

堆積物の元素組成から見た球磨川, 川辺川流域の環境評価

道前 香緒里*・石賀 裕明**

Evaluation of sedimentary environments from compositions of sediments from the Kuma and Kawabe Rivers, Kyushu, Japan

Kaori Dozen* and Hiroaki Ishiga**

Abstract

Sedimentary environments of the fluvial systems of the Kuma and Kawabe Rivers were evaluated using geochemical parameters which are sensitive to redox conditions and accumulation of organic matter. Zn-Fe₂O₃* (total Fe), As-P₂O₅ and Br-Zn discrimination diagrams were applied to disclose variations in geochemical compositions of dam lake bottom deposits (from the Ichifusa, Arase and Youhai dams and dyke), and fluvial and tidal flat sediments of the Yatushiro Sea. The dam lake sediments are characterized by greater Zn concentrations relative to Fe₂O₃*. However, samples from Ichifusa dam show compositions similar to those of common lagoon sediments, probably due to variation in the sedimentary sequence of the lake deposits. This variation resulted from changing water levels in the dam. These changes are probably seasonal. Arsenic concentrations in Ichifusa dam are greater than in the other sediments, suggesting As adsorption on buried organic matter such as woods, branches and leaflets of trees transported by debris flows. The concentrations of Br and Zn show good correlation in the sediments of the Arase dam, suggesting the abundance of these elements are related to accumulation of algae and preservation in the sediments under reducing conditions.

REE patterns and Th/Sc ratios were utilized to examine the provenance of the fluvial sediments and to examine modes of mixing of potential source materials. The results indicate that the sediment of the Ichifusa dam have evolved source and that of the Kawabe River has similar one. The compositions of the Youhai dyke sediments in the lower part of the Kuma River can be modeled by mixing Ichifusa dam sediments (upper Kuma River) and Kawabe River sediments in a mixing ratio of 60 to 40%. Composition of Yatsushiro Sea sediments at the mouth of the Kuma River is characterized by lower Eu/Eu* values. This suggests more evolved source material in that area, derived from the wider region surrounding the Yatsushiro Sea, such as Paleogene-Cretaceous sediments of the Amakusa Islands. The variation of composition in the Yatushiro Sea sediments from the representative Kuma River may indicate decreased supply of detritus from the Kuma River systems.

Key words: Kuma River, Kawabe River, bottom sediments, environment, geochemistry, REE,

はじめに

近年ダム湖とその下流域の環境に対する影響について議論されることが多くなった。それは主に次の2点の問題による。第1はダム湖は水塊に顕著な成層構造(温度躍層)が発達し易い。また、温度躍層以下の水は低い溶存酸素を持つようになる。ダムの排水溝はダム堤のほぼ中部に設置されていることが多くこのような水温の低い水が排水される。それにより河川の生態系に影響を与えたと考えられる。第2はダム湖の底質の問題である。この問題を最もクローズアップさせたのは富山県の黒部川の“出し平ダム”の土砂排出とその流域及び富山湾の生態系への影響であった。もともとダム湖の中心

部には泥質堆積物が懸濁物として運搬される。そして表層で発生する植物プランクトンの遺骸とともに堆積して底質には有機質泥質堆積物が形成される。また、上流から流入する植物片(葉や枝、木片)が有機物の起源となっていることもある。さらに、近年の林業の衰退に伴って放置された森林からは腐植や朽ちた木材が豪雨時の土石流の発生に伴ってダム湖へ運ばれることが多くなった。このようにしてダム湖の底質は有機物に富み、それらの分解によって還元的環境を生み出す。さらに幹や根幹のように比較的比重の高い木質はやがて沈積して湖底に留まる。これらは無酸素水塊中で腐食が進行し、腐食酸を発生したりイオンの吸着を行なう可能性がある。湖底に堆積したこのような“ヘドロ化”した堆積物が排出されると下流域に限らず最終的に流入する海洋域の生態系や環境におよぼす影響は大きいと言える。もともと土砂排出ダムはこのような堆積物表面に水の流れを作り土砂の変質を抑制するものであった。しかし、湖底のヘドロを腐植とともに排出することとなった。

* 特殊プラント工業(株)
556-0015 大阪市浪速区敷津西2-1-8
Tokushu Plant Industry Co. Ltd.

** 鳥根大学総合理工学部地球資源環境学科
Department of Geoscience, Shimane University, Matsue 690-8504, Japan

今回調査した球磨川には上流域では一房ダム, 幸野ダムやその他の堰, そして下流域では荒瀬ダム, 遥拝堰をはじめ多数のダムと堰が設置されている。そのためこれらのダムや堰の底質は川辺川や球磨川上流の粗粒の河川堆積物に比較して泥質で有機質であると予想される。そこで球磨川, 八代海, 川辺川の堆積物を採取し地球化学的検討を行ない, 堆積環境の評価を行う。また, 元素組成の解析をもとに球磨川上流域と川辺川の碎屑物の混合状況を球磨川下流域との比較から検討する。

堆積物の元素組成の示すもの

堆積物の元素組成の研究は本邦では比較的新しく, データの蓄積はそれほど多くない。しかし, 次に示すような様々な堆積作用を識別して評価できるため著しく研究が進んできた。今回は特に従来対象として用いていた地球化学的パラメータ以外に臭素 (Br) およびヨウ素 (I) を用いた検討を加え生物活動の影響をあわせて評価している。

はじめに堆積物の元素組成について簡単に触れる。堆積物の元素組成は, 1) その後背地を構成する岩石 (源岩) の組成, 2) 風化・侵食作用, 3) 運搬作用, 4) 続成作用 (堆積環境), 5) その他の様々な要素の総和によって決定される。そのため分析によって得られる元素はそれぞれの地球化学的特性をもとに, 1) ~4) の要素を評価することが重要である。とくに環境評価で用いる因子元素の多くは粘土鉱物に吸着されたり, 有機物と結びついて堆積物中に濃縮する可能性が高い。そのため粒度組成による元素の濃縮率の変化に留意することが重要である。

1. 源岩組成: この作用は酸やアルカリにより溶解しにくく (溶解度が低く), 水中での滞留時間の短い元素を用いて評価される。その代表は希土類の元素組成のパターンである。これは軽希土から重希土までのそれぞれの元素の濃縮率を標準試料 (例えばコンドライトのような始原的な組成) で規格化して表現したパターンである。花崗岩などを源岩に持つ堆積岩の組成は希土類の中では軽希土に富み, 中希土では Eu が乏しく, パターンでは負の異常を示す特徴を持つ。Eu の異常は $Eu/Eu^* = Eu_N / (Sm_N \times Gd_N)^{1/2}$ (N: Chondrite による規格化) によって与えられる (Condie, 1993)。これに対して玄武岩質岩石を後背地に持つ堆積岩では軽希土から重希土への傾きは緩やかで Eu の負異常は見られなく滑らかなパターンを持つ。

また, Th/Sc 比は両元素が風化侵食によっても変化しにくい元素であり, 要素が比較の様々な鉱物に含まれている点で後背地の推定によく用いられる (McLennan et al., 1993)。そして $Eu/Eu^* - Th/Sc$ 判別図は後背地の推定に良く用いられる。さらにこれらの組成をもとに源岩の組成をミキシングモデルによって求めることも多い (Fedó et al., 1996; Hassan et al., 1999; 山崎ほか, 2000 a, b)。

2. 風化・侵食作用: この作用はアルカリ金属やアルカリ

土類の含有率を Al や Ti と言った元素に対比して評価される。その中で $Na/K, (Na+Ca)/K, (Na+Ca+K)/Al$ 比などはこの作用の評価に有効である。しかし, 本論ではこの作用については議論しない。

