

河床材料の多地点元素分析による高解像度な 分布特性の把握に向けた基礎的研究

FUNDAMENTAL STUDY OF HIGH SPATIAL RESOLUTION METHOD FOR
DETECTING SEDIMENT DISTRIBUTION PATTERN BY ELEMENTARY ANALYSIS

鈴木準平¹・吉井匠²・兵頭拓³・今村正裕²
Jumpei SUZUKI, Takumi YOSHII, Hiraku HYOUDO and Masahiro IMAMURA

¹ 正会員 工修 電力中央研究所 水域環境領域 (〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646)

² 正会員 工博 電力中央研究所 水域環境領域 (〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子 1646)

³ 非会員 工修 九州電力株式会社 耳川水力整備事務所 (〒883-8533 宮崎県日向市北町 1-112)

By applying handheld X-ray fluorescence (hXRF)—one of the most affordable and rapid elemental analysis methods—to various sizes of riverbed sediments, the effect of sediment diameter variation on hXRF analysis was investigated. As a result, large-diameter sediments had large variation in elemental composition, and some element abundances varied with grain diameter. Therefore, it is necessary to consider the diameter of riverbed sediments. Next, hXRF analysis was applied to estimate the sediment distribution pattern in the Mimikawa River, Japan. In a three-element (Rb–Sr–MnO) diagram, large-diameter sediments showed larger differences in element abundances down the length of the river as compared to small-diameter sediments. Hence, the use of elemental compositions analyzed by hXRF is useful in efficiently estimating the sediment distribution pattern of each diameter of sediment.

Key Words : handheld XRF, elemental composition, sediment tracing, Mimikawa River

1. はじめに

河床材料の空間分布の把握は、通砂や排砂・置土といった土砂動態に影響を与える事業の実施に際し、最も重要なモニタリング項目の1つである。しかし、河床材料の調査は、河川の調査の中でも大きな労力を要する作業であるため、空間的に密な調査を行うことが困難である。そのため、定点の調査ポイントを数点設定した調査が一般的となる。例えば、排砂および通砂を行う黒部川においても、宇奈月ダム下流の約20kmの区間の中で、河床材料の粒径調査の地点は3~7地点であり、かつ2~5年に1回程度の時間スケールに留まる¹⁾。しかしながら、河川環境において重要な土砂動態を適切に評価するためには、流下方向の空間分解能が高く、かつ簡易に分析が可能なモニタリング手法の開発や適用性の検討が急務である。

河床材料の空間的な分布の変化は、河床材料の粒径の変化だけでなく鉱物組成や元素組成²⁾、¹³⁷Csや $\delta^{13}\text{C}$ といった安定同位体³⁾、分光分析⁴⁾などを用いた検討がなさ

れてきた。なかでも、元素組成は、蛍光X線分析装置(以下、XRF)により非破壊かつ多元素の同時分析が可能である。さらに近年、X線管や検出器の小型化により、室内型のXRFに比べて安価で持ち運びが可能な可搬型XRF(handheld XRF:hXRF)が普及している⁵⁾。hXRFは、室内型と比較して、ビームのエネルギーが小さいためMgより小さい原子番号の元素を分析できないといった欠点があるものの、室内型XRFで一般的に実施される粉末化・圧縮形成などの試料調整をすることがない上、分析時間が短いことや原位置分析が可能であることなどの利点がある。

hXRFは、例えば鉱山跡地などの土壌スクリーニングに用いられている⁶⁾ものの、地球化学や堆積学分野への適用については未だ検討段階にある⁵⁾。本研究と同様に河床材料に適用した研究は、手計ら(2015)の黒部川、常願寺川、庄川、小矢部川を対象にした研究⁷⁾以外、ほとんど報告されていない。また、手計ら(2015)らの研究は、河川間の違いを評価するに留まり、同一河川内について密にデータを取得した検討はなされていない。

