

# 広島県東部，芦田川水系の河川堆積物の重金属元素分布

妹尾 護・三輪 英之

倉敷芸術科学大学大学院人間文化研究科

(2004年9月24日 受理)

## 1. はじめに

近年の地球環境問題の一つに河川の水質汚染がある。これは、生活排水や工場排水などの人為的な要因によるところが大きい。そのような河川の水質汚染状況を把握するためには、河川水の水質を系統的に調査することが重要であるが、一方では河川水と接する河川堆積物（底質）中の元素濃度や元素分布をより詳細に明らかにすることも必要である。特に、重金属元素は河川堆積物中に濃集しやすいため<sup>1)</sup>、河川水の水質汚濁状況が河川堆積物に反映されている可能性は高い。

日本の河川における河川堆積物中の重金属元素を扱った研究報告例として、全国91主要河川の上流部と下流部の底土中の重金属分布に関する研究<sup>1, 2)</sup>、都市河川の河川堆積物中の重金属分布とその挙動についての研究<sup>3, 4, 5, 6)</sup>、あるいは鉱山排水の影響に関する研究<sup>7, 8)</sup>などがある。これらの研究では、いずれの場合も重金属元素が河川堆積物中に濃集・蓄積しやすく、特に河川の下流部の泥質部でこの傾向が顕著であることを報告している。また、地域によっては工業排水や鉱山排水の影響で、河川堆積物の重金属汚染が進行していることも指摘されている。

広島県東部を流れる芦田川は、世羅台地の賀茂郡大和町に源を発し、福山市を経て瀬戸内海に注ぐ総延長約90km、流域面積約870km<sup>2</sup>の一級河川である。近年、芦田川では人為的な水質汚染が進行しており、BODを基準とすると中国地方の一級河川の中ではワースト1となっている<sup>9)</sup>。これは芦田川の流域を含めて下水道の普及率が十分ではなく、生活雑排水が直接流入していることも一因となっている。一方、芦田川の支流にはCu, Pb, Zn, Wなどの鉱山（休廃止）が多数存在している。1973年には「金属鉱業等鉱害対策特別措置法」が制定され、閉山後の坑内水などの排水への規制も講じられているが、鉱山の残土や残存する鉱石などの影響で河川堆積物中に重金属元素が濃集していることも考えられる。

この研究では、広島県東部の芦田川の上流部～下流部、および各支流の河川堆積物を系統的に採取し、重金属元素の分析を行った。その結果、芦田川本流ではSnおよびWが、支流ではCu, Zn, Cd, As, Pbなどの元素濃度が自然界値を大きく越えていることが明らかになったので、各元素濃度、地域的な濃度分布および元素の起源について報告する。

## 2. 調査地域の概要と河川堆積物試料

### (1) 調査地域の概要

調査地域は広島県東部に位置し、その地質としては、主に古生代ペルム紀の変斑レイ岩・変輝緑岩（夜久野複合岩類）、堆積岩類（粘板岩など）、塩基性火山岩類（輝緑凝灰岩、輝緑岩）、中生代白亜紀の流紋岩質～デイサイト質火砕岩や溶岩、白亜紀花崗岩類（広島型花崗岩）および沖積層で構成される<sup>10)</sup>。図1には、広島県東部、芦田川流域の岩石分布図を示した。

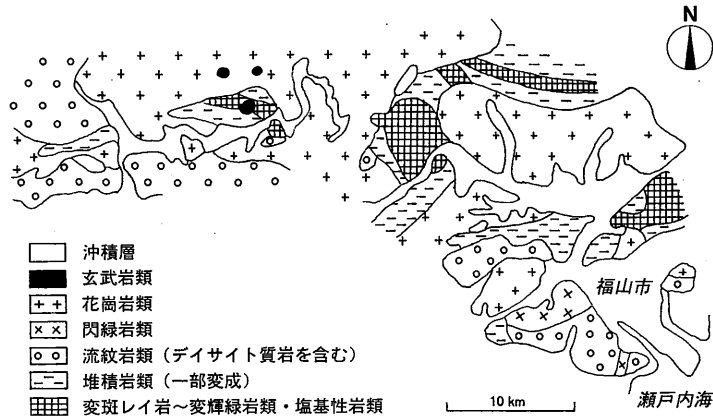


図1 広島県東部、芦田川流域の岩石分布図

中国地方土木地質図<sup>10)</sup>から引用。

芦田川の上流地域では、流紋岩質～デイサイト質火砕岩類と花崗岩類が広く分布しており、特に世羅郡甲山町の八田原ダム周辺地域では粗粒黒雲母花崗岩から成っている。中流域では、府中市北西部付近に堆積岩類、塩基性火山岩類、および変斑レイ岩・変輝緑岩が一部分布しているが、その他は花崗岩類から成っている。一方、下流域では、沖積層が広く分布している。なお、芦田川の支流においては、堆積岩類、塩基性火山岩類および花崗岩類が認められ、粘板岩などの堆積岩類と花崗岩類の接触部には脈脈鉱床型のCu、Pb、Zn鉱床（府中市岩谷、福山市金丸鉱山など）が多数存在する。また、花崗岩類中にはW鉱床（府中市阿字鉱山など）が知られている。

