

濃度相関マトリクスによる河底でい試料の相関性の検討

木羽敏泰， 寺田喜久雄， 本浄高治， 松本 健*， 飴野 清**

(1974年7月1日受理)

神通川上流の高原川本川及び支川，梓川上流の上高地周辺及び旧平金鉱山廃坑を中心とする小八賀川上流より採取した河底でい 53 試料の，イオン交換水で懸濁する部分につき，銅，鉛，亜鉛，カドミウム，ニッケル，コバルト，ビスマス，銀，ヒ素及びアンチモン含量を定量した。これら 10 元素の濃度 (ppm) について濃度比マトリクスを作成し，次いでそれぞれ 2 個の試料間の濃度比マトリクスの比マトリクスを求め，これらマトリクスの各項の数値のうち，符合判定基準 $1/M \leq y_{ij}(k, l) \leq M$ について， $M=1.5$ 及び $M=1.3$ にあてはまるものの数を求めた。これより各試料相互間の相関マトリクスを作成し，各河川の合流点近傍地点についての相関性を典型的な 10 の場合について示した。

1 緒 言

河川の上流から下流に至る多数の地点で採取された水または河底たい積物などの一連の試料について化学分析を行い，分析値を相互に比較して試料間の関連性を求めようとするとき，ある特定の元素の濃度のみに着目すると，流下途中において希釈されたり，濃縮されたりする場合があるので，数値相互間の関連性は全くなく，ただ分析値を並べたにすぎないことになる。現在でもなお環境試料の分析において関連性のない数値のら列をししばしば見うける。試料の相互関連性を検討するうえで，河川試料に限らず種々の場合について，試料に含まれる 2 元素の濃度の比を求め，これらを相互に比較することが有意義であるとされてきた^{1)~3)}。この比を 2 元素に限らず，更に多元素間について求めれば試料相互の関連性のみならず，汚染調査などにおける発生源の究明や希釈物質の寄与の判定などにも役立つであろう。Dams⁴⁾ によって鑑識や大気中の浮遊ばいじんに適用された多元素比較法は Anders⁵⁾ によって短距離の水路の底でい分析値を基にした試料の相互関連性の検討に利用された。放射化分析によってヒ素，アンチモン，銅，亜鉛，金，カドミウム，水銀及びクロムについての各試料中の濃度を求め，これらを検討の基本にしている。

本研究においては人工的汚染が比較的少ないと思われる山岳地帯の比較的長距離の河川について，その底でい試料を採取し，化学分析を実施し，その分析値を基に河

川合流点付近における相互関連性について検討しようとした。対象とした地域は Fig. 1 に示す長野，岐阜，富山の 3 県にまたがる。特に神通川上流において高原川，宮川合流点より上流の高原川本川及び支川について，また梓川上流の上高地地域と旧平金鉱山廃坑を中心とする小八賀川上流を重点においた。各地点で得た試料については後に述べるように分別処理を行い，懸濁物として河川を流下し得る可能性のあるものを取り分けて，それらを分析試料とした。分析値を求め，また相互比較の対象としたのは銅，鉛，亜鉛，カドミウム，ニッケル，コバルト，ビスマス，銀，ヒ素，アンチモンの 10 元素である。各試料について得られたこれら 10 元素の濃度 (ppm) について濃度比マトリクスを作成し，次いでそれぞれ 2 個の試料間の濃度比マトリクスを除した比マトリクスを求め，これらのマトリクスの各項の数値のうち，符合判定基準 $1/M \leq y_{ij}(k, l) \leq M$ について， $M=1.5$ 及び $M=1.3$ にあてはまるものの数を求めた。これより各試料相互間の相関マトリクスを作成して比較した。各河川の合流点近傍地点についての相関性を 10 の場合について示した。

2 実 験

2.1 試料採取

1973年7月19日～7月23日にわたり，Fig. 1 に示す各地点において河流の中央部に近く，人為的汚染を受けにくいと思われる個所にて，れき，砂，細でい及び水分の混じた河底土を約 500 g～1 kg 採取し，ポリエチレン試料袋に入れて実験室に持ち帰った。採取と同時に水温及び気温を測定し，特記すべき現場の状況があ