一方、河床材料の元素組成は、粒径によって大きく異

なることが知られるが⁸⁾, hXRF を用いた場合の元素組成と粒径との関係を示した研究は、筆者らが知る限り報告されていない。巨礫から粘土まで広い粒径分布を示す河床材料を対象とするためには、粒径による元素組成への影響およびその変動について調べることで、適用可能な粒径範囲の把握と拡張を行うことが重要と考える。

以上のことから、本研究では、(1) 粒径が hXRF による元素分析に与える影響について調べた。その上で (2) ダム通砂を予定する耳川流域における河床材料について空間的に密に取得した場合の元素組成の分布特性を明らかにすることを目的とした。

2. 対象河川の概要⁹⁾

本研究の対象とした、宮崎県北部に位置する耳川水系は、流域面積 884.1 km²、流路延長 94.8 km の 2 級河川である。最下流ダムの大内原ダムの下流から河口までの河床勾配は、1/400 ~ 1/540 であり河口に至るまで比較的勾配が急な河川である。耳川においてダム通砂を予定する下流から 3 つの大内原ダム、西郷ダム、山須原ダム周辺の地質の概略図を図-1 に示す。山須原ダムより上流には、下部四万十層群が広がり、山須原ダム下流から大内原ダム下流で最も大きな支川である坪谷川までは、上部四万十層群が広がる。この分布域の岩種は、砂岩・頁岩およびその互層を主とし、石灰岩、チャート、赤・緑色岩で構成され、一部に阿蘇溶結凝灰岩が分布する。一方、坪谷川右岸から耳川河口である美々津港にかけては、本川上流域には分布しない尾鈴酸性岩類が分布し、主に溶結凝灰岩、流紋岩、花崗岩などで構成される。

大内原ダム、西郷ダム、山須原ダムは、それぞれ建設から 60 年、87 年、85 年が経過しており、その間ダム下流への流下土砂量の減少が生じていることが想定される。つまり、ダム下流河道に堆積する土砂は、耳川本来の土砂動態と大きく異なり、結果として現在の河床材料も過去とは異なることが推察される。

3. 分析方法

(1) 試料の採取

河床材料試料は、2014 年 11 月 19 日、2015 年 8 月 14 日および 12 月 19 日に図-1 に示す地点で採取した。また、地点内のばらつきと粒径が hXRF による分析結果に与える影響を調べるために、2016 年 11 月 18 日に M-5、T-2、M-7 において 0.01 km² の範囲内で 5 箇所から土砂を採取した。土砂は、水際から横断方向に 20 ~ 200 cm 程度離れた砂州上において表層をステンレス製スコップにて採取し、ポリ袋に回収して持ち帰った。持ち帰った試料は、水道水で洗浄しながら 16 mm、4 mm、2 mm、1 mm、500

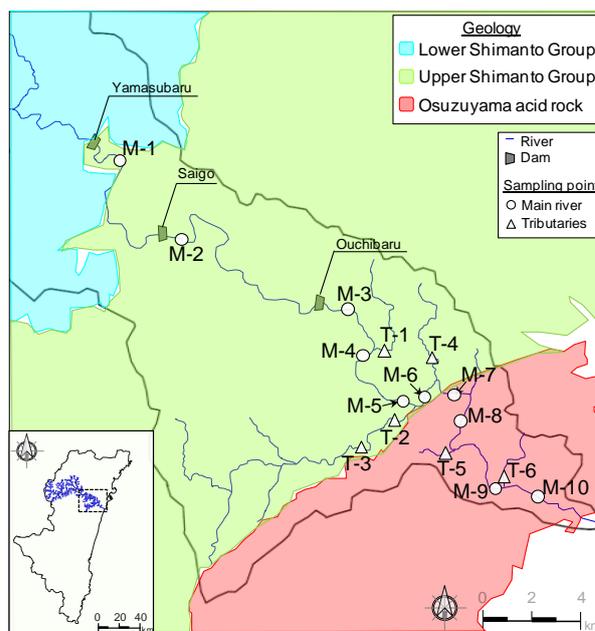


図-1 地質略図と試料採取地点¹⁰⁾

μm, 63 μm のステンレス篩を用いて篩った。ただし、2014 年 11 月 19 日の試料については、4 mm 以上の試料を採取しなかったためデータが得られていない。篩い分けた土砂は、それぞれ Milli-Q 水で洗浄し、60°C の恒温槽で 5 日程度乾燥させた。乾燥の後、粒径ごとに別々のポリ袋に入れ、分析まで保存した。