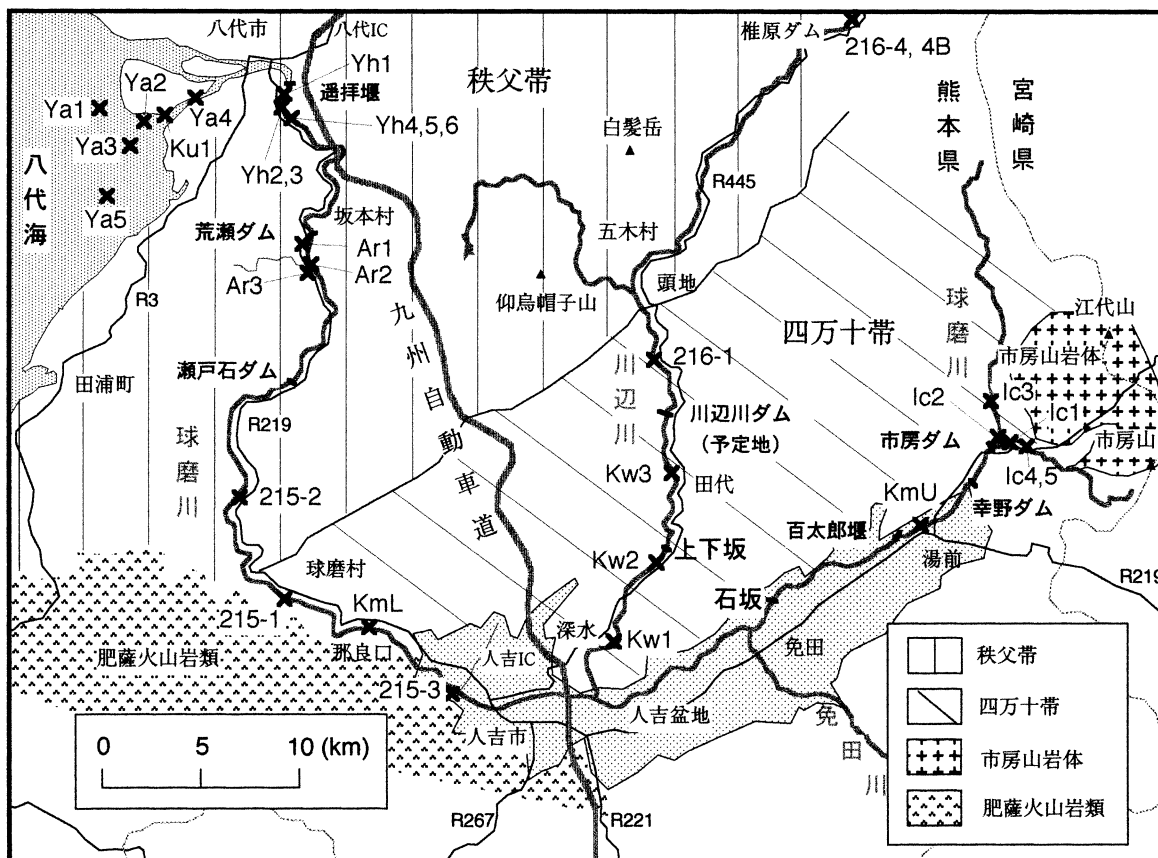
3. 運搬作用: 堆積作用の中でもっとも重要な元素組成の変化は分級作用によるものである。河川がゆったりと流れる時, 懸濁物として泥質堆積物は遠くまで運搬される。しかし, 砂や粗粒堆積物の運搬距離は長くない。したがって堆積物の粒度組成により元素組成も変化する。特に Al, Ti, Fe (酸化鉄や酸化水酸化鉄) は細粒堆積物に含まれやすい。そして, Zr はジルコンなどの重鉱物に含まれるためにシルトから細粒砂に濃縮しやすい。ここで重要なことは Al で代表される粘土や Fe には堆積環境を反映する重金属元素が吸着されたり, 含有されたりすることである。従って様々な試料の分析値をそのまま比較したのでは粒度組成による元素組成の変化を評価したことにはならない。そこで, Al, Ti, Fe による規格化することが重要である。

4. 続成作用 (堆積環境): この作用は酸化還元電位や pH に影響を受ける。重金属の多くは 2 価鉄と化学的な挙動が類似する。また, As は鉄の酸化物, 水酸化物に吸着されること (Price and Moore, 1982) など特別な濃縮の過程を持つ。また, 還元的環境で硫酸イオンが存在するところでは硫酸還元反応によって硫化物としても濃縮する可能性がある (例えば Calvert and Pedersen, 1993)。さらに, As や Zn, Cu, Pb などの重金属は有機物に吸着されたりする。

5. その他: 最も評価が難しいのは生体濃縮であり, プラクトンにどれほどの重金属が濃縮されるかと言った問題である。そして生態系の中でより高位のものへと濃縮される。藻類や植物プランクトンにはある程度の Fe, Zn, As, Cu といった元素が濃縮される。あわせて Br, I といった元素は藻類に濃縮するので堆積物の記録から基礎生産量の変化やこれらの保存量を評価できる。生体濃縮では P_2O_5 と Br, I との関係により評価が可能であるかもしれない。堆積物の記録から河川環境での生物生産量の推定を行なう研究は重要であり今後の研究課題でもある。

球磨川流域の地質概略

堆積物の後背地の地質は堆積物の元素組成に影響を与えるため以下に簡単に説明する (第 1 図)。球磨川流域は地質学的な地帯構造区分上は四万十帯 (村田・坂井, 1992; 九州地方土木地質図編纂委員会, 1985) に属する。四万十帯とは白亜紀から古第三紀の付加体であり, 堆積岩 (砂岩, 泥岩) 等からなる。球磨川上流の一房山の北西部ではこれらの地層に貫入して第三紀の花崗岩質岩石 (一房山花崗閃緑岩体, 半径約 10 km) が存在する。球磨川は川辺川との合流点までは四万十帯の中を流下する。四万十帯の堆積岩は泥質岩を主とする。そして, 砂岩や層状チャート, 緑色岩 (玄武岩質), 石



第1図 球磨川、川辺川および八代海における試料採取地点および地質概要。

灰岩などが含まれる。全体では中性ないし酸性岩の組成を持つと考えられる。一方、川辺川上流域は秩父帯(村田, 1992)に属しジュラ紀の付加体を主とする地帯である。これらは泥質岩を主として石灰岩, チャート, 緑色岩を含む。秩父帯に挟まれて存在する黒瀬川構造帯は蛇紋岩メランジであり, 花崗岩質岩石, 変成岩, 堆積岩などの岩体を含む。川辺川下流域は四万十帯の堆積岩から成り, 全体では同じく中性ないし酸性岩の組成を持つ。川辺川との合流点より下流の球磨川流域は, 河川の南北で地表に分布する岩石が大きく異なる。すなわち, ほぼ東西方向に直線的に伸びる境界により北側は四万十帯, 南側は第四紀の肥薩火山岩類に区分される。肥薩火山岩類(大木ほか, 1992)は安山岩溶岩を主としているので, 球磨川の下流域の堆積物はこの岩石に由来するものの寄与が大きいと言える。

