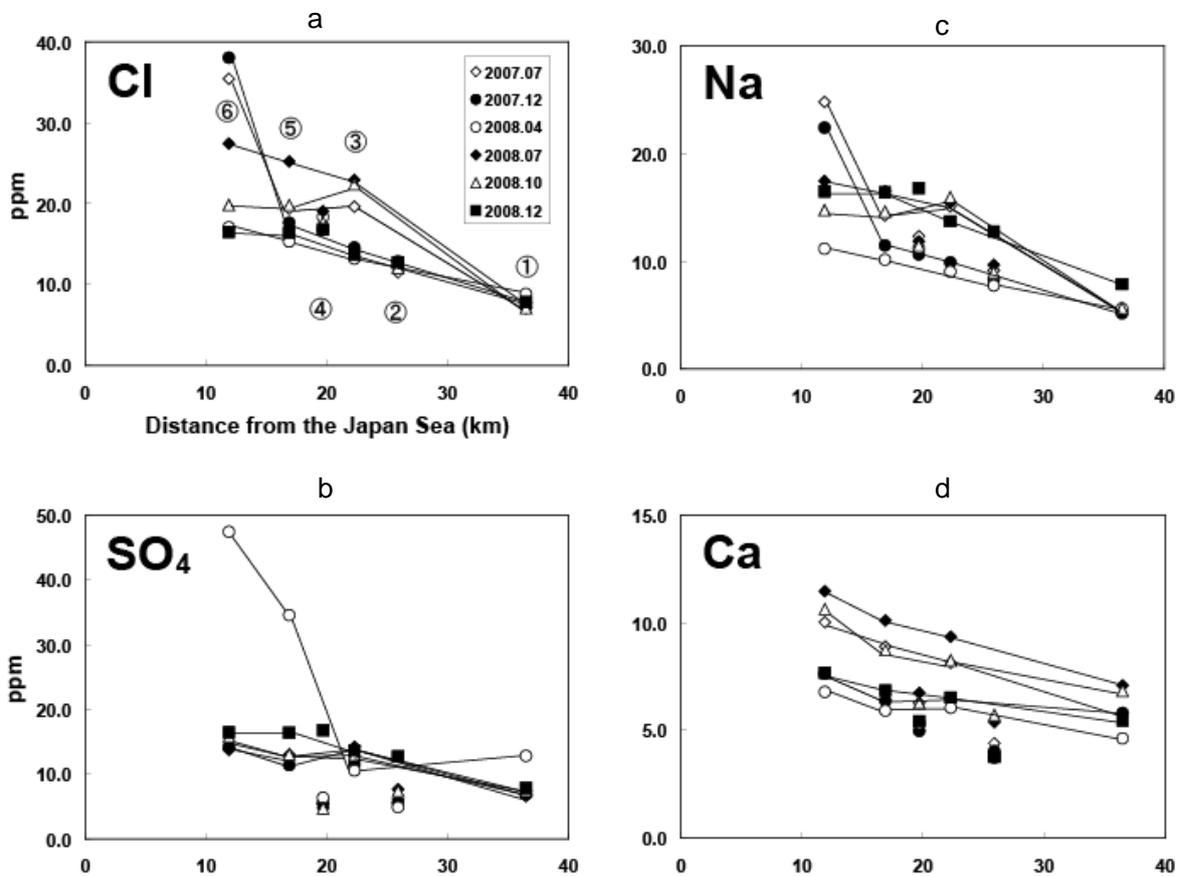


Fig. 2. Variations of Na, Ca, Cl and SO₄ concentrations in river water of Taihei River.

