

# 希土類元素群からみた多摩川水系の化学的評価

2 0 0 1 年

赤 木 右

東京農工大学農学部助教授

# 目次

## 1 序論

1-1	研究背景	1
1-2	多摩川について	1
1-3	希土類元素 (Rare Earth Elements : REE) について	1
1-4	希土類元素パターンについて	2
1-5	研究目的	4

## 2 実験

2-1	サンプル	6
2-1.1	採水地点	6
2-1.2	前処理	7
2-2	機器および器具	10
2-2.1	pH、DO 測定用機器	10
2-2.2	有機態炭素分析用機器	10
2-2.3	アルカリ度分析用機器	10
2-2.4	ケイ酸塩ケイ素分析用機器	10
2-2.5	希土類元素分析用機器および器具	10
2-3	試薬	11
2-3.1	有機態炭素分析用試薬	11
2-3.2	アルカリ度分析用試薬	11
2-3.3	ケイ酸塩ケイ素分析用試薬	11
2-3.4	希土類元素分析用試薬	11
2-4	器具の洗浄	12
2-4.1	有機態炭素、アルカリ度分析用	12
2-4.2	ケイ酸塩ケイ素分析用	12
2-4.3	希土類元素分析用	12

2-5	希土類元素分析用試薬の精製	13
2-6	河川水試料の分析	13
2-6.1	pH、DO、水温の測定	13
2-6.2	有機態炭素の分析	14
2-6.3	アルカリ度の分析	15
2-6.4	ケイ酸塩ケイ素の分析	16
2-6.5	希土類元素の分析	17

### 3 結果

3-1	河川水試料における希土類元素濃度と Ce アノーマリ、 [Gd-Gd <sub>0</sub> ]、[Gd/Gd <sub>0</sub> ]	22
3-2	サンプリング日別の希土類元素パターン	27
3-2.1	1998年12月28日のサンプル	27
3-2.2	1999年7月20日のサンプル	27
3-2.3	2000年2月25日のサンプル	30
3-2.4	2000年8月28日のサンプル	30
3-2.5	2000年12月8日のサンプル	33
3-3	下水処理場処理水の希土類元素パターン	33
3-4	水質関連項目	33

### 4 考察

4-1	河川水中の希土類元素の存在形	5	38
4-1.1	無機錯体	38	
4-1.2	有機錯体	38	
4-1.3	安定溶存有機成分の割合	40	
4-2	Gd 濃度異常（アノーマリ）の原因	40	
4-2.1	下水処理場の希土類元素パターンとの関係	42	

4-3 河川水中の物質収支の解明	43
4-3.1 河川水中の現象	43
4-3.2 河川水中の現象のモデル化	44
4-3.3 I および $I_p$ の計算	46
4-3.4 $\Delta A$ 、 $\Delta B$ の値と無機物、有機物の関係	50
4-3.5 多摩川における下水処理場処理水の割合	55
4-3.6 有機物の移動と水温の関係	55
4-3.7 野川の希土類元素パターンを用いた $\Delta A/C$ 、 $\Delta B/C$	57
4-3.8 臨界温度の見積もり	59
<b><u>5 結論</u></b>	61
<b><u>参考文献</u></b>	62

# 1 序論

## 1-1 研究背景

近年、希土類元素は様々な分野でそのトレーサーとしての特徴が利用されている。希土類元素と呼ばれる 14 元素はお互いに化学的特性が類似しており、天然において常に一様の動きを示す。河川水中の希土類元素組成は、源流から河口に至る間に様々な天然および人間による科学的、物理的作用を受け、その組成を様々な変化させていると考えられる。希土類元素の組成を表した希土類元素パターン（後述）はそれらの化学的、物理的作用の影響を保存しているという可能性があり、河川水の希土類元素パターンを調査することによって、河川水中の化学的情報や物質移動についての情報が得られると考えられる。

## 1-2 多摩川について

多摩川は、秩父山系笠取山（標高 1,941m）を水源とし、東京湾に至る全長 138km（都内 98.65km）、流域面積 1,240km<sup>2</sup>（都支川を含む 960km<sup>2</sup>）の一級河川である。流域は、山梨県、東京都、神奈川県、の 2 区 22 市 4 町 3 村で、流域人口 320 万人（都管内 280.1 万人、支川を含む）である。地形としては、山地が 68 %、平地が 32 %である。

多摩川は河川形態、水質等からみると、3 区間に分けられる。

- (1) 羽村堰より上流。自然度は高く流量は安定しており、流入負荷も少ない。
- (2) 羽村堰から田園調布堰上。この区間は河原が発達している。羽村堰での水道用水の取水及び玉川上水へ流入によって流量が激減し、負荷量の増加のため水質は悪化する。
- (3) 田園調布堰から下流。河川敷は運動グラウンド場などに広く利用されている。流入負荷は少なくなり、河口から遡上する海水の影響を受ける。

## 1-3 希土類元素（Rare Earth Elements : REE）について

希土類元素（Rare Earth Elements : REE）は、原子番号 51 のランタン（La）

から 71 のルテチウム (Lu) までの 15 個のランタニド元素と Sc、Y のことを指す。これらの元素は化学的性質が類似しており、互いに化学分離の困難な一群の元素である。これらの希土類元素は、これらの化合物が比較的稀に存在する混合酸化物から分離されたことから希土類元素と命名されたが、実際には地殻における存在量は特に希少ではなく、地殻中の平均存在度は古くから人類に知られていた Au、Ag と比べるとかなり多く、N、Pb、Co、Ni といった元素とほぼ同程度である。更にこの希土類元素は地殻のあらゆる所に存在している。

先に、希土類元素は互いに化学的性質が類似していると述べた。これらの元素は親石元素に属し、地球環境では主に 3 価の酸化物あるいはイオンとして存在している。とりわけランタニド元素のイオンは、内側の 4f 電子軌道の充填度の変化にかかわらず、最外殻電子配列は全く同じであるので相互の化学的性質が極めて類似している。イオン半径は 4f 電子の充填に伴って減少する。この変化はランタニド収縮として知られている。ランタニド元素の中で、Ce は通常の水では 4 価が安定である。

これらの性質は、ランタニド元素が地球化学の指標元素として役立っていることと大いに関係する。

#### 1-4 希土類元素パターンについて

Masuda は 1962 年に、試料中の希土類元素の濃度をコンドライト隕石中の希土類元素濃度で規格化し、その値の対数を La から Lu まで原子番号順に等間隔に並べる表現法を提案した。これは希土類元素パターンと呼ばれている。コンドライト隕石中の希土類元素存在度は、表 1 にまとめた。希土類元素においては原子番号が偶数の元素の存在度がその両隣の原子番号が奇数の元素の存在度よりも大きい **Oddo-Harkins** 則が顕著に現れ、ジグザグの形を取る。

希土類元素パターンにおいて希土類元素を原子番号順に並べる操作はイオン半径順に並べることにほぼ等しい。また、コンドライト隕石で規格化する操作は、地球がコンドライト隕石が集積して誕生したという認識に基づいている。地球の内部での元素の分配は元素のイオン半径と価数によって主に決定される。従って、地球の誕生後現在までに、ある試料がどのような作用を受けたかを推

表1 コンドライト隕石中の希土類元素存在度

元素	原子番号	存在度*/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
La	57	0.378
Ce	58	0.976
Pr	59	0.136
Nd	60	0.716
Sm	62	0.230
Eu	63	0.0866
Gd	64	0.311
Tb	65	0.0589
Dy	66	0.390
Ho	67	0.0888
Er	68	0.255
Tm	69	0.0385
Yb	70	0.249
Lu	71	0.0387

\* 1973年 Masuda らおよび 1975年 Masuda による値

測する際に、希土類元素パターンはその作用にイオン半径の目盛りを付けるということの意味する。

ここで希土類元素パターンの特徴を3つ挙げる。第一にCeのアノーマリについてである。Ceは水の共存する地球表層において4価の価数を取りうる。4価のCeは安定な溶存形を持たず、直ちに酸化物として固相に移動する。このため他の希土類元素とは異なった変則的な挙動（アノーマリ）を示すことがある。1984年にHoyleらが、1992年にPiegrasとJacobsenが報告したように、河川水中ではしばしば負のCeアノーマリが、また、1994年のMcLennanらによって岩石試料中には正および負のアノーマリが報告されている。1994年にSholkobitzらの報告によると、この現象は4価のCeイオンが粒子態へ吸着しやすいことや、Akagiら(1998)によるセリアナイト( $\text{CeO}_2$ )のような難溶性の塩を形成することにより、試料中から選択的に除去されることが原因で起こると考えられる。1998年にAkagiらはCeアノーマリの大きさと、 $\text{pH}$ 、 $E_{\text{H}}$ 条件との関係を $\text{pH} - E_{\text{H}}$ ダイアグラムを用い、定量的に熱力学的情報が引き

出せるかについて議論した。それによると、Ce アノーマリの大きさは、河川では  $E_H$  よりも pH に大きく左右されることが推測されている。この  $E_H$  - pH ダイアグラムを用いることにより、試料が存在していた環境の酸化還元状態についての情報が、引き出せる可能性があると考えられる。

第二に「テトラド効果」についてである。テトラド効果とは有機相と無機相との間における希土類元素の分配比を原子番号順に並べた時に、4 つの元素ごとに波状にプロットされることを指す。この一つに波状のカーブが 4 つの元素から形成されることから、「テトラド効果」と命名されている。1979 年に Masuda と Ikeuchi は海水試料中の希土類元素パターンが特徴的なパターンを示すことを報告して以来、この効果が注目されている。さらにテストラド効果には、例えば 1993 年に Akagi らにより報告された含水化合物 Kimuraites に見られるような波状のカーブが下に凸であるパターン、そして 1989 年に Masuda と Akagi により報告された中国の leucogranite に見られるような波状カーブが上に凸でパターンがあることが知られている。これら二つのパターンは 1987 年に Masuda らにより、1993 年に Akagi らにより報告されたように、その形から W 型および M 型と呼ばれており、通常 W 型は液相（水相）に、M 型は固相（有機相）に見出されている。

第三に重希土類元素（以後 HREE）の立ち上がりについてである。希土類元素を横軸に、そして希土類元素が錯体形成する際の錯生成定数を縦軸にプロットすると一般に希土類元素パターンは HREE 上がりのパターンとなる。1995 年に Byrne と Li Biquong は EDTA、CDTA、EGTA、DTPA、等の有機配位子と希土類元素とが錯体化する際の錯生成定数を求めたところ、明らかな HREE 上がりのパターンが現れることを報告している。さらに希土類元素の錯体化によるテトラド効果の出現を示唆した。

## 1-5 研究目的

本研究では、河川水中における作用と希土類元素パターンの関係を調査するため、上流から下流まで多彩な流域環境を持つ多摩川をフィールドとし、様々な地点、季節における希土類元素パターンと pH、DO、DOC、TOC、POC、 $P_{CO_2}$ 、



$[\text{CO}_3^{2-}]$ 、溶存態ケイ酸塩ケイ素、粒子態ケイ酸塩ケイ素との関係を調査した。**DO** は、河川水中の酸化還元状態を調査し **Ce** アノーマリとの関係を調査するために測定を行った。**DOC**、**TOC**、**POC** および  $P_{\text{CO}_2}$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$  は河川水中における希土類元素の存在形態との関連を調査するために測定した。ケイ酸は岩石中の主要な成分であり、河川水中のケイ酸塩ケイ素は岩石起源である。河川水中のケイ酸塩ケイ素と希土類元素パターンを調査することによって希土類元素と岩石起源物質の関係が調査できると考えた。

## 2 実験

### 2-1 サンプル

#### 2-1.1 採水地点

採水は多摩川で 6 地点（氷川大橋、万年橋、永田橋、大丸用水堰、五本松公園、二子橋）、下水処理場の処理水が放流されている地点 3 地点（多摩川上流処理場、北多摩二号処理場、北多摩一号処理場）で行った。図 1-1 にサンプリング地点の場所と河口からの距離を、図 1-2 にサンプリング地点の写真を載せた。

1998 年 12 月 28 日、1999 年 7 月 20 日

氷川大橋（東京都西多摩郡奥多摩町）

永田橋（東京都福生市）

二子橋（東京都世田谷区）

2000 年 2 月 25 日

万年橋（東京都青梅市）

大丸用水堰（東京都府中市）

五本松公園（東京都狛江市）

2000 年 8 月 28 日

大丸用水堰（東京都府中市）

北多摩一号処理場（東京都府中市）

五本松公園（東京都狛江市）

2000 年 12 月 8 日

永田橋（東京都福生市）

多摩川上流処理場（東京都昭島市）

大丸用水堰（東京都府中市）

2001年1月26日

多摩川上流処理場（東京都昭島市）

北多摩二号処理場（東京都国立市）

北多摩一号処理場（東京都府中市）

希土類元素分析用および溶存有機態炭素、全溶存有機態炭素分析用の試料水は、10L 容または 20L 容ポリタンクを採水地点の河川水で 3 度共洗いを行ってから採水した。

アルカリ度分析用の試料水は 250ml 容ポリ瓶を用い、採水地点の河川水で 3 度共洗いを行ってから採水をした。測定まで保冷材を入れた断熱容器内で冷却し保存をした。

## 2-1.2 前処理

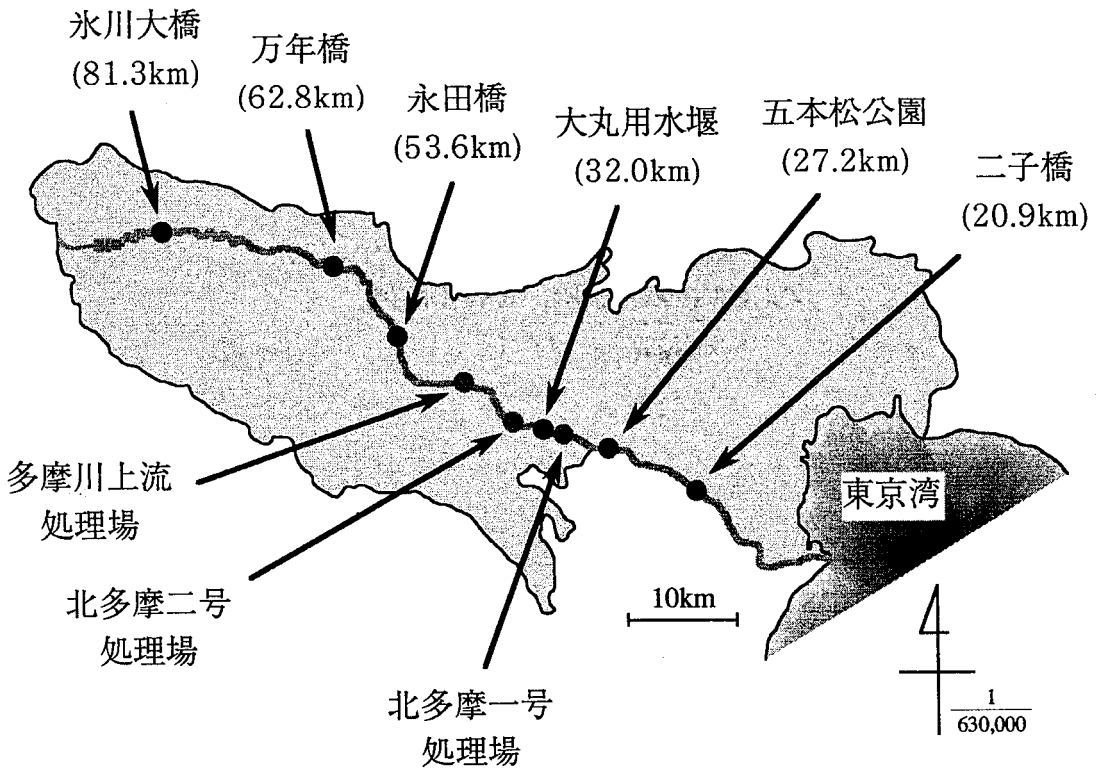
### 1) 希土類元素分析用

希土類元素分析用試料水は、採水後研究室に持ち帰り直ちに孔径  $0.40\mu\text{m}$  の Nuclepore フィルターによりろ過を行った。ろ液の一部は、硝酸を添加し pH1 で 1 ヶ月以上保存をした。

### 2) 有機態炭素分析用

溶存有機態炭素試料水は希土類元素分析用にろ過された試料水を、1:3 特級硝酸溶液中に 1 日以上保存洗浄を行なった 250ml 容ポリ瓶に移し取り、分析を行なうまで冷凍保存をした。

全有機態炭素分析用試料水は、ろ過する前の希土類元素分析用試料水を、溶存有機態炭素試料水同様、1:3 特級硝酸に 1 日以上保存洗浄を行なった 250ml 容ポリ瓶に移し取り、分析を行なうまで冷凍保存をした。



1998年12月28日、1999年7月20日

氷川大橋、永田橋、二子橋

2000年2月25日

万年橋、大丸用水堰、五本松公園

2000年8月28日

大丸用水堰、北多摩一号処理場、五本松公園

2000年12月8日

永田橋、多摩川上流処理場、大丸用水堰

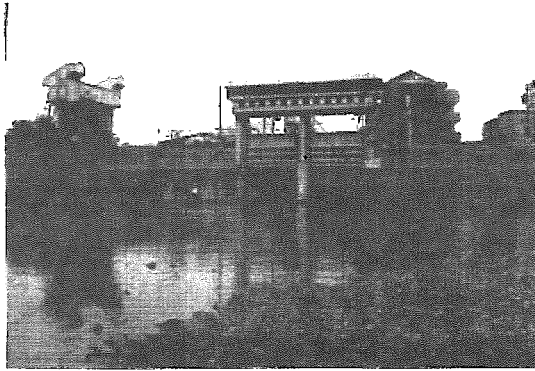
2001年1月26日

多摩川上流処理場、北多摩二号処理場、北多摩一号処理場

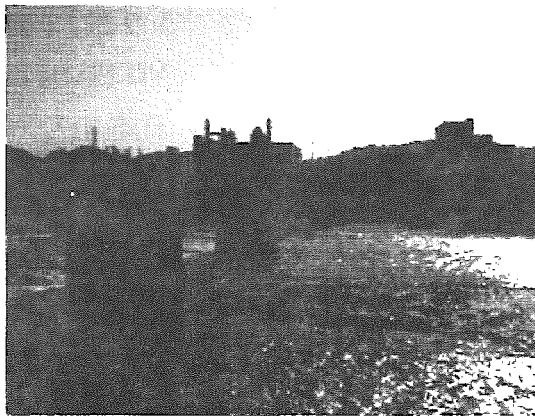
図1 多摩川河川水（河口からの距離）および下水処理場の処理水採水地点、採水日時



永田橋付近の多摩川 (53.6km)



北多摩二号処理場の排水門



大丸用水堰 (32.0km)

図1-2 サンプルング地点の写真

## 2-2 機器および器具

### 2-2.1 pH, DO 測定用機器

pH メーター (H-7LC)

堀場製作所 (株)

DO メーター (TOX-90i)

東興化学研究所 (株)

### 2-2.2 有機態炭素分析用機器

非分散型赤外線ガス分析計 (URA106)

島津製作所 (株)

### 2-2.3 アルカリ度分析用機器

自動滴定装置

東亜電波工業 (株)

### 2-2.4 ケイ酸塩ケイ素測定用機器

マッフル炉 (Taiyou)

いすゞ製作所 (株)

ICP-AES (ICAP-575 II)

Nippon Jarrell-Ash

### 2-2.5 希土類元素分析用機器および器具

ODS カートリッジ (Sep-Pak Classic Short Body Type)

Waters Corporation

ろ過用 Nuclepore Filter (Polycarbonate, 孔径  $0.40\mu\text{m}$ )

Costar Scientific Corporation

ICP-MS (VG Plasma Quad)

VG Elemental

クリーンベンチ (B-Mac-1000V)

日本エアーテック (株)

卓上型クリーンベンチ (APC-4)

日本エアーテック (株)

ペリスターポンプ (MINIPLUS3)

GILSON

ペリスターポンプ用チューブ (ultra violet)

GILSON

純粹製造装置 (WG25)

ヤマト (株)

Milli-Q 水製造装置 (SP TOC)

日本ミリポアリミテッド

pH メーター (B-212)

堀場製作所 (株)

## 2-3 試薬

### 2-3.1 有機態炭素分析用試薬

ペルオキシ二硫酸カリウム

有害金属測定用 和光純薬工業 (株)

リン酸 試薬特級 和光純薬工業 (株)

グルコース 試薬特級 和光純薬工業 (株)

### 2-3.2 アルカリ度分析用試薬

塩酸 試薬特級 和光純薬工業 (株)

メチルオレンジ 試薬特級 和光純薬工業 (株)

標準緩衝溶液

pH6.86 (中性リン酸塩 pH 標準液) 和光純薬工業 (株)

pH4.01 (フタル酸塩 pH 標準液) 和光純薬工業 (株)