(2) 標準試料の用意

標準試料は、産業技術総合研究所が作製した地球科学標準試料のうち、火成岩として JA-3、JB-2、JH-1、JR-3、JGb-1、JGb-2、JSy-1 と堆積岩および堆積物として JSd-2、JSd-3、JSI-2 の計 10 種を対象とした。標準試料は、乾燥、ミルによる粉砕後、プレス成型を行った。

(3) hXRF による分析の条件設定

分析には、40 kV の X 線管と大口径シリコン・ドリフト・ディテクターをもつ Olympus 社製の Innov-X DELTA premium を用いた。また、定量は、元素分析法として一般的な FP 法により行った⁷⁾、分析時間は、十分な精度が得られかつ短時間で分析可能な条件を事前に検討し、低エネルギー照射 (15 kV) および高エネルギー照射 (40 kV) の両方とも 30 sec に設定した。このとき、採取した試料に含まれる土砂の平均的な値を得るため、照射位置を変えながら 1 試料につき 5 回分析を行った。

分析結果のうち、Fe の酸化物は、全て Fe₂O₃ と仮定し、TFe₂O₃ として換算した。

(4) データの解析

hXRF の分析から得られた元素組成データは、平均値と標準偏差を算出し示した。一方、元素組成データは、データの総和が 100% になる定数と制約によって規定さ

れる¹⁰⁾。そのため、主成分分析およびクラスター分析の際には、事前に有心対数比変換を行った¹⁰⁾。

4. 結果と考察

(1) hXRF 分析を用いた元素組成の定量性

本研究に使用した hXRF によって分析した元素組成のうち解析に使用可能な元素を把握するため、標準試料を用いた定量性の検討を行った。定量性は、標準試料の値付けされた標準値と本研究における測定値との関係から算出した決定係数 R^2 によって評価した。その結果と手計ら (2016) による結果を併せて表-1 に示す。

表記した 22 元素のうち Cl, Cu, P_2O_5 , V, Cd を除く 18 元素は、 R^2 が 0.9 以上であることから hXRF による定量性が示された。ここで、各元素について値が検出されなかった標準試料が複数あったため、検出数として示した。その結果、標準試料 10 種のうち 10 種全てで検出されたのは、6 元素のみであり、また Cl や Cd は全ての標準試料で検出されなかった。検出数が少ない元素は、標準試料中の濃度が低く検出限界以下であったことが影響していた。このとき、各元素の検出数から算出した検出率を平均すると 68% 程度であることから、検量線を作成するために最低 3 点必要と考え、少なくとも 5 種程度の標準試料による確認が必要である。

一方、本研究の分析では全く検出されなかった Cl や Cd は、手計らの検討において定量性や組成値が得られていた。これは、使用した機器が異なることや試料調整の違いが関係していることが考えられる。以上のことから、多くの元素については、hXRF によって簡易に定量可能であるものの、簡易に測定が可能な FP 法による定量を用いる場合であっても対象とする元素が評価可能な試料に合わせて定量性の評価を行う必要があることが改めて示された。

以下の検討では、検出数が 5 種以上であり、かつ R^2

が 0.8 以上だった、MgO, Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO, TiO_2 , V, MnO, $T.Fe_2O_3$, Ni, Zn, Rb, Sr, Y, Zr を用いて行うこととした。

