

鉛川湧水調査結果（第2報）

Assessment of Groundwater in the Namari River(2)

清野 茂 小山 孝昭 佐藤健一*¹
 牧 滋 佐藤 勤 大庭和彦*²
 嵯峨 京時

Shigeru SEINO, Takaaki KOYAMA, Kenichi SATO
 Shigeru MAKI, Tsutomu SATO, Kazuhiko OHBA
 Kyoji SAGA

鉛川の湧水中のPbやCdなど重金属と一般水質の調査を4年間にわたり実施した結果、湧水は河川水と混合した河床湧水及び河川水との混合がない側壁湧水の2種類に大別され、その分布は前者が二迫川合流点から向原橋まで、後者が西角橋から向原橋まで及び佐野橋上流に多く存在することが明らかとなった。湧水の16水質成分のクラスター分析により、湧水は河床間隙水（ハイポレックゾーン水；HZ水と略す）と露頭湧水の2つに大分され、さらにHZ水は河川水由来と浅い地下水由来の2種類に区分された。Pbは浅い地下水由来のHZ水と露頭湧水に、CdやZnは河川水由来のHZ水にそれぞれ高濃度であり、Fは露頭湧水に高濃度であった。河床堆積物浸漬実験結果から粒度別では細粒ほど重金属の溶出量が多く、脈石の種類により重金属の溶出量が異なることを示唆していた。脈石の粉末X線回折では石英と黄鉄鉱が主成分であることが確認された。

キーワード：湧水；河床間隙水；重金属；多変量解析；鉛川

Keywords : groundwaters ; hyporheic zone waters ; heavymetals ; multivariate analysis ; Namari river

1 はじめに

鉛川では、河川中のPbやCdなど重金属が環境基準を超過している。この原因は、これまでの調査^{1)~3)}から「河床・河岸に鉛を高濃度に含む湧水があるなど地質構造由来の自然汚濁による」⁴⁾とされている。

そこで、「地質構造由来の自然汚濁」とされてきた環境基準超過の原因を精査するため鉛川水質監視調査の一環として、平成14年度から鉛川湧水調査を実施している。前報⁵⁾では平成14年度からの3カ年間の調査結果を報告した。本報では平成17年度調査結果を加えて、湧水の湧出機構及び多変量解析手法を用いて水質特性を解析するとともに、河床堆積物浸漬実験を粒径別に30日間までを行い、河床堆積物を粉末X線回折法により鉱物の確認を行ったので報告する。

2 方法

2.1 調査時期及び調査地点

調査は平成17年8月29・30日に、鉛川との二迫川合流点から向原橋までにおいて実施した（図1）。

* 1 現 仙台保健福祉事務所塩釜総合支所

* 2 現 栗原保健福祉事務所

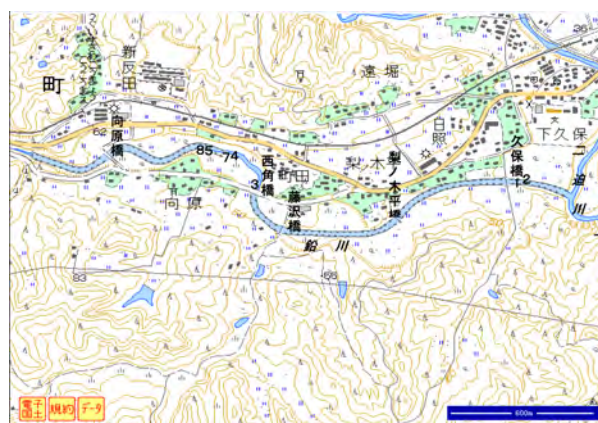


図1 平成17年鉛川湧水調査地点図

2.2 調査方法

湧水調査は、前報と同じ方法により実施した。なお、今回は河床湧水部の上流地点において径50mm・長さ970mmステンレス製で先尖部が孔径3.5mm10個を有する有孔管を河床堆積中に埋め込み湧水を採水した。

