

早川水系と富士川の SS に関する研究 (第 2 報)

—SS の起源について—

長谷川裕弥 堀内雅人

Study of Suspended Solids (SS) in Hayakawa and Fujikawa River System.
—Estimation of the Origin of Suspended Solids—

Yuya HASEGAWA and Masato HORIUCHI

キーワード：早川、富士川、X線回折分析、波長分散型蛍光X線分析、濁り

「早川水系と富士川の SS に関する研究 (第 1 報)」¹⁾では、早川水系と富士川の SS 分布を明らかにした。さらに、SS の上昇要因の一つに降雨が影響していることを示唆した。今回の調査では河川水を濃縮して得られた河川懸濁物を SS と定義して、河川懸濁物が河川周辺の岩石や土砂、河川堆積物由来であるかどうかを明らかにするために、SS の起源調査を実施したので報告する。

調査方法

1 調査地点と測定項目

図1に示したように調査水域は、早川水系（支流の湯川及び雨畑川を含む）と早川が合流する富士川とした。2019年11月に早川水系4地点（St. 1、St. 2、St. 3、St. 6）及び富士川2地点（St. 7、St. 8）で河川水懸濁物や河川堆積物を採取し、X線を用いた分析によりSSの元素組成及び結晶構造を測定した。2020年3月には、早川水系6地点（St. 1～St. 6）及び富士川2地点（St. 7、St. 8）で河川水を採取し（表1、図2）、SSとその強熱減量（以下IL）を測定した。



図1 調査水域

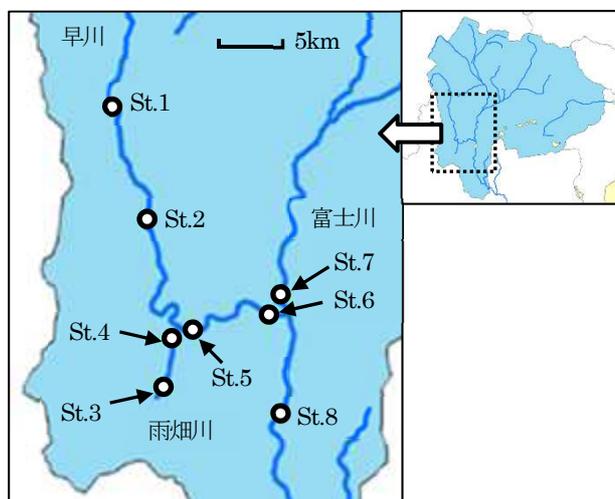


図2 調査地点

表1 調査地点

地点番号	St.1	St.2	St.3	St.4
調査水系	湯川	早川	雨畑川	雨畑川
調査地点	湯川流末	見返橋	ダム上流	ダム下流

地点番号	St.5	St.6	St.7	St.8
調査水系	早川	早川	富士川	富士川
調査地点	栄代橋	早川橋	飯富橋	身延橋

2 測定方法

(1) SSの起源推定

SSの起源を明らかにするために河川水懸濁物と河川堆積物、早川水系の岩石を採取し、山梨県産業技術センターで結晶構造解析と元素分析を行った。

河川水懸濁物の結晶構造は、X線回折装置 (Ultima IV、リガク社製) を用いて、早川水系の岩石や河川堆積物のX線回折スペクトルと比較した。河川水懸濁物と河川堆積物の元素分析は、波長分散型蛍光X線分析装置 (ZSX

Primus II、リガク社製) を用いて定性分析を行った。そして、ファンダメンタルパラメータ法 (FP法) により構成元素の含有率を酸化物換算で計算した。分析に使用した河川水懸濁物は、河川水をホットプレートで加熱濃縮して1.5g~10gの粉末にし、加圧成形して分析試料とした (図3)。得られた粉末試料量が少なかったSt. 1、St. 7、St. 8は、加圧成形が困難だったため専用容器に充填して分析試料とした (図4)。河川堆積物や岩石はミル (SAMPLE MILL TI-100、CMT社製) で微細化して5.0g以上の粉末にし、加圧成形して分析試料とした。