### (2) 河川堆積物試料

芦田川本流の上流～下流、および各支流から河川堆積物を計23試料採取した（図2）。採取時期は2000年8月上旬である。試料採取において、エクマン・バージ採泥器による採取を試みたが、河床面上の堆積物の厚さが薄く、十分な量を採取することができなかった。そこで、可能な限り河川中央部に近い淀みのない場所で堆積物をスコップで採取した。その際、河川堆積物を10メッシュ程度の篩にかけ、河川水とともに堆積物を実験室に持ち帰った。河川堆積物は、周辺の構成岩石の種類を反映して、本流の上流部や下流部では、流紋岩や花崗岩類由来の鉱物粒子が多く、灰白色砂粒状でその粒径は一般に大きい。一方、本流の中流部や支流の堆積岩類が分布する地域では、黒色を呈するとともに細粒のものが多く含まれていた。

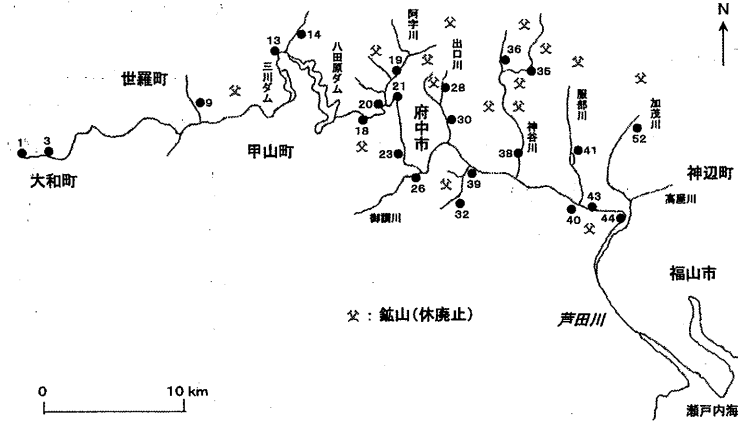


図2 河川堆積物試料の採取地点

図中の数字は試料番号をさす。銻山の分布は，中国地方土木地質図および同解説書<sup>10)</sup> から引用。

### 3. 分析方法

採取した河川堆積物は約50℃で乾燥させた後，篩を用いて180 $\mu$ m以下（80メッシュ）の部分を集めて分析試料とした。ここで，80メッシュ以下の部分を分析対象とした理由は，①一般に重金属元素は細粒部（400メッシュ以下；約35 $\mu$ m以下）に濃集する傾向を示すが，それ以外では粒度による化学組成の大きな違いはない<sup>11, 12)</sup>。②80メッシュ以下の試料を研究対象とする場合が一般的で（例えば，上岡ら<sup>12)</sup>），報告されているデータと比較検討するには都合がよい，ことなどによる。得られた粉末試料は10tで加圧し，蛍光X線分析装置（リガク製，RIX-2100）を用いて，V，Cr，Mn，Co，Ni，Cu，Zn，As，Mo，Cd，Sn，Sb，W，Pb，Bi，Uの各元素濃度を測定した。測定条件は50kV，50mAで，河川堆積物などを含む地球化学標準試料を用いた検量線法によった。また，Cd濃度が高い一部試料は，一般的な底質分析法である酸処理を行い（塩酸-硝酸による分解），カナダのActlabs社に依頼して，ICP-MSで各元素の分析を行った。

### 4. 結果と考察

蛍光X線分析結果を表1に，また一部試料についてのICP-MSによる分析結果を表2に示す。以下，各元素の中から特徴的なものを取り上げて，それらの濃度，自然界値との比較，地域的な