太平川の各地点の0.45μm以下の水試料の主化学成分の濃度変化をFig.2に示す。横軸に雄物川河口(日本海)からの流路距離、縦軸に成分濃度をそれぞれ示した。図中に示す各成分はCl=7.1~38.0ppm (Fig.2a)、SO₄=4.7~47.5ppm (Fig.2b)、Na=5.2~24.8ppm (Fig.2c)、Ca=4.6~11.5ppm (Fig.2d)を示す。KとMgの濃度は、

K=0.9~3.6ppm、Mg=1.5~5.4ppm の範囲をもち、上流から下流への濃度変化は Ca と同様な傾向を示す。2007年7月、12月、2008年4月、7月、10月に採取した各地点の Cl と Na 濃度は、日本海に最も近い秋田市街地横森(⑥)で最大値を示す(Figs.2a & 2c)。これは日本海で巻上げられた海塩が降水成分として秋田市内を流れる河川流域に降ること、さらに日本海に近づくにしたがい、その影響を強く受けるためと推定される(Fig.3)。SO₄濃度は2008年4月に下流域において急激な濃度増加が認められるが、一般的には下流域にむかって増加する。Ca濃度は下流域にむかうにしたがい一様に増加し、夏季に濃度が増す傾向が見られる。

主化学成分以外の濃度の高い溶存成分は Fe、Zn で、Fe=0.01~1.89ppm、Zn=0.02~0.70ppm を示す。Feの濃度変化を Fig. 4 に示す。採取時期にかかわらず下流域にしたがい濃度が増加する。夏季に採取した Fe 溶存成分濃度は、冬季の Fe 溶存成分濃度の 2-4 倍程度を示す。また隣接する旭川の Fe 溶存成分濃度と比較して、およそ 2 倍の濃度を示す。さらに酸化還元電位-pH の関係から、本地域で安定な鉄化学種は水酸化鉄(Fe(OH)₃)であることから、0.45μm のフィルターを通過する微細なコロイド粒子として存在し、下流へ運搬されると考えられる。

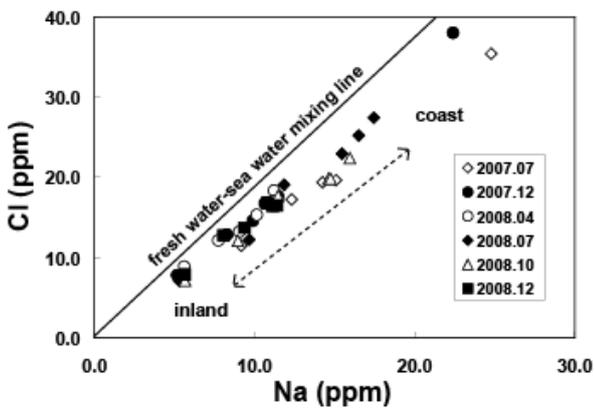


Fig. 3. Diagram showing relation between Na and Cl concentrations in river water of Taihei River.

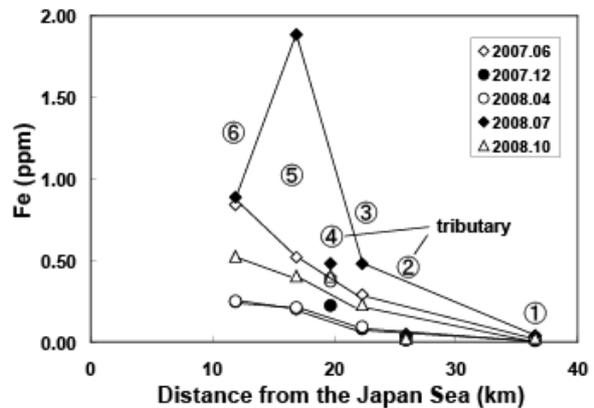


Fig. 4. Variations of Fe concentrations in Taihei River.

4. 2 懸濁成分 (0.45 μm 以上) の特徴

2008年12月に採取した各地点の懸濁成分の濃度変化を Fig.5 に示す。主な懸濁成分は Si、Fe、Al、Ca、K、S、Ti で、濃度は Si=27~504μg/l、Fe=6~298μg/l、Al=15~196μg/l、Ca=6~29μg/l、K=3~17μg/l、S=2~11μg/l、Ti=0.4~5μg/l と下流域にむかうにしたがいそれぞれ増加する。そのほか微量成分として、Mn、Zn、Cr、Cu が 1μg/l 以下の濃度で認められる。懸濁成分の中で濃度が高い Si、Al は、粘土鉱物や非晶質物質を構成する