2.3 調査項目及び測定方法

前報と同様である。

2.4 河床堆積物の浸漬実験

試料は向原橋及び藤沢橋付近で採取（平成16年8月31日）した河床堆積物で、1年間室温で放置乾燥させたものである。前者は粒径別3種類（2mm以下、2～40mm、40mm以上、それぞれ2kg）と脈石(0.54kg)、後者は脈石(0.385kg)の計5種類である。各堆積物を超純水500～1000mlでポリエチレン製容器に完全に水没させ、6時間・24時間（1日）・62時間（3日）・144時間（6日）・288時間（12日）・576時間（24日）・720時間（30日間）の7回浸漬した。1回ごとに浸漬水を全量回収した。原液はpH・R-pH・アルカリ度・EC・ORP・Pb・Cd・Zn・As・Feを測定し、遠心分離後ろ過した試料はカチオン・アニオン・Pb・Cd・Zn・As・Fe・F・SiO₂・Alを測定した。

2.5 粉末X線回折（XRD）法測定

粉末X線回折装置は東北大学大学院理学研究科（理学電機機軸製RU300）により、脈石の構成鉱物同定を行った。測定条件は管電圧・電流が35kV、管電流15mA（Cu-K α 線）である。走査条件は、走査間隔0.01 $^{\circ}$ 、走査速度1 $^{\circ}$ /分とし、走査範囲2 θ = 3～65 $^{\circ}$ とした。

3 結果

今回の湧水調査結果は表1に示した。

4 考察

4.1 鉛川形成史

鉛川は古来の名称ではないと考えられる。鉛川が括弧書きとして「中の沢」との名称がみられるからであり⁶⁾、近年になってからの名称と推定される。このような鉛川

が河川形成された経過について年代的に考察しておくことは、河床の堆積物環境や河川構造などを解析する上で有意義である。そこで、鉛川を次の4つの形成期に分類した。すなわち、①古鉛川期〔1万年以前〕：現鉛川において一部露出する岩盤まで侵食作用を受けて下刻された。寒冷期ではさらに下刻された。鉛川溪谷の形成。②旧鉛川期〔1万年～8千年前〕：海水面が最上昇し、侵食・運搬作用よりも堆積作用が卓越し、沖積層が形成された。この頃に細倉層の露頭鉱石が偏在的に沖積層へ混入した。③新鉛川期〔8千年～河川改修以前（平成2年頃）〕：沖積層堆積流域での蛇行化。鉱山活動で掘出された鉱石の一部・ズリ・カラミそして捨て石堆積場の堆積物の決壊物などが顕在的に堆積した。④現鉛川期〔河川改修終了後（平成2年頃）～〕：土木工事による沖積層の攪乱・河道の直線化。

4.2 14～16年調査における湧水の水質特性

前報で報告した46湧水の水質特性を詳細に検討するために、水温、pH、Pb、Cd、Zn、Fの6項目について流程順に河床湧水及び河川水との混合がない側壁湧水の2種類に区分し、さらに河川表流水（河川水と略す）とともに図示した（図2）。河床湧水の分布は鉛川と二迫川合流点～あきのり橋の広範囲に及んでおり、側壁湧水は西角橋～向原橋、森下橋付近、あきのり橋上流に限定されていることが分かった。さらに、項目ごとに分布特性をみた。水温とpHは細倉中央橋上流で側壁湧水の一部が河川水よりも高いもののそれは低い。高濃度Pb、Cd、Znの分布は河床湧水及び側壁湧水ともに同様な傾向を示しており、西角橋～向原橋と佐野橋上流で存在し、高濃度Fの分布は河床湧水が二迫川合流点～向原橋、側