* 金沢大学理学部化学教室：石川県金沢市丸の内 1-1

** (現在) 金沢大学医学部法医学教室：石川県金沢市宝町

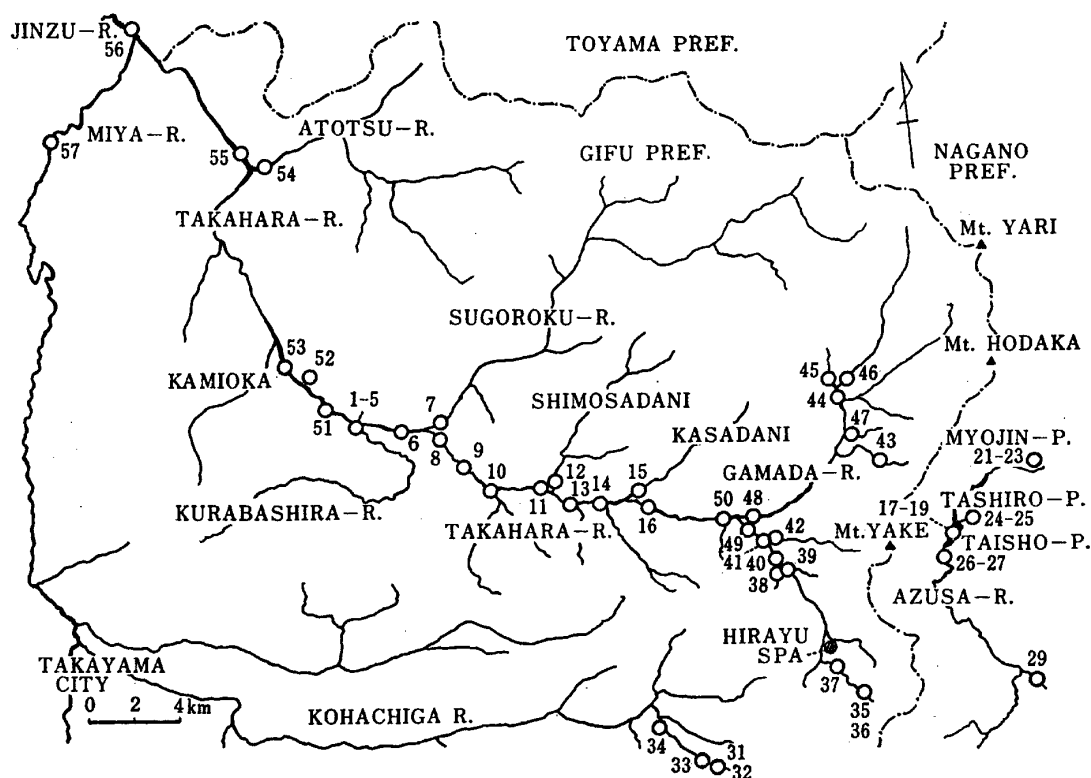


Fig. 1 Map showing the sampling stations along streams of rivers

れば記録した。採取期間中は快晴であり、河流はやや濁水の状況であった。

2.2 分析試料の調製

各採取試料はポリエチレン袋からすべて 1 l ビーカーに移し、水のあるものについてはその pH を測定した。水のないものについてはイオン交換水を試料の 1/2 容の水で覆われるように加え、かき混ぜた後 pH を測定した。

次いでイオン交換水をビーカーを満たすほどに加え、ガラス棒で激しくかき混ぜた。約 (2~3) min 放置すると、こいし及び粗粒は沈降するが懸濁性微細粒子はなお浮遊して、水層は濁っている。この水層を濁りとともに 3 l ビーカーに移す。試料から濁りがなくなるまでこの操作を繰り返して、試料から遊離する懸濁物をすべて移す。3 l ビーカーに集められた懸濁物を含む水を 100 ml 遠心管に順次移し、3000 rpm にて 30 min 遠心し、懸濁物を管底に沈降させる。上澄水を捨て、沈降物は少量のイオン交換水を用いて蒸発ざらに洗い出し、100°C にて蒸発乾固し、更に 110°C の乾燥器内で乾燥させた。これを分析試料とした。別に X 線回折による鉱物組成の検討を行うため、ぬれた状態の沈降物をデッキガラス表面に薄層塗布したものをを用いた。