表1 河川堆積物の分析結果

	A-1	A-3	A-9	A-13	A-14	A-18	A-19	A-20	A-21	A-23	A-28	A-28	A-30	A-32	A-35	A-36	A-38	A-39	A-40	A-41	A-43	A-44	A-52
V (ppm)	44	36	156	19	46	45	96	51	83	115	37	145	181	46	148	84	91	107	60	169	51	79	110
Cr	22	18	101	18	36	29	25	37	42	72	31	69	117	27	115	78	58	111	48	56	40	72	203
Mn	800	1400	1890	2570	1120	1240	1090	840	1340	1640	1630	2180	1670	800	2130	1060	1100	2160	930	1050	1000	1380	1520
Co	13	9	23	9	11	6	9	6	11	15	8	24	24	9	25	14	12	13	9	16	9	12	20
Ni	8	7	38	8	12	6	5	6	9	13	8	21	36	4	54	30	19	12	16	11	11	10	23
Cu	17	12	53	73	32	24	23	19	21	24	19	128	184	15	70	36	32	32	29	31	21	19	68
Zn	86	75	142	150	136	85	123	129	113	83	103	3648	831	79	203	186	141	124	144	110	124	103	189
As	6.5	10.6	13	12.6	18.9	8.6	5.6	8.1	10.2	6.7	4.8	24.7	29.2	1.2	40.3	15.6	11.1	7.6	7.7	8.5	7	4.5	17.9
Mo	2.8	3.3	2.3	1.8	3.5	3.3	3	2.4	3	3.9	3.8	2.2	2.2	6.2	1.8	2.5	3.5	5.6	2.6	8.5	2.6	4	5.6
Cd	0.6	1.2	1	1	1.4	1	1.4	1.1	0.8	0.5	0.4	34.2	8.6	0.1	1.8	2	0.6	0.2	1.3	1	1.3	1.3	1.7
Sn	0.8	4.5	32	36.3	57.3	256.2	45.5	50.1	106.3	78.3	13.3	263.6	93.3	10.6	10.6	27.5	16.1	120.2	10.7	16.5	10.7	23.3	24.2
Sb	2.7	1.4	1.1	0.6	0.7	-	0.8	2.5	-	-	1.9	0.8	0.6	0.1	5.5	3.6	-	-	3.6	1.4	3.6	-	.5
W	7.4	0.4	1.1	4	1.9	44.7	-	10.3	29.4	11	2.3	-	-	-	2.9	3.4	17.5	1.4	-	1.4	5.1	-	-
Pb	32	23	27	32	52	29	27	28	28	18	29	2024	210	17	80	63	34	26	30	23	26	23	42
Bi	-	1	2.2	3.8	1.4	1.8	3.2	1.2	4.3	7.1	1.4	-	-	4.4	-	1	1.1	5.5	0.4	1.3	0.4	2	2
U	3.3	3.1	4.2	10.6	8	19.4	6.6	6.5	10.5	10.7	7.4	1.7	1.8	2.9	2.5	4.8	4.4	11.9	5.5	5.1	9.5	7.1	6.6

濃度変化および元素の起源について述べる。

### (1) 重金属元素濃度

代表的な重金属元素の濃度としては、V：19-169ppm (90ppm), Cr：18-203ppm (25.7ppm), Co：5.6-25.4ppm (8ppm), Ni：4-54ppm (18.6ppm), Cu：12-184ppm (19.0ppm), Zn：75-3648ppm (59.9ppm), As：1.2-40.3ppm (6.82ppm), Cd：0.1-34.2ppm (0.295ppm), Sn：0.8-264ppm (4ppm), W：44.7ppm以下 (1.5ppm), Pb：17-2024ppm (17.2ppm), U：1.8-15.4ppm (2ppm) である (表1)。なお、それぞれの元素の自然界値 (土壤平均値<sup>13)</sup>) を括弧の中に付記した。これらの値は、芦田川の河川堆積物中の重金属元素濃度が採取地点によって大きく異なるとともに、自然界値を大幅に越える試料が多数存在する

ことを示している。その中でも、自然界値に対する濃集率 (元素濃度/自然界値) は、それぞれ最大値として、Zn：66倍, Cd：116倍, Sn：66倍, W：30倍, Pb：118倍となっている。また、芦田川本流と支流における河川堆積物中の各重金属元素濃度の特徴としては、本流ではSnとWが、支流ではCu, Zn, Pb, AsおよびCdが多く含まれている点が挙げられる。一方、Cdが多く含まれている試料A-28とA-30については、酸で分解した後、ICP-MSで分析を行った。得られた値は、蛍光X線分析結果 (表1) とほぼ同じで、それぞれ33.2ppmと8.3ppmであった (表2)。このような高いCd濃度は、イタイイタイ病で知られている富山県神通川の神岡鉱山、また兵庫県生野鉱山・明延鉱山、および長崎県対州鉱山付近の河川堆積物で過去報告されている<sup>14)</sup>。表2にはその他の元素の分析値も示しているが、例えば、Hg濃度は試料A-28が67ppb、A-30が30ppb、AsはA-28が22.7ppm、A-30が28.7ppmで、Asは自然界値を超えているが、Hgは自然界値 (60ppb<sup>13)</sup>) 程度、あるいはそれ以下である。