表1 平成17年鉛川湧水調査結果

検体NO.		H17湧-1	H17湧-2	H17湧-3	H17湧-4	H17湧-5	H17孔管-7	H17湧-8		
調査年度		H17	H17	H17	H17	H17	H17	H17	H17	H17
左岸右岸中央		右岸	左岸	右岸	右岸	右岸	右岸	右岸	中央	中央
流程距離	m	240	230	1490	1640	1690	1640	1690	260	1640
河道内位置		河床	河床	河床	河床	河床	河床	河床	河床	河床
湧水場所基質		砂礫	砂礫	砂礫	砂礫	砂礫	砂礫	砂礫	砂礫	砂礫
年月日		H17.8.29	H17.8.29	H17.8.29	H17.8.29	H17.8.29	H17.8.30	H17.8.30	H17.8.29	H17.8.29
時刻		14:20	14:30	15:35	15:45	16:07	11:05	11:46	10:10	10:35
地点種類		久保橋下流湧水	久保橋下流湧水	西角橋上流湧水	西角橋上流湧水	西角橋上流湧水	H17-4の上流有孔管水	H17-8の上流素堀孔水	久保橋河川水	西角橋上流河川水
水温(表流水)	℃	25.0	25.8	24.5	24.3	24.2	24.3	24.4	22.7	24.3
水温(湧水)	℃	20.9	21.8	20.3	19.1	14.4	19.8	14.6	-	-
pH		6.46	6.53	6.31	6.10	4.58	6.12	4.98	7.15	7.07
EC	mS/m	80.8	84.7	54.1	42.0	39.6	52.2	21.7	80.6	71.6
HCO ₃	mg/l	16.52	15.90	12.46	7.58	6.89	7.54	<0.01	16.7	18.35
N _a	mg/l	19.13	20.17	13.92	12.74	14.35	14.74	10.82	26.70	17.60
K	mg/l	3.06	3.02	2.51	2.40	1.87	2.82	1.45	2.96	2.67
Mg	mg/l	18.03	18.79	11.33	7.84	7.08	9.41	2.82	18.66	17.32
Ca	mg/l	157.37	163.87	93.49	67.18	57.29	72.53	83.31	154.31	127.3
NH ₄	mg/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01
Pb	mg/l	0.002	0.003	0.02	0.033	0.104	0.27	0.23	0.015	0.006
Cd	mg/l	0.004	0.004	0.010	0.011	0.014	0.015	0.019	0.004	0.005
Zn	mg/l	0.386	0.379	1.16	1.33	1.71	1.56	2.51	0.46	0.69
Al	mg/l	<0.01	<0.01	0.04	0.06	0.34	0.06	0.34	0.01	0.03
NO ₃	mg/l	1.67	1.77	1.76	2.23	1.51	2.14	2.03	1.65	1.56
NO ₂	mg/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cl	mg/l	6.44	6.62	6.46	6.13	6.39	7.14	6.43	6.25	7.02
SO ₄	mg/l	399.45	436.58	278.34	206.24	172.96	211.88	265.58	427.57	369.59
F	mg/l	1.94	2.01	1.00	0.71	0.74	0.83	0.29	1.94	1.53
SiO ₂	mg/l	19.95	19.19	22.76	25.40	26.28	21.88	28.09	18.88	21.95
Li	mg/l	0.014	0.011	0.006	0.003	0.003	0.003	0.004	0.010	0.010
B _r	mg/l	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

注：流程距離は鉛川と二迫川合流地点からの距離を示す

壁湧水が細倉中央橋上流に2極化している。河床湧水と側壁湧水の存在や水質特性の分布の相違は鉛川の河川環境、すなわち兩岸の斜面地形、河道・河床・河岸の形態そして堆積物の構造や存在量などの違いとともに河川水と周囲の地下水流動との関わりの違いも考えられる。

4.3 17年調査における湧水の水質特性

湧水は5カ所存在し、河床湧水であった。その内2カ所(H17湧-4, 5)においてはその湧水部位の直上流で、前者は有孔管により(H17孔管-7)、後者は素堀り孔により(H17湧-8)それぞれ採水した。

H17湧-1, 2は久保橋における河川水水質組成とほぼ同じであることから河川水由来のHZ水、H17湧-3, 4, 5は西角橋における河川水水質組成と比べると

Pb, Cd, Znが高濃度で、一方陽イオンや陰イオンが低濃度であることから、浅い地下水由来の脈石と反応したHZ水であると考えられる。この3湧水のPb, Cdは環境基準を超過している(表1)。H17湧-4及びH17湧-5の直上部位における湧水H17孔管-7及びH17湧-8では、これらの成分濃度が下部位に比べてほぼ同程度もしくは高いと推定された。HCO₃は流下に従って上昇することから、上部位のH17湧-7及びH17湧-8では低い。しかし、H17湧-5とその上部位のH17湧-8ではMg, Na, KそしてFが上部位でありながら低濃度であった。このことは酸性の浅い地下水が河床堆積物中にFを高濃度に含有する鉱物からF成分を溶脱していると考えられる。