2.3 化学分析

分析試料 0.5~1.0 g を 50 ml 白金ざらに精ひょうし、混合酸 {硝酸 150 ml, 過塩素酸 50 ml, 硫酸 (1+1) 120 ml} 16 ml を加え、フッ化水素酸 5 ml を加え、加熱分解する。蒸発乾固放冷する。塩酸または硝酸に溶解した後、銅、亜鉛、カドミウム、鉛、コバルト、ニッケル、ビスマス、銀については原子吸光度法⁶⁾、硫酸に溶解した後ヒ素については銀-DDTC-ピリジン比色法で^{7)~10)}、アンチモンについてはロダミン B 法^{11)~13)}を用いて定量した。

2.4 X 線回折

得られた懸濁物分析試料の鉱物組成パターンを比較するため、乾燥前のぬれた試料をデッキガラスに塗布し、理学電機製 GEIGERFLEX で X 線回折図形を得た。

3 結果と討論

3.1 化学分析の結果

Fig. 1 に示す各地点で得られた試料について 10 元素について定量を行った結果を Table 1 に示す。

3.2 X 線回折の結果

いずれの試料についても石英、斜長石、緑でい石、白雲母のピークが認められ、特長的に他と著しく異なった

Table 1 Concentrations of metals in ppm for samples of river sediments

Location sample No.	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Co	Bi	Ag	As	Sb
Takahara river area										
1	69	127	210	1.4	70	24	6	5	46	<4
2	53	100	220	0.8	70	16	3	1	11	5
3	51	125	180	1.9	52	14	2	3	16	8
4	44	65	180	1.6	68	15	2	1	13	70
5	33	84	130	1.6	28	8	6	2	49	<4
6	70	142	240	2.4	86	21	4	1	27	4
7	40	105	140	1.8	19	13	2	2	14	<4
8	35	60	120	1.0	76	7	2	<1	11	64
9	63	102	180	1.4	113	20	3	1	23	5
10	22	97	130	1.6	28	9	4	1	6	14
12	10	44	60	0.6	16	4	4	2	6	48
13	130	288	350	4.2	141	39	2	3	36	6
14	54	88	200	1.2	66	20	<2	<1	21	24
15	12	46	100	0.5	7	3	3	<1	1	<4
16	72	124	380	2.7	83	20	2	1	25	4
Kamikochi area										
17	98	65	170	0.7	22	26	5	<1	56	6
19	48	44	110	0.5	14	11	2	<1	12	20
21	26	58	160	0.9	14	9	<2	<1	14	<4
22	24	76	180	0.9	14	9	<2	<1	14	5
23	18	43	130	0.4	9	6	<2	<1	15	4
24	41	104	170	1.0	9	8	<2	<1	23	8
25	30	51	100	0.4	7	2	<2	1	31	8
26 Soil	28	18	50	0.1	4	8	<2	1	6	4
27 "	30	20	50	0.2	4	6	<2	<1	7	<4
Azusa river area										
29	76	79	190	1.2	45	25	2	<1	65	10
Area of ruins of Hiragane-mine										
31	880	84	1040	7.7	112	54	12	2	170	12
32	450	112	600	7.4	108	50	13	4	170	18
33	58	34	240	1.7	13	10	2	<1	22	<4
34	790	124	600	5.8	86	50	7	2	120	12
Area of ruins of Hirayu-mine										
35	93	103	480	0.2	2	<1	<2	12	1500	19
36 Pit mud	220	8800	90	0.3	2	<1	11	85	620	36
37	34	167	100	0.5	7	5	<2	2	27	5
Fukuji area										
38	52	34	110	0.5	112	23	<2	<1	16	6
39	150	254	970	8.4	31	21	<2	1	40	8
40 Scale of hot spring	3	3	10	0.1	2	<1	<2	<1	4	<4
Gamada river area										
41	79	38	260	2.6	41	30	<2	1	29	8
42	125	20	164	1.8	42	35	<2	1	10	8
43	54	60	170	1.2	230	28	<2	1	31	4
44a	63	194	280	2.0	16	17	4	1	43	<4
44b	24	142	254	1.5	14	11	2	1	43	<4
45	15	365	380	1.4	8	6	<2	1	14	<4
46	29	97	272	1.7	14	13	2	1	54	4
47	140	66	251	1.1	74	41	2	1	90	6
Takahara river area										
48	72	138	380	1.9	260	30	2	6	77	4
49	82	160	840	5.0	40	20	<2	1	22	<4
50	58	106	460	2.3	83	20	<2	1	24	4
Takahara river area, near Kamioka-mine										
51	52	84	190	1.2	69	18	<2	1	38	4
52	740	4500	6100	43	22	19	80	35	100	9
53	300	3000	4100	17	45	23	54	34	80	6
54	33	111	540	2.1	19	16	4	1	128	6
55	60	230	640	6.6	43	13	3	2	80	4
56	82	137	440	3.5	85	19	3	1	40	4
57 Miya-river	43	61	180	0.5	31	15	2	1	17	4