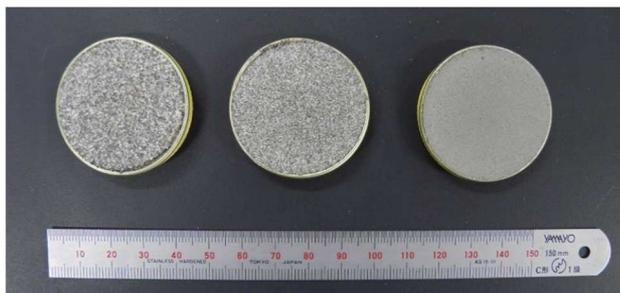


図3 加圧成形した分析試料



図4 専用容器に充填した分析試料

(2) SSの強熱減量測定

SSの有機物量は、強熱減量を測定して算出した。SSの強熱減量は、1.0~3.5Lの河川水を孔径1 μ mのガラス繊維フィルター (ADVANTEC社製、GS-25) で吸引ろ過し、ろ過したフィルターを105 $^{\circ}$ Cで約2時間乾燥させSSを測定した。その後、乾燥させたフィルターを450 $^{\circ}$ Cで約2時間強熱し、放冷後に電子天秤でフィルターを秤量した。強熱したことで揮散した有機物の減少重量の割合をSSの強熱減量 (%) とした。なお、強熱減量を測定する際は、予めガラス繊維フィルターを蒸留水100mlで洗浄し、105 $^{\circ}$ Cで2時間乾燥させ、さらに450 $^{\circ}$ Cで2時間強熱してから使用した。使用したガラス繊維フィルターは耐熱温度が低く、底質調査法²⁾ に準ずる強熱温度 (600 $^{\circ}$ C) ではフィルターが溶けてしまうため、強熱温度を450 $^{\circ}$ Cとした。また、450 $^{\circ}$ Cでフィルターを強熱すると孔径が変わる可能性があったため、強熱減量を測定した際のSS結果については参考値とした。

結果

1 X線回折分析による結晶構造解析

河川水懸濁物と河川堆積物の結晶構造を明らかにするために、代表的な早川水系の4地点と富士川の2地点においてX線回折 (XRD) 分析を行った。また、河川水懸濁物の採取地点周辺で岩石が採取できた場合は、回折スペクトルを比較するために併せてXRD分析を行った。回折スペクトルは、標準データが蓄積されたライブラリと照合して結晶構造を推定した。その結果、5タイプ (タイプA、B、C、D、E) の回折スペクトルが得られた (図5)。すべてのタイプで回折角 $2\theta=30^{\circ}$ 、 40° 付近にピークがみられ、主な結晶構造は石英であると考えられた。各々のタイプは、図5の1~5のピーク強度の大小により分類でき、雲母や緑泥石、長石等の混在量により異なったピーク強度を示したと考えられた。タイプEには1~5ピーク以外のピークが確認され堇青石、輝石が混在しているものと考えられた。

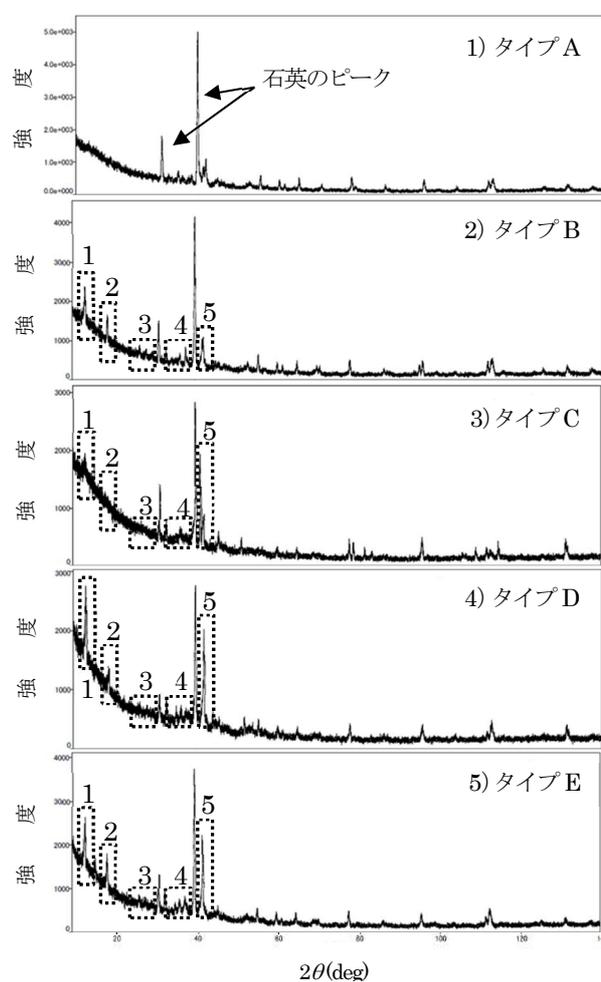


図5 X線回折分析によるタイプ別の回折スペクトル

1) タイプA: 石英と数種類の長石、2) タイプB: 石英と雲母、緑泥石、数種類の長石、3) タイプC: 石英と雲母、数種類の長石、4) タイプD: 石英と雲母、緑泥石、数種類の長石、5) タイプE: 石英と雲母、緑泥石、数種類の長石、堇青石、輝石