H17湧-3, 4, 5の湧水が存在する区域すなわち向

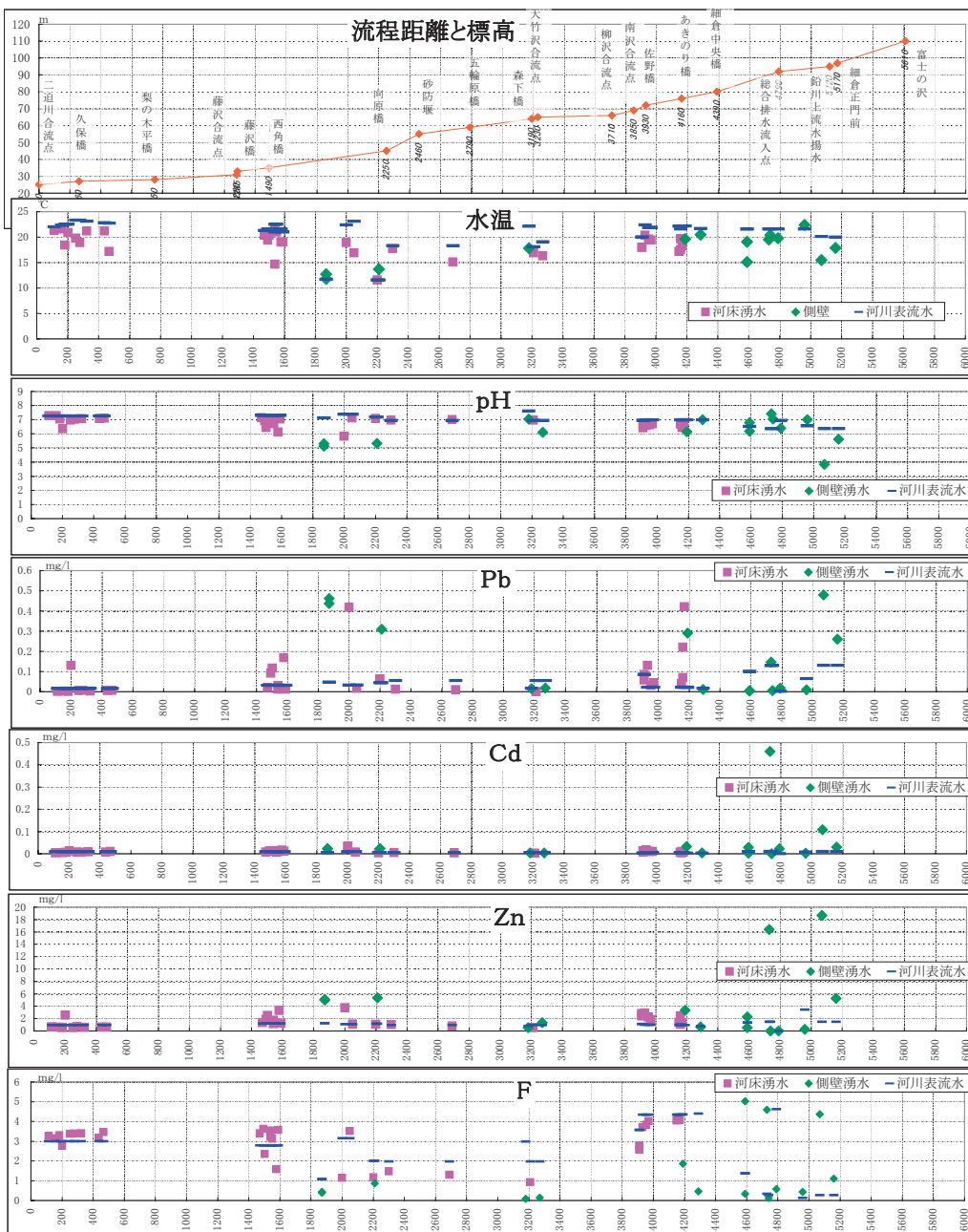


図2 調査地点の流程距離・標高とpH・水質成分の分布

原橋から西角橋の流域の地形は、鉛川溪谷出口の拡幅部にあたり、中位段丘面でもある⁷⁾。河床には基盤岩の小野田層が一部露出している。現河床から段丘堆積物の厚さは3m～5mと推定され、鉛川流域では河床堆積物が最も大量に堆積している状況にあり、また瀬-淵構造も数多く存在している。堆積物は中礫から細礫、一部には巨礫そして亜炭もみられ、表面が褐色変色した脈石が混在している。このように相当量の河床堆積物が埋積するHZが存在し、一方原橋から二迫川合流点までは河道勾配約9/1000と緩く、氾濫原に埋積した間隙に富む旧河道のHZからの流入水(HZ水)があることは想定できる。河床堆積物中にPb, Cd, ZnそしてFを高濃度に含有する硫化鉱物が存在するとSO₄に酸化されて、これらの成分が河川近傍の浅い地下水や河床に高濃度で溶出してくることは十二分に考えられる。従来の調査^{1)~3)}からも、向原橋から西角橋の流域においては高濃度のPb, Cd, Znを含有する湧水が存在することが報告されており、今回の湧水地点は従来の地点にほぼ近くであり、高濃度に重金属を含有する湧水の湧出が継続していることが明らかとなった。

4.4 湧水の変量解析

前報において16水質成分(pH, EC, HCO₃, Na, K, Mg, Ca, Pb, Cd, Zn, Al, NO₃, Cl, SO₄, F, SiO₂)が測定された46湧水に今回の7湧水を加えた53湧水について、主成分分析⁸⁾を行った(表2)。