組成のものは存在しなかった. No. 26, No. 27 は河底でいでなく焼岳の噴出物の風化した土じょうであり, 回折図では緑でい石のピークが認められなかった. 化学分析値でもニッケルの含有率が低い. これらを除いて, 各

試料は鉱物組成の面において特異的な化学組成のものを含むと考えられないので, 化学分析値よっての相互関連性を検討することは差し支えないと判断される.

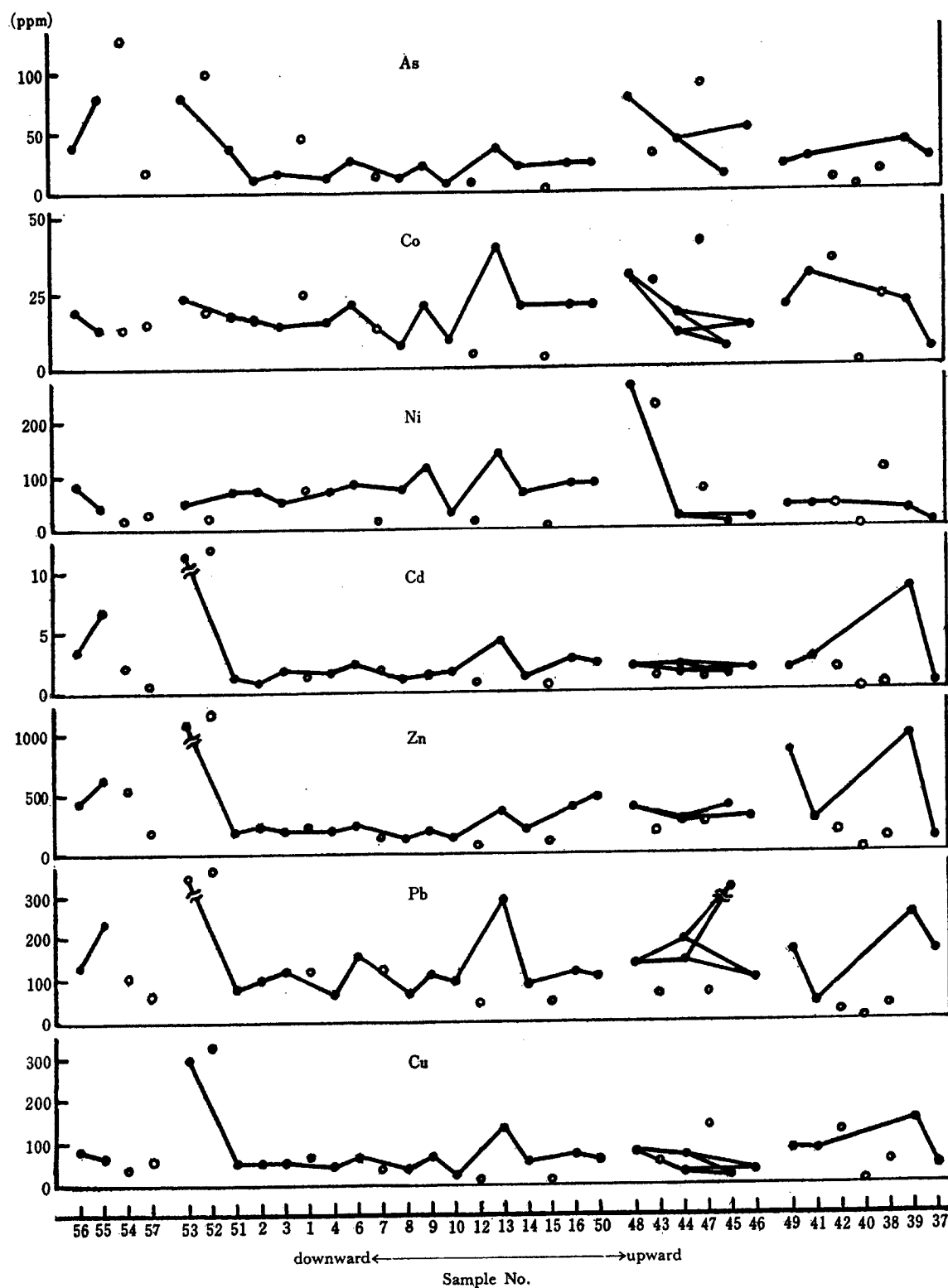


Fig. 2 Variation of the concentrations of six elements in the river-sediments along Takahara river

● The main course; ○ Feeders flowing in

Sample	A	B	C	D
A	$Z_{AA}(1.0)$					
B	Z_{AB}	$Z_{BB}(1.0)$				
C	Z_{AC}	Z_{BC}	$Z_{CC}(1.0)$			
D	Z_{AD}	Z_{BD}	Z_{CD}	$Z_{DD}(1.0)$		
E	Z_{AE}	Z_{BE}	Z_{CE}	Z_{DE}	
F	
...	

3.5 相関性の検討

今回取り扱った試料数は 53 に達し、これらすべてについての相関マトリクスを示して論議することはむしろ地球化学的論議に走るおそれがあるので、ここでは極めて近接した地点における試料間の相関について示す。Table 2 はそれらの結果を示す。これらの相関について詳細な地形を示すのが Fig. 3 である。これらについて以下に検討を加える。

例 I: 蔵柱川が高原川に合流する場所であり、本川である高原川の底土については④③の間に相関性が極めて大きい。①と③の間にも相当高い相関がある。

例 II: 双六川が高原川に合流する場所であり、⑥と⑦の相関が極めて高いこと、及び⑥と⑧の相関も同程度に高いことから、双六川から相当量の土砂が本川に流入して、⑥の下流にあるダムによって平均的にたい積されているものと推察される。

例 III: 下佐谷が高原川に合流して約 2.7 km 下流にあるダムに流れこむ地点であり、⑩と⑨の間に相当高い相関が見られる。一方⑩と⑧の相関はこれよりやや低いが、下佐谷発電所ダムから本流への土砂の流入が相当あるものと考えられる。

例 IV: 笠谷が高原川へ合流する場所であるが、⑭⑮の相関は低い。一方⑭と⑯の間にはかなり高い相関がある。更に⑮と⑰の相関が低いことから、笠谷と高原川の土砂は異質のものであり、かつ、笠谷から高原川本川への土砂の流入は、かなり小規模であると推定される。

例 V: 梓川が大正池を経て、10 km 下流の沢渡まで流下する範囲である。⑰と⑱の極めて高い相関が明白である。一方⑲と⑳の間にもかなり高い相関が見られ、梓川の河底土砂は、焼岳の土質の影響を相当程度に受けているものと推察される。しかし、大正池の底土の流下が最も著しいと考えられる。

例 VI: 平金鉾山廃坑ざり場上流から、約 3.5 km 下流のダムに至る岩井谷と小支川を含む地点である。㉓と㉔の相関が極めて高く、㉓㉔の間にも高い相関が認められる。従って、下流のダム上にたい積した底土(かっ色