試料採取地点

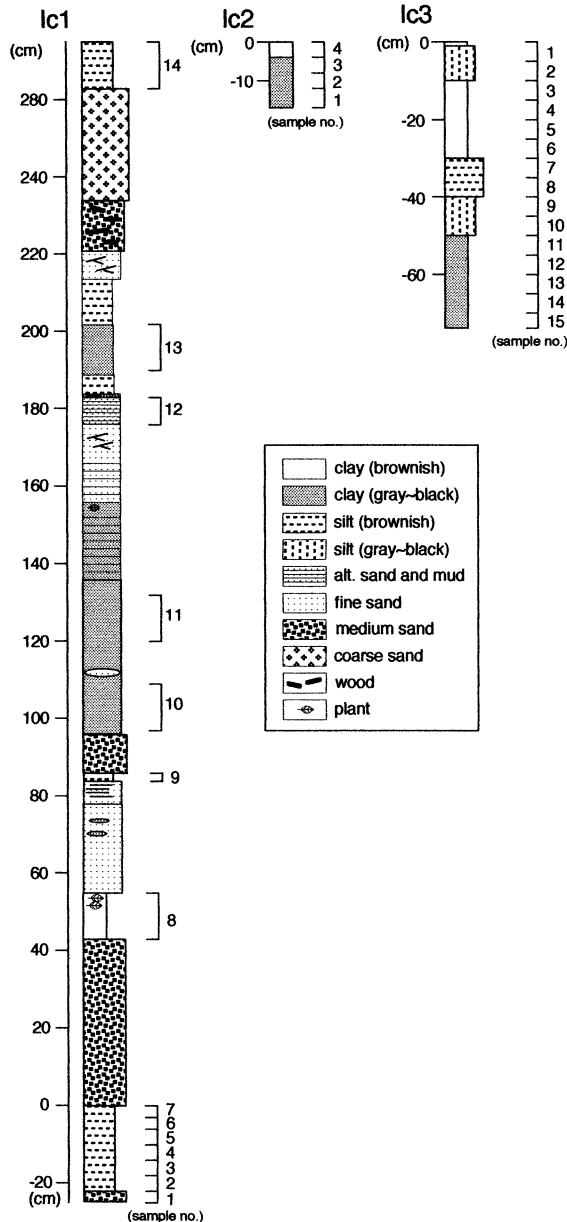
試料は粒度組成による元素組成の変化への影響をできる限り小さくするために泥質堆積物を採集するようにした。しかし, 川辺川や球磨川では泥質堆積物は堆積していないためシルト, 細粒~中粒砂を採集した。一房ダム, 荒瀬ダム, 球磨川河口の干潟では柱状採泥を行い, 堆積物のORP(酸化還元電位)の垂直変化を測定した。

試料採取地点を第1図に示した。

一房ダム: 2001年10月13, 14日に底質を採集した。柱状図を第2図に示す。ダム東側にのびるIc1地点ではいくつかの堆積サイクルが識別される。それらは下位より, 1) 極めて不淘汰で木片(数cmから1mをこえるものまで)やレキを含む粗粒砂層, 2) 平行葉理やトラフ型斜層理の発達した砂層, 3) 暗灰色ないし暗青灰色のシルトおよび粘土層からなる。1)は土石流堆積物と考えられ, 2)はダム湖の低水位時の河川堆積物, 3)は湛水時の懸濁物に由来する堆積物と考えられる。試料の採集層準を第2図に示している。Ic2, Ic3はダム湖の北にのびる谷筋で採取した。これらは比較的均質なシルトで構成され, 淡灰色ないし淡黄色を呈する。Ic1-1~7およびIc3-1~15は柱状試料を2~4cm間隔で分割した連続試料である。

荒瀬ダム: 2002年2月のダム水位低下時に柱状試料として採取した。表層の2~4cmは淡灰色~淡黄色のシルトからなりこれより下位は灰色ないし灰黄色の細粒砂からなる。Ar2では表層部(0~15cm)でORP(酸化還元電位)は+6~+10であるが, これより下位では-50~-120と低下し, 変化に富む(第3図)。Ar3では表層部からORPは-45であり, これより下位では-35~-100と変化するが低い値を示す。

川辺川, 球磨川の河床: 両方の河川の河床には泥質堆積物は認められない。河川の変曲点や淵に堆積している細~中粒砂を採取した(第1図)。諸元素の生体濃縮の影響を比較検討するため球磨川河床において藻類を採取した(試料215-3)。



第2図 市房ダムにおける湖底堆積物の柱状図。試料採取層準を示す。

遥拝堰：堰の上部の河岸の泥質堆積物 (Yh 1)，やや上流の河川の屈曲部の内側 (Yh 2, 3) およびさらに上流部 (Yh 4, 5, 6) において採取した。Yh 2～6 はシルトないし細粒砂である。

球磨川河口干潟および八代海：鼠蔵(そぞう)干潟 (Ku 1)，河口 (Ya 4, Ya 2) および八代海 (Ya 3, Ya 1, Ya 5) において柱状試料を採取した。Ku 1 では極細粒砂およびシルトを主として深さ 10～15 cm には淘汰の悪い粗粒砂が含まれる。ORP は -100 mV 前後で変化する (第4図)。Ya 4 は同様に極細粒砂～シルトからなる。ORP は 1 点を除いて Ku 1 と同様に -100 mV 前後である。深さ約 12 cm に木片が含まれる。Ya 2 は灰色～黒色粘土からなる。ORP は表層 (-50 mV) から次第に低下して 25 cm で -200 mV に達する。Ya 3 は極細

粒砂および粘土からなるが深度 27～30 cm に木片が含まれる。Ya 2 同様に ORP は表層から低下して深度 25 cm では -270 mV に達する。Ya 1 および Ya 5 はともに粘土からなる。Ya 1 では 14～22 cm に貝殻片が含まれる。ORP は Ya 2 および Ya 3 と比べればそれほど低くなく Ya 1 では -50～-150 mV, Ya 5 では 0～-100 mV の範囲にある。これらを総合すると河口中心部の沖合いに位置する Ya 3 に木片が認められることや堆積物の ORP 値が -200 mV 以下であることは特徴的である。

分析方法

採集した試料は 110℃, 24 時間乾燥後, 自動メノウ乳ばちにより粉碎した。そして蛍光 X 線分析装置 (リガク RIX 2000) を用いて粉末プレス法 (小笠原, 1987) により微量元素組成 (As, Pb, Cu, Zn, Cr, V, Sr, Zr, Th, Sc, U, Br, I [ppm]), 主元素組成 (TiO_2 , Fe_2O_3^* , CaO, P_2O_5 [wt%]) および TS (全イオウ [wt%]) を求めた (Fe_2O_3^* は全鉄を示す)。分析結果を第1表に示す。希土類元素およびいくつかの微量元素は放射化分析 (京都大学原子炉研究所の共同利用による) により求めた (第2表)。

なお希土類についての Eu/Eu^* 異常, Ce^* 異常は次式によって計算した。

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)^{1/2}; \text{ where Gd} = (\text{Sm} \times \text{Tb}^3)^{1/3} \quad (\text{Condie, 1993})$$

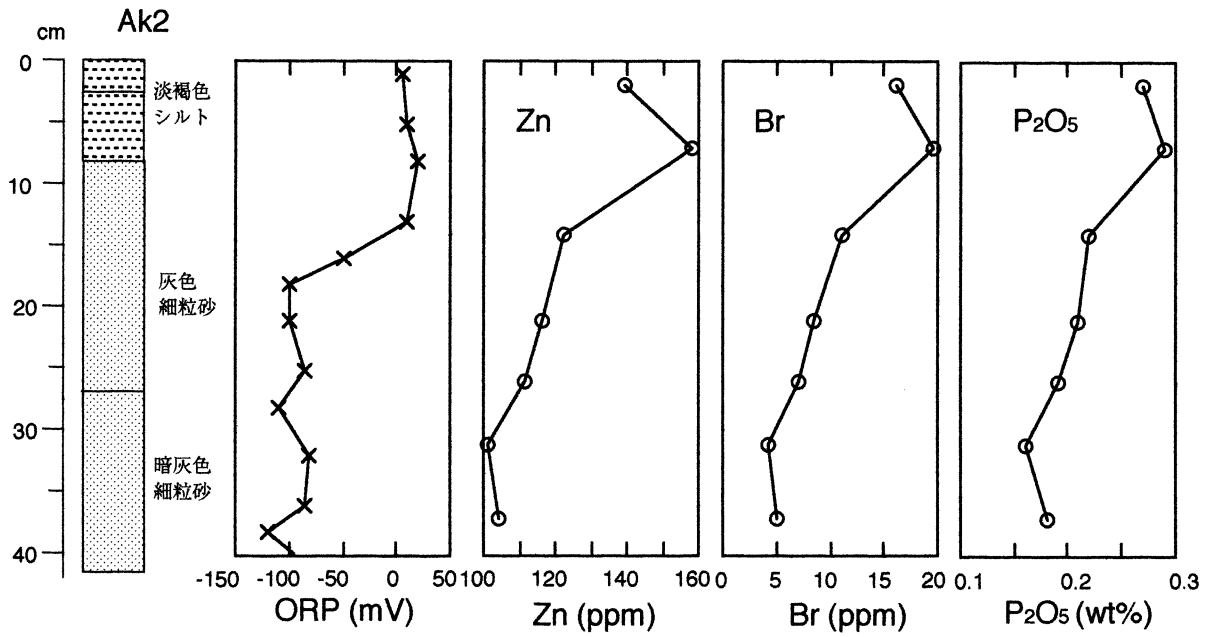
$$\text{Ce}^* = 5 \text{Ce}_N / (4 \text{La}_N + \text{Sm}_N) \quad (\text{Musashino, 1990})$$