その結果、第4成分までで累積寄与率は約80%に達し、鉛川の湧水の特性は次のような少数の主成分で集約された。第1主成分は正の値がSiO₂, NO₃, Al, Zn, Pb, Cd, HCO₃の順で高く、負の値はCa, SO₄, EC, Na, Mg, K, F, pHの順で高い。このことから、HZからの重金属・SiO₂の溶出などの湧水水質への影響を示す総合的な指標と考えられる。第2主成分は正の値でZn, Al, Pb, Cd, F, Mg, Kの順で高く、負の値を示したのはpH, HCO₃, NO₃であることから、pH, HCO₃によりHZから溶出した成分と解釈される。第3主成分は正の値でPb, SO₄, Ca, Fの順で高く、負の値でHCO₃, NO₃, Cd, Clの順で負の値が正の値よりも大きいことからあること

から、浅い地下水による溶出成分を強く反映する湧水で、第4主成分は正の値でCd, pH, Fの順で高く、負の値ではCl, Pbが高いことから酸性湧水によるCd, Fの溶出した成分といえる。鉛川の湧水水質は、HZからの溶出成分、浅い地下水由来成分、酸性湧水由来成分を含有することで説明できると考えられる。

さらに、主成分のスコアを用いたクラスター分析⁸⁾により、湧水の水質を区分した(図3)。なお、図中の調査地点番号は前報に従っている。非類似度を示すデータ間の距離の計算には標準化ユークリッド平方距離を用い、クラスター間の結合にはワード法を使用した。類似度の高いクラスターを結合させた結果、HZ水と露頭湧水の2つの大別され、さらにHZ水は河川表流水由来と浅い地下水由来の2区分に分類された。河床湧水の分布は鉛川と二迫川合流点～あきのり橋の広範囲に及んでおり、側壁湧水は西角橋～向原橋、森下橋付近、あきのり橋上流に限定されている。これらの分布は前述したように、河床湧水の分布は鉛川と二迫川合流点からあきのり橋の広範囲に、一方側壁湧水は西角橋～向原橋、森下橋付近、あきのり橋上流に限定されて存在している。