(2) 粒径が元素組成に与える影響

地点内のばらつきと粒径の影響を評価するために、M-5, T-2, M-7 で採取した試料について粒径階層別に分析した結果から得られた元素組成のうち、主要元素である Al_2O_3 , SiO_2 と微量元素である MnO, Rb, Sr について表-2 にまとめる。各地点 5 箇所から採取した試料について粒径階層別にそれぞれ 5 回分析したため、最大で 25 回の分析結果についての平均値および標準偏差、変動係数を示す。

表-1 hXRF による元素分析の直線性の評価

Elements	This study		Tebakari <i>et al.</i>	
	Number detected	R^2	Igneous R^2	Sediment R^2
MgO	5	0.979	0.18	0.06
Al_2O_3	10	0.961	0.92	0.76
SiO_2	10	0.926	1.00	0.36
P_2O_5	3	0.787	0.20	0.12
S	3	1.000	0.90	0.37
Cl	0	—	0.61	1.00
K_2O	8	0.981	1.00	0.86
CaO	7	0.999	0.94	1.00
TiO_2	9	0.991	0.88	0.49
V	7	0.823	0.88	0.10
Cr	3	0.998	0.94	0.61
MnO	9	0.992	0.90	0.04
T. Fe_2O_3	10	0.996	0.96	0.55
Ni	8	0.961	0.90	0.03
Cu	5	0.766	0.94	0.40
Zn	9	1.000	0.81	0.44
As	4	0.999	0.00	0.94
Rb	9	0.985	0.98	0.85
Sr	10	1.000	0.98	0.53
Y	10	0.999	0.10	0.13
Zr	10	1.000	0.83	0.48
Cd	0	—	0.03	0.02

表-2 各粒径の元素組成 (n: 分析数, Ave.: 平均値, S. D.: 標準偏差, CV: 変動係数)

Site	Diameter mm	n	Al_2O_3			SiO_2			MnO			Rb			Sr		
			Ave. %	S.D. %	CV %	Ave. %	S.D. %	CV %	Ave. ‰	S.D. ‰	CV %	Ave. ‰	S.D. ‰	CV %	Ave. ‰	S.D. ‰	CV %
Tougo (M-5)	16~4	25	15.2	4.0	26.0	63.6	10.9	17.1	1.3	0.7	54.1	0.8	0.3	35.0	1.8	1.2	66.8
	4~2	25	13.8	2.3	16.9	59.1	4.7	7.9	1.0	0.3	34.0	0.9	0.1	15.5	1.1	0.4	35.6
	2~1	25	14.2	1.1	8.0	58.4	4.5	7.7	1.0	0.2	21.6	0.9	0.1	13.1	1.0	0.2	17.6
	1~0.5	25	15.3	1.2	8.0	56.1	3.0	5.4	1.0	0.1	8.4	1.0	0.1	9.0	1.1	0.3	26.0
	0.5~0.063	25	16.4	1.0	6.4	55.9	1.7	3.1	0.9	0.1	8.5	1.0	0.1	5.2	1.2	0.1	10.5
Tsuboya (T-2)	16~4	25	12.8	3.9	30.5	67.1	11.2	16.6	0.4	0.2	48.4	1.0	0.6	56.4	0.9	0.5	50.6
	4~2	20	12.9	1.8	14.0	63.1	5.1	8.1	0.5	0.4	73.7	1.1	0.2	17.6	0.8	0.2	26.1
	2~1	25	14.2	1.3	9.2	58.4	4.8	8.2	1.5	1.7	115.9	1.2	0.1	7.8	0.7	0.1	18.8
	1~0.5	25	15.8	0.7	4.6	56.8	2.5	4.4	0.8	0.5	59.5	1.2	0.1	6.2	0.7	0.1	12.7
	0.5~0.063	25	15.8	1.0	6.3	56.4	2.2	4.0	0.7	0.1	16.4	1.2	0.1	4.9	0.7	0.0	7.2
Kanmurbashi (M-7)	16~4	25	12.9	2.7	20.8	63.4	8.2	12.9	0.7	0.5	63.0	0.8	0.3	35.2	1.3	0.9	69.4
	4~2	25	13.1	2.1	16.1	61.1	4.7	7.7	0.8	0.4	55.0	0.8	0.1	16.5	1.6	0.7	41.0
	2~1	25	11.4	1.0	9.1	53.2	8.9	16.7	1.0	0.3	34.2	0.7	0.1	16.2	1.3	0.2	18.5
	1~0.5	10	13.1	0.6	4.4	57.7	4.3	7.4	0.7	0.1	15.0	0.8	0.0	6.2	1.1	0.1	7.3
	0.5~0.063	25	17.4	0.8	4.6	54.7	1.9	3.4	0.8	0.1	13.2	1.1	0.0	4.2	1.1	0.1	5.0