堆積環境の評価

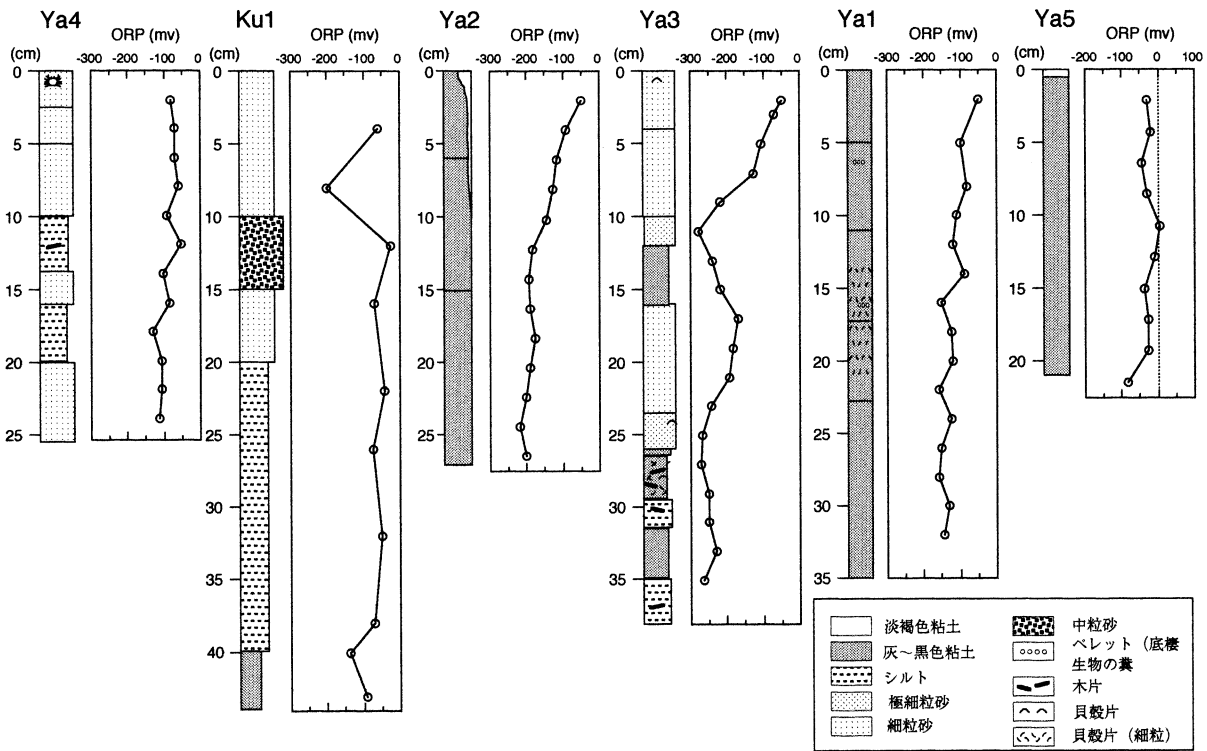
1. Zn- Fe_2O_3 判別図

微量元素のうち環境因子として用いられる代表的元素は As, Pb, Cu, Zn, Cr, V, U, Br, I である。このうち As, Pb, Cu, Zn, Cr, V は還元的な環境下では硫酸イオンの存在下で硫酸還元細菌により硫化物として堆積物中に濃縮する可能性がある。また, 粘土鉱物に吸着されるほか, 生体に濃縮したり, 有機物とも結合して化合物を作る。特に湖沼堆積物では As, Cu, Zn, V は有機物と結びつき濃縮しやすい (Tribouillard et al., 1994; Huerta-Diaz and Morse, 1992 etc.)。U は一般には U^{4+} は, U^{6+} にくらべて水に対する溶解度が低く還元的な環境で濃縮しやすい (Jones and Manning, 1994)。分析した試料では As, Cu, Zn, V の中では Zn の濃縮率に顕著な変化が認められる。ここでは Zn 濃度を用いて球磨川流域のそれぞれの堆積環境を評価する。ここで考慮すべきは Zn は親鉄元素であり一般には塩基性岩石に濃縮しやすいので, 後背地の組成を反映して堆積物中での濃縮率が変化すると予想される。また, 先に述べたように粘土鉱物に吸着されて濃縮する傾向がある。そこで Fe_2O_3 との相関を検討することによって Zn の濃縮率の異常を評価することとする。

第5図に各地点の堆積物の Zn- Fe_2O_3 クロスプロットを示した。この図には一般の干潟の堆積物組成の回帰直線もあわせて示し比較している。一般の干潟堆積物は Zn- Fe_2O_3 の間



第3図 荒瀬ダム堆積物 (Ak2) の柱状試料. ORP (酸化還元電位), Zn, Br, P₂O₅ 値を示す.



第4図 八代海 (球磨川河口) 干潟 (潟) の堆積物の柱状試料と ORP (酸化還元電位) を示す図.

に正の強い相関をもち、明瞭なトレンドを持っている (石賀ほか, 2002). これは堆積物の組成を代表すると言える. 一房ダムの堆積物の組成は良く集中してプロットされる. Zn-Fe₂O₃の間には良い相関が見られ, 一般の堆積物の Zn-Fe₂O₃ 組成線に近くやや下方に位置する. 球磨川, 川辺川の試料もほぼ同様にプロットされる. これに対して八代海の試料はこの組成線の上方にプロットされる. 河口の干潟の試料に比べ

やや沖合いの堆積物はより Zn に富んでいる. 遥拝堰の試料は八代海の試料の範囲の左側に位置する. また, 遥拝堰の上流の試料は八代海河口の試料の領域の中にプロットされる. 一方, 荒瀬ダムの試料は Zn-Fe₂O₃ に良い相関を持ち, 広い範囲に分布する. そして一般の堆積物の Zn-Fe₂O₃ 組成線よりは大きな傾きをもつ. 以上をまとめると一房ダム, 川辺川, 球磨川の試料は一般の堆積物の Zn-Fe₂O₃ 組成線上もしくは

第1表 球磨川, 川辺川, 八代海の堆積物の元素組成.