鈴木<sup>14)</sup>によれば、日本の一級河川の下流の泥中の酸処理による重金属元素濃度の平均値は、Cr：50ppm, Ni：24ppm, Cu：47ppm, Zn：177ppm, Cd：1.1ppm, Pb：26ppmである。また参考までに、日本最後の清流として知られている高知県四万十川の河川堆積物中の重金属元素濃度 (80試料の平均値) は、Cr：68.2ppm, Ni：19.3, Cu：26.7ppm, Zn：79.5ppm, As：5.4ppm, Cd：0.7ppm, Sn：2.3ppm, W：0.8ppm, Pb：18.2ppmである<sup>15)</sup>。これらの元素濃度は、蛍光X線分析法で測定した元素の全量値であるが、自然界値にほぼ近い値であるといえよう。

### (2) 重金属元素の濃度分布

重金属元素の分析結果を基に、各元素濃度の地域的な特徴を明らかにする目的で、濃度分布図を作成した。以下、試料採取地点によって値が大きく異なる、Zn, Pb, Sn, W, Cdの各元素を取り上げる。

図3はZn濃度の分布図である。この図から、芦田川本流の河川堆積物中のZn濃度は150ppm以

表2 河川堆積物の分析結果

	(酸処理)	
	A-28	A-30
V (ppm)	78	77
Cr	34.7	49.2
Mn	1410	860
Co	15.3	15.6
Ni	21.5	25.1
Cu	119	168
Zn	2860	728
As	22.7	28.7
Mo	1.2	1.2
Ag	1.41	0.328
Cd	33.2	8.3
Sn	9.77	4.59
Sb	0.48	0.28
W	0.1	0.2
Pb	1820	192
Bi	1.81	1.11
Hg (ppb)	67	30