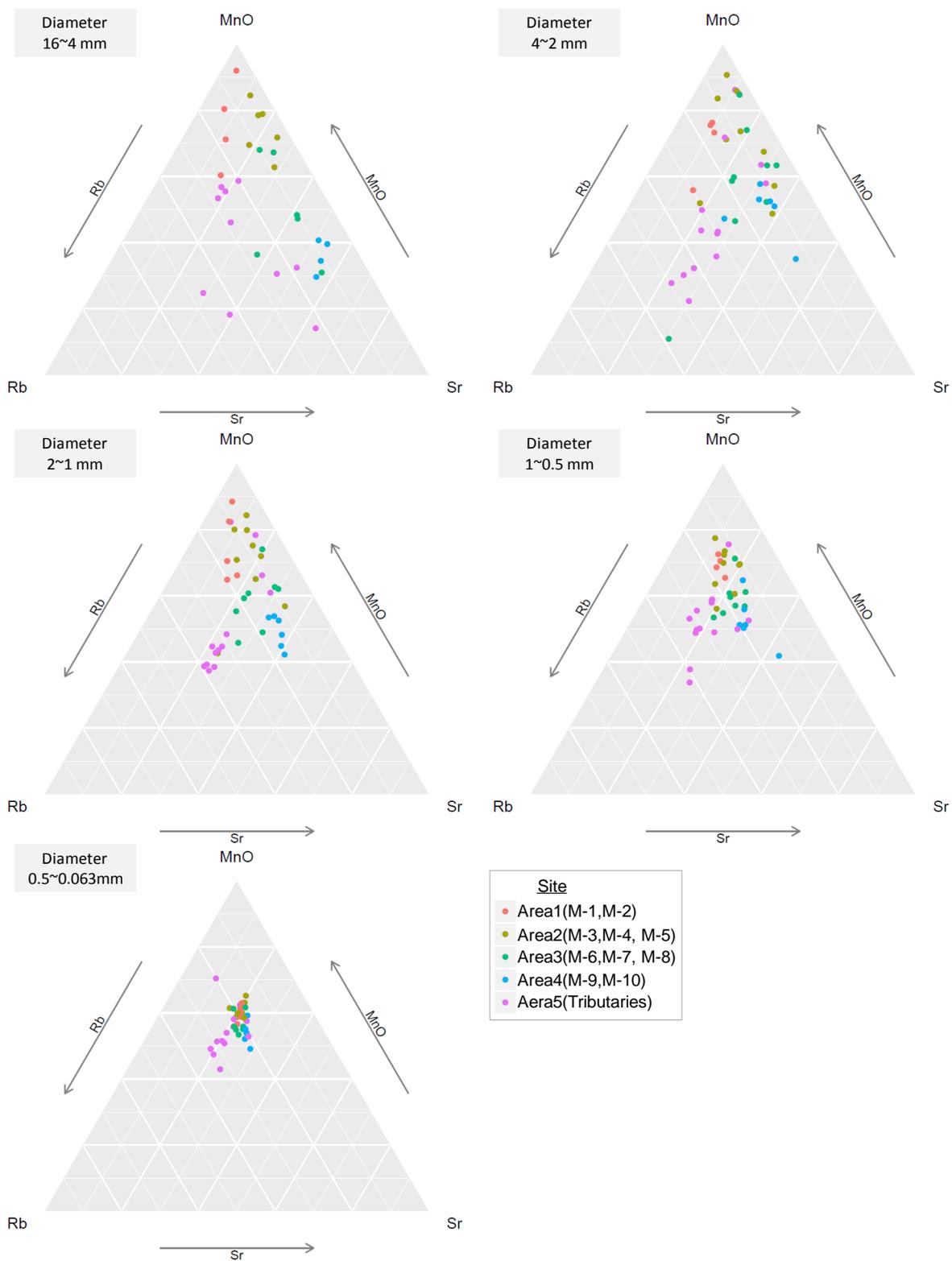


図-4 各粒径のRb-Sr-MnO ダイアグラム

上下流間で明らかな差異を持つ指標の選択が重要である
と考える。そこで、流下方向の河床材料の分布特性が把握
可能な指標を模索するため、三角ダイアグラムを用いて、
複数の元素の組み合わせからその関係について検討した。
このとき、本川についてさらに細分化し、最も下流に位置
する大内原ダムより上流のM-1, M-2を区間1、大内原ダム
からダム下流域で最も大きな支流である坪谷

川までのM-3 ~ M-5を区間2、坪谷川から下流3地点の
M-6 ~ M-8を区間3、区間3から河口の間に位置するM-9,
M-10を区間4、さらに支川を区間5として分類した。

主成分分析の結果から3変数の因子負荷量ベクトルが
可能な限り異なる変数を選択して複数の三角ダイアグラム
を作製したところ、Rb-Sr-MnO が最も上下流間の差異
を示すことが分かった(図-4)。上流から下流にかけて

Rb と MnO 含有割合が小さい方向, かつ Sr 含有割合が大きい方向に遷移することが示された. ただし, 1~0.5 mm と 0.5~0.063 mm については, Rb-Sr-MnO ダイアグラムにおいて区間 1 ~ 区間 2 がほとんど分離することなく, また区間 1 と区間 3 および区間 4 が近い位置にプロットされた. 