### 2-3.3 ケイ酸塩ケイ素分析用試薬

塩酸 試薬特級 和光純薬工業 (株)

硝酸 試薬特級 和光純薬工業 (株)

炭酸ナトリウム 試薬特級 和光純薬工業 (株)

### 2-3.4 希土類元素分析用試薬

リン酸 2 エチルヘキシルエステル (Mono & Di-Ester mixture)

東京化成工業 (株)

塩酸 試薬特級 和光純薬工業 (株)

硝酸 試薬特級 和光純薬工業 (株)

過塩素酸 試薬特級 和光純薬工業 (株)

フッ化水素酸 試薬特級 和光純薬工業 (株)

アンモニア水 精密分析用 和光純薬工業 (株)

インジウム標準溶液 原子吸光分析用 和光純薬工業 (株)

標準緩衝溶液

pH6.86 (中性リン酸塩 pH 標準液) 和光純薬工業 (株)

pH4.01 (フタル酸塩 pH 標準液)

和光純薬工業 (株)

pH 試験紙 (UNIVERSAL)

東洋濾紙 (株)

## 2-4 器具の洗浄

### 2-4.1 有機態炭素、アルカリ度分析用

有機態炭素、アルカリ度分析で用いた器具 (シリンジ、ビーカー、攪拌子) は洗剤でよく洗い、水道水ですすいだ後、蒸留水で 3 回洗い、乾燥させてから使用した。乾燥していない器具 (ホールピペット) は試料水または試薬で 3 回共洗いを行ってから用いた。

### 2-4.2 ケイ酸塩ケイ素分析用

ケイ酸塩ケイ素分析で用いた器具 (白金るつば、テフロンビーカー) は洗剤でよく洗い、水道水ですすいた後蒸留水に浸し、電熱線加熱器を用いて約 2 時間加熱洗浄を行った。その後水道水ですすいだ後、同様の操作を 1M 特級硝酸で行い、水道水ですすいだ後蒸留水ですすぎ、乾燥させてから使用した。

### 2-4.3 希土類元素分析用

#### 1) 採水用ポリタンク

10L 容または 20L 容ポリタンクを採水地点の河川水で 3 回共洗いを行った後に用いた。

#### 2) テフロン、ガラス器具

洗剤でよく洗浄した後、ガラスビーカー (2.5L 容、3L 容など) 中の蒸留水に浸し、電熱線加熱器を用いて約 3 時間加熱洗浄を行った。その後水道水ですすいだ後、同様の操作を 1:3 特級硝酸、1:3 特級塩酸の順にそれぞれにおいて行い、その後蒸留水に浸して保存した。使用する際には Milli-Q 水ですすいだ後使用した。

#### 3) ペリスターポンプ用チューブ

洗剤でよく洗浄した後に蒸留水に浸し、1 時間超音波洗浄を行った。次いで、1:3 特級硝酸、1:3 特級塩酸の順にそれぞれ 1 時間超音波洗浄を行っ



た。その後水道水ですすぎ、蒸留水に浸して保存をした。使用する際には Milli-Q 水ですすぎ、6M 塩酸で更に内部の洗浄を行ってから用いた。

#### 4) 吸引ろ過用器具、ポリエチレンビーカー、ガラス棒

1:4 特級硝酸溶液中に 1 日以上浸しておき、使用前に水道水ですすぎ、その後 Milli-Q 水ですすぎ使用した。

#### 5) ろ過用 Nuclepore フィルター

フィルターは 0.1M 硝酸溶液中に 1 週間以上保存しておき、使用前に Milli-Q 水ですすいでから用いた。

## 2-5 希土類元素分析用試薬の精製

### 1) 塩酸、硝酸

赤外線蒸留装置で再蒸留を行ってから用いた。

### 2) リン酸エステル

希土類元素の吸着溶媒であるリン酸 2 エチルヘキシルエステルは、抽出フラスコ中で再蒸留した 6M 塩酸溶液により 3 回逆抽出洗浄を行った後使用した。

### 3) 希土類元素標準溶液、内標準用インジウム溶液

希土類元素標準溶液は東京農工大学農学部環境資源科学科無機地球化学研究室（赤木研究室）に保存されている標準溶液を分取し、適当量の硝酸と Milli-Q 水を加えることによって調整した。内標準用インジウム溶液は市販のインジウム標準溶液 (1000ppm) を分取し、適当量の硝酸と Milli-Q 水を加えることによって調整した。

## 2-6 河川水試料の分析

### 2-6.1 pH、DO、水温の測定

pH、DO は採水地点で、それぞれ pH メーター、DO メーターを用いて測定をした。pH は 1 回、DO は 3 回測定した。水温は DO メーターに付属の水温計を用いて DO 同様 3 回測定した。

## 2-6.2 有機態炭素の分析

アンプル作製および有機態炭素の測定は、東京農工大学農学部環境資源科学科水環境保全学研究室（小倉研究室）にて行なった。アンプル作製は炭素のコンタミネーションを防ぐため恒温室内にて行い、全操作に亘り実験用手袋を着用して行なった。アンプルについては特に留意し、あらかじめ恒温加熱装置内で 550℃にて 2 時間加熱し、有機態炭素を除去したものをを用いた。

### 1) 試料の調整

#### a) 3%リン酸溶液

特級試薬リン酸を再蒸留水で希釈し、共せん三角フラスコで保存した。

#### b) スタンダード用グルコース標準溶液

グルコースを再蒸留水で溶解させ、0, 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15mg/L のものを作成した。作成したグルコース標準溶液は各々 5ml をガラスアンプルに量り取り、以下のサンプル調整法の手順で溶封、加熱処理をし、スタンダード用グルコース標準溶液とした。

### 2) サンプル調整法

まず最初に加熱処理済み（550℃、2 時間加熱）の 10ml ガラスアンプルを準備し、炭素のコンタミネーションが起こらないようにラップで覆った。それぞれのガラスアンプルに、ペルオキソ二硫酸カリウム約 0.2g をマイクロスパーテルを用いて入れ、3%リン酸溶液約 0.2ml をマイクロシリンジを用いて加え、次いで試料水 2ml または 5ml をホールピペットで量り取り、試料水が飛沫となつてはねないように注意しながらガラスアンプルに加えた。その後、窒素ガス（ガス流量 300ml/min）で 3 分間バブリングを行い、試料水中の無機炭素を除去した後、直ちにガラスアンプルをガスバーナーで溶封した。溶封したアンプルは 110℃で 1 時間オートクレーブ中で加熱し、有機態炭素を二酸化炭素に酸化分解した。生成した二酸化炭素は非分散型赤外線ガス分析計（IR 計）により測定した。試料中の二酸化炭素の IR 計への導入は、予め窒素置換された装置内にてアンプルの溶封部分を破碎した直後に導入用の針をアンプル内に挿入し、曝気することにより行なった。

定量は、予め濃度の異なった4または5個のスタンダード用グルコース標準溶液を測定し、最小二乗法により決定された検量線を用いて行なった。(図2)

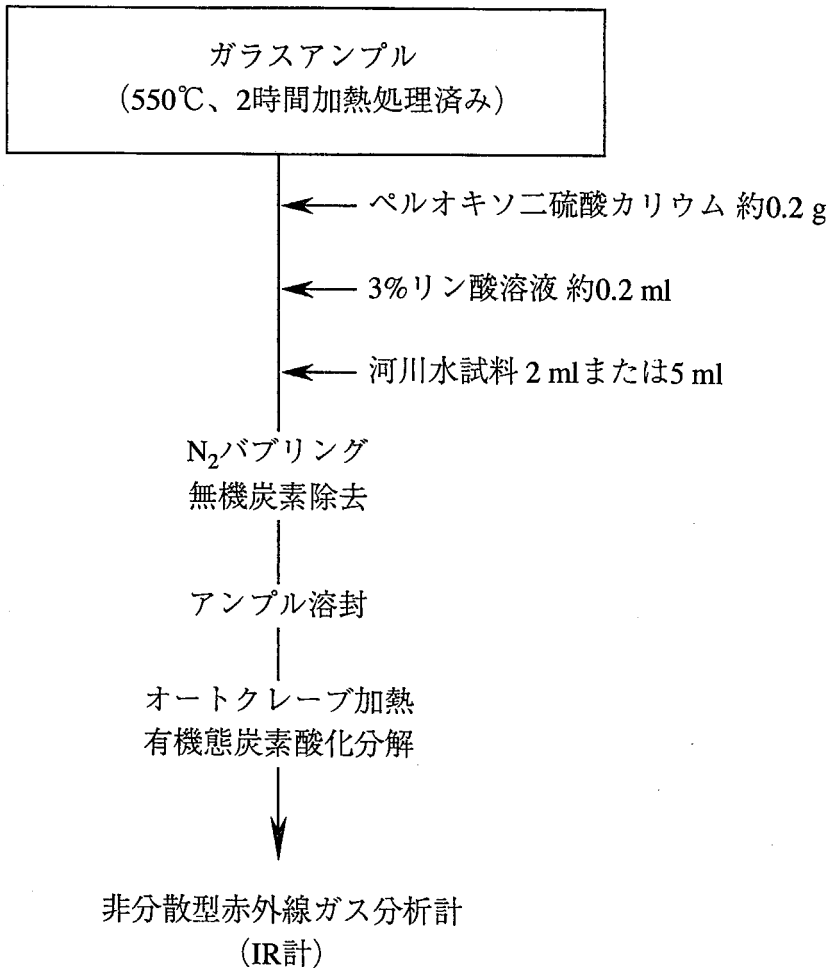


図2 有機態炭素の分析

### 2-6.3 アルカリ度の分析

天然水中の炭酸物質 ( $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ ) 量はアルカリ度から測定することが出来る。アルカリ度から求められた炭酸物質量は、炭酸種だけが水素イオンの緩衝を行なうという仮定に基づいており、厳密に言うと正しくないが、天然水中の炭素の動きを知る上では有効であると言える。

滴定の終点には pH4.3 をとり、pH4.3 アルカリ度を求めた。淡水の場合 pH4.8

を終点とする方が標準法であるが、塩類濃度が少ない淡水では pH4.3 アルカリ度と pH4.8 アルカリ度はほぼ同じ値を示すことから、より容易に測定できる pH4.3 アルカリ度を測定した。

### 1) 塩酸の標定

- a) 濃塩酸（約 12M）を蒸留水で希釈し約 0.1M にした。
- b) 炭酸ナトリウムを 600℃で 50 分間加熱し、恒量にしたものを 0.2g 正確にビーカーに量取り、蒸留水で約 50ml の溶液にした。この炭酸ナトリウム溶液にメチルオレンジ（0.1%）を 1, 2 滴加えた。
- c) b)の溶液に a)の塩酸溶液をビュレットで徐々に滴下し、滴定を行なった。

### 2) 塩酸溶液の希釈

アルカリ度測定のために 1)で作成した塩酸溶液 40ml を 250ml 容メスフラスコに量り取り、蒸留水で 250ml にし、0.016M の塩酸溶液を作成した。

### 3) アルカリ度の測定

- a) アルカリ度分析用に採水した河川水を、ホールピペットで 60ml コニカルビーカーに量り取った。
- b) 自動滴定装置を用い 2 で作成された塩酸溶液を一定の速度で試料水中に滴下した。滴下中は試料水をスターラーを用いて常に攪拌しながら pH を測定した。
- c) pH 値と滴下量をパソコンのマウスコネクターからコンピューターに取り込んだ。
- d) pH4.3 時の滴下量から、pH4.3 アルカリ度を計算し求めた。

## 2-6.4 ケイ酸塩ケイ素の分析（標準添加法）

### 1) 一般操作

試料は溶存態ケイ酸塩ケイ素、粒子態ケイ酸塩ケイ素共に希土類元素分析用に保存をしたものの一部を用いた。

## 2) 溶存態ケイ酸塩ケイ素の測定

1 つの試料水においてサンプル瓶を 2 つ用意し、両方のサンプル瓶に試料水 10g を正確に量り取った。片方には 1000ppm ケイ素標準溶液をサンプル中の濃度が約 10ppm になるように正確に量り取り取った。測定は ICP-AES を用いた。

## 3) 粒子態ケイ酸塩ケイ素の測定 (図 3)

- a) フィルター上の粒子はフィルターごと白金るつぼに入れ、200℃1 時間加熱で予備灰化し、その後 700℃で 1 時間加熱し灰化した。
- b) 灰化の終わった白金るつぼに 2g の炭酸ナトリウムを加え、灰化物と炭酸ナトリウムがまんべんなく反応するように良く混ぜた。
- c) 400℃で 30 分予備加熱を行なった後、900℃で 30 分加熱し炭酸ナトリウムとケイ酸塩を反応させケイ酸ナトリウムにした。
- d) 内容物をテフロンビーカーに移し、塩酸を加え中和を行い、ホットプレートで蒸発濃縮を行なった。
- e) 溶存態ケイ酸塩ケイ素の測定同様に、1 つの試料においてサンプル瓶を 2 つ用意し、両方に d) で濃縮を行なった溶液を 1g ずつ加え、Milli-Q 水で 10g に希釈した。片方には 1000ppm ケイ素標準溶液をサンプル中の濃度が約 10ppm になるように正確に量り取った。測定は ICP-AES を用いた。

## 2-6.5 希土類元素の分析

### 1) 一般操作

試料のろ過、試薬の調整および秤量、サンプルの調整等全ての操作はクリーンベンチの設備を伴った実験室で行い、試料のコンタミネーションを防ぐために、実験用手袋を着用した。実験には全て Milli-Q 水を使用した。

### 2) 希土類元素の回収および濃縮方法

天然水中に含まれる希土類元素の濃度は ng/g オーダーと非常に低く超微量分析の領域に分類される。そのため試料水中から目的である希土類元素を選択的に回収、濃縮するプロセスが必要である。希土類元素の選択的な抽出および

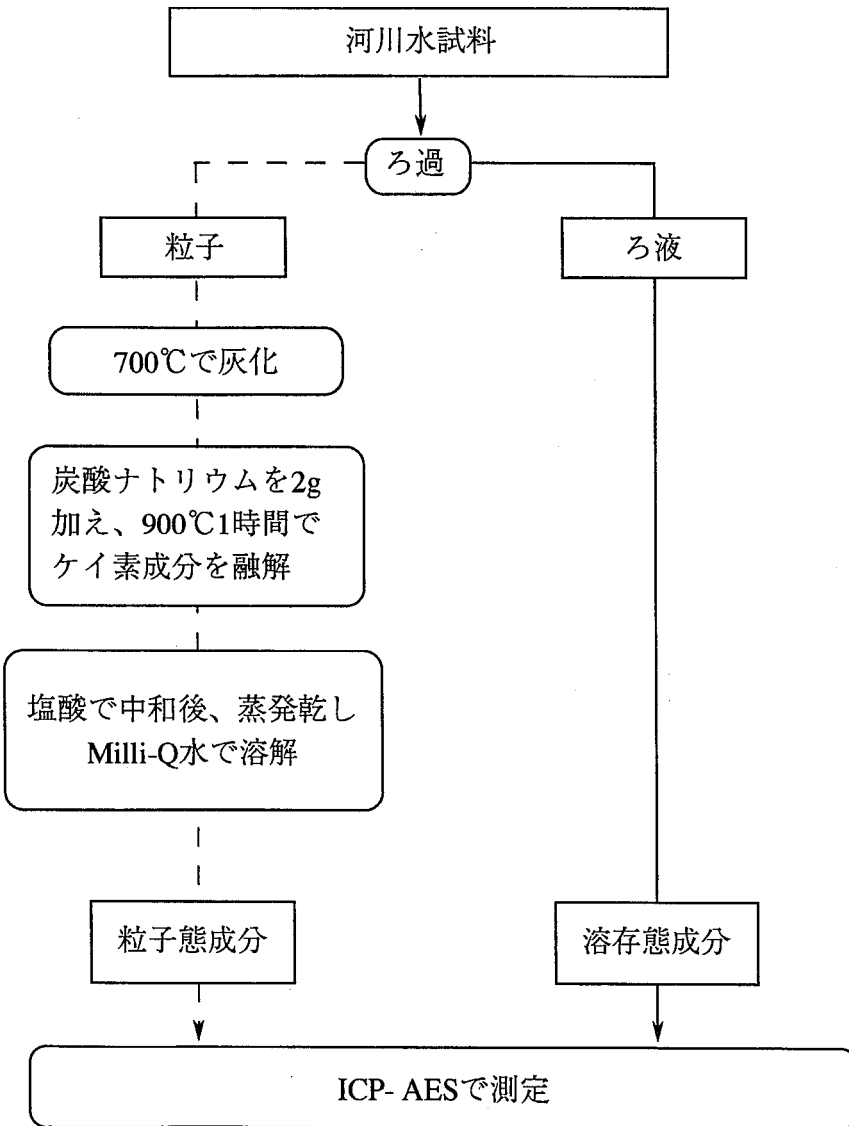


図3 ケイ酸塩ケイ素の分析方法

濃縮法としては、基本的に1992年 Shabani らが報告した方法を採用した。

溶存希土類元素の回収、濃縮方法は次に記す通りに行った。(図4)

a) 溶存態希土類元素の回収および濃縮

- (1) ODS (Octade Cyl Silicate) が充填されたカートリッジを、再蒸留した6M 塩酸をペリスタポンプで約15ml 通すことによって洗浄した。

- 粒子態成分      ▲ 溶存態有機成分 (安定)  
 ● 溶存態無機成分    △ 溶存態有機成分 (不安定)

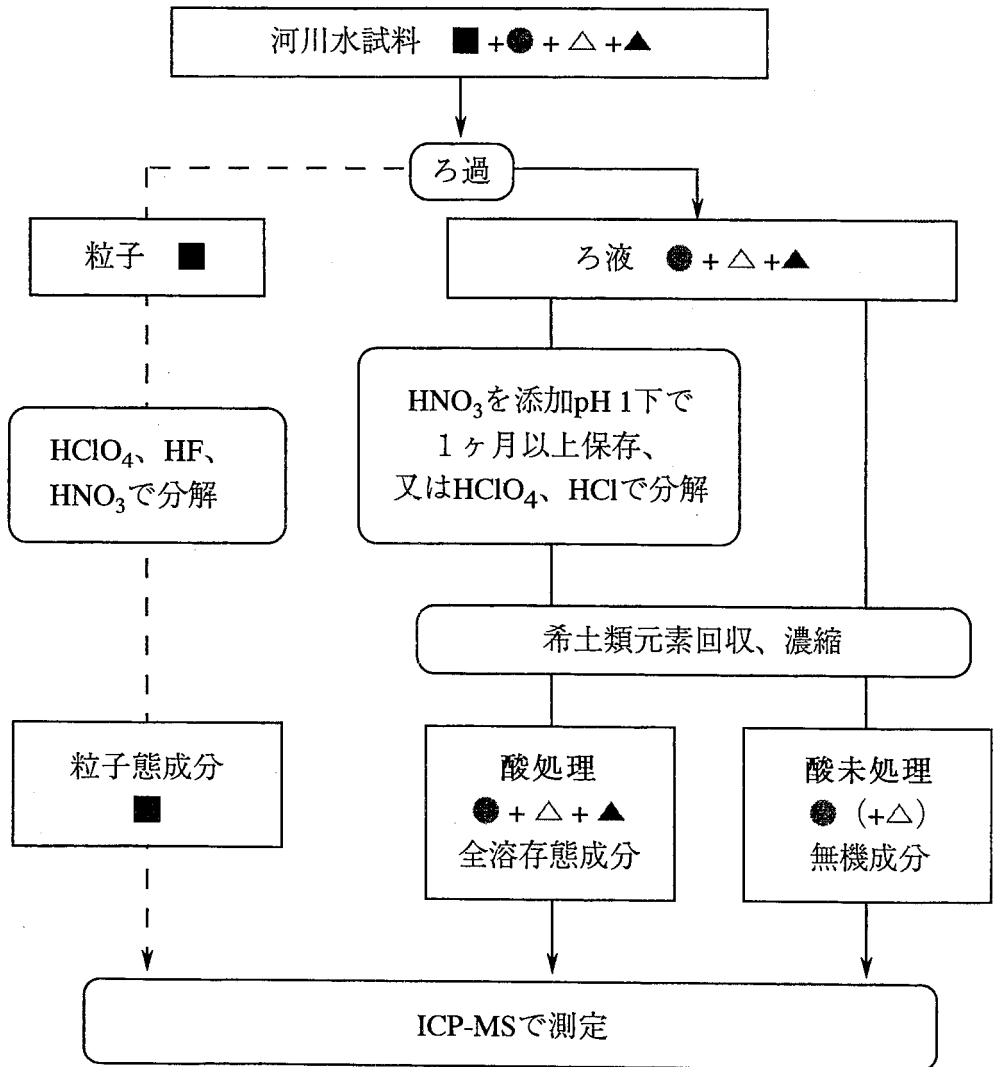


図4 希土類元素の分析方法

- (2) 希土類元素の吸着剤であるリン酸 2 エチルヘキシルエステル (以後、リン酸エステル) を、ペリスタポンプを使い約 0.4g コーティングした。
- (3) 硝酸とアンモニア水を用いて pH3.5 に調整した試料水 (約 1L) を、ペリスタポンプを使いカートリッジに通し、希土類元素をリン酸エス