表 2 に示すように湯川流末 (St. 1) の河川堆積物と岩石を除いた早川水系 (St. 1, St. 2, St. 3, St. 6) はすべてタイプ B だった。一方、富士川の河川水懸濁物と河川堆積物は同一地点でもタイプが異なった。

表 2 各試料の回折スペクトルの XRD タイプ

地点番号	St.1	St.2	St.3	St.6	St.7	St.8
河川水懸濁物	B	B	B	B	D	E
河川堆積物	A	B	B	B	C	B
岩石	A	-	B	B	-	-

2 蛍光 X 線分析による元素分析

河川水懸濁物と河川堆積物の構成元素の特徴を明らかにするために蛍光 X 線分析を行った。早川水系の 4 地点 (St. 1, St. 2, St. 3, St. 6) と富士川の 2 地点 (St. 7, St. 8) における蛍光 X 線分析結果を図 6 に示す。今回は、各元素の存在形態が酸化物であると仮定して含有率を計算した。なお、試料量が少なく専用容器で分析した試料は、B が分析できなかった。その結果、すべての試料の主要元素は Si と Al であり、全体の 74~85% を占めていた。その他の元素として K, Fe, Ca, Na, Mg, B, Ti, P, S が含まれており、これらの構成元素含有率の合計は酸化物換算で 99% 以上となった。さらに、微量元素として Re, I, Br, F が検出された地点もあったが、調査地点別に特徴は見られなかった。また、特異な元素や人為由来の有害元素は含まれていなかった。

3 懸濁態有機物量の割合

蛍光 X 線分析では、河川水を濃縮した河川水懸濁物を測定しており、SS (水中に浮遊、懸濁している 1µm 以上 2mm 以下の物質) を正確に測定できていない可能性があった。そこで、SS の強熱減量から懸濁態有機物の割合を算出した。表 3 に早川水系 6 地点 (St. 1~St. 6) および富士川 2 地点 (St. 7, St. 8) の SS (参考値) と IL 結果を示す。SS は、雨畑川のダム上流とダム下流で富士川の環境基準 (25mg/L) を超過したが、他の調査地点は環境基準以下だった。早川水系の IL は 2~4% であったが、富士川の IL は、早川の最下流である早川橋より約 4 倍高い 12~13% であった。富士川の調査地点のフィルター上には、植物片と思われる懸濁物を目視で確認した。

表 3 河川水の SS と IL 結果

地点番号	St.1	St.2	St.3	St.4	St.5	St.6	St.7	St.8
ろ過量(L)	2.4	3.5	1.2	1.0	1.5	1.0	2.0	1.8
SS(mg/L) ¹⁾	17	7	44	37	23	20	14	9
IL(%) ²⁾	2	4	2	2	3	3	13	12

1) 参考値、2) Ignition Loss (IL)

考察

早川水系と富士川の SS 起源を明らかにするために、河川水懸濁物と河川堆積物の XRD 分析と蛍光 X 線分析を行った。本報告では、河川水を濃縮して得られた河川水懸濁物を SS として解析した。