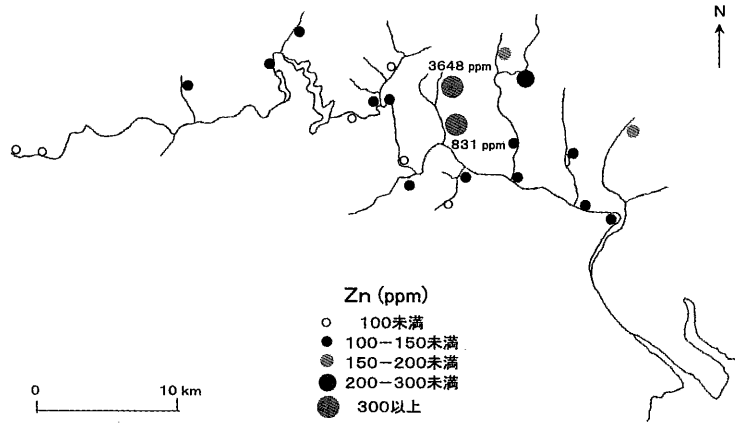


図3 河川堆積物のZn濃度

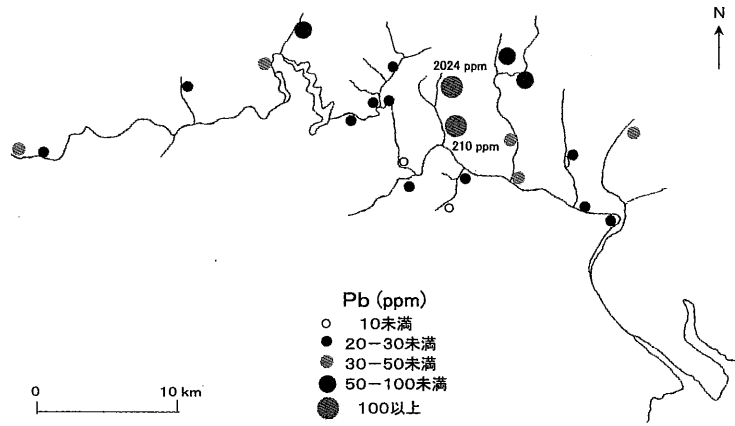


図4 河川堆積物のPb濃度

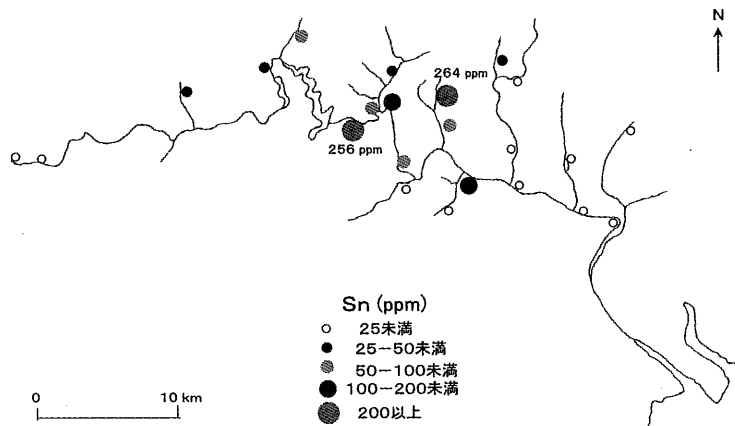


図5 河川堆積物のSn濃度

下であるが、支流では高濃度を示す地域が存在することがわかる。特に府中市出口川上流では、最高約3650ppmの極めて高い濃度を示した。また、その下流でも比較的濃度は高く、約830ppmであった。さらに、福山市の神谷川上流でも、Zn濃度は200ppmを越えている。Pbについても同様な傾向がみてとれ、芦田川本流では50ppm以下であるが、支流ではその濃度が一般的に高い(図4)。その中で、特に府中市出口川上流では最高で2000ppm程度の高い値を示している。一方、Sn濃度については(図5)、本流の八田原ダム東で最も高く、その値は約260ppm程度である。その他、本流の中流部でも、100~200ppmの高い値を示す地域が認められるが、下流部では一般的に低い(25ppm以下)。これら本流部のSn濃度が高い地点は花崗岩類が分布する地域と大体一致している。なお、支流では全般的にSn濃度は低いが、例外的に府中市出口川上流では260ppm程度の高い値を示している。図6はWの濃度分布である。図5のSn濃度とよく似た傾向を示している。すなわち、本流の八田原ダム東でその濃度が高い(約45ppm)。したがって、本流部の河川堆積物ではSnとWの濃度分布の傾向が類似しているといえよう。ただし、支流の府中