テルに吸着させた。

- (4) カートリッジに約 0.1M の硝酸を約 5ml (ブランク用のカートリッジには約 15ml) 通し、Ba 等の測定時に干渉を起こし得るイオンを溶出させた。
- (5) カートリッジに 6M 塩酸を 40ml 通し希土類元素を溶出させ、テフロンビーカーに回収した。
- (6) テフロンビーカー内の溶出液は、卓上クリーンベンチによりコンタミネーションを防ぐことの出来る環境下でホットプレートによって加熱し塩酸を蒸発させ乾固した。その後、6M 硝酸を約 0.3g、Milli-Q 水を約 10g、内標準として調整済みのインジウム標準溶液をサンプル内のインジウム濃度が約 2ppb になるように添加し、サンプルとし、ICP-MS によって測定した。

b) 下水処理場処理水および下流域の試料水の前処理

有機態炭素が多く含まれる下水処理場処理水および下流域の試料水においては、ろ過後硝酸を添加して pH1 にするのではなく、希土類元素の回収時の有機成分による妨害を防ぐために、試料水をテフロンビーカーに正確に量り取り (約 300~400g)、ホットプレートで約 10g まで蒸発濃縮を行い、その後約 1g の過塩素酸と約 2g の塩酸を添加し、ホットプレート上で加熱、乾留、乾固を行った。その後 a) の希土類元素回収、濃縮作業を行なった。

c) 粒子態希土類元素の濃縮

- 1) ろ過後のフィルターを 110℃で一晩乾燥させた後、デシケーター内で放冷を行なってから秤量した。
- 2) フィルターをテフロンビーカー内に入れ、フッ化水素酸を約 0.5ml、硝酸を約 1ml、過塩素酸を約 2.5ml 添加し、フィルターが試薬に十分浸るようにし、一晩放置した。
- 3) テフロン時計皿を蓋にしてホットプレート上で約 9 時間還留を行なった。



- 4) 粒子およびフィルターが完全に分解した後、時計皿を外し蒸発乾固を行なった。その後、6M 硝酸を約 0.3g、Milli-Q 水を約 10g、内標準として調整済みのインジウム標準溶液をサンプル内のインジウム濃度が約 2ppb になるように添加し、サンプルとし、ICP-MS によって測定した。

### 3 結果

#### 3-1 河川水試料における希土類元素濃度と Ce アノーマリ、 [Gd-Gd<sub>0</sub>]、[Gd/Gd<sub>0</sub>]

溶存態無機成分（酸未処理試料水のこと。以後無機成分）、全溶存態成分（酸処理試料水）、粒子態成分における希土類元素濃度はサンプリング日別に、無機成分（酸未処理試料水）を表 2、粒子態成分を表 3 に表した。全溶存態成分（酸処理試料水）は表 4 に表し、その回収率を表 5 に表した。それぞれの実験におけるブランクのカウントと濃度を表 6 に表した。単位は pg/g で表した。粒子態成分に関しても単位粒子あたり（pg/1g 粒子）の値ではなく単位試料水あたり（pg/1g 試料水）の値で表した。

さらに全画分に関して Ce アノーマリ（anomaly）、[Gd-Gd<sub>0</sub>]、[Gd/Gd<sub>0</sub>]の値も表した。

Ce アノーマリは一般的に次式で表され、

Ce anomaly =

$$\log(\text{Ce}_{\text{sample}}/\text{Ce}_{\text{Chondrite}}) - \{ \log(\text{La}_{\text{sample}}/\text{La}_{\text{Chondrite}}) + \log(\text{Pr}_{\text{sample}}/\text{Pr}_{\text{Chondrite}}) \} / 2$$

Ce の濃度異常（アノーマリ）が存在しなかった場合の理想点、すなわち希土類元素パターン上の両隣の元素、La と Pr の中点と実際の Ce の値の差の事を表している。

Gd-Gd<sub>0</sub>、Gd/Gd<sub>0</sub> は、Ce アノーマリのように希土類元素パターン上でのアノーマリの大きさを表すのではなく、実際の相対存在度を用いて求めた。[Gd-Gd<sub>0</sub>]、[Gd/Gd<sub>0</sub>]はそれぞれ次式で求めた。

[Gd-Gd<sub>0</sub>]=

$$(\text{Gd}_{\text{sample}}/\text{Gd}_{\text{Chondrite}}) - \{ (\text{Eu}_{\text{sample}}/\text{Eu}_{\text{Chondrite}}) + (\text{Tb}_{\text{sample}}/\text{Tb}_{\text{Chondrite}}) \} / 2$$

[Gd/Gd<sub>0</sub>]=

$$(\text{Gd}_{\text{sample}}/\text{Gd}_{\text{Chondrite}}) / \{ (\text{Eu}_{\text{sample}}/\text{Eu}_{\text{Chondrite}}) + (\text{Tb}_{\text{sample}}/\text{Tb}_{\text{Chondrite}}) \} / 2$$

表2 無機溶存態成分における希土類元素濃度 (pg/g) と  
Ce anomaly、[Gd-Gd<sub>0</sub>]、[Gd/Gd<sub>0</sub>]

元素 (質量数)	2000.12.8			2000.8.28			2000.2.25		
	永田橋	多摩川上流 処理場	大丸用水堰	大丸用水堰	北多摩一号 処理場	五本松公園	万年橋	大丸用水堰	五本松公園
La (139)	1.825	22.124	6.591	4.018	1.301	2.679	2.978	4.503	5.678
Ce (140)	1.586	42.138	12.130	5.664	6.936	1.988	1.551	7.997	8.615
Pr (141)	0.379	4.278	1.993	1.430	0.443	1.343	0.652	1.790	2.043
Nb (146)	1.614	13.028	9.264	7.451	2.294	7.183	2.813	8.985	10.058
Sm (147)	0.333	1.205	2.464	2.272	0.696	2.515	0.576	2.752	3.218
Eu (151)	0.096	0.801	0.809	0.717	0.208	0.751	0.148	0.838	0.949
Gd (157)	0.468	33.891	14.079	8.629	4.782	12.545	0.622	21.364	23.441
Tb (159)	0.075	0.331	0.835	1.022	0.248	1.223	0.105	1.045	1.176
Dy (162)	0.635	0.940	5.017	8.740	2.246	11.683	0.719	7.873	9.022
Ho (165)	0.195	0.129	0.947	2.040	0.581	2.931	0.160	1.624	1.752
Er (166)	0.796	0.311	2.367	5.969	1.984	8.711	0.492	3.809	4.213
Tm (169)	0.106	0.027	0.246	0.658	0.256	0.976	0.060	0.357	0.392
Yb (174)	0.600	0.453	1.370	3.298	1.615	4.932	0.328	1.839	2.058
Lu (175)	0.095	0.030	0.187	0.485	0.288	0.706	0.050	0.237	0.283
Ce anomaly*	-0.354	0.003	-0.109	-0.260	0.327	-0.614	-0.587	-0.184	-0.231
[Gd-Gd <sub>0</sub> ]**	0.31	101.54	33.51	14.93	12.07	25.63	0.25	54.99	59.91
[Gd/Gd <sub>0</sub> ]***	1.26	14.66	3.85	2.17	4.66	2.74	1.14	5.01	4.87

元素 (質量数)	1999.7.20			1998.12.28		
	氷川大橋	永田橋	二子橋	氷川大橋	永田橋	二子橋
La (139)	4.501	4.627	5.714	1.804	2.782	4.196
Ce (140)	6.216	5.396	6.290	2.328	2.098	33.538
Pr (141)	1.010	0.981	1.455	0.291	0.635	1.327
Nb (146)	4.056	4.097	6.541	1.288	2.521	7.280
Sm (147)	0.894	0.887	1.710	0.287	0.605	2.495
Eu (151)	0.210	0.215	0.502	0.054	0.161	0.775
Gd (157)	1.045	1.022	5.509	0.290	0.527	13.379
Tb (159)	0.154	0.174	0.571	0.046	0.110	1.232
Dy (162)	0.917	1.198	4.977	0.330	0.720	9.072
Ho (165)	0.192	0.337	1.376	0.075	0.187	1.954
Er (166)	0.590	1.328	4.720	0.257	0.589	4.784
Tm (169)	0.079	0.206	0.549	0.027	0.066	0.452
Yb (174)	0.458	1.317	2.933	0.187	0.276	2.229
Lu (175)	0.072	0.217	0.443	0.025	0.041	0.330
Ce anomaly*	-0.169	-0.230	-0.295	-0.127	-0.436	0.519
[Gd-Gd <sub>0</sub> ]**	0.84	0.57	9.96	0.23	-0.16	28.09
[Gd/Gd <sub>0</sub> ]***	1.33	1.21	2.29	1.33	0.91	2.88

\* Ce anomaly =  $\log(\text{Ceの相対存在度}) - (\log(\text{Laの相対存在度}) + \log(\text{Prの相対存在度})/2)$

\*\* Gd-Gd<sub>0</sub> =  $(\text{Gdの相対存在度}) - (\text{Euの相対存在度} + \text{Tbの相対存在度})/2$

\*\*\* Gd/Gd<sub>0</sub> =  $(\text{Gdの相対存在度}) / [(\text{Euの相対存在度} + \text{Tbの相対存在度})/2]$

表3 粒子態希土類元素濃度 (pg/1g試料水) と  
Ce anomaly、[Gd-Gd<sub>0</sub>]、[Gd/Gd<sub>0</sub>]

元素 (質量数)	2000.12.8			2000.8.28			2000.2.25		
	永田橋	多摩川上流 処理場	大丸用水堰	大丸用水堰	北多摩一号 処理場	五本松公園	万年橋	大丸用水堰	五本松公園
La (139)	8.549	12.358	116.759	289.349	7.682	121.478	31.323	79.622	50.301
Ce (140)	17.498	17.062	271.861	662.051	26.565	261.575	67.841	182.428	114.676
Pr (141)	2.037	1.624	28.691	124.137	1.536	29.879	7.557	19.771	12.572
Nb (146)	7.362	5.383	108.994	247.260	5.194	105.658	27.561	72.798	48.090
Sm (147)	1.495	0.840	22.471	48.830	0.899	21.376	5.480	15.033	10.247
Eu (151)	0.375	0.576	5.602	12.336	0.470	5.452	1.488	4.259	3.169
Gd (157)	1.427	2.197	24.572	45.026	1.348	23.412	6.972	20.686	14.481
Tb (159)	0.225	0.142	3.399	6.904	0.163	3.288	0.842	2.395	1.932
Dy (162)	1.325	0.717	19.945	39.900	1.030	18.494	4.887	14.081	10.711
Ho (165)	0.245	0.121	3.747	6.897	0.201	3.235	0.835	2.212	1.843
Er (166)	0.722	0.374	10.894	21.349	0.617	9.695	2.513	6.440	5.461
Tm (169)	0.094	0.016	1.371	2.683	0.076	1.187	0.280	0.777	0.819
Yb (174)	0.560	0.223	10.189	16.492	0.562	7.463	1.822	4.946	4.456
Lu (175)	0.081	0.029	1.258	2.269	0.078	1.038	0.253	0.687	0.670
Ce anomaly	-0.011	-0.053	0.038	-0.091	0.254	0.004	0.010	0.029	0.025
[Gd-Gd <sub>0</sub> ]**	0.51	2.54	17.81	14.94	0.24	15.89	6.68	21.60	11.87
[Gd/Gd <sub>0</sub> ]***	1.13	1.56	1.29	1.12	1.06	1.27	1.42	1.48	1.34

元素 (質量数)	1999.7.20			1998.12.28		
	氷川大橋	永田橋	二子橋	氷川大橋	永田橋	二子橋
La (139)	176.502	96.477	205.639	5.386	9.266	36.359
Ce (140)	365.262	223.622	454.629	12.370	22.323	82.866
Pr (141)	43.796	23.458	51.269	1.196	2.245	9.203
Nb (146)	152.664	82.760	182.526	4.170	7.954	33.168
Sm (147)	29.271	16.343	36.757	0.792	1.628	7.138
Eu (151)	7.583	4.514	9.803	0.229	0.549	2.561
Gd (157)	34.323	19.874	44.755	1.477	3.043	13.275
Tb (159)	4.354	2.403	5.638	0.139	0.295	1.371
Dy (162)	25.817	13.997	33.825	0.801	1.699	7.937
Ho (165)	4.080	2.356	5.795	0.109	0.255	1.127
Er (166)	12.266	7.326	17.525	0.385	0.853	3.677
Tm (169)	1.379	0.894	2.249	0.040	0.099	0.405
Yb (174)	8.212	5.531	13.253	0.248	0.636	2.696
Lu (175)	1.041	0.754	1.918	0.033	0.096	0.387
Ce anomaly*	-0.015	0.038	0.012	0.054	0.056	0.022
[Gd-Gd <sub>0</sub> ]**	29.62	17.45	39.45	2.24	4.11	16.26
[Gd/Gd <sub>0</sub> ]***	1.37	1.38	1.38	1.90	1.72	1.62

\* Ce anomaly = log (Ceの相対存在度) - (log (Laの相対存在度) + log (Prの相対存在度)/2)

\*\* Gd-Gd<sub>0</sub> = (Gdの相対存在度) - (Euの相対存在度 + Tbの相対存在度)/2

\*\*\* Gd/Gd<sub>0</sub> = (Gdの相対存在度) / [(Euの相対存在度 + Tbの相対存在度)/2]

表4 全溶存態成分における希土類元素濃度 (pg/g) と  
Ce anomaly、[Gd-Gd<sub>0</sub>]、[Gd/Gd<sub>0</sub>]

元素 (質量数)	2000.12.8			2000.8.28			2000.2.25		
	永田橋	多摩川上流 処理場	大丸用水堰	大丸用水堰	北多摩一号 処理場	五本松公園	万年橋	大丸用水堰	五本松公園
La (139)	2.589	7.637	19.219	3.623	1.966	11.011	9.691	9.636	20.114
Ce (140)	0.791	25.354	29.099	1.840	5.064	11.761	13.487	17.425	40.553
Pr (141)	0.624	1.907	5.214	1.447	0.591	2.626	2.379	3.776	5.765
Nb (146)	2.681	7.322	22.371	7.836	2.967	9.141	9.822	18.170	21.815
Sm (147)	0.849	1.743	7.152	3.028	0.948	3.616	2.354	6.105	5.692
Eu (151)	0.310	1.045	2.271	0.908	0.330	1.170	0.590	1.984	1.821
Gd (157)	1.073	44.313	41.856	12.177	6.318	19.439	3.152	39.316	47.427
Tb (159)	0.143	0.604	3.118	1.552	0.423	1.980	0.468	3.026	3.267
Dy (162)	1.198	2.656	30.089	18.059	4.588	28.141	3.221	33.676	37.916
Ho (165)	0.338	0.777	10.524	6.942	1.996	11.957	0.763	11.894	13.954
Er (166)	1.649	3.279	47.516	37.502	11.739	76.738	2.590	52.514	66.985
Tm (169)	0.357	0.676	5.716	7.104	2.744	14.324	0.347	7.278	10.122
Yb (174)	2.246	4.899	48.336	69.644	29.986	186.951	2.130	65.784	92.228
Lu (175)	0.487	1.024	9.103	13.624	7.916	42.984	0.311	12.584	17.767
Ce anomaly	-0.840	0.188	-0.171	-0.729	0.038	-0.294	-0.185	-0.173	-0.058
[Gd-Gd <sub>0</sub> ]**	0.44	131.32	95.00	20.73	14.81	38.94	2.76	89.28	114.25
[Gd/Gd <sub>0</sub> ]***	1.15	12.77	3.40	2.13	3.69	2.65	1.37	3.40	3.99

元素 (質量数)	1999.7.20			1998.12.28		
	氷川大橋	永田橋	二子橋	氷川大橋	永田橋	二子橋
La (139)	4.353	8.980	11.486	2.918	2.611	6.501
Ce (140)	3.886	9.826	23.359	2.552	1.918	40.663
Pr (141)	0.931	1.976	3.036	0.468	0.557	1.817
Nb (146)	4.082	8.709	14.033	1.867	2.339	9.364
Sm (147)	1.003	1.985	3.816	0.384	0.513	3.287
Eu (151)	0.257	0.498	0.985	0.107	0.141	1.049
Gd (157)	1.392	4.438	9.681	0.517	0.771	21.119
Tb (159)	0.198	0.578	1.173	0.074	0.128	2.006
Dy (162)	1.206	5.113	12.170	0.468	0.908	24.736
Ho (165)	0.287	1.662	4.147	0.102	0.259	9.180
Er (166)	0.802	6.374	15.661	0.358	1.021	47.729
Tm (169)	0.119	0.946	3.196	0.050	0.166	6.344
Yb (174)	0.685	5.858	21.686	0.306	1.074	36.393
Lu (175)	0.120	0.914	4.180	0.050	0.179	6.440
Ce anomaly*	-0.348	-0.266	-0.037	-0.295	-0.433	0.439
[Gd-Gd <sub>0</sub> ]**	1.31	6.48	15.48	0.41	0.58	44.82
[Gd/Gd <sub>0</sub> ]***	1.41	1.83	1.99	1.33	1.31	2.94

\* Ce anomaly =  $\log(\text{Ceの相対存在度}) - (\log(\text{Laの相対存在度}) + \log(\text{Prの相対存在度})/2)$

\*\* Gd-Gd<sub>0</sub> =  $(\text{Gdの相対存在度}) - (\text{Euの相対存在度} + \text{Tbの相対存在度})/2$

\*\*\* Gd/Gd<sub>0</sub> =  $(\text{Gdの相対存在度}) / ((\text{Euの相対存在度} + \text{Tbの相対存在度})/2)$

表 5 全溶存態成分における実験における回収率 (%)

元素 (質量数)	2000.12.8			2000.8.28			2000.2.25		
	永田橋	多摩川上流 処理場	大丸用水堰	大丸用水堰	北多摩一号 処理場	五本松公園	万年橋	大丸用水堰	五本松公園
La (139)	130.2	131.4	117.4	104.9	111.1	83.6	84.5	91.0	88.2
Ce (140)	131.4	130.8	119.6	107.8	117.4	88.8	87.1	94.6	88.2
Pr (141)	130.0	130.5	118.8	96.5	104.6	82.4	83.4	92.0	90.8
Nb (146)	129.0	128.2	119.6	93.6	98.3	81.7	82.1	92.1	89.8
Sm (147)	126.2	124.4	119.1	89.7	96.9	79.2	82.2	88.5	87.2
Eu (151)	126.3	124.5	119.9	91.2	95.9	81.3	82.7	90.6	90.6
Gd (157)	123.2	131.8	108.5	83.9	89.5	72.3	78.2	94.3	83.7
Tb (159)	128.2	126.1	118.6	86.9	92.2	77.1	81.0	89.0	86.3
Dy (162)	127.5	123.5	123.3	85.3	90.5	72.3	79.7	89.9	87.0
Ho (165)	125.2	122.7	113.5	84.3	89.4	70.2	77.2	88.3	84.6
Er (166)	121.1	116.3	101.5	79.4	87.1	56.0	75.4	84.5	76.7
Tm (169)	115.2	106.4	123.8	78.7	82.8	56.3	74.7	97.2	82.8
Yb (174)	103.0	98.6	87.2	67.5	75.0	35.6	73.2	84.1	73.3
Lu (175)	88.8	93.3	78.3	70.0	71.1	30.5	72.3	85.8	75.4

元素 (質量数)	1999.7.20			1998.12.28		
	氷川大橋	永田橋	二子橋	氷川大橋	永田橋	二子橋
La (139)	111.6	98.5	115.2	-	-	91.0
Ce (140)	108.7	101.5	114.6	-	-	86.9
Pr (141)	111.7	103.2	110.8	-	-	86.5
Nb (146)	105.7	97.7	104.9	-	-	83.2
Sm (147)	99.8	97.6	101.7	-	-	71.7
Eu (151)	91.1	94.5	108.4	-	-	64.2
Gd (157)	89.9	88.1	110.3	-	-	63.0
Tb (159)	93.4	89.6	100.5	-	-	54.7
Dy (162)	89.6	89.8	100.2	-	-	43.5
Ho (165)	88.5	86.5	104.0	-	-	32.0
Er (166)	87.9	84.9	130.0	-	-	19.2
Tm (169)	84.7	80.3	115.8	-	-	14.8
Yb (174)	86.2	80.8	135.9	-	-	13.9
Lu (175)	85.7	78.9	132.8	-	-	11.1

Gd は実際の Gd の相対存在度を表し、Gd<sub>0</sub> は Ce アノーマリ同様 Gd の濃度異常が存在しなかった時の理想点、Gd の両隣の元素 Eu と Tb の相対存在度の平均を表している。