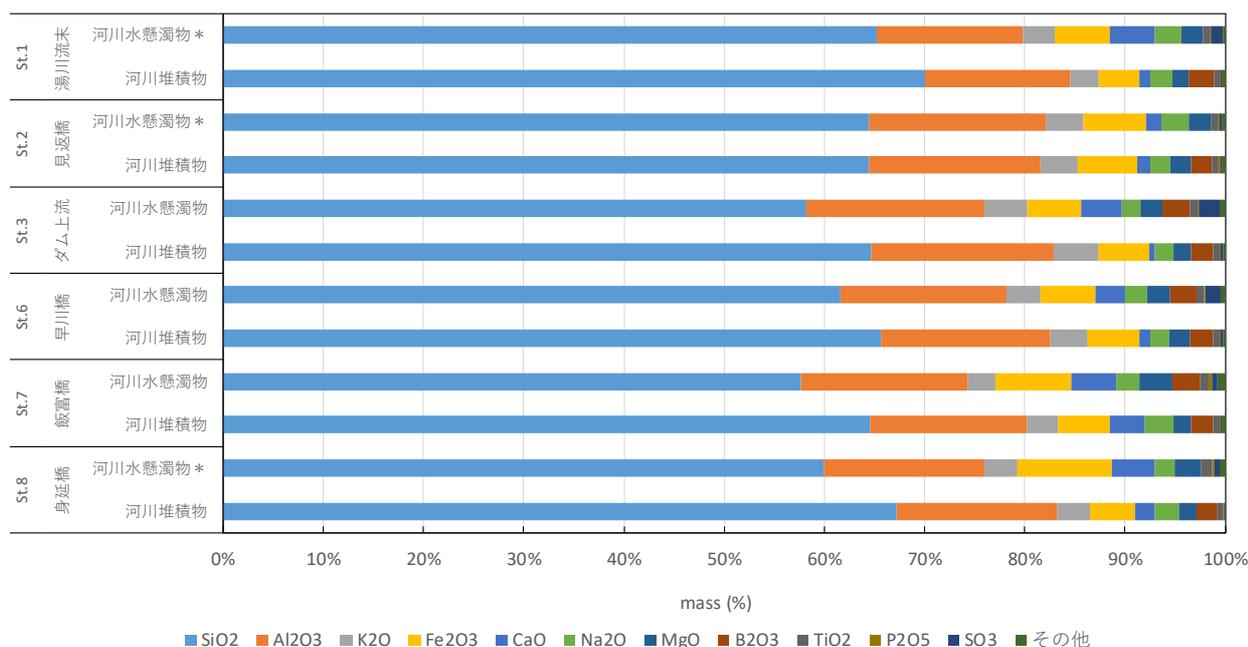


図 6 蛍光 X 線分析による元素分析結果

*B を分析できない試料

XRD 分析により、早川 (St. 5、St. 6) と雨畑川 (St. 3、St. 4) の河川水懸濁物の回折スペクトルが、河川堆積物や岩石の回折スペクトルと一致したため、SS は主に河川堆積物であると考えられた。一方、富士川 (St. 7、St. 8) の河川水懸濁物と河川堆積物の回折スペクトルはそれぞれ異なるタイプを示した。富士川の調査地点 (St. 7、St. 8) は本県の主要河川である釜無川と笛吹川の合流後で、多くの夾雑物が堆積していると考えられる。そのため、富士川の河川懸濁物と河川堆積物の回折スペクトルは一致しなかったと考えられた。また、湯川流末の河川堆積物と岩石の回折スペクトルは、早川水系の他地点の回折スペクトルと異なった。これは湯川周辺の地質 (巨摩群層) が、早川町の主要な地質 (四万十帯) と異なるためと考えられた。

次に蛍光 X 線分析により、河川水懸濁物の構成元素は酸化物換算での約 99% が無機元素であることから、SS は主に無機物由来であると考えられた。一方、河川水懸濁物や河川堆積物には、S (有機物) が最大 2% 含まれており、これは植物や温泉由来と考えられた。すべての地点で河川水懸濁物は、河川堆積物より Si が低く、Ca が高い傾向にあった。このような傾向がみられた原因は分からなかった。また、蛍光 X 線分析結果を補完するために SS の強熱減量 (IL) を測定し、懸濁態有機物の割合を算出した。早川水系の懸濁態有機物の割合は低く (2~4%)、蛍光 X 線分析結果と矛盾はなかった。一方、富士川の懸濁態有機物の割合は 10% 以上となり、蛍光 X 線分析の測定結果と隔たりが見られた。本調査は、測定手法や調査日が異なるため測定結果を比較できないが、IL 測定調査日の富士川には、植物片などの懸濁態有機物が多かったものと考えられ、継続した調査が必要であった。

以上より、早川水系の SS は主に無機元素で構成されていること、河川堆積物やその水域の岩石の結晶構造と一

致していることから、天然岩石 (地質) 由来であると考えられた。一方、富士川の SS は主に無機元素で構成されているが、SS と河川堆積物の結晶構造は一致しなかった。また、SS に含まれる有機物は、枯れ葉などの植物片由来であると考えられた。

まとめ

早川水系と富士川の SS 起源を明らかにすることを目的として、河川水懸濁物の XRD 分析と蛍光 X 線分析、強熱減量を測定した。その結果、次の諸点が明らかとなった。

- 1) 早川水系の河川水懸濁物の結晶構造は、河川堆積物や周辺岩石の結晶構造と一致した。そのため、河川水懸濁物は主に河川堆積物であると考えられた。一方、富士川の河川水懸濁物と河川堆積物の結晶構造は一致しなかった。
- 2) 早川水系および富士川の河川水懸濁物の構成元素は、酸化物換算で約 99% が無機元素であった。有機物の S は、植物や温泉由来であると考えられた。
- 3) 早川流末の早川橋 (St. 6) の IL 結果より、SS に含まれる懸濁態有機物の割合は低く (3%)、有機汚濁負荷は多くないものと考えられた。

参考文献

- 1) 長谷川裕弥, 堀内雅人: 早川水系と富士川の SS に関する研究 (第 1 報), 山梨県衛生環境研究所報, 63, 43-46 (2019)
- 2) 底質調査法, 環境省 (平成 24 年 8 月)