表2 湧水の主成分分析結果

変数名	主成分 1	主成分 2	主成分 3	主成分 4
pH	-0.443	-0.594	-0.165	0.516
EC	-0.946	0.053	0.023	-0.122
HCO ₃	0.081	-0.326	-0.892	0.046
Na	-0.785	0.187	-0.249	-0.095
K	-0.772	0.213	-0.167	-0.224
Mg	-0.780	0.231	-0.225	-0.086
Ca	-0.959	0.070	0.066	-0.061
Pb	0.231	0.720	0.149	-0.452
Cd	0.122	0.570	-0.372	0.533
Zn	0.235	0.918	-0.197	0.214
Al	0.265	0.760	0.00	0.114
NO ₃	0.349	-0.171	-0.636	-0.361
Cl	0.078	0.114	-0.307	-0.613
SO ₄	-0.952	0.222	0.075	0.010
F	-0.726	0.334	-0.101	0.362
SiO ₂	0.881	0.254	-0.128	0.160
寄与率(%)	39.81	19.55	10.61	9.78
累積寄与率	39.81	59.36	69.97	79.75

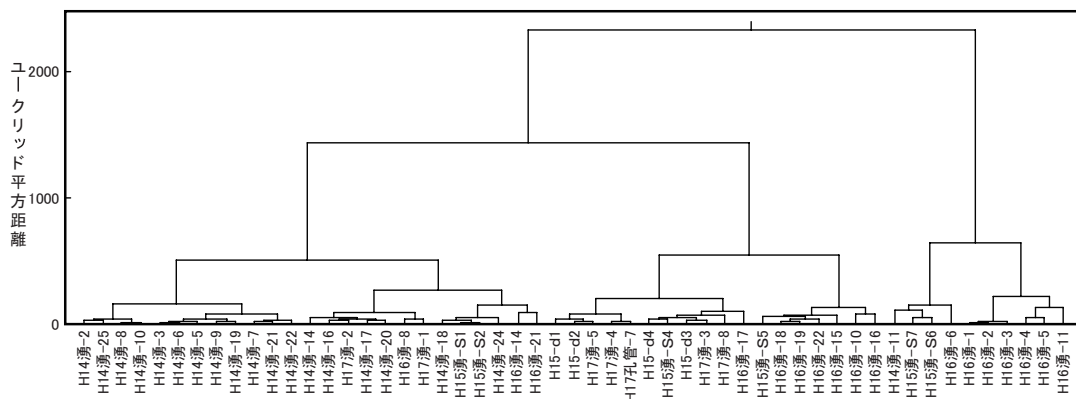
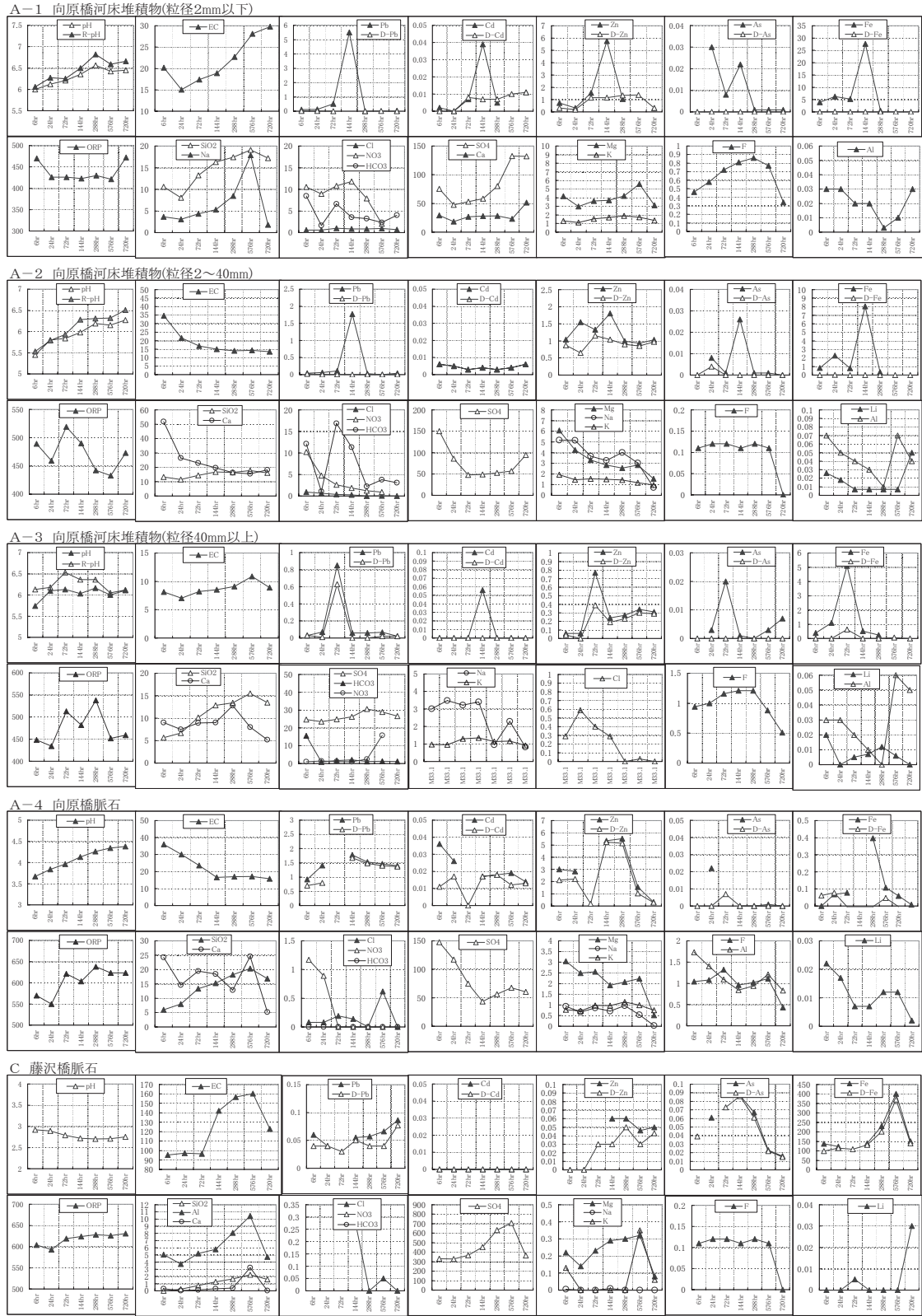