表6 各画分におけるブランク実験のICP-MSの  
カウント数とその濃度 (pg/g)

元素 (質量数)	酸未処理画分		酸処理画分		粒子態画分	
	Counts	Concentration*	Counts	Concentration*	Counts	Concentration*
La (139)	1965	0.688	2341	4.814	451	0.396
Ce (140)	9177	3.387	6898	14.926	1669	1.550
Pr (141)	412	0.123	476	0.865	138	0.107
Nb (146)	214	0.337	252	2.469	80	0.356
Sm (147)	59	0.103	54	0.596	55	0.250
Eu (151)	52	0.029	51	0.182	42	0.060
Gd (157)	73	0.127	68	0.779	50	0.242
Tb (159)	62	0.017	55	0.098	50	0.037
Dy (162)	67	0.069	62	0.442	57	0.177
Ho (165)	66	0.018	54	0.104	59	0.046
Er (166)	54	0.047	52	0.320	59	0.153
Tm (169)	44	0.012	38	0.076	52	0.045
Yb (174)	57	0.047	54	0.324	56	0.158
Lu (175)	56	0.016	46	0.096	58	0.050

\*試料水1g分の濃度に換算し、平均した値。

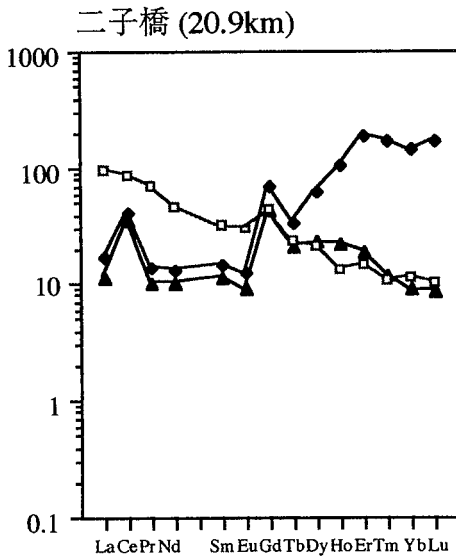
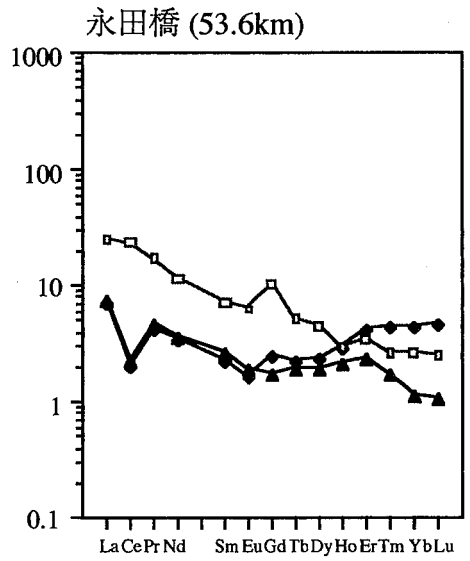
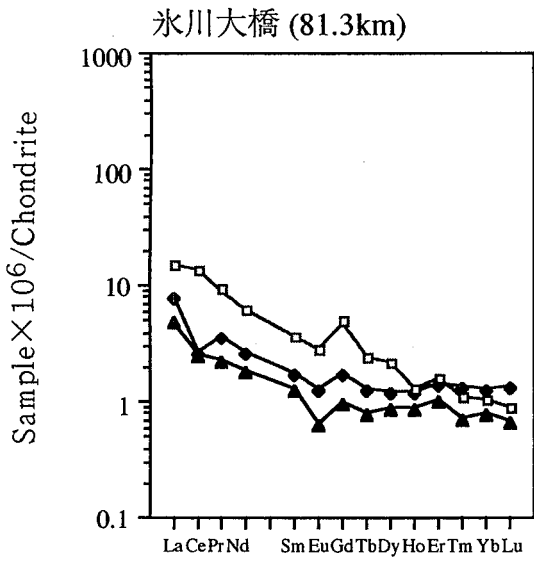
## 3-2 サンプル日別の希土類元素パターン

### 3-2.1 1998年12月28日のサンプル (氷川大橋、永田橋、二子橋)

1998年12月28日のサンプルの希土類元素パターンを図5に表した。溶存態成分において、上流から下流にかけて相対存在度の上昇が見られ、全溶存態成分における HREE の立ち上がり傾向も大きくなった。さらに無機成分と全溶存態成分との差も大きくなった。永田橋では Ce に負の濃度異常 (以後、負の Ce アノーマリ) が見られ、二子橋の溶存態成分では正の Ce アノーマリと、正の Gd アノーマリが見られた。正の Gd アノーマリの大きさは上流から下流にかけて大きくなった。粒子態成分は上流から下流に進むにつれて相対存在度が大きくなり、常に右下がりの傾向が見られた。

### 3-2.2 1999年7月20日のサンプル (氷川大橋、永田橋、二子橋)

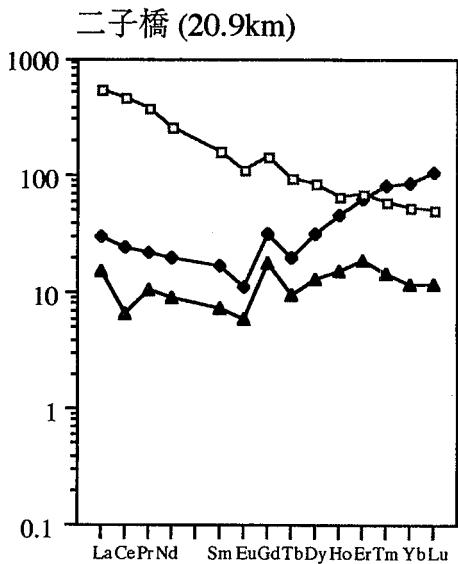
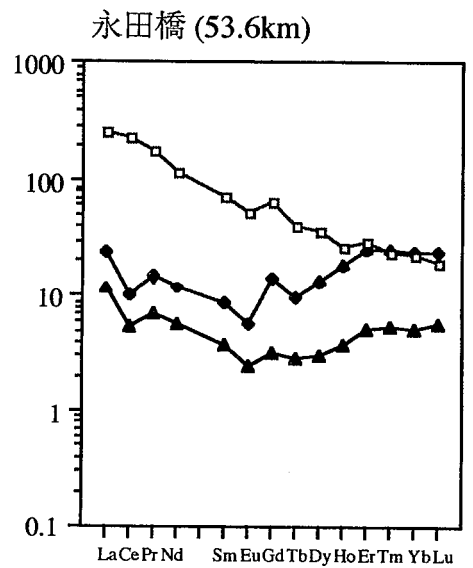
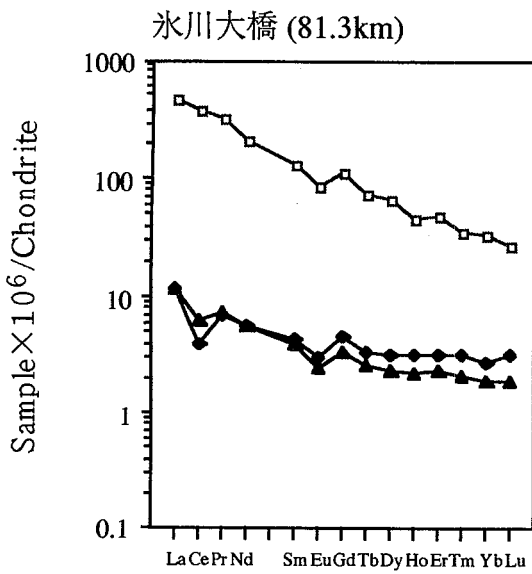
1999年7月20日のサンプルの希土類元素パターンを図6に表した。溶存態成分において、上流から下流にかけて相対存在度の上昇が見られ、全溶存



- ▲ 溶存態無機成分 (酸未処理)
- ◆ 全溶存態成分 (酸処理)
- 粒子態成分

図5 1998年12月28日採水の試料水における地点別の希土類元素パターン  
(河口からの距離)





- ▲ 溶存態無機成分 (酸未処理)
- 全溶存態成分 (酸処理)
- 粒子態成分

図6 1999年7月20日採水の試料水における地点別の希土類元素パターン  
(河口からの距離)

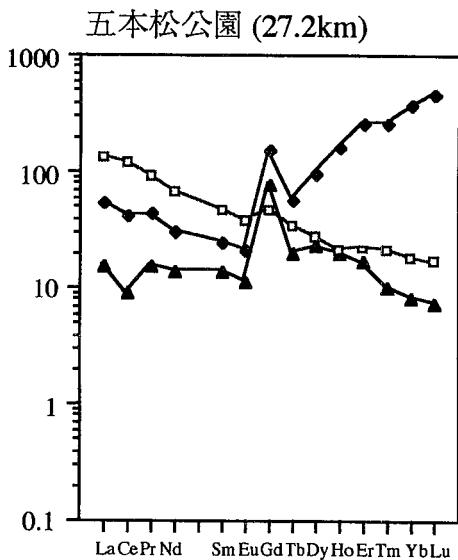
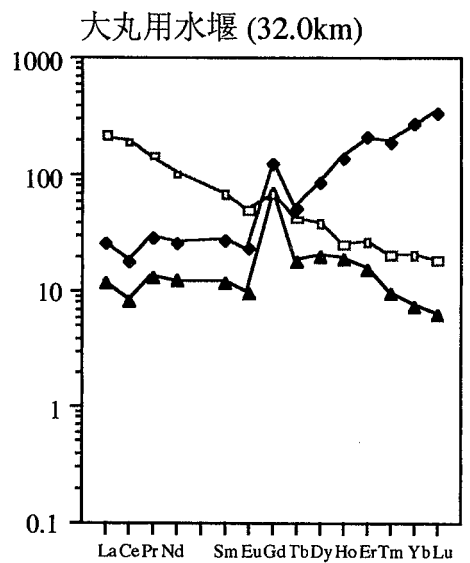
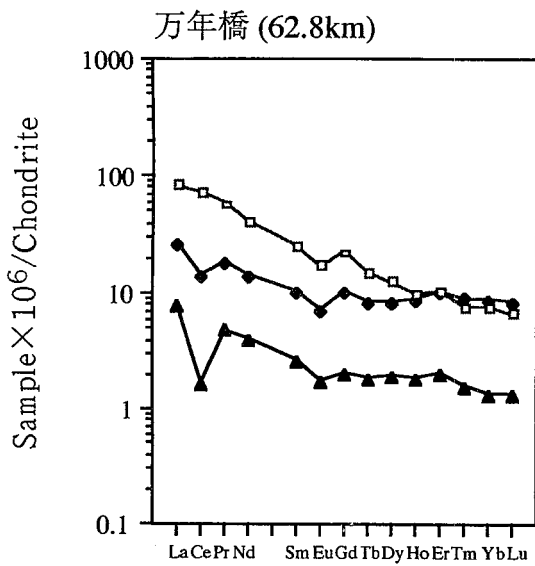
態成分における HREE の立ち上がり傾向が大きくなった。無機成分と全溶存態成分との差は、氷川大橋ではほとんど見られないが、永田橋、二子橋では差が見られた。二子橋においては Er より HREE 側でその差が大きくなった。負の Ce アノーマリが氷川大橋、永田橋、二子橋の無機成分および氷川大橋永田橋の全溶存態成分で見られ、二子橋の全溶存態成分では Ce アノーマリは見られなかった。正の Gd アノーマリは上流から下流にかけて大きくなり、二子橋で最大となった。粒子態成分は常に右下がりの傾向を示し、永田橋で他の地点に比べると低い値を示し、氷川大橋と二子橋ではほとんど同じような値を示した。

### 3-2.3 2000 年 2 月 25 日のサンプル (万年橋、大丸用水堰、五本松公園)

2000 年 2 月 25 日のサンプルの希土類元素パターンは図 7 に表した。溶存態成分において、上流から下流にかけて相対存在度の上昇が見られた。大丸用水堰では全溶存態成分のパターンは軽希土類元素 (以後 LREE) から HREE にかけて右上がりの傾向になった。五本松公園では V 字型の右上がり傾向が見られた。負の Ce アノーマリは上流から下流に進むにつれて小さくなった。Gd アノーマリは大丸用水堰と五本松公園で大きな正の値をとり、ほぼ同じような値であった。粒子態成分のパターンは同じような形を取り、常に右下がりの傾向を示し、下流に向かうにつれて存在度が上昇した。

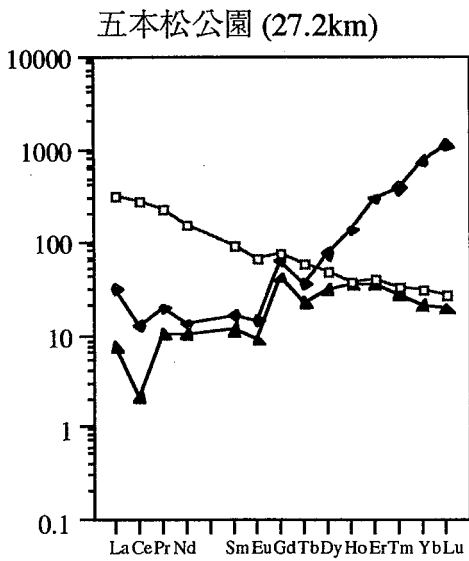
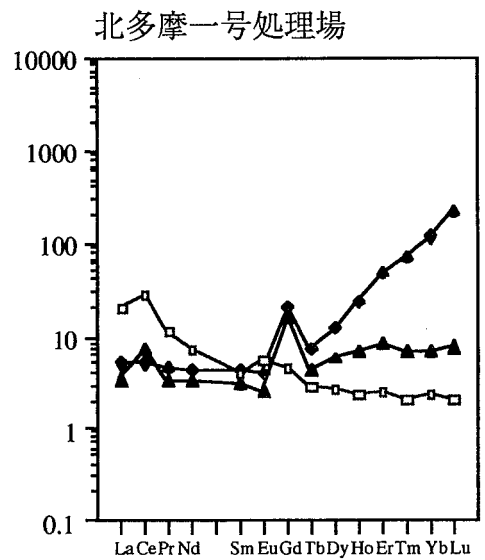
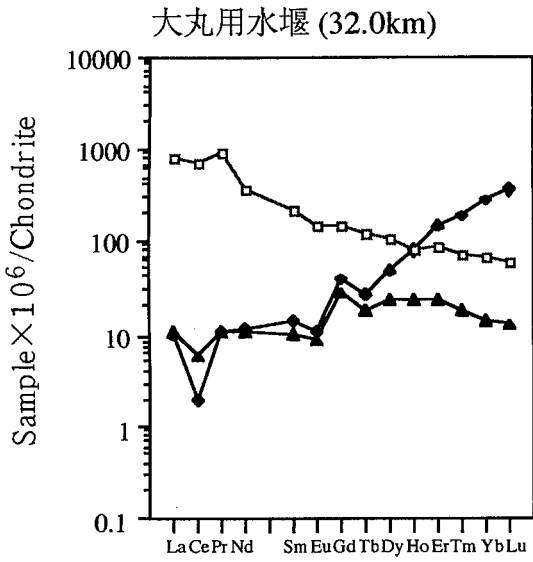
### 3-2.4 2000 年 8 月 28 日のサンプル (大丸用水堰、北多摩一号処理場、五本松公園)

2000 年 8 月 28 日のサンプルの希土類元素パターンは図 8 に表した。大丸用水堰のパターンと五本松公園のパターンにおいて全溶存態成分は右上がりの傾向が見られ、Tb より HREE 側において無機成分との差が大きくなった。上流から下流 (大丸用水堰から五本松公園) にかけて全溶存態成分、無機成分において相対存在度の上昇はほとんど見られなかった。粒子態成分では上流から下流にかけて相対存在度の減少がみられた。北多摩一号処理場のパターンは河川水試料のパターンとは異なり、比較的低い相対存在度を示した。やはり全溶存態成分のパターンでは右上がりの傾向が見られた。Gd



- ▲ 溶存態無機成分 (酸未処理)
- 全溶存態成分 (酸処理)
- 粒子態成分

図7 2000年2月25日採水の試料水における地点別の希土類元素パターン  
(河口からの距離)



- ▲ 溶存態無機成分 (酸未処理)
- ◆ 全溶存態成分 (酸処理)
- 粒子態成分

図8 2000年8月28日採水の試料水における地点別の希土類元素パターン  
(河口からの距離)

アノーマリの割合[Gd/Gd<sub>0</sub>] (表 4) は大丸用水堰、五本松公園に比べると北多摩一号処理場が大きい値を示した。

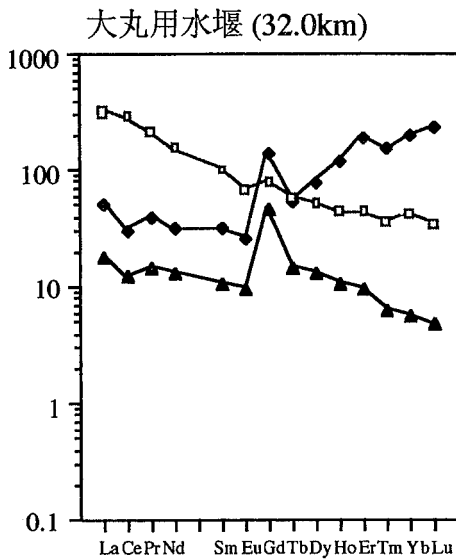
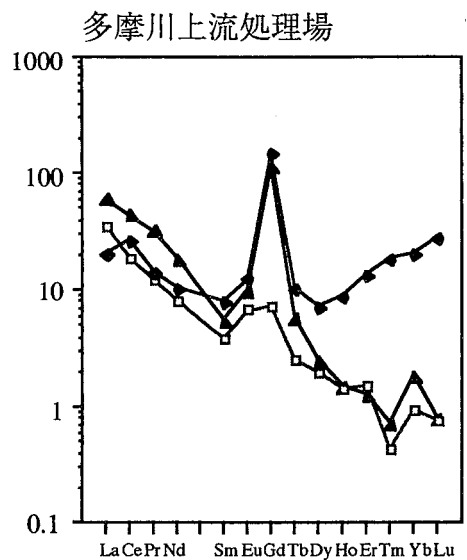
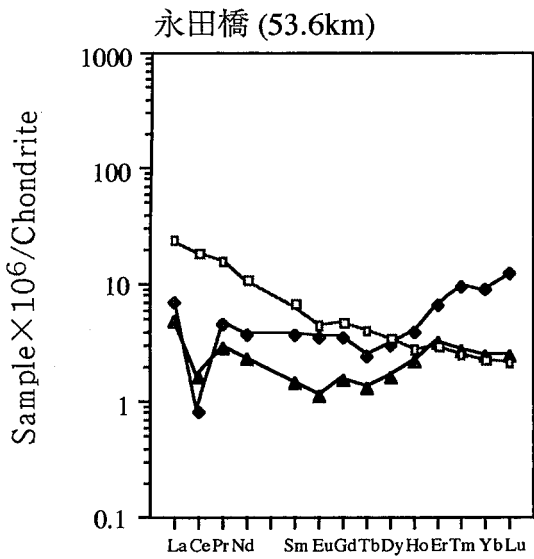
3-2.5 2000 年 12 月 8 日のサンプル (永田橋、多摩川上流処理場、大丸用水堰)  
2000 年 12 月 8 日のサンプルの希土類元素パターンは図 9 に表した。上流から下流に向けて全ての成分において相対存在度の上昇がみられた。全溶存態成分において、永田橋でも少々 HREE の立ち上がり傾向がみられ、大丸用水堰では、右上がりの傾向が見られた。粒子態成分は上流から下流に向けて存在度が上昇した。Gd アノーマリは、永田橋ではほとんど見られなかったが、大丸用水堰では大きな正のアノーマリが見られた。多摩川上流処理場の溶存成分のパターンは河川水試料とは大きく異なり、Gd に大きな正のアノーマリが見られた。全溶存態成分において HREE は無機成分に比べ大きく立ち上がりを見せているが、大丸用水堰のパターンと比べると HREE の相対存在度が低く、LREE とほぼ同じ存在度を示した。

### 3-3 下水処理場処理水の希土類元素パターン

2000 年 8 月 28 日北多摩一号処理場、2000 年 12 月 8 日多摩川上流処理場、2001 年 1 月 26 日多摩川上流処理場、北多摩二号処理場、北多摩一号処理場の希土類元素濃度を表 7 に、全溶存態成分の平均濃度から求めた希土類元素パターンを図 10 に表した。大きな正の Gd アノーマリが見られ、河川水試料における Gd アノーマリよりも大きいことが分かった。大きな正の Ce アノーマリも見られた。希土類元素パターン全体で見ると Gd を中心に両側に立ち上がった傾向が見られた。