代表的な元素であることから、河川水中の懸濁成分は粘土鉱物と非晶質物質のいずれかと考えられる。

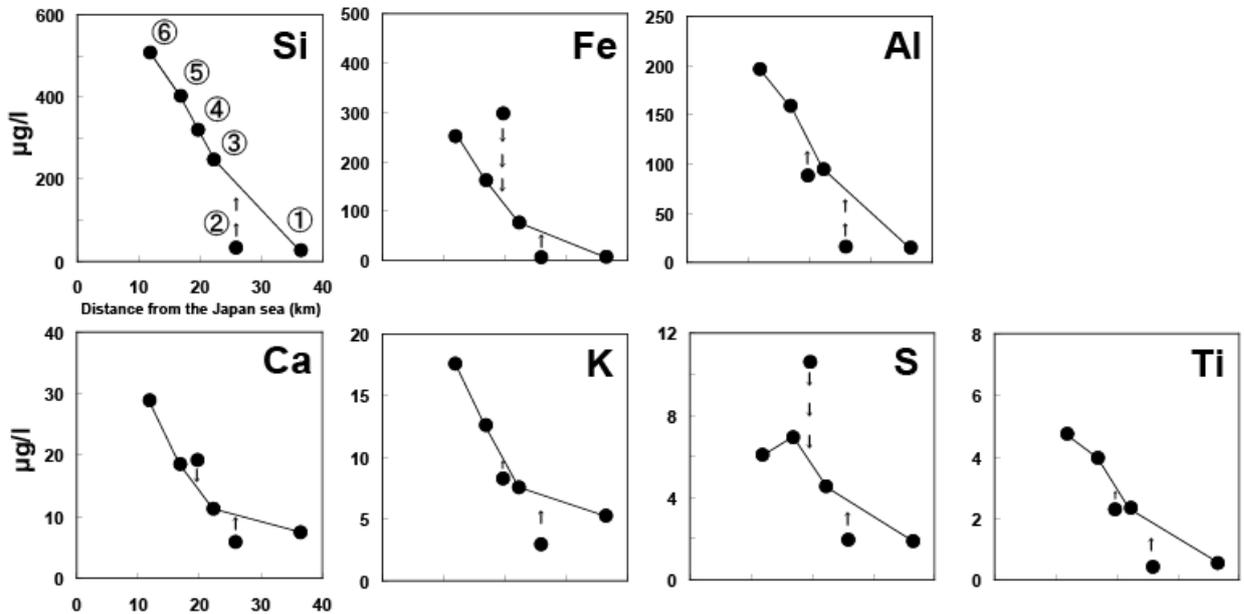


Fig. 5. Chemical variations of Si, Fe, Al, Ca, K, S and Ti concentrations in suspended materials of river water of Taihei River.

太平洋の場合、中～下流域(試料採取地点：③～⑥)は泥岩、砂岩、シルト岩などの堆積岩で構成され、上流の火山岩分布域(試料採取地点：①、②)と比較して、中～下流域では Fe 懸濁物の濃度が急激に増加する傾向がある。先に示した懸濁成分には S も含まれるため、Fe 懸濁物の起源の 1 つは泥岩中の黄鉄鉱(FeS_2)で、地下水に溶解したのち河川水となり下流へ運搬されるプロセスと思われる。河川水中の Fe 懸濁物の移動形態には、Fe コロイド、粘土鉱物に吸着、腐植酸などある。本地域での移動形態は、 $0.45\mu m$ 以下で認められる Fe コロイド、水田からの濁水中の腐食酸の可能性が高い。

一般に Cl は土壌や岩石に含まれない事から、各採水地点の Cl 含有量を基準に海塩の影響を取り除き、Na、K、Mg、Ca、 SO_4 の非海塩起源成分の総量に対する割合の平均を見積もった(Table 1)。非海塩起源の各成分の