Table 2 Correlation matrices for some groups of samples†

(Example I)				(Example II)			
No.	1	3	4	No.	6	7	8
1	1.00 (1.00)			6	1.00 (1.00)		
3	0.36 (0.22)	1.00 (1.00)		7	0.51 (0.36)	1.00 (1.00)	
4	0.22 (0.13)	0.42 (0.33)	1.00 (1.00)	8	0.49 (0.40)	0.36 (0.27)	1.00 (1.00)
(Example III)				(Example IV)			
No.	10	12	13	No.	14	15	16
10	1.00 (1.00)			14	1.00 (1.00)		
12	0.36 (0.33)	1.00 (1.00)		15	0.20 (0.11)	1.00 (1.00)	
13	0.31 (0.24)	0.29 (0.13)	1.00 (1.00)	16	0.44 (0.24)	0.18 (0.09)	1.00 (1.00)
(Example V)				(Example VI)			
No.	17	26	29	No.	31	33	34
17	1.00 (1.00)			31	1.00 (1.00)		
26	0.29 (0.18)	1.00 (1.00)		33	0.31 (0.18)	1.00 (1.00)	
29	0.64 (0.38)	0.42 (0.22)	1.00 (1.00)	34	0.64 (0.38)	0.42 (0.22)	1.00 (1.00)
(Example VII)				(Example VIII)			
No.	37	38	39	No.	45	46	47
37	1.00 (1.00)			45	1.00 (1.00)		
38	0.18 (0.18)	1.00 (1.00)		46	0.29 (0.20)	1.00 (1.00)	
39	0.13 (0.11)	0.18 (0.11)	1.00 (1.00)	47	0.24 (0.13)	0.40 (0.27)	1.00 (1.00)
(Example IX)				(Example X)			
No.	48	49	50	No.	55	56	57
48	1.00 (1.00)			55	1.00 (1.00)		
49	0.22 (0.18)	1.00 (1.00)		57	0.44 (0.22)	1.00 (1.00)	
50	0.38 (0.24)	0.42 (0.31)	1.00 (1.00)	57	0.27 (0.11)	0.36 (0.29)	1.00 (1.00)

† The values in parentheses are those for $M=1.3$.

粘土)は、平金廃坑付近の土質に代表される。この付近一帯の土砂が岩井谷に流れ込んで運搬されたものといえよう。

例 VII: 平湯大滝及び、その下流の高原川と福地川の合流する手前の地点である。㉗と㉘及び㉙の間に明白な相関は見られない。これは、平湯大滝と㉙地点の間に平湯温泉があり、この水の運ぶ土砂が相当量高原川へ流入する結果、質の異なるものになることを示唆するものであろう。

例 VIII: 蒲田川上流の左俣谷、穴毛谷の合流点付近と 3 km 下流の新穂高温泉上流の外谷の系統であり、㉚と㉛の相関性は余り高いとはいえない。しかし㉜㉝の相関性はかなり高い。