### 3-4 水質関連項目

各採水地点ごとに水質関連項目を表 8 に記した。水質関連項目は水温、pH、懸濁粒子量、DO、DOC、TOC、POC、アルカリ度、Pco<sub>2</sub>、[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]、ΣCO<sub>2</sub>、溶存態ケイ酸塩ケイ素、粒子態ケイ酸塩ケイ素である。POC は TOC と DOC の



- ▲ 溶存態無機成分 (酸未処理)
- ◆ 全溶存態成分 (酸処理)
- 粒子態成分

図9 2000年12月8日採水の試料水における地点別の希土類元素パターン  
(河口からの距離)

表7 下水処理場処理水の希土類元素濃度 (pg/g) と  
Ce anomaly、[Gd-Gd<sub>0</sub>]、[Gd/Gd<sub>0</sub>]

元素 (原子番号)	2001.1.26			2000.12.8	2000.8.28	平均値
	多摩川上流 処理場	北多摩二号 処理場	北多摩一号 処理場	多摩川上流 処理場	北多摩一号 処理場	
La (139)	20.363	7.341	9.025	7.637	1.966	9.266
Ce (140)	340.198	11.085	20.540	25.354	5.064	80.448
Pr (141)	3.164	1.830	2.157	1.907	0.591	1.930
Nb (146)	12.472	6.192	7.620	7.322	2.967	7.315
Sm (147)	2.237	1.300	1.308	1.743	0.948	1.507
Eu (151)	0.675	0.384	0.455	1.045	0.330	0.578
Gd (157)	54.650	37.242	21.466	44.313	6.318	32.798
Tb (159)	0.731	0.345	0.334	0.604	0.423	0.488
Dy (162)	3.905	3.053	2.409	2.656	4.588	3.322
Ho (165)	0.913	0.901	0.780	0.777	1.996	1.073
Er (166)	3.556	3.335	4.222	3.279	11.739	5.226
Tm (169)	0.479	0.556	0.772	0.676	2.744	1.045
Yb (174)	3.999	4.489	8.149	4.899	29.986	10.304
Lu (175)	0.709	0.825	1.836	1.024	7.916	2.462
Ce anomaly*	0.993	-0.153	0.034	0.188	0.038	0.220
[Gd-Gd <sub>0</sub> ]**	165.62	114.61	63.56	131.32	14.81	97.985
[Gd/Gd <sub>0</sub> ]***	17.40	23.29	12.63	12.77	3.69	13.954

\* Ce anomaly =  $\log(\text{Ceの相対存在度}) - (\log(\text{Laの相対存在度}) + \log(\text{Prの相対存在度})/2)$

\*\*  $\text{Gd-Gd}_0 = (\text{Gdの相対存在度}) - (\text{Euの相対存在度} + \text{Tbの相対存在度})/2$

\*\*\*  $\text{Gd/Gd}_0 = (\text{Gdの相対存在度}) / ((\text{Euの相対存在度} + \text{Tbの相対存在度})/2)$

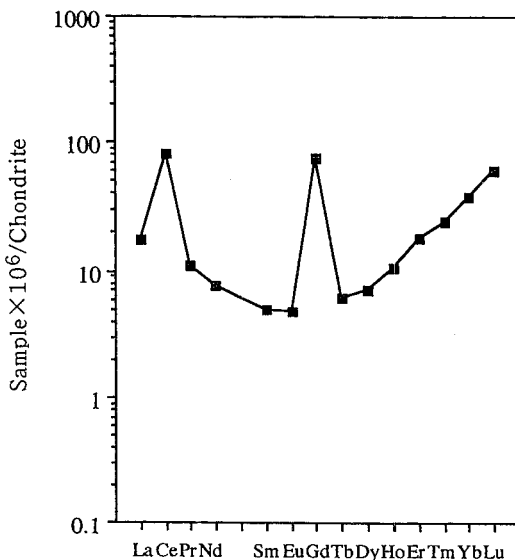


図10 下水処理場処理水の  
平均希土類元素パターン

表 8 水質測定項目

測定項目	2001.1.26			2000.12.28			2000.8.28		
	多摩川上流 処理場	北多摩二号 処理場	北多摩一号 処理場	永田橋	多摩川上流 処理場	大丸用水堰	大丸用水堰	北多摩一号 処理場	五本松公園
水温 (℃)	16.4	11.6	10.6	6.2	21.0	13.7	25.9	26.6	26.5
pH	7.41	7.29	7.09	8.85	7.20	8.27	7.54	6.87	7.45
DO *	nd	nd	nd	13.39	7.53	12.80	7.40	5.92	9.09
SS /mg·kg <sup>-1</sup>	11.9	29.6	11.1	0.12	5.68	0.74	4.49	1.18	7.11
DOC *	nd	nd	nd	1.00	6.67	2.72	2.10	9.82	2.14
TOC *	nd	nd	nd	0.80	7.86	2.97	2.97	5.88	3.12
POC *	nd	nd	nd	-0.21	1.19	0.25	0.87	-3.93	0.98
アルカリ度 **	nd	nd	nd	0.874	1.157	0.992	1.152	1.235	1.219
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ***	nd	nd	nd	8.20	11.6	9.75	11.5	12.9	12.2
[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] ***	nd	nd	nd	0.272	0.00852	0.0858	0.0187	0.00429	0.0161
ΣCO <sub>2</sub> ***	nd	nd	nd	8.50	13.2	9.95	12.2	16.1	13.1
P CO <sub>2</sub> ***	nd	nd	nd	0.765	48.5	9.43	21.9	110	28.5
溶存態ケイ酸塩 ケイ素 ****	nd	nd	nd	5.15	9.88	8.02	8.56	13.01	9.59
粒子態ケイ酸塩 ケイ素 ****	nd	nd	nd	633.9	15.4	212.4	1012.8	18.9	440.2

測定項目	2000.2.25			1999.7.20			1998.12.28		
	万年橋	大丸用水堰	五本松公園	氷川大橋	永田橋	二子橋	氷川大橋	永田橋	二子橋
水温 (℃)	3.6	9.4	10.7	14.7	17.9	23.6	4.6	6.6	12.7
pH	8.20	8.00	8.03	7.94	7.90	7.51	7.96	7.91	7.67
DO *	12.22	10.86	10.65	9.76	9.32	8.47	12.41	13.02	11.44
SS /mg·kg <sup>-1</sup>	0.55	6.03	6.72	4.05	3.60	6.40	0.88	1.65	3.22
DOC *	0.79	3.88	3.60	0.77	0.67	2.01	1.06	1.20	3.50
TOC *	0.81	4.23	5.07	0.61	0.83	2.02	1.22	1.02	4.09
POC *	0.02	0.35	1.47	-0.16	0.16	0.01	0.16	-0.18	0.60
アルカリ度 **	1.224	1.730	1.771	0.951	0.873	1.017	2.155	1.735	2.309
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ***	12.1	17.1	17.5	9.43	8.67	10.1	21.9	17.9	29.0
[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] ***	0.0896	0.0804	0.0881	0.0388	0.0323	0.0154	0.0913	0.0658	0.0504
ΣCO <sub>2</sub> ***	12.3	17.6	18.0	9.72	8.95	10.9	22.0	17.8	24.1
P CO <sub>2</sub> ***	5.02	11.9	10.8	7.15	7.20	20.7	15.5	14.0	32.5
溶存態ケイ酸塩 ケイ素 ****	5.24	7.66	8.44	5.54	6.00	8.86	2.12	2.18	4.29
粒子態ケイ酸塩 ケイ素 ****	153.3	142.6	203.5	1064.6	155.3	452.9	1174.1	1467.7	73.1

\* ml/l  
 \*\* meq/l  
 \*\*\* 10<sup>-4</sup>·mol/l  
 \*\*\*\* mg/lg 試料水



差である。 $P_{\text{CO}_2}$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ の値は 1990 年の Morse と Machenzie の計算式を用いてアルカリ度と pH から求めた。

DOC、TOC は上流から下流に進むにつれて大きな値を示した。下水処理場の処理水の DOC、TOC は河川水の値よりも大きな値を示した。

$[\text{CO}_3^{2-}]$ は上流から下流にかけて減少していることが分かった。

$[\text{CO}_3^{2-}]$ は夏より冬の方が大きな値を示した。

下水処理場の粒子態ケイ酸塩ケイ素は河川水中の値よりも低い値を示した。

下水処理場の pH は河川水の pH よりも小さい値を示した。

下水処理場の $[\text{CO}_3^{2-}]$ 濃度は河川水のものよりも低い値を示した。

## 4 考察

### 4.1 河川水中の溶存態希土類元素の存在形態

河川水中の溶存態希土類元素は主にフリーイオン、無機錯体、有機錯体として存在していると考えられ次式で表すことが出来る。

$$[\text{Ln}_T] = [\text{Ln}^{3+}] + [\text{LnCO}_3^+] + [\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-] + [\text{Ln}(\text{Org-C})] + \text{etc.}$$

1998年に調査した無機、有機配位子と希土類元素の関係を検証するため、新たなデータを加え $[\text{CO}_3^{2-}]$ 濃度、DOC濃度と河川水中の希土類元素相対存在量との関係を考察した。

#### 4.1.1 無機錯体

天然水中に存在する無機配位子には硫酸イオン、リン酸イオン、炭酸イオンが存在しているが、河川水中においては炭酸イオンの量が多く存在する。1992年のLeeとByrneの報告によると、地下水pH7~8条件での無機錯体の優占種はLREEで $\text{LnCO}_3^+$ 、HREEで $\text{LnPO}_4^0$ である。しかし河川水中における炭酸イオン濃度は地下水のその約20倍存在するためHREEにおいても優先種は $\text{LnCO}_3^+$ であると言える。そのため、炭酸イオンと希土類元素相対存在量の関係を調べることによって無機錯体の存在が調べられると考えた。アルカリ度とpHから計算して求めた $[\text{CO}_3^{2-}]$ 濃度と、希土類元素相対存在量の関係を調べた。希土類元素にはLREEの代表としてLa、HREEの代表としてLuを選択し、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 濃度との関係を表した(図11, 12)。図11, 12からLREE、HREE両方に対し $[\text{CO}_3^{2-}]$ 濃度は相関関係になっておらず、無機錯体が溶存態希土類元素の優占種ではないことを示唆している。

#### 4.1.2 有機錯体

水中の有機物量を表す溶存態有機炭素(DOC)と希土類元素相対存在量の関係を調べ、有機錯体の存在を調査した。DOCと希土類元素相対存在量の関係は図13, 14に表した。炭酸イオンとの関係と同様、希土類元素にはLa

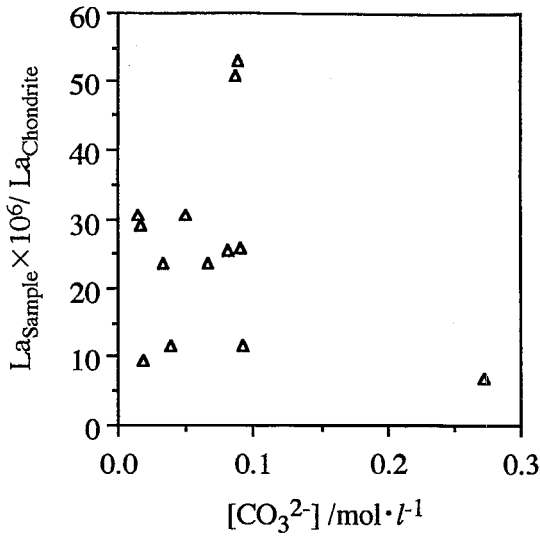


図11  $[\text{CO}_3^{2-}]$ と  
La相対存在度の関係

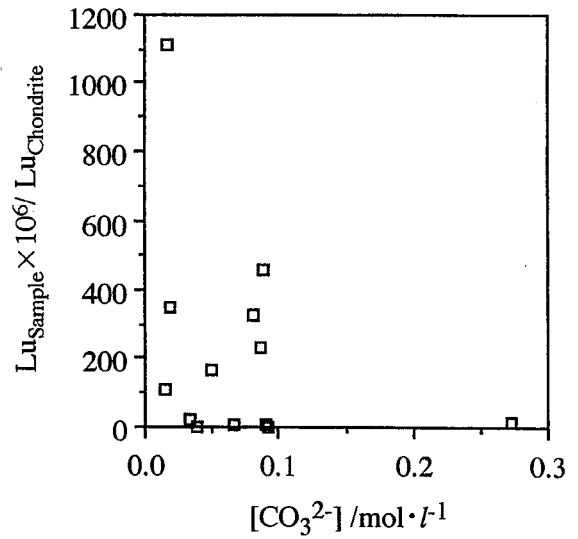


図12  $[\text{CO}_3^{2-}]$ と  
Lu相対存在度の関係

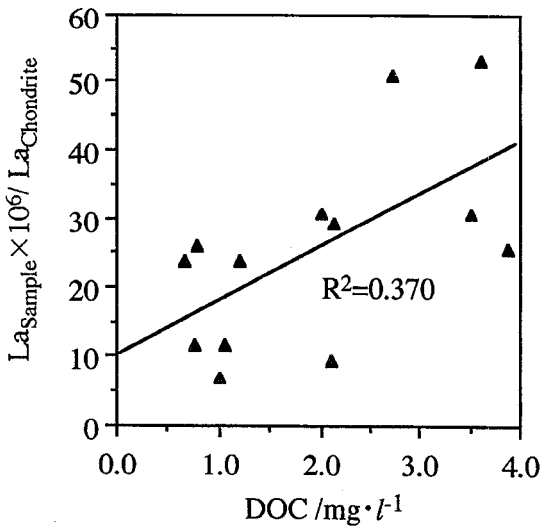


図13 DOCと  
La相対存在度の関係

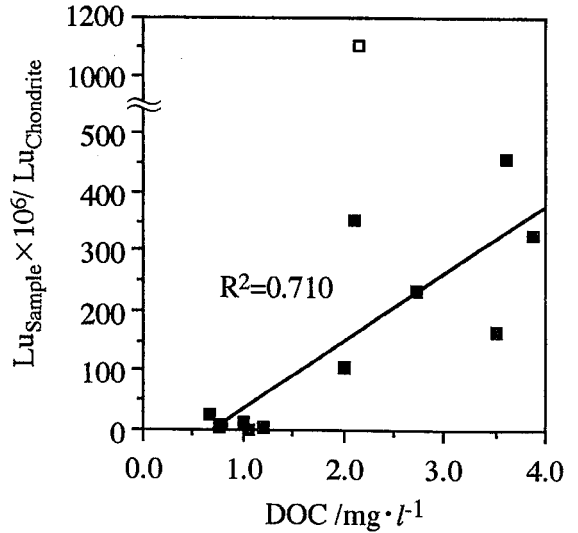


図14 DOCと  
Lu相対存在度の関係

と Lu を選択した。

La では軽い相関関係 ( $R^2=0.370$ ) が見られ (図 13)、Lu では一つの点 (□ を除けば相関関係 ( $R^2=0.710$ ) が見られた (図 14)。このことは、希土類元素が有機錯体を形成しやすく、特にその傾向は HREE で強いということを示唆し、1995 年に Byrne らが示した希土類元素と EDTA などのキレート剤との錯生成定数の知見を支持している。

更にこのことを支持する証拠として次の結果がある。

#### 4-1.3 安定溶存有機成分の割合

1999 年 2 月 25 日のサンプルと 2000 年 7 月 20 日のサンプルにおける、全溶存態成分 (酸処理画分) と溶存態無機成分 (酸未処理画分) の希土類元素パターンを差を図 15, 16 に表した。これらの図は全溶存態成分の値から溶存態無機成分の値を差し引いた値を全溶存態成分の値で割ったものをパーセントで表したものである。すなわち、全溶存成分中の安定溶存有機成分の割合を表している。これらの図から河川水中の溶存態希土類元素は安定な有機錯体に占められていることを示唆し、先の調査の結果を支持した。

さらに上流域 (氷川大橋、万年橋) において、夏 ('00.8.28) よりも冬 ('00.2.25) の方が安定溶存態有機成分が多いことが分かった。これは有機錯体の錯体生成定数が温度の関数であるため、水温の高い夏では錯体の安定性が小さく、水温の低い冬では錯体の安定性が大きいからであると考えられる。

## 4-2 Gd 濃度異常 (アノーマリ) の原因

Gd は、Ce や Eu の様に他の希土類元素と異なった化学的性質を持っていない。そのため、理想とされる希土類元素パターン (アノーマリの存在しない時の Gd の値 :  $Gd_0$ ) から Gd 濃度が外れていることは、系外からなんらかの影響があったことを示していると考えられる。

河川は、上流から下流にかけてその周辺の影響を受けながら流れていると考

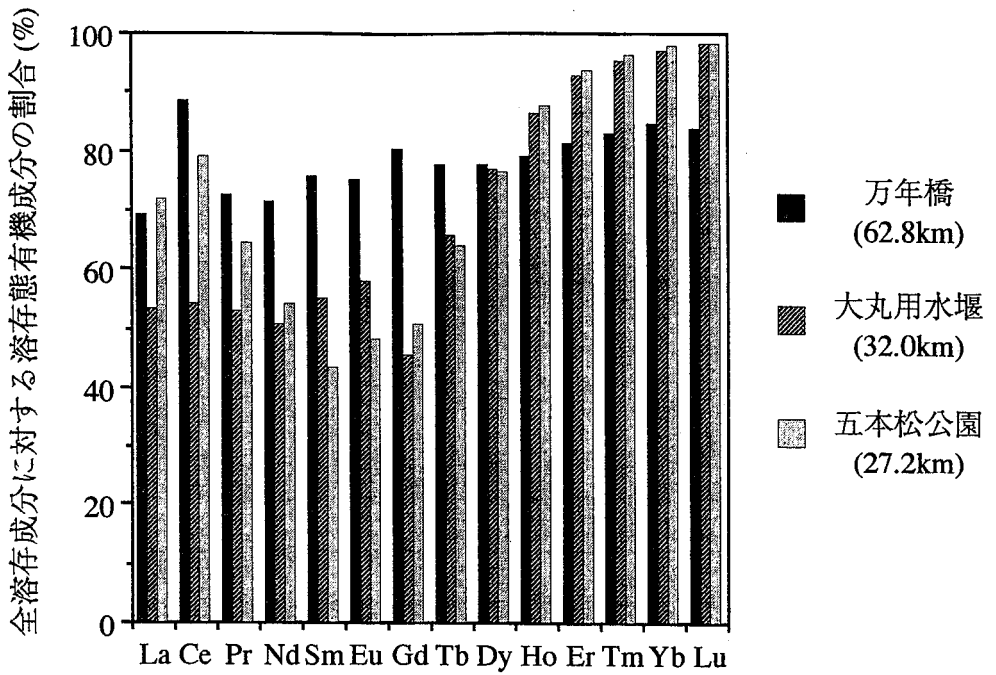


図15 全溶存成分に対する溶存態有機成分の割合  
'00.2.25サンプル (河口からの距離)

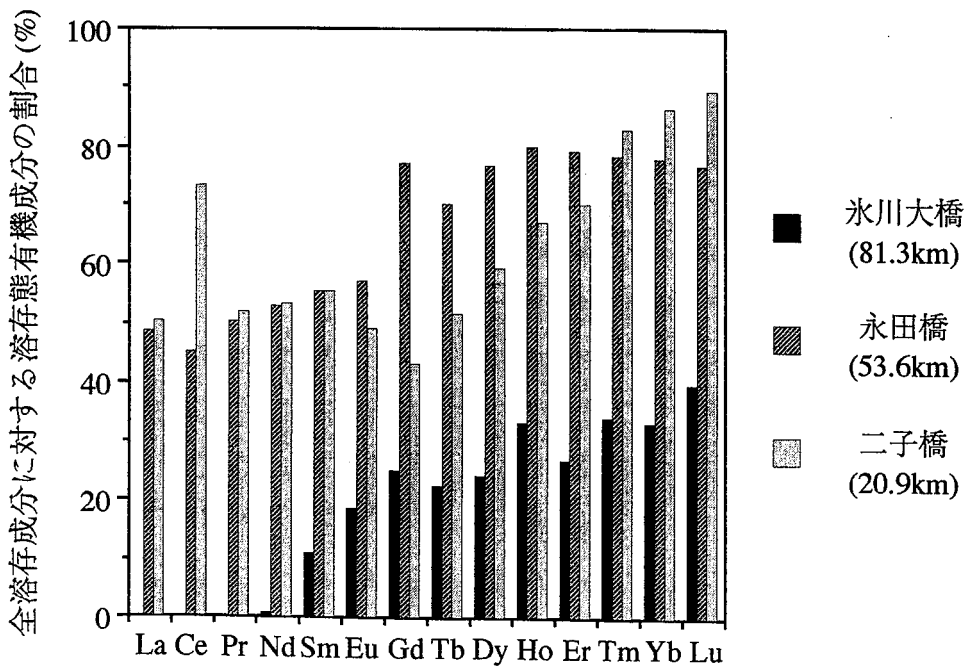


図16 全溶存成分に対する溶存態有機成分の割合  
'00.7.20サンプル (河口からの距離)