図3 湧水のデンドログラム

4.5 河床堆積物の浸漬実験

前報では5日目までの浸漬実験だったが、河床堆積物はその場に長期間にわたり堆積し、地下水などとの接触期間は相当長いことが考えられるので、今回は720時間

(30日目)まで浸漬期間を延長して実施するとともに、堆積物の粒径や脈石の違いの有無も併せて検討した。その結果を図4に示した。まず、粒径別でみると、粒径が小さい程重金属(Pb, Cd, Zn, As, Fe)濃度レベルが



単位;EC:mS/m,ORP:mV,その他:mg/L

図4 河床堆積物浸漬実験結果

高い。粒径が小さいほど水との接触面が多いことから、多く溶脱したと考えられる。また、高濃度Feの出現時にはこれら重金属の濃度も高くなっていた。黄鉄鉱が酸化されて重金属が溶出したと推察される。この現象は2種類の脈石においても同様にみられた。FとSiO₂は浸漬期間を延長すると濃度上昇が継続したが、Fは576hr(24日目)から濃度が低下し720hr(30日目)には激減し、この現象は2種類の脈石においても同様であった。F濃度激減時にはMg濃度も低下していることから、MgF₂となり共沈した可能性が大きい。Al濃度は時間経過とともに低下したが、高濃度Feの出現後に上昇に転じており、特異的な溶出を示した。2種類の脈石についてみると、重金属の溶出濃度レベルが異なっていた。A-4向原橋脈石はPb, Cd, Znが高濃度で、一方B藤沢橋脈石はAs, Feが高濃度であり、含有鉱物の種類が異なっていることが示唆された。脈石からはこれらの重金属が高濃度で長期間継続して溶出していることが判明した。また、2種類の脈石の粉末X線回折によると(図5, 6), 主成分は石英と黄鉄鉱であることが明らかとなった。