Table 1: Variations of nss-chemical compositions at the sampling site

| Sampling point | nss- SO_4 | nss-Na | nss-K | nss-Mg | nss-Ca |
|-------------------------|-------------|--------|-------|--------|--------|
| ①Taiheinoda | 86 | 22 | 81 | 71 | 97 |
| ③Taihei-Hirakata | 80 | 25 | 83 | 66 | 95 |
| ⑤Yanagida | 80 | 19 | 85 | 68 | 95 |
| ⑥Yokomoribridge | 76 | 17 | 79 | 55 | 94 |
| ②Kanayamataki | 70 | 21 | 77 | 66 | 94 |
| ④Shimokitade-Takaragawa | 53 | 14 | 87 | 71 | 93 |

Table 2: Eigen vector scores by PCA.

| | Eigen vector | |
|------------------------|--------------|---------|
| | Comp. 1 | Comp. 2 |
| Cl | 0.69 | -0.44 |
| SO_4 | 0.52 | 0.85 |
| Na | 0.46 | -0.27 |
| K | 0.06 | -0.05 |
| Mg | 0.08 | -0.06 |
| Ca | 0.18 | -0.04 |
| Contribution ratio (%) | 67 | 27 |

割合は Na=14~25%、K=77~87%、Mg=55~71%、Ca=93~97%、SO₄=53~86%である。非海塩起源 Na の割合は総じて低く、上流域から下流域にむかい若干減少傾向にある。非海塩起源 Mg も下流域に向い Na と同様な傾向を示す。これは海塩の主成分である Na と Mg の割合が日本海に近づく下流域ほど増加するためである。非海塩起源 K は上流域で若干低いものの、総じて 80%で一定である。非海

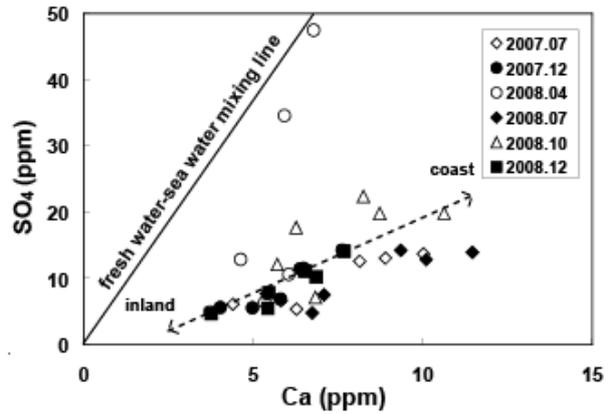


Fig. 6. Diagram showing relation between Ca and SO₄ concentrations in river water of Taihei River.

塩起源 Ca は、採取地点にかかわらずほぼ 90%以上を示すことから、土壌や岩石からの溶解がその起源と考えられる。Ca 濃度は SO₄ 濃度の増加に伴い直線的に増加する(Fig.6)。これは下流ほど平均滞留時間が長く、地下水涵養域での水-岩石反応が促進され、Ca と SO₄ が岩石中より溶脱するためと考えられる。このような傾向は秋田市内で採取した湧水でも確認され、平均滞留時間が比較的短いと推定される中流域の補陀寺極楽水では、Ca=4.7ppm と SO₄=7.7ppm を示し、平均滞留時間が長いと推定される下流域の高清水霊泉では、Ca=16.4ppm と SO₄=28.0ppm で下流域ほど濃度がそれぞれ増加する。

2007 年 7 月、12 月、2008 年 4 月、7 月、10 月に採取した太平川と旭川の主化学成分について主成分分析を行った(Table 2)。第 1 主成分は水質形成過程全体に及ぼす寄与率が 67%で、全ての成分で寄与が認められ、主に Cl、SO₄、Na の挙動がその要因である。Na と Cl は海塩の主成分であるため、第 1 主成分で認められる現象は日本海の影響と推定される。これは先に述べた主化学成分 Cl と Na の濃度変化と調和的である。

さらに SO₄ の挙動に関して、冬季の秋田市の降雪水の SO₄ 濃度は、北西の季節風の影響による大陸起源 SO₄ の増加に伴い、10~20ppm で夏季の数倍に達する¹⁾。したがって、通年の海塩の影響と冬季の季節風の影響を加えた地域特性が河川水質形成過程に関与する可能性が高い。このような傾向は旭川でも同様である。第 2 主成分は寄与率が 26%で SO₄ の挙動がその要因で、2008 年 4 月に下流域で採取