例 IX: 蒲田川と高原川が合流する場所である。両河川の底土の間に高い相関がないにもかかわらず、㉞と㉟及び㊱と㊲の間に同程度のかかなり高い相関が見られるこ

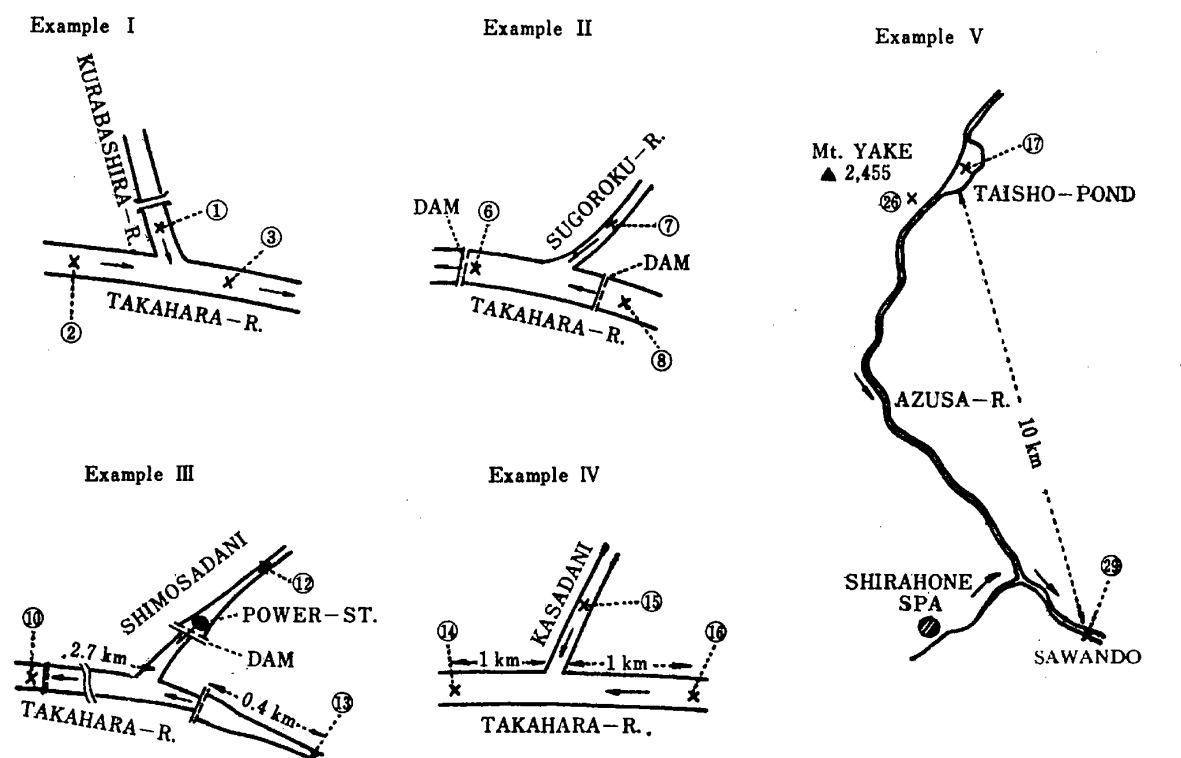


Fig. 3-a Detailed maps for examples I to V in table 2

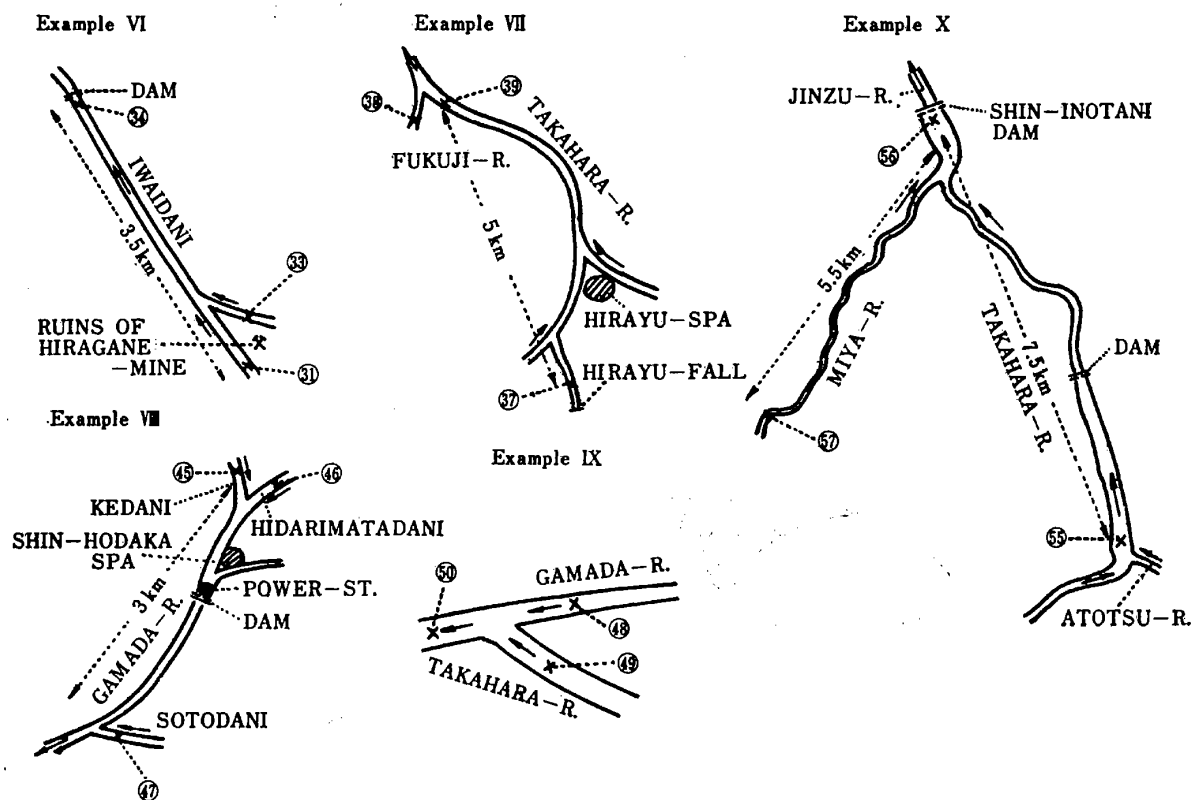


Fig. 3-b Detailed maps for examples VI to X in table 2

とから, 両河川から同程度の量の土砂が本川に流入し, ⑤の下流にあるダムによって平均的にたい積させられたものと考えることができる。

例X: 高原川及び宮川と, それらが合流する神通川の新猪谷ダムにたい積した底土である。⑤⑥に相当高い相関があり, ⑤⑥の間の相関はそれよりもやや低いがおかなり高い。一方両河川の底土間の相関はやや低いので, 新猪谷ダムにたい積した土砂は, 高原川水系に由来するものが優勢で, 宮川によって運ばれたものと平均化されたものであると推察される。