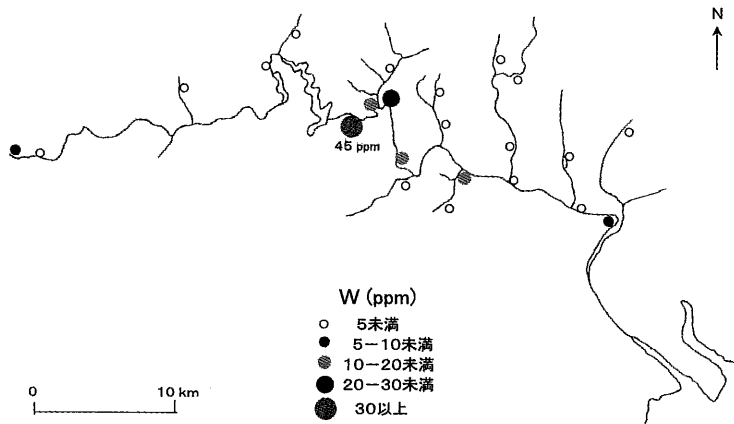


図6 河川堆積物のW濃度

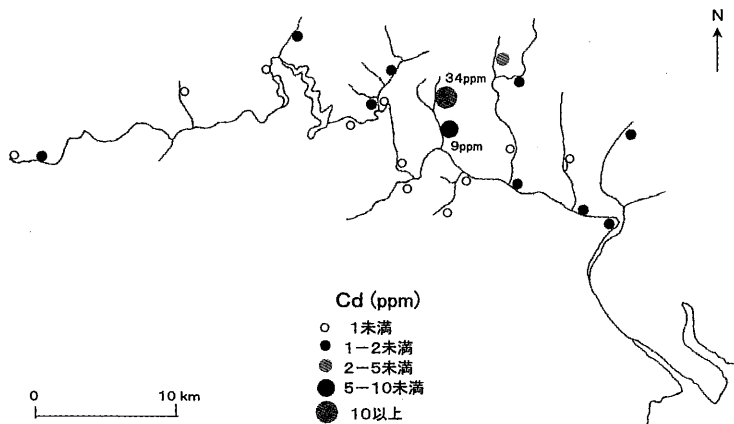


図7 河川堆積物のCd濃度

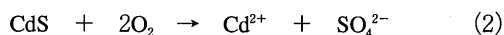
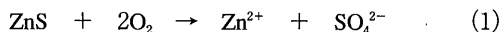
市出口川上流ではSn濃度は高いが、逆にW濃度は低くなっている。図7にはCdの濃度分布を示した。芦田川本流については、下流部でそれらの値はやや高くなるものの、一般的には1~2ppm以下の範囲である。一方、支流の府中市出口川上流では最高で34ppmと、極めて高い値であった。しかし、出口川の下流では約8ppmと、その値は大きく減少している。さらに、出口川が合流する芦田川本流付近では1ppm以下である。このことは、支流の河川堆積物中の重金属元素の影響が芦田川本流にはほとんど現れていないことを示唆している。ちなみに、河川堆積物中の重金属元素の移動に関しては、岡山県中央部、誕生寺川を研究対象とした浅田ら<sup>16)</sup>の報告があり、その中で、Cu鉱山付近の堆積物中のCu、ZnおよびPb濃度が、約3km程度離れるとそれぞれバックグラウンドの値に近づくことを指摘している。

既述のように、芦田川本流の上流部~下流部においては、重金属元素の大きな濃度変化は認められなかった。しかし、柴原ら<sup>1)</sup>による全国の主要河川の河口部の底土中の重金属元素濃度に関する公表値では、芦田川河口部（河口から1km上流部の地点）で、Cr：43.2ppm、Ni：17.9ppm、Cu：63.1ppm、Zn：336.2ppm、Cd：1.65ppm、Hg：0.785ppm、Pb：33.4ppmとなっており、下流部の各元素濃度よりも全般的に高い。本研究では、芦田川河口域の試料は採取していないが、この値を参考にするならば、芦田川本流の最河口部で重金属元素濃度が急激に増大していることになる。

### (3) 重金属元素の起源

芦田川の河川堆積物中の重金属元素濃度は、元素によって自然界値を大きく越えていることは既に述べた。ここでは、特徴的な各元素の起源について検討する。

まず、芦田川支流においてCu、Zn、Cd、Pbが多く含まれている点については、支流域に金属を扱う工場が立地していないため、工業排水などによる影響は考えにくい。一方、調査地域には、多数の鉱山（休廃止）が存在しており（図1）、稼行時の排水および鉱石採掘後の残土（ズリ）や残存する鉱石の河川への流入などによって、これら元素が河川堆積物中に多く含まれるようになったと考えた方がよい。芦田川支流の中で、福山市の神谷川上流でCu、Zn、Pbが多く含まれているが、これは金丸鉱山などのCu、Zn、Pb鉱山の影響と推定される。また、府中市出口川上流で特にZn、Cd、Pbが高濃度で検出された理由としては、福寿鉱山（Zn）、金平・瀬戸鉱山（Cu、Zn）、大父釜鉱山（Pb、Cu、Zn）の影響によるものと考えられる。これら鉱山は、堆積岩類（粘板岩など）中の鉱脈鉱床で、セン亜鉛鉱（ZnS）、黄銅鉱（CuFeS<sub>2</sub>）、方鉛鉱（PbS）などが含まれている。この中で、セン亜鉛鉱には一般的にCdが含有されており、最大で5%程度含まれることが知られている<sup>17)</sup>。したがって、出口川上流で特にZnやCd濃度が極めて高いのはこれら鉱石の混入に起因したものと考えられる。しかし、採取された河川堆積物試料ではS濃度が低く（試料A-28：280ppm程度）、ZnSやCdSの化学量論的關係を満足していない。一方、河川水の水質の特徴として、この付近ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が高く、最高で約160ppmに達する。合流点近くの芦田川本流ではSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が10ppm以下と低いことと対照的である。これは、次式のような酸化反応によって、硫化物が硫酸イオンに変化したものと考えられる。



本研究では、河川水中の重金属元素濃度は測定していないが、(1) および (2) 式では河川水中にZnやCdがイオンとして溶出していることになる。なお、出口川周辺での聞き取り調査によれば、1985年頃に河川水が淡青色に着色し、その後の調査で高濃度のCu, Zn, Cdなどが検出されている。そのために、出口川湧水処理施設が設置された。その場所は、本研究での試料A-28とA-30の中間に位置する。現在も処理施設は稼働しており、アルカリ凝沈+中和凝沈の2段階凝沈方式が採用されている<sup>18)</sup>。試料A-28からA-30にかけて河川堆積物中のCd濃度が大きく減少しているのは、この処理による効果が現れているためであろう。