耳川総合土砂管理計画において, 一次元河床変動計算から得られた土砂動態の予測結果から, 礫 (75~2 mm) のほぼ全量がダムに堆積するのに対し, 砂 (2~0.075 mm) は一部がダムに堆積するもののほとんどが通過すると想定されている¹²⁾. また, 土砂水理学の観点から同じ砂分であっても粒径が小さいほど, ダムを通過している可能性が高い. つまり, 粒径が小さいほど大内原ダム上流からの土砂供給量が維持されたため, 上下流間で元素含有量の差が小さかったと考える. 一方, 区間 4 は小さい粒径においても, 他区間から離れる傾向があった. これは, 大内原ダム下流域を流下する砂分の全量のうち, 大内原ダム下流の支流からの流入が 4 割程度を占めるため, 下流域由来の土砂が影響した可能性がある.

以上より, 短時間で分析が可能な hXRF を用いて, 今回調査を行った本川 10 地点以外に多くの地点の調査を行い, Rb-Sr-MnO ダイアグラムに落とし込むことで, より高い空間解像度をもつ土砂動態の把握が可能になるものと考え. ただし, 土砂動態のうち支川の影響については, 主成分分析および三角ダイアグラムにおけるプロットについて傾向を把握することが出来なかった. 今後, 耳川流域の地質化学的な知見の集積を行うことで, 支川の影響を把握できれば, より精度の高い空間分布の解釈が可能になるものと考え.

5. まとめ

河床材料への hXRF の適用性を評価するため, 定量性と河床材料の粒径による影響について調べた. さらに, ダム通砂を予定する耳川に適用し, 河床材料の空間分布特性の高解像度化に向けた検討を行った. 本研究で得られた成果を以下にまとめる.