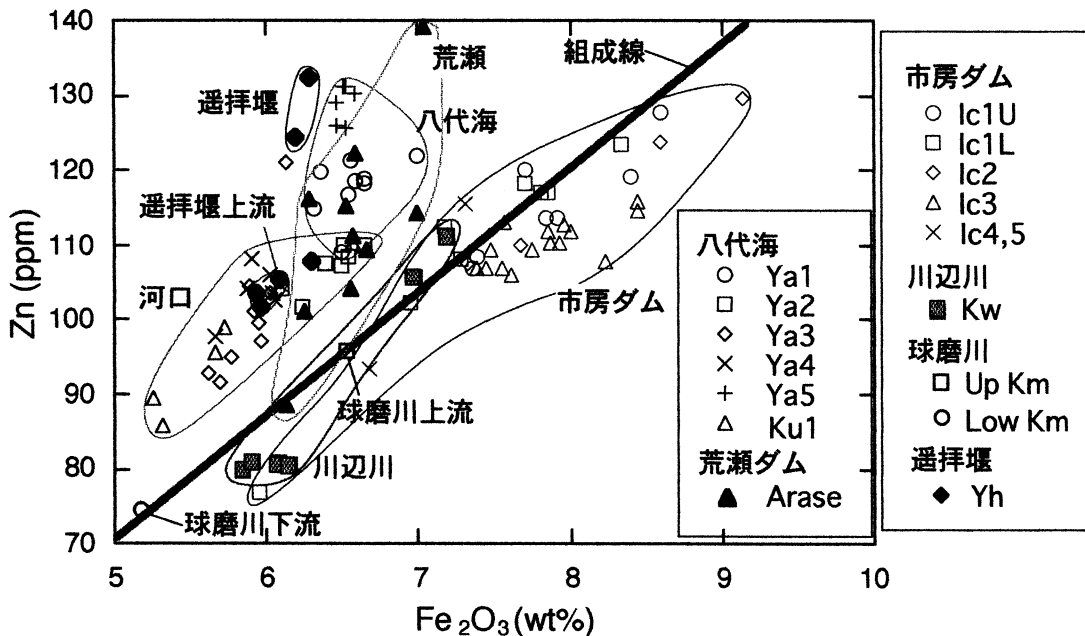
sample no.	ppm														wt%					
	As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sr	Y	Nb	Zr	Th	U	Br	I	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ca	CP ₂ O ₅	TS
Ichifusa																				
lc1-14	14	25	114	43	40	73	173	131	35	15	190	14	4.0	7	30	7.84	0.75	0.98	0.15	0.06
lc1-13	14	25	108	36	37	69	166	141	32	15	195	13	3.9	7	37	7.39	0.77	1.29	0.19	0.09
lc1-12	14	25	107	35	34	70	168	141	32	15	202	13	3.9	7	41	7.36	0.77	1.31	0.19	0.09
lc1-11	17	26	119	43	42	78	182	116	36	15	188	16	4.2	9	33	8.40	0.78	1.01	0.16	0.06
lc1-10	19	30	128	45	46	75	181	108	36	15	211	16	3.9	19	48	8.59	0.79	1.13	0.26	0.10
lc1-9	15	26	114	41	39	69	172	123	35	15	193	16	4.0	15	19	7.92	0.76	1.09	0.19	0.07
lc1-8	16	26	120	45	38	67	174	136	35	15	210	16	3.9	14	43	7.70	0.79	1.32	0.24	0.10
lc1-7b	17	30	123	52	41	75	177	128	37	16	198	16	3.9	20	20	8.34	0.86	1.41	0.25	0.10
lc1-7a	14	26	108	43	37	64	159	142	34	15	210	14	3.8	15	35	7.28	0.79	1.49	0.22	0.08
lc1-6	12	25	102	38	31	66	151	151	32	14	200	12	3.8	11	35	6.95	0.74	1.62	0.21	0.08
lc1-5	14	28	118	43	34	69	163	138	34	15	207	14	3.9	16	41	7.70	0.79	1.53	0.23	0.09
lc1-4	16	28	117	46	37	71	167	135	35	16	210	15	3.9	18	32	7.81	0.81	1.52	0.25	0.10
lc1-3	15	28	117	47	36	66	165	129	36	16	207	16	3.9	17	58	7.86	0.81	1.32	0.23	0.09
lc1-2	13	25	112	41	33	65	151	152	33	16	204	15	3.9	9	39	7.17	0.78	1.47	0.20	0.08
lc1-1	7	17	77	22	21	71	128	130	24	12	152	9	3.4	1	33	5.95	0.65	1.49	0.11	0.04
lc2-4	20	28	130	45	42	81	191	110	37	15	177	17	4.1	11	38	9.14	0.76	0.90	0.20	0.07
lc2-3	17	29	124	43	41	74	181	121	37	14	182	16	4.1	12	30	8.59	0.76	1.02	0.20	0.07
lc2-2	11	23	107	37	34	69	158	132	34	13	163	15	4.3	14	48	7.33	0.70	0.87	0.13	0.04
lc2-1	14	25	110	39	37	73	168	136	34	13	162	13	4.2	4	26	7.68	0.71	0.83	0.14	0.04
lc3-1	16	26	114	37	37	74	176	136	33	14	178	15	3.9	12	30	8.45	0.78	0.94	0.19	0.09
lc3-2	16	26	116	39	36	72	169	140	34	14	181	14	3.9			8.44	0.79	1.11	0.21	0.09
lc3-3	15	26	113	36	37	69	168	141	33	14	183	14	3.9	11	38	7.96	0.75	0.96	0.18	0.08
lc3-4	16	24	112	37	35	66	173	141	33	14	184	15	3.9			7.86	0.76	1.07	0.19	0.08
lc3-5	19	25	109	40	34	67	164	143	34	14	204	15	4.0			7.75	0.76	1.16	0.21	0.08
lc3-6	24	28	108	39	37	67	169	131	36	15	191	16	4.1	17	30	8.24	0.77	1.06	0.20	0.07
lc3-7	14	26	107	37	33	69	164	154	33	14	197	14	3.9			7.39	0.78	1.03	0.19	0.08
lc3-8	15	25	107	38	34	65	162	152	33	14	195	14	3.9			7.44	0.80	1.04	0.19	0.08
lc3-9	15	27	113	36	37	66	168	151	34	13	201	14	3.9	12	23	7.57	0.76	0.96	0.18	0.08
lc3-10	15	26	110	37	33	70	164	145	34	14	191	14	3.9			7.87	0.79	1.04	0.19	0.09
lc3-11	14	25	106	37	33	66	159	149	34	14	191	14	3.9			7.61	0.74	1.03	0.17	0.08
lc3-12	14	24	107	38	35	65	165	146	34	14	186	15	4.0	8	18	7.55	0.76	0.91	0.15	0.06
lc3-13	14	25	112	37	34	72	176	134	35	14	181	15	4.1			8.01	0.77	0.93	0.16	0.07
lc3-14	13	23	109	35	33	68	157	140	34	13	177	15	4.2			7.48	0.77	0.90	0.14	0.05
lc3-15	15	26	110	38	38	75	176	132	36	14	181	16	4.3	5	30	7.93	0.72	0.81	0.14	0.05
lc4	8	20	93	27	27	75	152	158	26	14	169	11	3.7			6.67	0.72	1.71	0.13	0.05
lc5	12	25	115	38	33	68	158	146	32	15	201	14	3.8			7.31	0.78	1.79	0.23	0.10
Kawabe																				
Kw1	7	17	81	28	35	83	121	129	21	8	132	8	3.2	1	25	6.08	0.55	0.98	0.11	0.04
Kw2	6	15	81	32	36	79	120	124	20	8	123	9	3.1	1	29	6.15	0.55	0.92	0.10	0.04
Kw3	7	15	80	29	34	74	118	125	21	8	128	9	3.1	1	37	5.85	0.55	0.96	0.11	0.04
216-1	7	15	81	26	40	74	123	117	21	10	135	9	3.1	3	10	5.90	0.58	1.10	0.12	0
216-4	10	23	12	39	71	108	156	110	30	12	202	12	3.4	10	27	7.19	0.73	1.17	0.20	0.1
216-4B	9	20	106	38	69	97	149	106	29	11	194	11	3.4	20	37	6.97	0.71	1.18	0.18	0.1
Kuma																				
KmU	10	18	96	30	28	71	129	84	27	10	148	12	3.9			6.52	0.56	0.78	0.09	0.04
KmL	7	15	75	21	21	58	91	160	17	6	109	8	2.7	1	25	5.16	0.41	1.37	0.09	0.04
215-1	7	13	87	31	24	74	141	184	18	7	113	7	2.4	1	28	7.58	0.60	1.81	0.10	0
215-2	7	16	87	24	20	66	140	174	19	8	157	8	2.8	1	30	6.14	0.64	1.43	0.01	0
215-3	12	29	195	32	26	50	129	141	26	9	166	10	2.9	36	58	6.94	0.59	1.69	0.39	0.2
Youhai																				
Yh1	8	22	104	38	34	73	126	156	24	9	156	9	3.3			5.94	0.59	1.34	0.15	0.09
Yh2	9	21	124	30	38	69	127	146	24	9	158	11	3.3	12	24	6.19	0.62	1.25	0.20	0.10
Yh3	9	24	132	31	39	67	134	145	26	9	171	11	3.4			6.28	0.59	1.14	0.21	0.13
Yh4	6	18	102	26	34	64	132	154	22	9	145	9	3.1			5.96	0.61	1.29	0.13	0.08
Yh5	7	17	105	27	31	74	128	154	21	8	141	9	3.1	2	29	6.09	0.60	1.29	0.13	0.08
Yh6	7	17	108	28	34	70	129	147	20	8	143	10	3.0	1	30	6.30	0.59	1.24	0.13	0.10