えられるため、河口からの距離をとることによって周辺環境の影響を考察出来ると考えた。そこで[Gd-Gd<sub>0</sub>]と河口からの距離の関係を調査した。

図 17 に河口からの距離と[Gd-Gd<sub>0</sub>]の関係を表した。明らかに河口近くに進むにつれて(0に近づくにつれて) [Gd-Gd<sub>0</sub>]の値は大きくなった。

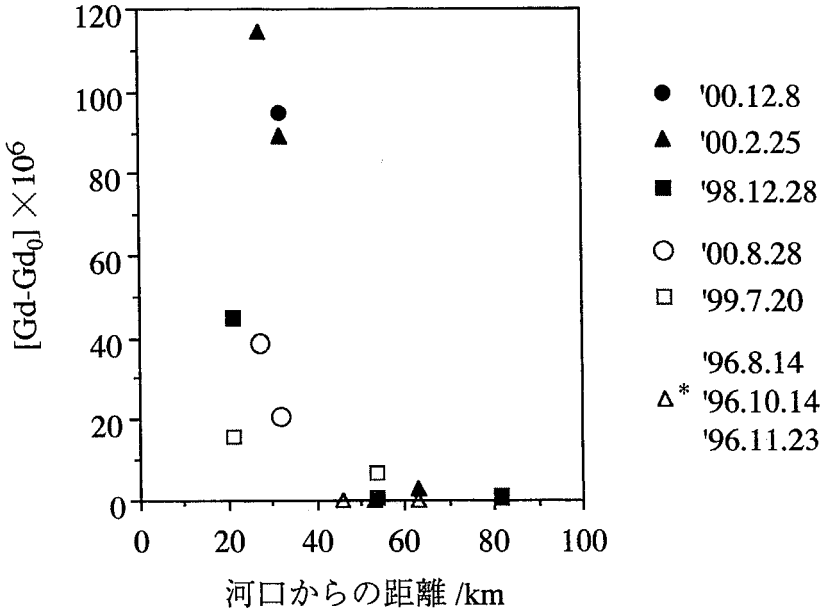


図17 河口からの距離と[Gd-Gd<sub>0</sub>]の関係

\* 1997年に東京農工大学農学部赤木研究室小林  
によって測定された値

#### 4-2.1 下水処理場の希土類元素パターンとの関係

[Gd-Gd<sub>0</sub>]は、下水処理場が林立する河口から 45~35km 付近で急激にその値は大きくなっている。我々の測定で下水処理場の処理水の希土類元素パターン(図 10)では大きな Gd アノーマリが確認されている。

現在、現在 1980 年の Havron らや 1985 年の Claussen らによると Gd は医療機関等で使用されている CT (Computed Tomography) および MRI (Magnetic Resonance Imaging) 機器の造影剤として使われているという報告がある。1999 年の篠原によると MRI の造影剤として人体に投与されるのは Gd-DTPA<sup>2-</sup> (ガドペンテト酸ジメグルミン) をはじめとする希土類元素錯体

が用いられており、静脈内に投与された造影剤は血しょうから尿中へ迅速に排泄されることが分かっている。

これらの情報と Gd アノーマリが下流ほど大きくなるという測定結果、大きな Gd アノーマリのある下水処理場処理水の測定結果から、河川水の[Gd-Gd<sub>0</sub>]は都市河川における医療活動の影響の大きさを反映しており、医療活動の盛んな都市においては、人間活動の河川への影響の大きさをも表していることが示唆された。

### 4-3 河川水中の物質収支の解明

現在河川水中の物質収支の詳細は解明されておらず、解明することは非常に困難であると考えられる。その河川水中の物質収支を解明することは地球化学および環境化学的に非常に重要であると考えられる。

そこで我々は今までの測定結果を基に、希土類元素を用いて河川水中の物質収支を解明できるのではないかと考え、河川水中の物質収支のモデルを作成し物質収支を解明することを試みた。

#### 4.3.1 河川水中での現象

河川水中を「溶存態成分」「懸濁粒子」「底層」の 3 相に分けることによって、河川水中の物質収支を模式的に図 18 で表した。

河川水に含まれる成分、「溶存態物質」「懸濁粒子」は上流から下流にかけて様々な化学的、物理的作用を受けてその組成を変化させていると考えられる。河川水中の溶存態物質と懸濁粒子には、懸濁粒子からの「溶解」や溶存態物質の懸濁粒子への「吸着」（正確には凝集や凝固も考えられるが、ここでは便宜的に吸着という言葉を用いる）を考えた。

川床である底層と懸濁粒子の間には、底層からの「巻上げ」と、懸濁粒子の底層への「沈降」を考えた。

ここで、多摩川のような都市河川においてはその河川水の組成変化の要因として、人間活動の影響は切っても切り離せないものであると考えられる。そこで河川に対する「人間の負荷」を物質収支に組み込んだ。

そしてこの現象を数値化するために以下の変数を組み込んだ。

$\Delta D$  = 上流から下流にかけての全溶存態成分の濃度差

$\Delta P$  = 上流から下流にかけての懸濁粒子中成分の濃度差

$\Delta A$  = 溶存態物質と懸濁粒子間に起こる溶解と沈降の差

$\Delta B$  = 懸濁粒子と底層間に起こる巻上げと沈降の差

$I$  = 人間活動の河川水中溶存態成分への負荷量

$I_p$  = 人間活動の河川水中懸濁粒子成分への負荷量

#### 4-3.2 河川水中の現象のモデル化

図 18 に上記の変数を組み込みモデル図として表したのが図 19 である。それぞれの変数は

$$\Delta D = D_{\text{下流}} - D_{\text{上流}}$$

$$\Delta P = P_{\text{下流}} - P_{\text{上流}}$$

$$\Delta A = \text{吸着} - \text{溶解}$$

$$\Delta B = \text{沈降} - \text{巻上げ}$$

と表すことができる。

これらの変数からは以下の 2 つの式を作ることができる。

$$\Delta D = I - \Delta A \quad (\text{a})$$

$$\Delta P = \Delta A - \Delta B + I_p \quad (\text{b})$$

ここで我々が求めたいのは河川水中の物質収支  $\Delta A$ 、 $\Delta B$  であるから、(a) (b) 両式を  $\Delta A =$ 、 $\Delta B =$  の形に変形すると、

$$\Delta A = I - \Delta D \quad (\text{a}')$$

$$\begin{aligned} \Delta B &= \Delta A - \Delta P - I_p \\ &= I - I_p - \Delta D - \Delta P \quad (\text{b}') \end{aligned}$$

と表すことができる。

ここで全ての変数に希土類元素を適用する。 $\Delta D$  と  $\Delta P$  はすでに測定済みの数値から容易に計算で求めることが可能である。「人間の負荷量」を表す  $I$  および  $I_p$  を求める事が出来れば  $\Delta A$ 、 $\Delta B$  を見積もることが可能である。しかし、 $I$  および  $I_p$  は測定では直接求める事が難しい。



そこで「下水処理場の処理水が人間活動を代表出来る」という仮定を置いて、 $I$ および $I_p$ を計算で求めることを試みた。

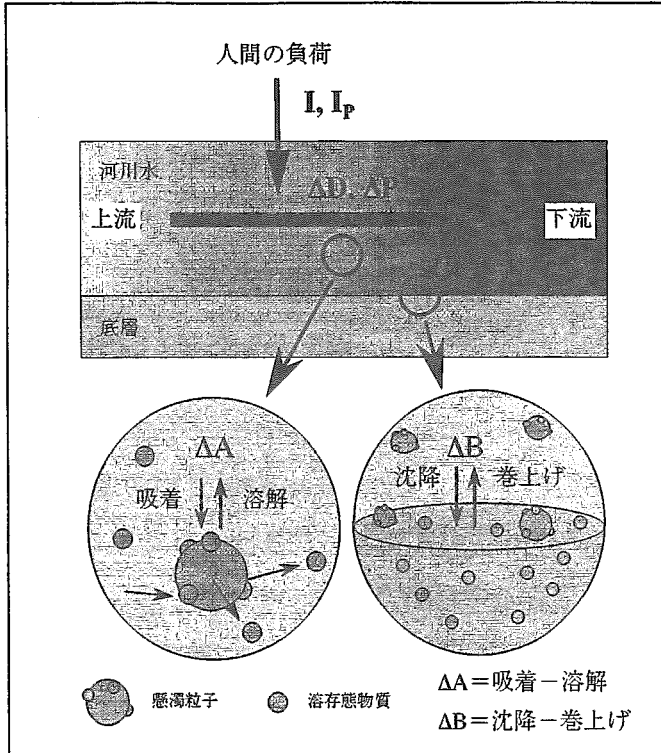


図18 河川水中での物質収支

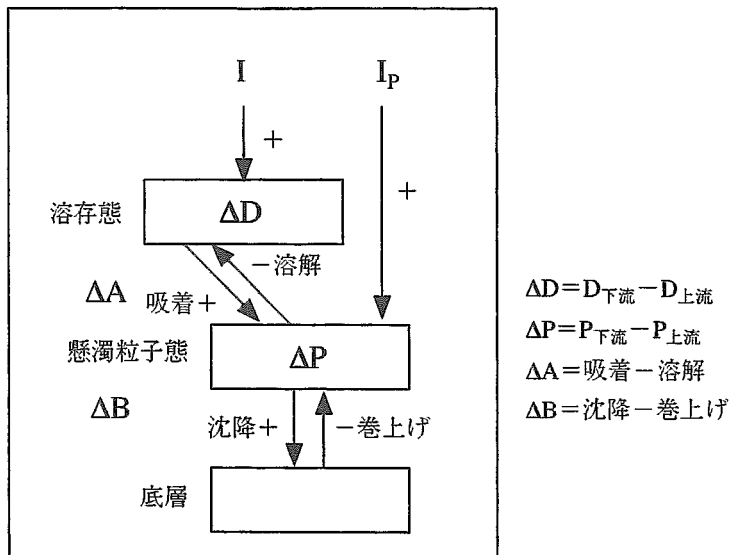


図19 河川水中の物質収支モデル

### 4-3.3 I および $I_p$ の計算

下水道普及率がほぼ 100%である東京都を流れる多摩川において、人間の負荷は下水処理場の処理水の流入が大部分を占めていると考えられる。そこに、下水処理場の処理水の希土類元素パターンの Gd アノーマリは河川水のそれに比べて非常に大きいという測定結果から、上流から下流にかけての Gd アノーマリ増大は全て下水処理場の処理水の流入が原因であると仮定することが可能である。この仮定を基に、河川水の上流から下流にかけての Gd アノーマリの大きさの変化と下水処理場の処理水の Gd アノーマリの大きさから I および  $I_p$  を見積もった。

下水処理場の処理水の希土類元素の値には、年間通しての下水処理場の処理水の希土類元素パターンは変化しないという前提の基に、2000年8月28日の北多摩一号処理場の値、2000年12月8日の多摩川上流処理場の値、2001年1月26日の多摩川上流処理場、北多摩二号処理場および北多摩一号処理場の値を平均したものをを用いた。

図 20 に 2000年2月25日と2000年8月28日の全溶存態成分における  $\Delta D$  の希土類元素パターンを表した。下水処理場の処理水の Gd が上流から下流へかけての Gd アノーマリの変化を反映しているため、下水処理場の処理水の Gd アノーマリの大きさ  $[Gd-Gd_0]$  に係数 C を掛け、 $\Delta D$  の Gd アノーマリを差し引くことによって Gd アノーマリが 0 になるように計算を行った(図 21)。すると係数 C は

$$\text{係数}C = \frac{(Eu+Tb-Gd \times 2)_{\Delta D}}{(Eu+Tb-Gd \times 2)_{\text{処理水}}}$$

Eu, Gd, Tb は相対存在濃度 (コンドライト隕石の濃度で規格化した値)

で求めることができ、I および  $I_p$  は、

$$I = \text{係数}C \times (\text{処理水の溶存態希土類元素相対存在度})$$

$$I_p = \text{係数}C \times (\text{処理水の粒子態希土類元素相対存在度})$$

表すことができる。

このようにして求めた I および  $I_p$  を用いて  $\Delta A$ 、 $\Delta B$  を算出した。

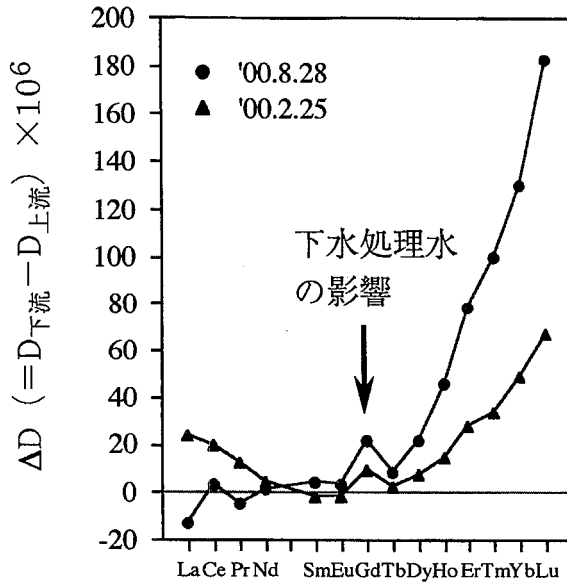
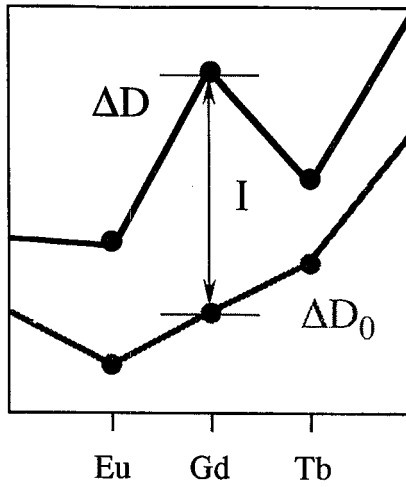


図20 ΔDの希土類元素パターン

上流：大丸用水堰 (32.0km)

下流：五本松公園 (27.2km)



ΔD-IでΔDのGdアノーマリが  
なくなるように計算した。

$$I = \text{係数} C \cdot (\text{下水処理水の濃度})$$

図21 Iの求め方

表9-1 各地点ごとの $\Delta D$ 、 $\Delta P$ 、 $I$ 、 $I_p$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta B$ 、(係数C)

元素 (質量数)	2000.12.8 永田橋~大丸用水堰 (C=0.965)						2000.8.28 大丸用水堰~五本松公園 (C=0.186)					
	$\Delta D$	$\Delta P$	I	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$	$\Delta D$	$\Delta P$	I	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$
La (139)	43.99	286.27	23.66	247.30	-20.34	-59.31	19.54	-444.10	4.55	47.62	-14.99	476.73
Ce (140)	29.00	260.62	79.54	201.58	50.54	-8.50	10.16	-410.32	15.32	38.81	5.15	454.29
Pr (141)	33.75	195.99	13.69	159.69	-20.06	-56.36	8.67	-693.07	2.64	30.75	-6.03	717.78
Nb (146)	27.50	141.94	9.86	114.80	-17.64	-44.79	1.82	-197.77	1.90	22.10	0.07	219.95
Sm (147)	27.40	91.20	6.32	77.63	-21.08	-34.65	2.56	-119.36	1.22	14.95	-1.34	132.97
Eu (151)	22.64	60.36	6.44	57.08	-16.21	-19.48	3.03	-79.49	1.24	10.99	-1.79	88.70
Gd (157)	131.13	74.42	101.77	62.20	-29.37	-41.59	23.35	-69.50	19.59	11.98	-3.76	77.72
Tb (159)	50.52	53.89	7.99	50.16	42.53	-46.26	7.26	-61.39	1.54	9.66	-5.73	65.33
Dy (162)	74.08	47.74	8.22	45.38	-65.86	-68.22	25.85	-54.89	1.58	8.74	-24.27	39.35
Ho (165)	114.70	39.43	11.66	38.87	-103.04	-103.60	56.47	-41.24	2.25	7.48	-54.23	-5.50
Er (166)	179.87	39.89	19.78	42.83	-160.10	-157.15	153.86	-45.70	3.81	8.25	-150.06	-96.10
Tm (169)	139.20	33.18	26.20	38.10	-113.00	-108.08	187.53	-38.85	5.04	7.34	-182.49	-136.31
Yb (174)	185.10	38.67	39.93	37.44	-145.16	-146.40	471.11	-36.26	7.69	7.21	-463.42	-419.96
Lu (175)	222.64	30.41	61.39	35.80	-161.25	-155.87	758.66	-31.81	11.82	6.89	-746.84	-708.13

元素 (質量数)	2000.2.25 万年橋~五本松公園 (C=1.138)						2000.2.25 大丸用水堰~五本松公園 (C=0.255)					
	$\Delta D$	$\Delta P$	I	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$	$\Delta D$	$\Delta P$	I	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$
La (139)	27.57	50.21	27.89	291.62	0.32	241.73	27.72	-77.57	6.25	65.33	-21.47	121.43
Ce (140)	27.73	47.99	93.79	237.70	66.06	255.78	23.70	-69.42	21.01	53.25	-2.68	119.99
Pr (141)	24.89	36.87	16.15	188.31	-8.75	142.69	14.62	-52.93	3.62	42.19	-11.01	84.11
Nb (146)	16.75	28.67	11.62	135.37	-5.13	101.58	5.09	-34.51	2.60	30.33	-2.49	62.35
Sm (147)	14.51	20.73	7.46	91.54	-7.06	63.76	-1.80	-20.81	1.67	20.51	3.47	44.78
Eu (151)	14.21	19.42	7.59	67.31	-6.62	41.27	-1.89	-12.58	1.70	15.08	3.59	31.25
Gd (157)	142.36	24.15	120.00	73.34	-22.36	26.84	26.08	-19.95	26.88	16.43	0.80	37.19
Tb (159)	47.52	18.51	9.42	59.15	-38.10	2.53	4.09	-7.86	2.11	13.25	-1.98	19.14
Dy (162)	88.96	14.93	9.69	53.51	-79.27	-40.68	10.87	-8.64	2.17	11.99	-8.70	11.93
Ho (165)	148.55	11.35	13.75	45.83	-134.79	-100.31	23.20	-4.16	3.08	10.27	-20.12	-5.69
Er (166)	252.53	11.56	23.32	50.51	-229.21	-190.26	56.75	-3.84	5.22	11.32	-51.52	-36.37
Tm (169)	253.88	14.00	30.89	44.93	-222.99	-192.06	73.88	1.09	6.92	10.06	-66.96	-57.98
Yb (174)	361.84	10.58	47.09	44.15	-314.75	-281.18	106.20	-1.97	10.55	9.89	-95.65	-83.79
Lu (175)	451.06	10.77	72.39	42.21	-378.68	-347.23	133.92	-0.45	16.22	9.46	-117.70	-107.79

表9-2 各地点ごとの $\Delta D$ 、 $\Delta P$ 、 $I$ 、 $I_p$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta B$ 、 $\Delta C$  (係数C)

元素 (質量数)	1999.7.20 氷川大橋～二子橋 (C=0.145)						1999.7.20 永田橋～二子橋 (C=0.092)					
	$\Delta D$	$\Delta P$	$I$	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$	$\Delta D$	$\Delta P$	$I$	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$
La (139)	18.87	77.08	3.55	37.06	-15.32	-55.34	6.63	288.79	2.25	23.53	-4.38	-269.64
Ce (140)	19.95	91.56	11.92	30.21	-8.03	-69.38	13.87	236.69	7.57	19.18	-6.30	-223.81
Pr (141)	15.48	54.95	2.05	23.93	-13.43	-44.44	7.79	204.49	1.30	15.19	-6.49	-195.79
Nb (146)	13.90	41.71	1.48	17.21	-12.42	-36.92	7.44	139.34	0.94	10.92	-6.50	-134.91
Sm (147)	12.23	32.55	0.95	11.64	-11.28	-32.19	7.96	88.76	0.60	7.39	-7.36	-88.73
Eu (151)	8.41	25.63	0.96	8.56	-7.44	-24.52	5.62	61.07	0.61	5.43	-5.01	-60.65
Gd (157)	26.65	33.54	15.25	9.32	-11.40	-35.62	16.86	80.00	9.68	5.92	-7.18	-81.26
Tb (159)	16.56	21.80	1.20	7.52	-15.36	-29.65	10.10	54.94	0.76	4.77	-9.34	-59.51
Dy (162)	28.11	20.53	1.23	6.80	-26.88	-40.61	18.10	50.84	0.78	4.32	-17.31	-63.84
Ho (165)	43.47	19.32	1.75	5.82	-41.72	-55.21	27.99	38.73	1.11	3.70	-26.88	-61.91
Er (166)	58.27	20.63	2.96	6.42	-55.31	-69.51	36.42	40.00	1.88	4.08	-34.54	-70.46
Tm (169)	79.92	22.60	3.93	5.71	-75.99	-92.88	58.44	35.19	2.49	3.62	-55.95	-87.51
Yb (174)	84.34	20.24	5.99	5.61	-78.36	-92.99	63.56	31.01	3.80	3.56	-59.77	-87.22
Lu (175)	104.92	22.67	9.20	5.36	-95.72	-113.02	84.38	30.09	5.84	3.41	-78.53	-105.22