- 1) 粒径が大きいほど, 元素組成の分析結果のばらつきが大きいことが示された. また, 粒径に応じて一部の元素の含有量が異なるため, 粒径を考慮した解析が必要であることが示された.
- 2) Rb-Sr-MnO ダイアグラムを適用することで, 上下流間の差異を明確に示すことができた. また, 粒径が小さいほど上下流間の差が小さく, 粒径ごとに元素組成を把握することで河床材料の詳細な分布特性を把握できることがわかった.

今後は, 支川についてさらなる分析を行い, 支川の影響を明らかにすることで, より精度の高い空間分布の解釈に向けた検討を行う予定である.

謝辞: 電力中央研究所 地球科学研究所 中田英二 氏には, 分析に使用した標準試料を貸与いただいた. ここに記して謝意を表す.

参考文献

- 1) 北陸地方整備局 河川部 黒部河川事務所: 第3回 黒部川河道検討会 資料, 2014年12月11日.
- 2) 荒生靖大, 伊藤健一, 大石博之, 村上俊樹, 鈴木祥広: 鉱物的解析によるダム堆砂の発生源追跡に関する研究, 土木学会論文集G(環境), Vol.72, No.2, pp.12-23, 2016.
- 3) Gellis, A. C., Hupp, C. R., Pavich, M. J., Landwehr, J. M., Banks, W. S. L., Hubbard, B. E., Langland, M. J., Ritchie, J. C. and Re-uter J. M.: Sources, Transport, and Storage of Sediment at Selected Sites in the Chesapeake Bay Watershed. U.S. Geological Survey, *Scientific Investigations Report 2008-5186*, 2009.
- 4) Martı́nez-Carreras, N., Krein, A., Udelhoven, T., Gallart, F., Iffly, J. F., Hoffmann, L., Pfister, L. and Walling, D. E.: A Rapid Spectral-Reflectance-Based Fingerprinting Approach for Documenting Suspended Sediment Sources During Storm Runoff Events, *Journal of Soils and Sediments*, Vol.10, No.3, pp.400-413 2010.
- 5) Kelsey, E. Y., Cynthia, A. E., Kip, V. H., Jacob, E. B. and Trevor, G. G.: A review of the handheld X-ray fluorescence spectrometer as a tool for field geologic investigations on Earth and in planetary surface exploration, *Applied Geochemistry*, Vol.72, pp.77-78, 2016.
- 6) Higuera, P., Oyarzun, R., Iraizoz, J. M., Lorenzo, S., Esbri, J. M. and Martinez-Coronado, A.: Low-cost geochemical surveys for environmental studies in developing countries: Testing a field portable XRF instrument under quasi-realistic conditions, *Journal of Geochemical Exploration*, Vol.113, pp.3-12, 2012.
- 7) 手計太一, 南優平, 畠俊郎: 蛍光X線分析を利用した河川土砂礫のマクロ的な分布特性に関する基礎的検討, 河川技術シンポジウム, 第21巻, pp.71-76, 2015.
- 8) Garzanti, E., Andó, S., France-Lanord, C., Censi, P., Vignola, P., Galy, V., Lupker, M.: Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh), *Earth and Planetary Science Letters*, Vol.302, No.1-2, pp.107-120, 2011.
- 9) 吉武宏晃, 吉村健, 三谷泰浩: 耳川水系ダム通砂における土砂管理のための貯水池への流入土砂量把握に関する研究, 電力土木, Vol.375, pp.913-918, 2014.
- 10) 経済企画庁総合開発局: 土地分類図(宮崎県), 1974.
- 11) 太田亨, 新井宏嘉: 組成データ解析の問題点とその解決方法, 地質学雑誌, Vol.112, No.3, pp.173-187, 2006.
- 12) 宮崎県: 第4回耳川水系総合土砂管理に関する技術検討会資料【基本的な考え方】, pp.42-43, 2011.

(2017.4.3 受付)