第1表つづき

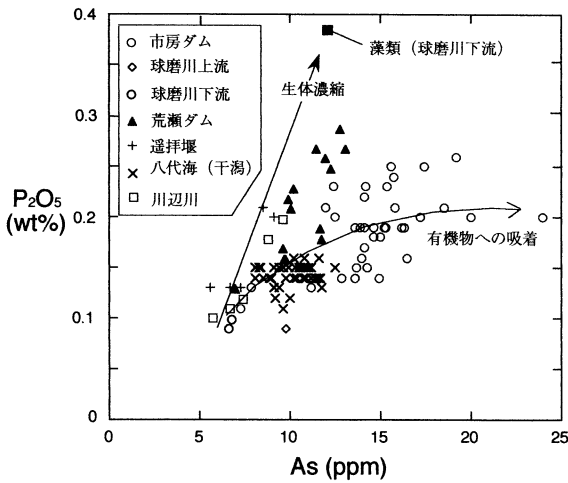
sample no.	ppm															wt%					
	As	Pb	Zn	Cu	Ni	Cr	V	Sr	Y	Nb	Zr	Th	U	Br	I	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaC	P ₂ O ₅	TS	
Yatsushiro																					
Ya1-1	10	22	120	33	36	68	129	157	26	10	169	11	3.4	87	45	6.36	0.65	1.54	0.16	0.36	
Ya1-3	11	21	115	33	34	73	131	160	26	10	178	11	3.4	76	47	6.31	0.63	1.55	0.15	0.39	
Ya1-5	11	23	119	36	36	71	142	151	28	11	172	12	3.5	74	58	6.64	0.68	1.38	0.14	0.41	
Ya1-7	11	22	119	33	37	69	133	161	28	11	169	12	3.5	70	52	6.58	0.66	1.70	0.14	0.42	
Ya1-9	11	23	121	31	37	67	129	172	28	11	164	12	3.4	73	61	6.56	0.67	1.99	0.14	0.44	
Ya1-11	13	24	122	38	39	71	148	148	29	11	164	12	3.5	76	50	7.00	0.71	1.33	0.15	0.49	
Ya1-13	11	23	109	33	37	66	131	150	28	11	174	12	3.5	58	32	6.50	0.68	1.19	0.15	0.47	
Ya1-15	11	23	117	31	38	68	142	152	27	11	174	10	3.5	64	31	6.54	0.67	1.37	0.14	0.47	
Ya1-17	12	23	118	35	38	70	135	155	28	11	171	13	3.5	63	34	6.65	0.68	1.44	0.14	0.53	
Ya2-1	10	20	104	29	34	69	123	154	26	11	182	10	3.4	48	39	6.11	0.67	1.17	0.14	0.34	
Ya2-3	11	21	108	34	37	74	137	149	27	11	177	11	3.4	50	44	6.54	0.70	1.15	0.15	0.37	
Ya2-5	11	22	110	33	37	72	133	147	27	11	173	10	3.4	55	44	6.64	0.67	1.10	0.16	0.40	
Ya2-7	11	22	110	33	36	71	140	148	27	11	176	11	3.4	54	42	6.51	0.69	1.12	0.15	0.44	
Ya2-9	10	21	108	33	34	70	133	149	27	11	183	10	3.4	53	36	6.39	0.68	1.13	0.15	0.44	
Ya2-11	10	21	107	34	37	71	138	148	26	11	176	11	3.4	54	39	6.50	0.69	1.14	0.14	0.42	
Ya2-13	10	19	102	32	34	69	131	149	25	10	176	10	3.3	45	47	6.24	0.64	1.12	0.15	0.44	
Ya3-1	9	20	95	27	33	77	123	155	24	9	183	9	3.3			5.77	0.61	1.21	0.14	0.47	
Ya3-3	9	18	93	26	29	71	121	157	24	9	175	10	3.3			5.62	0.61	1.21	0.13	0.53	
Ya3-5	12	21	121	34	32	64	126	149	27	10	176	11	3.3			6.14	0.64	1.17	0.16	0.92	
Ya3-7	9	19	104	28	33	68	127	154	26	10	178	10	3.3			5.89	0.62	1.17	0.14	0.56	
Ya3-9	9	19	101	26	33	71	127	152	25	10	173	10	3.2			5.92	0.62	1.18	0.14	0.47	
Ya3-11	9	19	92	28	32	64	122	156	25	9	168	10	3.3			5.70	0.63	1.33	0.13	0.51	
Ya3-13	11	20	97	32	33	65	127	154	26	10	176	11	3.3			5.96	0.62	1.28	0.14	0.84	
Ya3-15	11	20	103	32	31	62	116	157	26	10	170	9	3.4			5.93	0.65	1.30	0.14	0.95	
Ya3-17	10	20	103	31	31	64	120	152	26	10	172	11	3.3			6.03	0.64	1.14	0.15	0.67	
Ya3-19	10	24	99	26	31	71	126	153	24	9	159	10	3.3			5.95	0.61	1.21	0.14	0.63	
Ya4-1	8	18	98	28	36	79	127	149	24	9	179	9	3.2			5.67	0.63	1.12	0.15	0.32	
Ya4-3	8	20	104	30	38	87	131	153	25	10	181	11	3.3			5.88	0.65	1.13	0.15	0.46	
Ya4-5	10	20	108	37	41	73	131	154	26	10	181	10	3.3			5.90	0.64	1.13	0.15	0.56	
Ya4-7	11	21	105	33	39	72	136	149	26	10	182	10	3.4			6.09	0.67	1.11	0.15	0.62	
Ya4-9	8	22	103	34	39	76	130	152	27	10	183	10	3.4			6.04	0.63	1.10	0.15	0.50	
Ya4-11	9	21	106	36	40	75	138	153	27	11	191	11	3.4			6.03	0.63	1.10	0.15	0.56	
Ya4-13	9	20	103	36	39	77	127	153	27	11	194	11	3.4			6.06	0.65	1.08	0.15	0.52	
Ya5-1	11	21	131	29	38	69	135	160	25	10	156	11	3.3			6.51	0.65	1.65	0.15	0.34	
Ya5-3	11	21	126	30	40	72	128	159	26	11	159	12	3.4			6.53	0.68	1.60	0.15	0.35	
Ya5-5	12	22	130	30	41	73	131	157	25	10	160	12	3.4			6.58	0.68	1.56	0.14	0.36	
Ya5-7	11	22	131	29	39	75	131	160	26	10	161	11	3.4			6.52	0.67	1.63	0.14	0.39	
Ya5-9	12	21	129	29	39	70	127	166	25	10	158	11	3.3			6.47	0.65	1.70	0.14	0.38	
Ya5-11	11	23	126	26	39	73	124	162	25	10	161	12	3.3			6.46	0.67	1.63	0.15	0.35	
Ku1-1	8	17	86	22	30	76	99	149	20	8	141	8	2.9	20	37	5.31	0.57	1.15	0.14	0.24	
Ku1-2	9	18	89	24	31	68	96	152	22	8	147	8	3.1	19	22	5.26	0.55	1.15	0.12	0.37	
Ku1-3	10	20	99	30	31	67	115	147	23	9	154	9	3.1	23	28	5.72	0.59	1.11	0.12	0.42	
Ku1-4	10	18	96	27	33	66	112	148	22	8	147	9	3.0	21	31	5.67	0.57	1.12	0.11	0.60	
Ku1-5	12	21	110	35	37	69	126	143	26	10	168	11	3.3	32	35	6.57	0.66	1.08	0.13	0.77	
Arase																					
Ar1-1	12	26	148	41	36	63	137	143	29	11	190	12	3.4	17	36	6.75	0.68	1.35	0.25	0.2	
Ar1-3	12	26	148	39	35	65	137	143	29	11	190	13	3.4	18	33	6.85	0.71	1.32	0.26	0.1	
Ar1-5	13	28	158	45	33	62	150	131	30	11	194	13	3.5	14	38	7.08	0.69	1.31	0.27	0.1	
Ar1-7	10	25	160	36	34	67	140	155	27	11	181	12	3.3	22	29	6.76	0.68	1.52	0.23	0.2	
Ar2-1	12	26	139	37	31	60	147	144	29	11	196	13	3.8	16	38	7.03	0.68	1.31	0.27	0.1	
Ar2-3	13	27	158	40	32	63	141	133	30	11	192	12	3.5	20	42	7.08	0.71	1.23	0.29	0.1	
Ar2-5	10	22	122	35	33	68	138	150	28	11	189	12	3.4	11	21	6.58	0.65	1.24	0.22	0.1	
Ar2-7	10	22	116	33	30	65	137	154	27	11	186	12	3.5	8	32	6.27	0.67	1.21	0.21	0.1	
Ar2-9	12	22	111	35	29	61	141	150	28	11	195	12	3.5	7	38	6.56	0.68	1.15	0.19	0.1	
Ar2-11	10	21	101	33	29	61	136	151	27	11	178	11	3.5	4	19	6.25	0.65	1.12	0.16	0.1	
Ar2-13	12	23	105	35	32	65	135	145	30	12	207	13	3.7	5	24	6.55	0.69	1.08	0.18	0.1	
Ar3-1	10	21	116	34	32	67	138	150	27	11	190	11	3.4	5	24	6.52	0.68	1.19	0.17	0.1	
Ar3-3	7	17	89	30	28	76	132	149	22	9	160	10	3.1	2	31	6.12	0.62	1.17	0.13	0.1	
Ar3-5	10	19	110	38	33	68	148	138	24	10	168	11	3.1	4	26	6.66	0.68	1.23	0.16	0.1	
Ar3-7	12	23	115	44	41	73	153	142	30	12	194	13	3.5	5	15	6.99	0.73	1.17	0.18	0.1	