元素 (質量数)	1998.12.28 氷川大橋～二子橋 (C=0.453)						1998.12.28 永田橋～二子橋 (C=0.452)					
	$\Delta D$	$\Delta P$	$I$	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$	$\Delta D$	$\Delta P$	$I$	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$
La (139)	9.48	81.94	11.11	116.16	1.63	35.85	10.29	71.67	11.07	115.71	0.78	44.82
Ce (140)	39.05	72.23	37.36	94.68	-1.69	20.76	39.70	62.03	37.22	94.32	-2.48	29.81
Pr (141)	9.92	58.88	6.43	75.01	-3.49	12.64	9.26	51.16	6.41	74.72	-2.85	20.70
Nb (146)	10.47	40.50	4.63	53.92	-5.84	7.58	9.81	35.21	4.61	53.72	-5.20	13.30
Sm (147)	12.62	27.59	2.97	36.46	-9.65	-0.78	12.06	23.96	2.96	36.32	-9.10	3.27
Eu (151)	10.88	26.93	3.02	26.81	-7.85	-7.97	10.49	23.23	3.01	26.71	-7.47	-3.99
Gd (157)	66.25	37.94	47.80	29.21	-18.45	-27.17	65.43	32.90	47.62	29.10	-17.81	-21.61
Tb (159)	32.79	20.91	3.75	23.56	-29.04	-26.39	31.88	18.27	3.74	23.47	-28.14	-22.94
Dy (162)	62.23	18.30	3.86	21.32	-58.37	-55.35	61.10	15.99	3.85	21.23	-57.25	-52.01
Ho (165)	102.22	11.46	5.48	18.26	-96.75	-89.95	100.46	9.82	5.46	18.19	-95.00	-86.64
Er (166)	185.77	12.91	9.29	20.12	-176.48	-169.27	183.17	11.07	9.25	20.04	-173.92	-164.95
Tm (169)	163.49	9.50	12.31	17.90	-151.19	-142.79	160.48	7.95	12.26	17.83	-148.23	-138.35
Yb (174)	144.93	9.83	18.76	17.58	-126.17	-118.42	141.84	8.27	18.69	17.52	-123.16	-113.91
Lu (175)	165.13	9.14	28.83	16.81	-136.29	-128.62	161.77	7.51	28.72	16.75	-133.05	-123.81

#### 4-3.4 $\Delta A$ 、 $\Delta B$ の値と無機物、有機物の関係

各地点ごとの $\Delta D$ 、 $\Delta P$ 、 $I$ 、 $I_p$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta B$  の値は表 8 に表した。各地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  を図 22～図 30 に表した。プラス軸が吸着、沈降を表しており、マイナス軸が溶解、巻上げを表している ( $\Delta A = \text{吸着} - \text{溶解}$ 、 $\Delta B = \text{沈降} - \text{巻上げ}$ )。

LREE は図 23, 24, 25, 29, 30 において $\Delta A$ 、 $\Delta B$  が正の値を取った。図 23 を除くと全て冬のデータであり、よって LREE は冬に巻上げよりも沈降が卓越していることが分かった。ここで 2000 年の赤木と付により土壌および地殻の平均組成を代表していると考えられる頁岩の希土類元素パターンは右下がりの傾向があると報告された。希土類元素は地殻中に濃縮される性質を持つことから、右下がりの希土類元素パターンを持つということは、地殻岩石起源の物質であることと同義であると考えられる。図 5～9 のほとんどの希土類元素パターンにおいて LREE が右下がりの傾向を持つことから、LREE は岩石起源の物質の影響を色濃く残していると考えられ、LREE の動きを追いかけることは同じ岩石起源の物質の動き、つまり無機物の動きを追いかけることとほぼ同義であると考えられる。よって、冬においては無機物が沈降、つまり土砂のような懸濁物が沈降していることが示唆された。

HREE の $\Delta A$ 、 $\Delta B$  は年間を通して負の値を示しており、年間を通して、吸着より溶解が卓越が、沈降より巻上げが卓越していることが分かった。つまり、常に HREE は底層から巻き上がり、懸濁粒子が溶解し溶存態成分に変化している。ここで、河川水中における溶存態成分中の HREE の大部分が有機錯体として存在しているという結果 (4-1.2, 1.3) から、HREE の挙動を追いかけることは河川水中の有機物の挙動を追いかけていることとほぼ同義であると考えられる。すなわち「年間を通して有機物は溶解、巻上げ傾向にある」ということが示唆された。

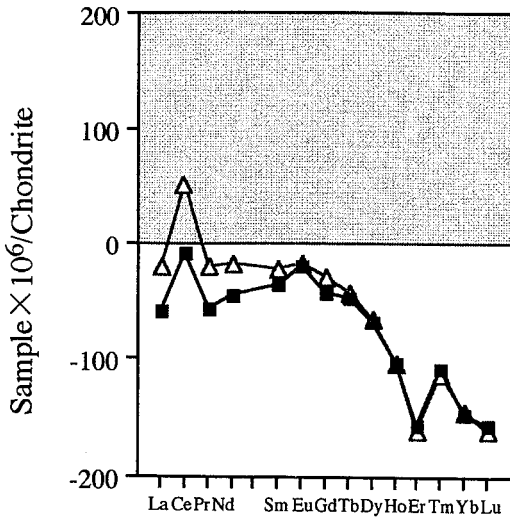


図22 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  (河口からの距離)

2000.12.8 永田橋～大丸用水堰  
(53.6km) (32.0km)

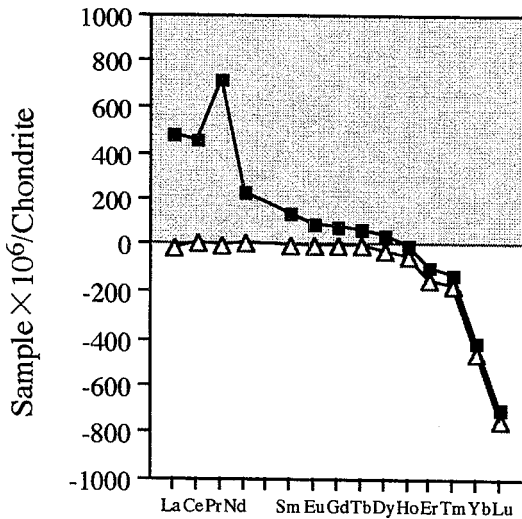
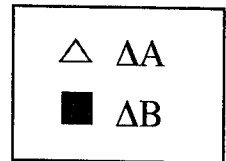


図23 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  (河口からの距離)

2000.8.28 大丸用水堰～五本松公園  
(32.0km) (27.2km)

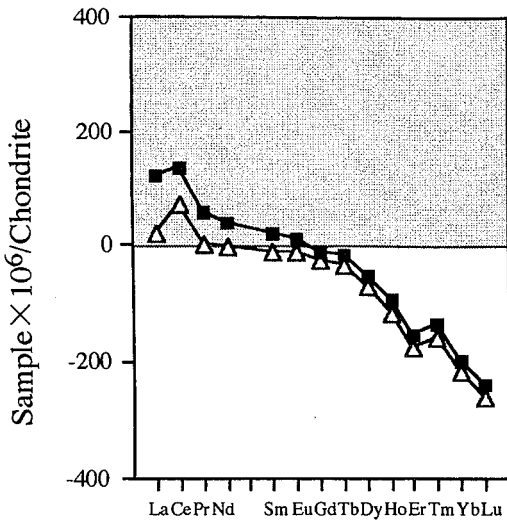


図24 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$

(河口からの距離)

2000.2.25 万年橋～大丸用水堰

(62.8km) (32.0km)

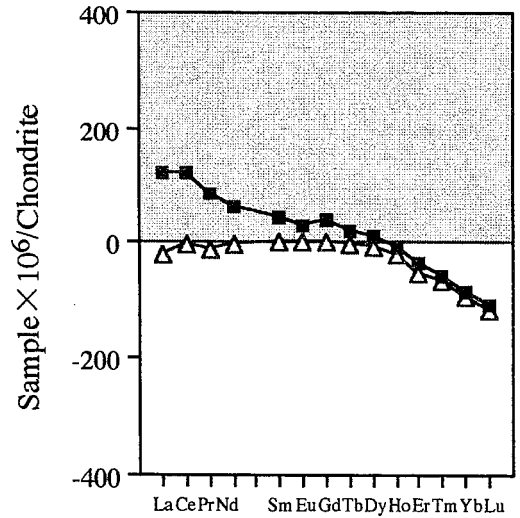


図25 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$

(河口からの距離)

2000.2.25 大丸用水堰～五本松公園

(32.0km) (27.2km)

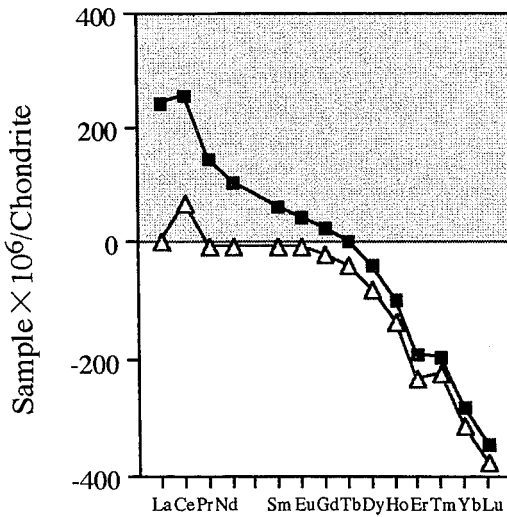
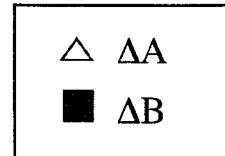


図26 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$

(河口からの距離)

2000.2.25 万年橋～五本松公園

(62.8km) (27.2km)





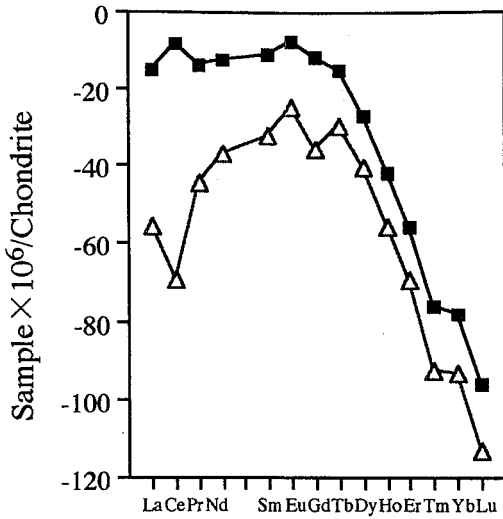


図27 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  (河口からの距離)

1999.7.20 氷川大橋～二子橋  
(81.3km) (20.9km)

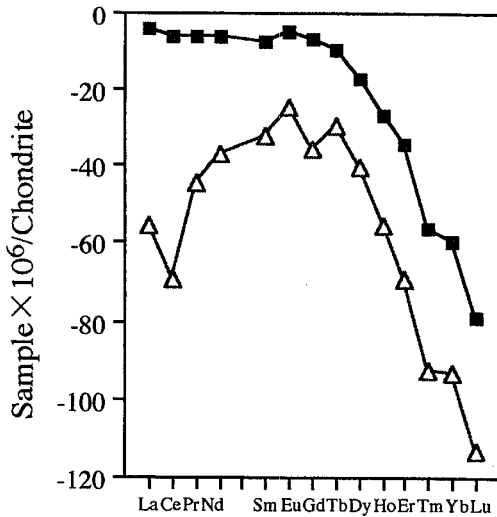
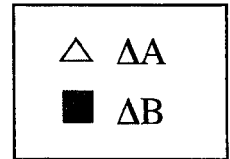


図28 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  (河口からの距離)

1999.7.20 永田橋～二子橋  
(53.6km) (20.9km)

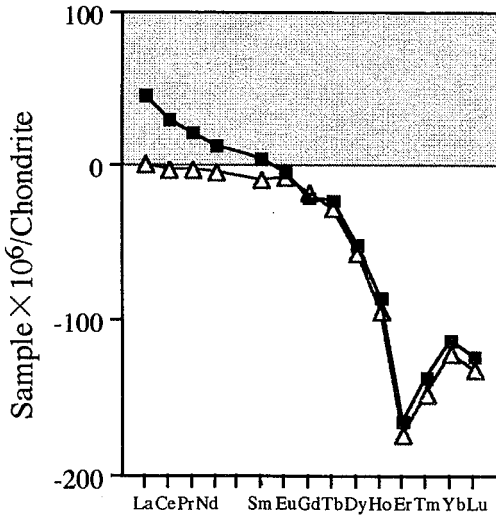


図29 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  (河口からの距離)

1998.12.28 氷川大橋～二子橋  
(81.3km) (20.9km)

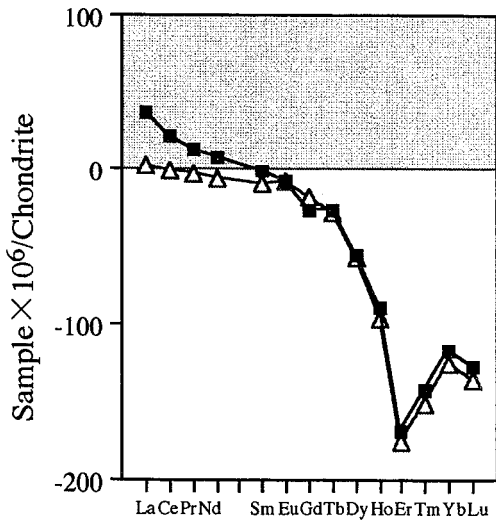
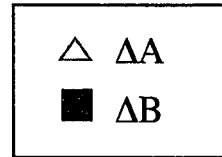


図30 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  (河口からの距離)

1998.12.28 永田橋～二子橋  
(53.6km) (20.9km)

#### 4.3.5 多摩川における下水処理場処理水の割合

各サンプリング地点の全溶存態成分における  $[Gd-Gd_0]$  を下水処理場処理水の  $[Gd-Gd_0]$  で割った値をパーセントで表し、河口からの距離との関係を表した (図 31)。河口から 45km~35km 付近から急激に下水処理水の割合が大きくなった。冬 (中塗りシンボル) において、多摩川河川水のほとんどが下水処理場を経由した水であることが示唆された。

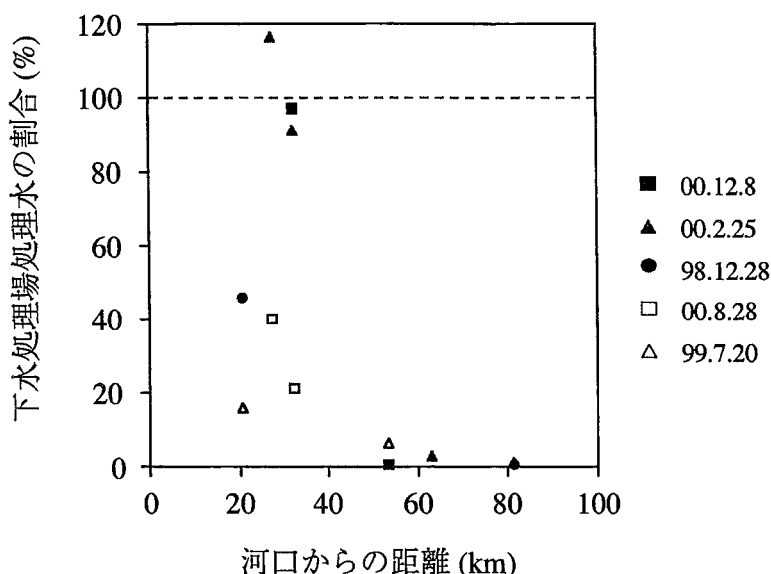


図31 多摩川の処理水の割合

#### 4.3.6 有機物の移動と水温の関係

年間を通して年間を通して有機物は溶解、巻上げ傾向にあることは分かった。その程度が季節ごとに異なるため、有機物の移動量が水温に関係があるのではないかと考えた。そこで HREE の代表として Lu の  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  と水温の関係进行调查した。

しかし河川水の流量の多い夏と、流量の少ない冬では  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  を直接比較することができない。なぜなら、たとえ夏、冬において上流から下流において物質移動量が同じであっても流量が異なれば濃度が異なるため、 $\Delta A$ ,  $\Delta B$  値に影響を及ぼすからである。しかし我々は河川の流量の測定を行っていない。そこで濃度を量に換算するために、係数 C で  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  を割った値、 $\Delta A$

$\Delta A/C$ ,  $\Delta B/C$  を用いた。係数  $C$  は  $I$  を見積もるために計算で求めた値であるが、この係数  $C$  は河川の流量を問わず比較可能にするための係数である。係数  $C$  が大きければ河川への処理水の影響が大きく、河川水の流量が少ないと考えることができ、逆に係数  $C$  が小さければ河川への処理水の影響が少なく、河川水の流量が多いと考えることが出来る。つまり  $\Delta A$ ,  $\Delta B$  値を係数  $C$  で割ることによって流量の大小の影響を補正することが出来る。こうして求めた  $L_u$  の  $\Delta A/C$ ,  $\Delta B/C$  値と平均水温（上流と下流水温の平均）との関係を調べた（図 32）。

図 32 から水温が高くなると  $\Delta A/C$ ,  $\Delta B/C$  値の値が大きくなることが分かった。水温が高くなると  $L_u$  の溶解、巻上げがより卓越する、つまり水温が高くなると有機物の溶解、巻上げが盛んに起こるようになる、ということが示唆された。

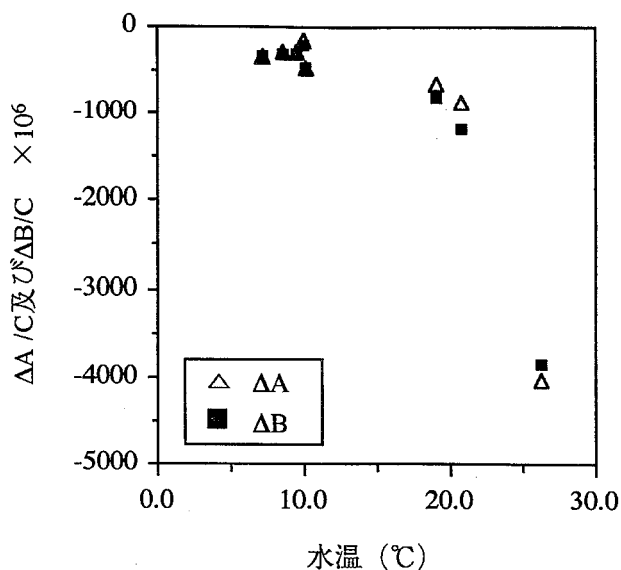


図32  $L_u$ における  $\Delta A/C$ 、 $\Delta B/C$ と水温の関係

ここで図 32 では  $L_u$  は年中を通して溶解、巻上げのみ起こっていることになっており、吸着、沈降が行われていない。河川が浄化するためには有機物が底層に移動し底層の微生物付着層での分解が起こることが重要である。この結果からでは河川の浄化が起こりえない。 $\Delta A$ ,  $\Delta B$  のマイナス値が卓越

するという事は $\Delta A=I-\Delta D$ 、 $\Delta B=I-I_p-\Delta D-\Delta P$  から  $I$  の値が $\Delta D$ 、 $\Delta P$  の値に比べて非常に小さいことが原因であると考えられる。 $I$  の値が小さいということは河川水中の Gd アノーマリの大きさに比べて、 $I$  を見積もるために用いた処理水の Gd アノーマリの大きさが大きすぎるということが原因であると考えられる。実際、河川へ流入する水には下水処理場の処理水以外に人為的影響のほとんどない水（湧水など）も多く存在すると考えられる。つまり、実際の河川への Gd の負荷量は変わらないが流量が増えるため負荷の割合、すなわち上流から下流にかけての Gd アノーマリの変化の大きさに対する下水処理場処理水の影響が小さくなると考えられる。

そこで先の研究で測定された野川河川水の希土類元素パターンを用いて、Gd アノーマリの存在しない状態、つまり人為的負荷がない状態における Lu の  $\Delta A/C$ 、 $\Delta B/C$  値と水温の関係を調査した。

#### 4.3.7 野川の希土類元素パターンを用いた $\Delta A/C$ 、 $\Delta B/C$

野川は東京都国分寺市のお鷹の水の湧水起源の河川であり、下水処理場処理水の流入がないため野川公園付近ではほとんど人為汚染はみられないと考えられる。野川公園でサンプリングされた野川試料水の希土類元素パターンを図 33 に表した。このデータは 1996 年に我々の研究室の小林によって測定された希土類元素パターンである。これを見ると Gd アノーマリはほとんど確認できない。