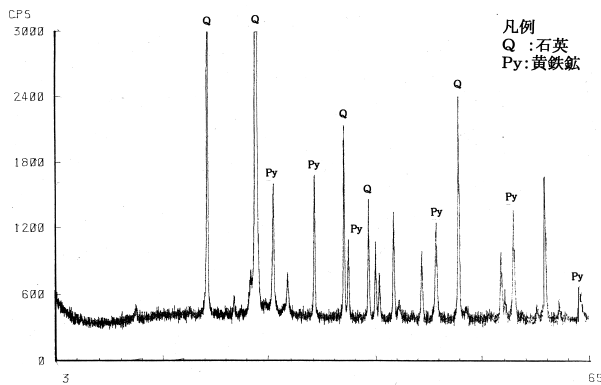


図5 脈石(向原橋)の粉末X線回折結果

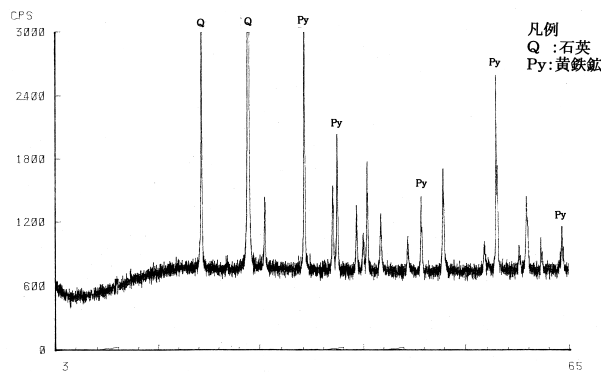


図6 脈石(藤沢橋)の粉末X線回折結果

5 まとめ

鉛川の湧水中のPbなど重金属と一般水質の調査を4年間にわたり実施した結果は次のとおりであった。

- (1) 湧水は河川水と混合した河床湧水及び河川水との混合がない側壁湧水の2種類に大別され、その分布は前者が鉛川と二迫川合流点から向原橋まで、後者が西角橋から向原橋まで及び佐野橋上流に多く存在することが明らかとなった。
- (2) 湧水の16水質成分のクラスター分析により、湧水はHZ水と露頭湧水の2つに大分され、さらにHZ水は河川水由来と浅い地下水由来の3種類に区分された。Pbは浅い地下水由来のHZ水と露頭湧水に、CdやZnは河川水由来のHZ水にそれぞれ高濃度であり、Fは露頭湧水に高濃度であった。
- (3) 河床堆積物浸漬実験結果から粒度別では細粒ほど重金属の溶出量が多く、脈石の種類により重金属の溶出量が異なることを示唆していた。
- (4) 脈石の粉末X線回折法よると石英と黄鉄鉱が主成分であることが確認された。

謝辞

本調査を進めるにあたり、ご協力をいただいた栗原市職員各位、宮城県栗原保健福祉事務所環境衛生部職員各位、細倉金属鉱業株の関係各位に心よりお礼申し上げます。また、多変量解析処理には青森県の早狩氏、粉末X線回折では、東北大学大学院理学研究科須田氏にご助言、ご協力いただき深く感謝します。

参考文献

- 1) 宮城県生活環境部：宮城県における公害事例集，(1977)。
- 2) 宮城県公害規制課：鉛川の精密調査結果について，(1979)。
- 3) 宮城県保健環境部環境管理課：鉛川環境汚染調査，(1990)。
- 4) 宮城県：宮城県環境白書，(1976~2004)。
- 5) 清野 茂，小山孝昭，佐藤健一，牧 滋，佐藤 勤，大庭和彦：鉛川湧水調査結果，Vol. 35，宮城県保健環境センター年報，(2005)。
- 6) 佐藤典正：細倉鉱山史，細倉鉱業所，(1964)。
- 7) 土谷信之，伊藤順一，関 陽児，巖谷敏光：地域地質研究報告 5万分の1地質図幅秋田(6)第68号「岩ヶ崎地域の地質」，地質調査所，(1997)。
- 8) 早狩 進：Excelアドイン工房，(2003)。