4 結 言

人工的汚染が比較的少ないと思われる山岳地帯の, 比較的長距離の河川について, その底でい試料を採取し, 懸濁物として河川を流下し得る可能性のあるものを取り分けて, 銅, 鉛, 亜鉛, カドミウム, ニッケル, コバルト, ビスマス, 銀, ヒ素, アンチモンの10元素の分析を行った。これらの濃度について, 各河川の合流点近傍地点の試料間の濃度相関マトリクスを作成して, 相関性を検討した結果, 10例の中8例まで, 高度の相関性が得られ, 他の低い相関性が認められた2例とともに, 周辺の地理的または地質学的関係ともよく合致する結論が得られた。ここに用いた濃度相関マトリクスの手法は, 河川の上流から下流に至る多数の地点で採取された水, または河底たい積物などの試料間の関連性や, 汚染調査などにおける発生源の究明などに, 信頼度の高い知見をもたらすものと考えられる。

本研究に要した経費は文部省指定研究「人間の生存にかかわる自然環境に関する基礎的研究」のうち浜口博東京大学教授を班長とする「親銅元素の地表付近における行動に関する化学的研究」より支出された。記して謝意を表す。

文 献

- 1) V. Stenger : *Anal. Chem.*, **43**, 37A (1971).
- 2) G. V. S. Rayudu, B. Tiefenbach, R. E. Jarvis : *Trans. Amer. Nucl. Soc.*, **11**, 81 (1968).
- 3) A. K. Perkons, R. E. Jarvis : *ibid.*, **11**, 82 (1968).
- 4) R. Dams, J. A. Robbins, K. A. Rahn, J. W. Winchester : *IAEA Symp. Nucl. Techniques Environ. Pollut.*, **1970**, 139-57.
- 5) O. U. Anders : *Anal. Chem.*, **44**, 1930 (1972).
- 6) 武者宗一郎, 下村 滋 : “原子吸光分析”, (1972),

(共立出版)。

保田和雄, 長谷川敬彦 : “原子吸光分析”, (1972), (講談社)。

- 7) V. Vasok, V. Sedivec : *Chem. Listy*, **46**, 341 (1952).
- 8) D. Liederman, J. E. Bowen, O. I. Milner : *Anal. Chem.*, **31**, 2052 (1959).
- 9) P. G. Jeffery : “*Chemical Methods of Rock Analysis*”, p. 120 (1970), (Pergamon Press).
- 10) H. Onishi, E. B. Sandell : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **7**, 1 (1955).
- 11) F. N. Ward, H. W. Lakin : *Anal. Chem.*, **26**, 1168 (1954).
- 12) C. L. Luke : *ibid.*, **15**, 526 (1943).
- 13) A. A. Al-Sibaai, A. G. Figg : *Analyst*, **98**, 732 (1973).

☆

Generic relationships among samples of river sediments with the aid of concentration correlation matrix. Toshiyasu KIBA, Kikuo TERADA, Takaharu HONJO, Ken MATSUMOTO and Kiyoshi AMENO (Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, 1-1, Marunouchi, Kanazawa-shi, Ishikawa)

Chemical analyses of geochemical or environmental samples get useful when generic relationships among the samples are discovered, as the latter tell the mechanism participating in the flow of a stream as well as the transfer of materials in the environment.

The present study concerns the river bottom sediments for which a technique of the concentration correlation matrix is applied to discover the origin of various trace elements.

The investigators collected the river-sediment samples from the rivers running through the mountains of the middle Japan area. The water-suspended materials of the samples were submitted to the chemical analyses for ten elements, Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Bi, Ag, As, and Sb. Experimental data based on 53 samples of river-sediments are presented. Among ten examples eight show the relatively high generic correlations between the samples at the confluence of the main course of the river and the feeders. Relatively low correlations found in the other two examples could be interpreted in terms of the geographical and geological reasons.

(Received July 1, 1974)

Keywords

River sediment

Water-suspended material

Concentration correlation matrix