第2表 球磨川, 川辺川, 八代海の堆積物の希土類元素組成.

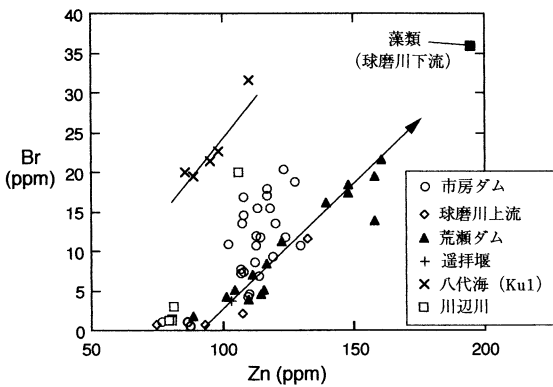
sample no.	lc1-7	lc1-8	lc1-10	lc2-4	lc3-1	lc3-9	lc3-15	KmU	KmL	Kw1	Kw2	Kw3	Yh3	Yh6	Ya1-1	Ya2-1	Ya3-1	Ya4-1	Ya5-1	Ku1-1
ppm																				
La	44.1	43.8	45.5	43.1	39.6	44.7	46.5	30.0	15.3	18.8	18.1	20.2	27.9	21.2	32.9	33.3	31.4	27.5	31.7	23.0
Ce	88.0	87.1	89.6	94.0	76.4	87.4	94.6	55.1	28.6	32.7	31.9	32.6	54.3	41.2	41.8	43.5	58.1	50.5	59.3	40.4
Sm	8.7	8.5	8.9	8.7	7.7	8.4	8.0	5.0	2.9	3.7	3.6	3.7	5.7	4.0	6.4	6.5	6.1	5.3	6.1	4.3
Eu	1.7	1.4	1.6	1.7	1.5	1.7	1.5	0.9	0.7	0.7	0.8	0.7	1.1	0.9	0.8	0.8	0.9	0.9	1.0	0.7
Gd	2.8	2.2	3.9	3.1	1.7	2.1	2.3	0.5	0.1	0.1	0.2	0.2	0.8	0.3	0.6	0.5	0.9	0.6	1.1	0.3
Tb	1.0	0.9	1.1	1.0	0.8	0.9	0.9	0.6	0.3	0.3	0.4	0.4	0.6	0.4	0.5	0.5	0.7	0.6	0.7	0.4
Yb	3.8	3.7	3.7	3.6	3.0	3.2	3.3	1.9	1.3	1.7	1.8	1.7	2.7	2.3	2.4	2.5	2.4	2.5	2.4	1.8
Lu	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.4	0.2	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.3
Chondrite-normalized																				
La	120.2	119.2	123.9	117.6	107.9	121.8	126.7	81.8	41.6	51.3	49.3	55.1	76.1	57.6	89.6	90.8	85.7	74.9	86.4	62.7
Ce	91.9	91.0	93.6	98.2	79.9	91.4	98.9	57.6	29.9	34.2	33.4	34.1	56.7	43.0	43.7	45.4	60.7	52.8	62.0	42.2
Sm	37.7	36.8	38.7	37.7	33.2	36.2	34.6	21.8	12.7	15.9	15.5	16.1	24.5	17.5	27.7	28.0	26.3	23.0	26.6	18.7
Eu	19.0	16.6	18.4	19.4	16.7	19.8	17.5	10.2	8.1	8.4	8.9	8.0	12.1	10.1	8.7	9.1	10.6	10.2	11.4	8.2
Gd	22.0	20.3	24.6	22.8	18.6	20.1	20.8	12.8	6.9	8.1	8.9	9.3	14.5	10.1	13.2	12.3	15.1	13.3	16.0	9.9
Tb	16.8	15.1	19.6	17.7	13.9	15.0	16.1	9.8	5.1	5.7	6.7	7.1	11.2	7.7	9.1	8.1	11.4	10.2	12.4	7.2
Yb	15.3	14.8	14.8	14.3	12.0	13.0	13.3	7.6	5.1	6.9	7.2	6.9	11.0	9.1	9.5	9.9	9.6	9.9	9.9	7.2
Lu	14.2	14.2	13.9	13.3	13.1	12.3	12.7	9.3	6.2	7.1	6.6	7.3	9.9	7.0	10.9	10.9	10.0	9.5	9.9	7.5
Eu/Eu*	0.66	0.61	0.60	0.66	0.67	0.73	0.65	0.61	0.86	0.74	0.76	0.65	0.64	0.76	0.45	0.49	0.53	0.58	0.55	0.60
Ce*	0.96	0.97	0.95	1.05	0.94	0.96	1.01	0.92	0.91	0.84	0.85	0.79	0.93	0.95	0.62	0.63	0.90	0.89	0.91	0.86
LaN/SmN	3.18	3.24	3.20	3.12	3.26	3.37	3.66	3.75	3.28	3.22	3.18	3.41	3.10	3.29	3.23	3.25	3.26	3.25	3.25	3.36
GdN/YbN	1.43	1.38	1.66	1.59	1.56	1.55	1.57	1.68	1.35	1.17	1.24	1.35	1.32	1.11	1.39	1.24	1.57	1.35	1.62	1.38
LaN/YbN	7.84	8.08	8.35	8.20	9.02	9.37	9.56	10.72	8.09	7.42	6.89	7.96	6.94	6.34	9.41	9.16	8.94	7.57	8.75	8.72
Th/Sc	0.94	0.95	0.96	0.89	0.79	0.87	0.89	0.87	0.60	0.74	0.81	0.76	0.77	0.70	0.87	0.88	0.83	0.85	0.88	0.76
ppm																				
Sc	16.7	15.8	16.2	18.0	16.4	15.9	17.3	12.6	10.2	11.1	11.2	10.5	14.1	13.0	10.1	9.9	12.1	12.3	13.4	10.4
Hf	6.2	6.7	6.7	5.2	5.9	6.9	5.7	4.5	2.9	3.8	3.9	3.4	5.6	4.7	4.1	4.6	6.3	5.3	4.6	4.3
Ta	1.3	1.3	1.4	1.1	1.1	1.1	1.1	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.8	0.7	0.6	0.7	0.8	0.7	0.8	0.6
Th	15.7	15.0	15.5	16.0	13.0	13.8	15.5	11.0	6.2	8.3	9.1	8.0	10.9	9.1	8.8	8.7	10.1	10.4	11.8	7.9
U	3.8	3.5	3.8	4.0	3.5	3.4	3.4	2.5	1.7	2.3	2.1	2.3	2.6	2.5	3.2	3.4	3.1	3.0	3.2	2.3
Sb	1.8	1.4	1.8	2.0	1.5	1.6	1.6	1.4	0.9	0.9	0.8	0.9	1.5	0.9	1.0	0.9	0.9	1.0	0.9	0.7
Rb	140	130	154	159	142	131	171	146	91	103	105	108	113	106	110	110	121	117	128	97
Cs	10.5	9.4	11.1	12.0	9.9	9.3	9.9	7.5	4.4	6.1	5.7	5.6	7.8	6.1	5.5	5.3	6.3	6.3	7.1	4.5
Ba	457	435	395	512	536	522	522	476	324	411	395	394	487	356	386	383	410	382	319	331