ところで、日本ではイタイイタイ病を契機として1970年に「農用地土壌汚染防止法」が制定され、その基準値としては、Cdが玄米中1.0ppm以下、Cuが水田土壌中125ppm以下 (0.1N塩酸可溶濃度)、Asが水田土壌中15ppm以下 (0.1N塩酸可溶濃度) となっている。この防止法は、指定基準値以上の場合、都道府県知事が対策地域を指定して、客土などの土壌復元事業を実施するものである。本調査地域では、特に芦田川支流の府中市出口川でCu, CdおよびAsが、福山市の神谷川ではAs濃度が高い。これら試料に対する0.1N塩酸処理や玄米中のCd濃度の測定は行っていないが、出口川試料の塩酸-硝酸処理では、既述のようにCd : 8.3ppm, 33.2ppm, Cu : 119ppm, 168ppm, As : 22.7ppm, 28.7ppmと、それら濃度は高い。一般に、重金属元素は河川堆積物の細粒部に濃集しやすいことから<sup>6, 19)</sup>、河川水を介して重金属を含む堆積物が水田などに流入し、土壌汚染を引き起こすことも有り得る。いずれにしても、今後詳細な土壌調査などを進める必要がある。

芦田川本流の河川堆積物ではSnとWが多く含まれており、これらの濃度が高い地域には花崗岩類が分布している。これは、SnとWが花崗岩類と関連性をもつことを示唆している。調査地域においても府中市阿字町に鉱脈鉱床としてのW鉱山が存在している。花崗岩類中のW鉱脈鉱床としては、ペグマタイトや石英脈などに産する鉄マンガン重石  $\{(\text{Fe}, \text{Mn}) \text{WO}_4\}$  や鉄重石 ( $\text{FeWO}_4$ ) がよく知られており、それにはスズ石 ( $\text{SnO}_2$ ) が共生する。石原・津末<sup>20)</sup> によれば、西南日本の花崗岩類において、山陽帯の花崗岩類の分布地域はタングステン (スズ) 鉱床生成区に相当し、それらの鉱床には鉄マンガン重石 (一灰重石-スズ石) が一般的である。したがって、芦田川の河川堆積物中のSnおよびWは、花崗岩類中のこれら鉱石に起源を有するものと考えてよいであろう。本研究で最もSnとW濃度が高い地点は、芦田川本流の八田原ダム東方であり、現在までのところSnやW鉱山は知られていないが、これら元素の濃度異常からみて、付近にSnやWを含む鉱床が潜在的に存在している可能性が高い。

しかし、これら重金属元素が河川堆積物中にどのような形態で存在しているのかについては、現時点では明らかでない。酸化物、硫化物および水酸化物の形で存在しているのか、また、堆積物中の有機物との結合 (例えば、Fowle and Fein<sup>21)</sup>) や粘土鉱物による吸着 (例えば、Undabeytia *et al.*<sup>22)</sup>)、あるいは鉄やマンガン酸化物への吸着<sup>23)</sup> などについても検討する必要がある。



ろう。これについては、Tessier *et al.*<sup>24)</sup> が用いた試料中の重金属元素の逐次抽出法や、有機物量に関係する強熱減量値、TOCおよびTN値の測定、あるいはX線粉末回折法による鉱物種の同定などを行えば、より明らかになるものと思われる。