この希土類元素パターンを処理水のパターンの代わりに用いて $\Delta A$ 、 $\Delta B$  を求め、Lu の $\Delta A/C$ 、 $\Delta B/C$  値と水温の関係を表した（図 34）。 $\Delta A/C$ 、 $\Delta B/C$  共に正の値を取った。この場合では年間通して吸着、沈降が起こることになる。

実際には、下水処理場の処理水と他の人為的影響のない水が混合して多摩川に流入していると考えられるので、図 32 と図 34 の中間付近にその値を取ると考えられる（図 35）。溶解と吸着、沈降と巻上げが年間を通して平衡関係になっているならば、年間通しての水温をプロットすることによって各水温における値の和が 0 になると考えられる。この時にグラフが 0 線を

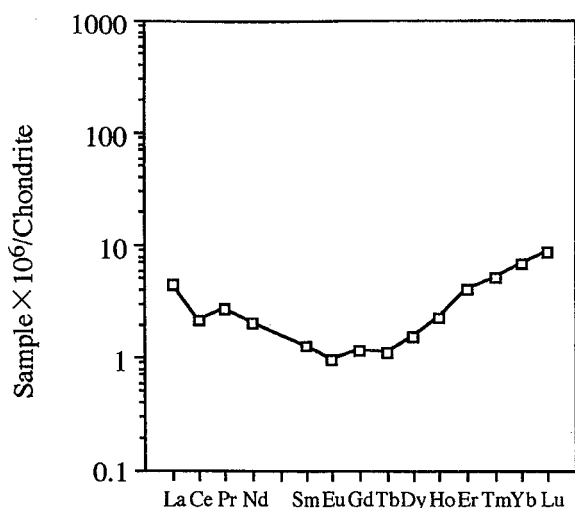


図33 野川公園における野川の希土類元素パターン

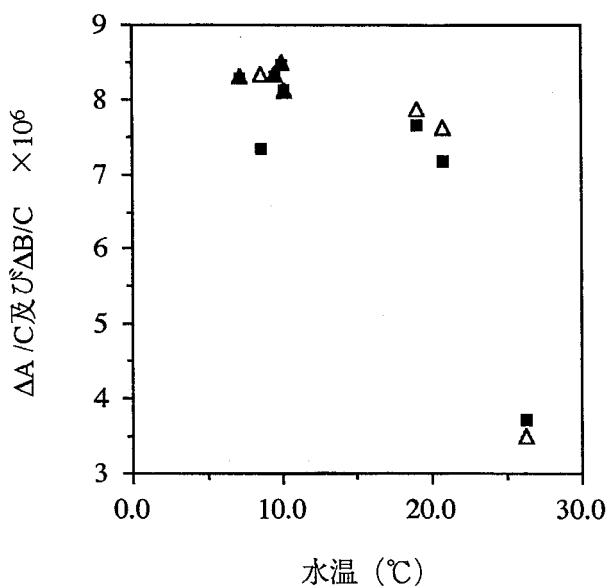


図34 野川河川水を用いて求めた  
Luにおける $\Delta A/C$ 、 $\Delta B/C$ と水温の関係

通る温度は、溶解と吸着、沈降と巻上げが逆転する温度である。つまり河川水中の有機物移動に非常に重要な温度、臨界温度が存在することが示唆された。

#### 4.3.8 臨界温度の見積もり

年間を通して溶解と吸着、沈降と巻上げが均り合っているという前提のもとに、1999年度の東京都環境局による1999年4月から2000年3月までの多摩川17地点における水温測定値から臨界温度を見積もることを試みた。多摩川の年間水温分布を図36に表した(最低水温4.2℃、最高水温28.5℃、平均水温16.3℃)。図35において水温4.2℃から28.5℃の間においてのプラスの領域とマイナスの領域が同じ面積になるような0線を設定することによって、その0線と近似曲線の交わった点の水温が臨界温度であると考えられる。ここで多摩川河川水の水温の温度分布頻度を考慮し、図35を簡単な一次関数で近似し、プラス領域とマイナス領域の面積をほぼ同じになるように図37に表した。これから臨界温度は約21℃であることが分かった。よって有機物の溶解と吸着、沈降と巻上げが逆転するのは21℃であることが示唆された。

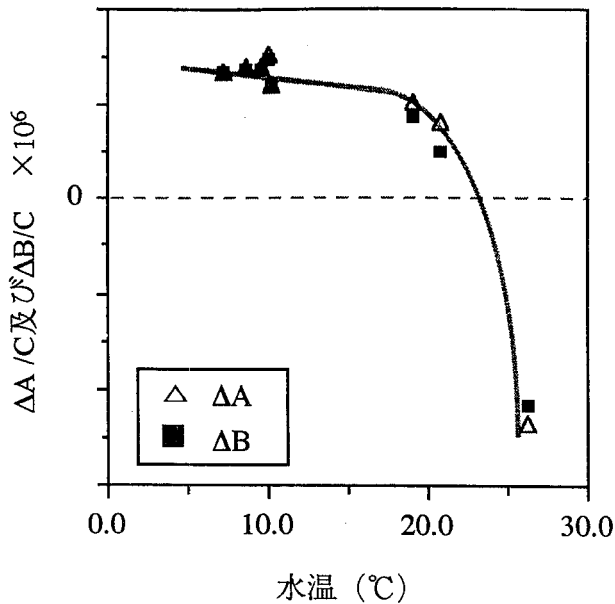


図35 図32と図33の平均予想図

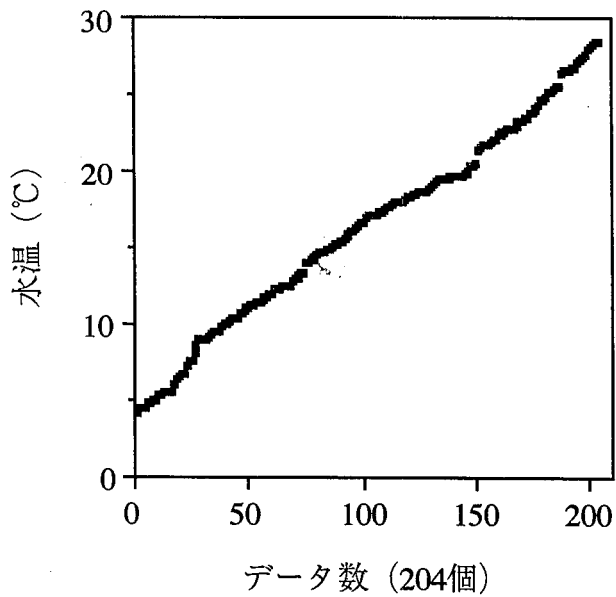


図36 多摩川の年間水温分布

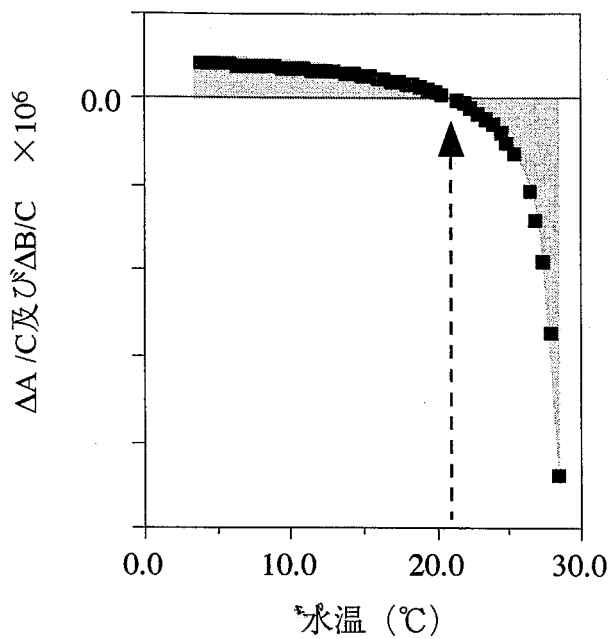


図37 臨界温度を見積もるための図



表9-2 各地点ごとの $\Delta D$ 、 $\Delta P$ 、 $I$ 、 $I_p$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta B$ 、(係数C)

元素 (質量数)	1999.7.20 永川大橋～二子橋 (C=0.145)						1999.7.20 永田橋～二子橋 (C=0.092)					
	$\Delta D$	$\Delta P$	$I$	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$	$\Delta D$	$\Delta P$	$I$	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$
La(139)	18.87	77.08	3.55	37.06	-15.32	-55.34	6.63	288.79	2.25	23.53	-4.38	-269.64
Ce(140)	19.95	91.56	11.92	30.21	-8.03	-69.38	13.87	236.69	7.57	19.18	-6.30	-223.81
Pr(141)	15.48	54.95	2.05	23.93	-13.43	-44.44	7.79	204.49	1.30	15.19	-6.49	-195.79
Nb(146)	13.90	41.71	1.48	17.21	-12.42	-36.92	7.44	139.34	0.94	10.92	-6.50	-134.91
Sm(147)	12.23	32.55	0.95	11.64	-11.28	-32.19	7.96	88.76	0.60	7.39	-7.36	-88.73
Eu(151)	8.41	25.63	0.96	8.56	-7.44	-24.52	5.62	61.07	0.61	5.43	-5.01	-60.65
Gd(157)	26.65	33.54	15.25	9.32	-11.40	-35.62	16.86	80.00	9.68	5.92	-7.18	-81.26
Tb(159)	16.56	21.80	1.20	7.52	-15.36	-29.65	10.10	54.94	0.76	4.77	-9.34	-59.51
Dy(162)	28.11	20.53	1.23	6.80	-26.88	-40.61	18.10	50.84	0.78	4.32	-17.31	-63.84
Ho(165)	43.47	19.32	1.75	5.82	-41.72	-55.21	27.99	38.73	1.11	3.70	-26.88	-61.91
Er(166)	58.27	20.63	2.96	6.42	-55.31	-69.51	36.42	40.00	1.88	4.08	-34.54	-70.46
Tm(169)	79.92	22.60	3.93	5.71	-75.99	-92.88	58.44	35.19	2.49	3.62	-55.95	-87.51
Yb(174)	84.34	20.24	5.99	5.61	-78.36	-92.99	63.56	31.01	3.80	3.56	-59.77	-87.22
Lu(175)	104.92	22.67	9.20	5.36	-95.72	-113.02	84.38	30.09	5.84	3.41	-78.53	-105.22

元素 (質量数)	1998.12.28 永川大橋～二子橋 (C=0.453)						1998.12.28 永田橋～二子橋 (C=0.452)					
	$\Delta D$	$\Delta P$	$I$	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$	$\Delta D$	$\Delta P$	$I$	$I_p$	$\Delta A$	$\Delta B$
La(139)	9.48	81.94	11.11	116.16	1.63	35.85	10.29	71.67	11.07	115.71	0.78	44.82
Ce(140)	39.05	72.23	37.36	94.68	-1.69	20.76	39.70	62.03	37.22	94.32	-2.48	29.81
Pr(141)	9.92	58.88	6.43	75.01	-3.49	12.64	9.26	51.16	6.41	74.72	-2.85	20.70
Nb(146)	10.47	40.50	4.63	53.92	-5.84	7.58	9.81	35.21	4.61	53.72	-5.20	13.30
Sm(147)	12.62	27.59	2.97	36.46	-9.65	-0.78	12.06	23.96	2.96	36.32	-9.10	3.27
Eu(151)	10.88	26.93	3.02	26.81	-7.85	-7.97	10.49	23.23	3.01	26.71	-7.47	-3.99
Gd(157)	66.25	37.94	47.80	29.21	-18.45	-27.17	65.43	32.90	47.62	29.10	-17.81	-21.61
Tb(159)	32.79	20.91	3.75	23.56	-29.04	-26.39	31.88	18.27	3.74	23.47	-28.14	-22.94
Dy(162)	62.23	18.30	3.86	21.32	-58.37	-55.35	61.10	15.99	3.85	21.23	-57.25	-52.01
Ho(165)	102.22	11.46	5.48	18.26	-96.75	-89.95	100.46	9.82	5.46	18.19	-95.00	-86.64
Er(166)	185.77	12.91	9.29	20.12	-176.48	-169.27	183.17	11.07	9.25	20.04	-173.92	-164.95
Tm(169)	163.49	9.50	12.31	17.90	-151.19	-142.79	160.48	7.95	12.26	17.83	-148.23	-138.35
Yb(174)	144.93	9.83	18.76	17.58	-126.17	-118.42	141.84	8.27	18.69	17.52	-123.16	-113.91
Lu(175)	165.13	9.14	28.83	16.81	-136.29	-128.62	161.77	7.51	28.72	16.75	-133.05	-123.81

#### 4-3.4 $\Delta A$ 、 $\Delta B$ の値と無機物、有機物の関係

各地点ごとの $\Delta D$ 、 $\Delta P$ 、 $I$ 、 $I_p$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta B$  の値は表 8 に表した。各地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  を図 22～図 30 に表した。プラス軸が吸着、沈降を表しており、マイナス軸が溶解、巻上げを表している ( $\Delta A$  = 吸着-溶解、 $\Delta B$  = 沈降-巻上げ)。

LREE は図 23, 24, 25, 29, 30 において $\Delta A$ 、 $\Delta B$  が正の値を取った。図 23 を除くと全て冬のデータであり、よって LREE は冬に巻上げよりも沈降が卓越していることが分かった。ここで 2000 年の赤木と付により土壌および地殻の平均組成を代表していると考えられる頁岩の希土類元素パターンは右下がりの傾向があると報告された。希土類元素は地殻中に濃縮される性質を持つことから、右下がりの希土類元素パターンを持つということは、地殻岩石起源の物質であることと同義であると考えられる。図 5～9 のほとんどの希土類元素パターンにおいて LREE が右下がりの傾向を持つことから、LREE は岩石起源の物質の影響を色濃く残していると考えられ、LREE の動きを追いかけることは同じ岩石起源の物質の動き、つまり無機物の動きを追いかけることとほぼ同義であると考えられる。よって、冬においては無機物が沈降、つまり土砂のような懸濁物が沈降していることが示唆された。

HREE の $\Delta A$ 、 $\Delta B$  は年間を通して負の値を示しており、年間を通して、吸着より溶解が卓越が、沈降より巻上げが卓越していることが分かった。つまり、常に HREE は底層から巻き上がり、懸濁粒子が溶解し溶存態成分に変化している。ここで、河川水中における溶存態成分中の HREE の大部分が有機錯体として存在しているという結果 (4-1.2, 1.3) から、HREE の挙動を追いかけることは河川水中の有機物の挙動を追いかけていることとほぼ同義であると考えられる。すなわち「年間を通して有機物は溶解、巻上げ傾向にある」ということが示唆された。

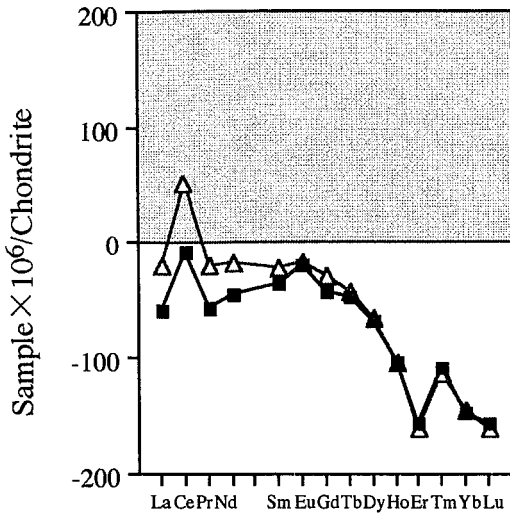


図22 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  (河口からの距離)

2000.12.8 永田橋~大丸用水堰  
(53.6km) (32.0km)

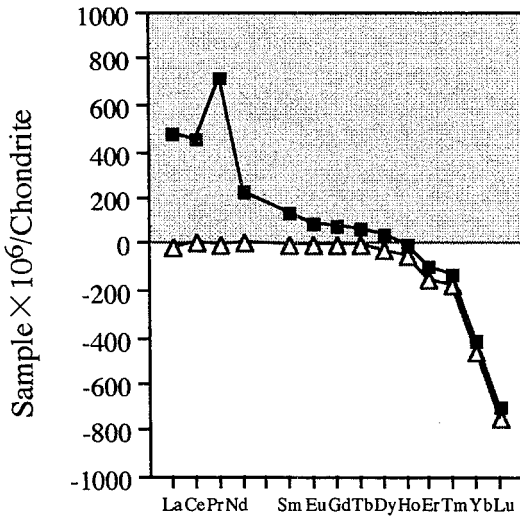
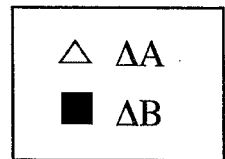


図23 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$  (河口からの距離)

2000.8.28 大丸用水堰~五本松公園  
(32.0km) (27.2km)

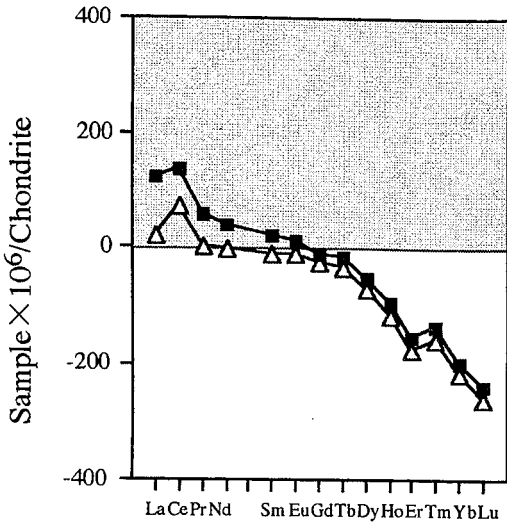


図24 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$   
 (河口からの距離)  
 2000.2.25 万年橋~大丸用水堰  
 (62.8km) (32.0km)

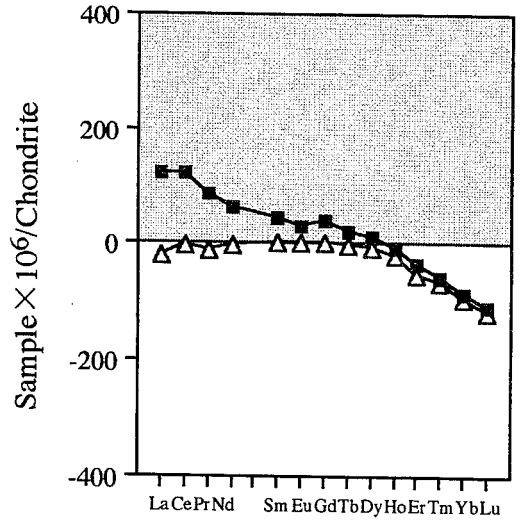


図25 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$   
 (河口からの距離)  
 2000.2.25 大丸用水堰~五本松公園  
 (32.0km) (27.2km)

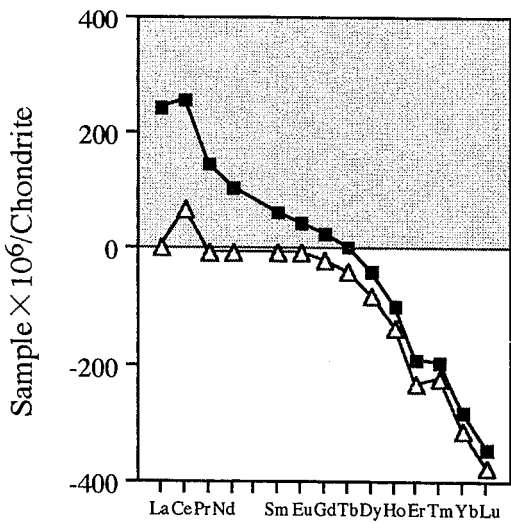
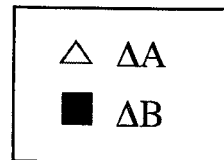


図26 地点ごとの $\Delta A$ 、 $\Delta B$   
 (河口からの距離)  
 2000.2.25 万年橋~五本松公園  
 (62.8km) (27.2km)



Pacific water column. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1851-1862.

Shabani M. B., Akagi T., Shimizu H. and Masuda A. (1990) Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back-extraction. *Analytical Chemistry*, **62**, 2709-2714.

Shabani M. B., Akagi T. and Masuda A. (1992) Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **64**, 737-747.

Sholkobitz E. R., Landing W. M. and Lewis B. L. (1994) Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, No. 6, 1567-1579.

---

きどるいげんそぐん たまがわすいけい がくてきひょうか  
「希土類元素群からみた多摩川水系の化学的評価」

(研究助成・学術研究VOL. 30-No.217)

著者 あかぎ たすく  
赤木 右  
発行日 2002年3月31日  
発行 財団法人とうきゅう環境浄化財団  
〒150-0002  
渋谷区渋谷1-16-14 (渋谷地下鉄ビル内)  
TEL (03)3400-9142  
FAX (03)3400-9141

---