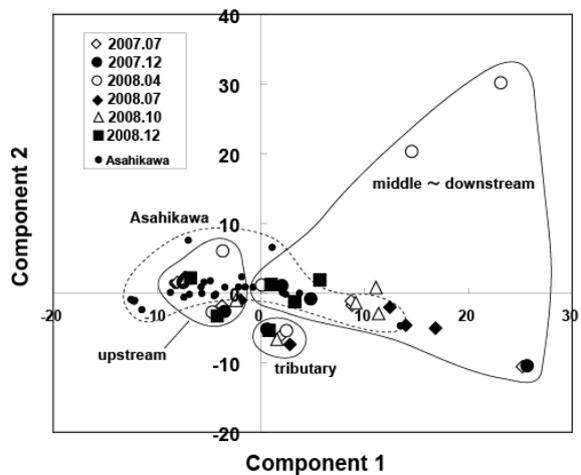


Fig. 7. Diagram showing the results of Principle Component Analysis for river water of Taihei River.

した試料で高濃度 SO_4 が確認される。同時期の旭川の試料も含めそのような現象は明瞭に確認されないことから、太平川の下流域に見られる春先特有の現象と思われる。第 1 主成分と第 2 主成分のスコアを用いたダイアグラムを、旭川のスコアを含め Fig.7 に示す。上流域が第 2 象限と第 3 象限の境界付近に集中するのに対して、中～下流域では第 1 象限と第 4 象限に幅広く分布する(Fig.7)。つまり、太平川上流域では採取時期にかかわらずほぼ一定の水質形成機構であることに対して、中～下流域では、海塩の影響の差異、さらに春先の高濃度 SO_4 の影響が認められる水質形成を示す。旭川では、太平川上流域のスコアと類似した値を示すため、年間を通じてほぼ一定の水質形成機構と考えられる。

5 まとめ

秋田市太平川の $0.45\mu\text{m}$ 以上の懸濁物を構成する主要元素は、Si、Fe、Al、Ca、K、S、Ti で、その中で Si、Fe、Al の濃度は他の元素と比較して $10\sim 10^2$ 倍程度高い。そのため、河川水中の懸濁成分は主に粘土鉱物と非晶質のいずれかと判断される。Fe 懸濁物の起源の 1 つは泥岩中の黄鉄鉱(FeS_2)と思われる。主成分分析の結果、水質形成に占める海塩や冬季の気象の寄与率は 67%、中～下流域での局所的な現象による寄与率が 26%である。旭川と比較した場合、中～下流域で春先の水質形成が若干異なる傾向を示す。

文 献

- 1) 川原谷浩・松田英裕・松葉谷治(2005)：酸素及び水素同位体比ならびに塩化物イオン及び硫酸イオン濃度による河川源流域流出成分の識別に関する考察—秋田市太平川を例にして—, 水文・水資源学会誌第 18 卷 4 号 pp. 370-381.

Geochemical characteristics of river water of Taihei River, Akita City

Hiroshi Kawaraya¹, Daizo Ishiyama¹ 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, Iwate 020-0173, Japan

Abstract

The purpose of this study was to clarify the formation process of chemical composition of river water of Taihei River flowing through Akita Plain. Concentrations of major elements and heavy metal components in the water were measured using ion chromatography and the PIXE method. Concentrations of major elements and iron in the river water increase from the headwater to the lower reach of the river. As for the suspended materials over 0.45 μm of the river water form Si, Fe, Al, Ca, K, S and Ti, and the concentrations of Si, Fe and Al are $10\sim 10^2$ -time higher than those of other elements. The suspended materials in the river water are thought to be clay minerals or amorphous substances. The iron component of suspended materials in the river water is thought to be Fe colloid derived from the decomposition of pyrite in mudstone. Based on the results of principal component analysis for river water quality formation, component one (67%) is contribution of sea salt and sulfate in winter, and component two (26%) is contribution of sulfate in early spring of the middle ~ downstream region. Compared to the chemistry of river water of Asahi River, the influence of sulfate is large in early spring of the middle ~ downstream region of Taihei River.