#### 引用文献

- 1) 柴原真理子，山崎理恵子，西田和夫，鈴木潤三，鈴木静夫，西田英郎，多田 史：河川底質土の重金属分布（第3報）全国主要河川の河口付近の底質土の重金属分布．衛生化学，21，173-182（1975）．
- 2) 多田 史，小田仁美，立川春樹，鈴木静夫：全国主要河川の上流部の底質土の重金属分布．衛生化学，24，65-70（1978）．
- 3) 多田 史，鈴木潤三，鈴木静夫：都市河川底質中の重金属分布の特性．陸水学雑誌，45，296-303（1984）．
- 4) 福島和夫，金武 隆，鈴木幼一，向井健一郎：都市汚濁河川における重金属の存在と挙動 I．河川底泥中の重金属分布．地球化学，19，21-30（1985）．
- 5) 鍋島彰文，田結庄良昭：兵庫県東部，猪名川流域の河川底質物の重金属元素分布．環境地質学シンポジウム論文集，10，199-204（2000）．
- 6) 田中 晃，瀧江靖弘：明石川水系の河川底質の重金属汚染：岩石鉱物科学，31，174-186（2002）．
- 7) 多田 史，富重久美子，谷原崇生，横山功一，鈴木静夫：河川底質土の重金属分布（第II報），宮城県細倉鉱山排水が鉛川，迫川の底質に及ぼす影響．陸水学雑誌，35，99-109（1974）．
- 8) 多田 史，土井春代，川口紀子，鈴木潤三，鈴木静夫：鉱山および都市河川底質の重金属の特性．陸水学雑誌，43，225-229（1982）．
- 9) 環境省：平成14年度公共用水域水質測定結果（2003）．
- 10) 建設省中国地方建設局：中国地方土木地質図（20万分の1）および同解説書，412p（1984）．
- 11) 今井 登：誘導結合プラズマ発光分析法による河川堆積物の分析．分析化学，36，T41-T45（1987）．
- 12) 上岡 晃，田中 剛，伊藤司郎，今井 登：元素の地表分布パターンとその解析—北関東の地球化学図．地球化学，25，81-89（1991）．
- 13) 浅見輝男：「データで示す—日本土壌の有害金属汚染」．アグネ技術センター，402p（2001）．
- 14) 鈴木静夫：「水の環境科学」．内田老鶴圃，306p（1993）．
- 15) 西田素子：高知県西部，四万十川の水質と河川堆積物の元素分布．倉敷芸術科学大学大学院修士論文，p57（2003）．
- 16) 浅田 稔，関 達也，能美洋介：地球化学図から見た元素の移動について，情報地質，11，66-67（2000）．
- 17) 森本信夫，砂川一郎，都城秋穂：「鉱物学」．岩波書店，640p（1975）．
- 18) 扶桑建設工業株式会社：<http://www.fusokensetsu.co.jp>
- 19) 下川洪平，加藤邦夫，渡辺憲人：河川の底質中の重金属について．衛生化学，29，45-62（1983）．
- 20) 石原舜三，津末昭生：花崗岩系列と鉱床生成区．立見辰雄編「現代鉱床学の基礎」，東京大学出版会，60-73（1977）
- 21) Fowle, D.A. and Fein, J.B. : Experimental measurements of the reversibility of metal-bacteria adsorption reactions. Chem. Geol., 168, 27-36（2000）．
- 22) Undabeytia, T.N.S., Polubessova, T., Rytwo, G., Morillo, E. and Maqeda, C. : Adsorption-desorption of chlordinform on montmorillonite : effect of clay aggregation and competitive adsorption with cadmium.. Environ. Sci. Tech., 33, 864-869（1999）．
- 23) Dong, D.M., Nelson, Y.M., Lion, L.W., Shuler, M.L. and Ghiorse, W.C. : Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions : new evidence for the importance of Mn and Fe oxides. Water Res., 34, 427-436（2000）．
- 24) Tessier, A., Campbell, P.G.C. and Bisson, M. : Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 51, 845-850（1979）．

## Distribution of Heavy Metals in the Stream Sediments of the Ashida River System, Eastern Part of Hiroshima Prefecture, Southwest Japan

Mamoru SENO, Hideyuki MIWA

*Graduate School of Science and the Humanities*

*Kurashiki University of Science and the Arts,*

*2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki-shi, Okayama 712-8505, Japan*

(Received September 24, 2004)

The regional distribution of heavy metal elements (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Sn, Sb, W, Pb, Bi, etc.) was investigated by using X-ray fluorescent spectrometer and ICP-MS for the stream sediments from the Ashida River system in the eastern part of Hiroshima Prefecture.

In main stream sediments, systematic change in the concentration of heavy metal elements from upper to lower reaches was not recognized. Local abnormality on the concentration of Sn and W, however, were found in the stream sediments at middle reaches. On the other hand, branch stream sediments are generally rich in Cu, Zn, Cd, As and Pb. Of them, the concentration of Zn, Cd and Pb are much higher. Especially, the concentration of Cd reach about 30ppm in maximum, which is comparable to that of once reported in the stream sediments of the Jinzu River, Toyama Prefecture, being well-known as Itai-Itai disease. Consequently, it follows that some of branch stream sediments were heavily polluted by heavy metals.

There exist many Cu, Zn, Pb and W mines in study area, where had once operated. The high concentration of Cd in branch stream sediments seems to be originated by Zn deposits composed mainly of sphalerite with minor amount of Cd. Furthermore, the high concentration of Pb and Cu are likely to be responsible for the metalliferous deposits. As for the local abnormality on concentration of Sn and W in main stream sediments, corresponding mines could not find. Therefore, potential vein-type deposits of Sn and W in surrounding granitic rocks may be their origin.