第5図 球磨川(市房ダム, 荒瀬ダム, 遥拝堰を含む), 川辺川, 八代海(干潟)の堆積物のZn-Fe₂O₃相関図. 一般の堆積物のZn-Fe₂O₃相関を示す組成線を表した. 荒瀬ダム, 遥拝堰, 八代海の堆積物ではこの組成線よりもZnが高い領域にプロットされる.



第6図 球磨川(市房ダム, 荒瀬ダム, 遥拝堰を含む), 川辺川, 八代海(干潟)の堆積物の P_2O_5 -As相関図. 球磨川の川辺川と合流地点の下流の藻類の組成を参考のために示す. 荒瀬ダムの試料はやや明瞭な正の相関を示し, 生体濃縮による両元素の濃縮を示唆する. 市房ダムの試料はAsの濃縮を示し, これらは湖底堆積物中の木片(腐植)や泥炭に吸着されている可能性がある.



第7図 球磨川(市房ダム, 荒瀬ダム, 遥拝堰を含む), 川辺川, 八代海(干潟)の堆積物のBr-Zn相関図. 球磨川の川辺川と合流地点の下流の藻類の組成を参考のために示す. 荒瀬ダムの試料は明瞭な正の相関を示し, 生体濃縮による両元素の濃縮を示唆する. 市房ダムの試料は相関を示さずBrが増加する傾向をもつ. 八代海の試料は海水中にBrが高濃度で含まれることと, 藻類への濃縮によりBrは高い値を示す.

これに近い位置にプロットされるが, 荒瀬ダム, 遥拝堰, 八代海の試料はこれよりもZnに富んだ領域にプロットされる.

2. As- P_2O_5 判別図

Asは堆積環境や有機物の蓄積などに関係して, 堆積物中の含有率は変化する.

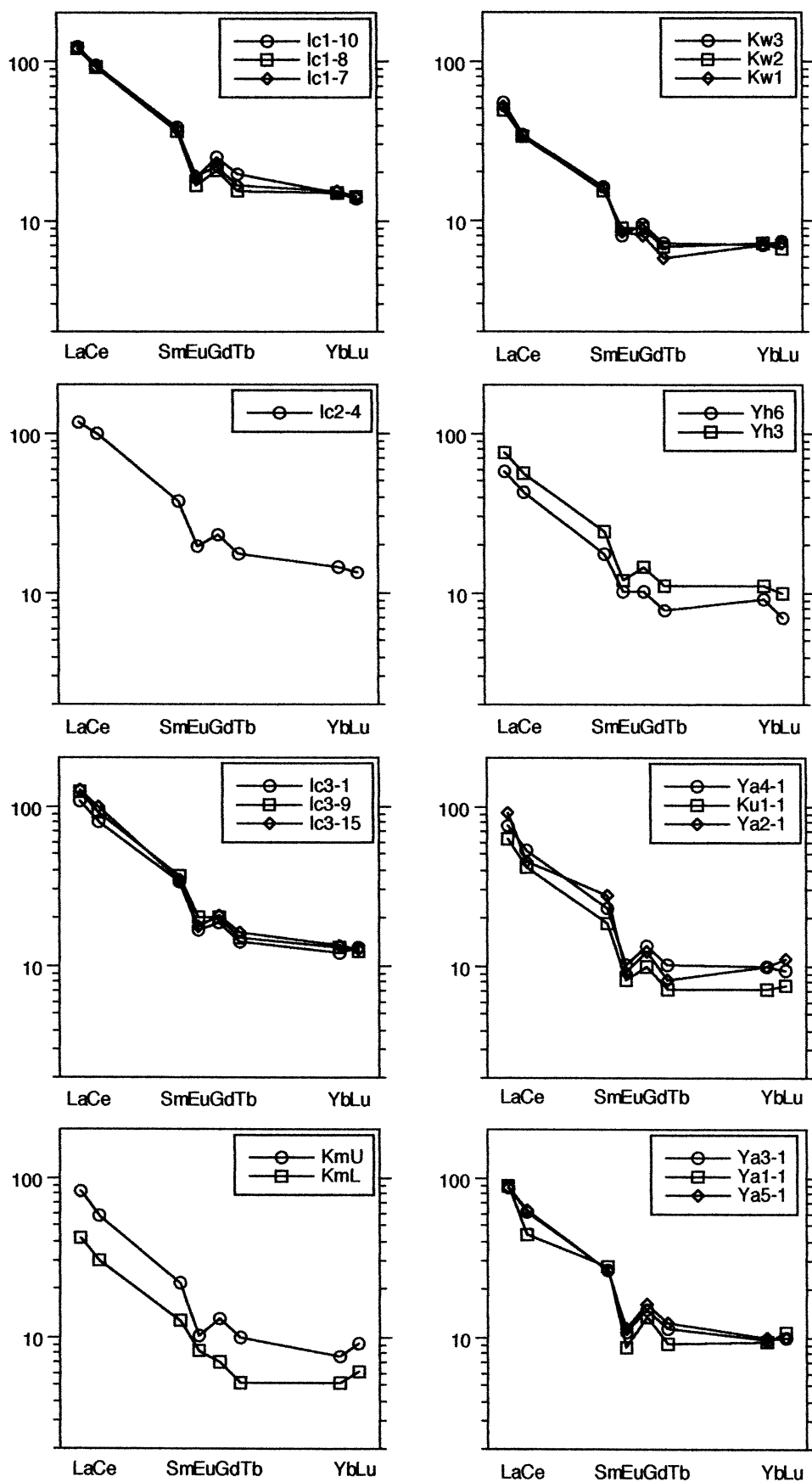
特に今回検討した試料の中では一房ダムの試料でAs含有率は他の試料に比べて高くなっている(多くが12 ppm以上). また, これらの試料では P_2O_5 の含有率も高いものがある. AsとPは同族元素であり, 化学的挙動が類似するとこ

ろから自然環境でも生体や堆積物への濃縮過程は類似すると言える(Ferguson and Gavis, 1972). そこでAs- P_2O_5 を作成した(第6図). 一房ダムの試料は分散しているが, 荒瀬ダムの試料を除いて他の試料に比べAs, P_2O_5 ともに高い領域にプロットされる. As- P_2O_5 共にもっとも低い値をもつ川辺川や球磨川の試料の位置から右上方に八代海の試料が分布して, このさらに右上方に川辺川の試料がプロットされる. 一方, 荒瀬ダムの試料はAs- P_2O_5 の間に正の良い相関を示し, これらは一房ダムの試料よりも P_2O_5 に対して高い領域にある. 参考に示した球磨川の藻類の値(As=12 ppm, P_2O_5 =0.39 wt%)はこれらの値よりもはるかに高い位置にプロットされ, 遥拝堰の P_2O_5 の高い試料を結ぶ直線の延長上に位置する. これらのことを総合すると一房ダムの試料は堆積物に含まれる高等植物片がAsを吸着している可能性がある. 荒瀬ダムの試料は藻類が生体濃縮するAsと P_2O_5 の相関関係に近似するが, 藻類の組成よりもやや低くなっていることは, 堆積物に含まれる有機物に関係するAs含有量がAs- P_2O_5 の相関直線の傾きを緩くしていると考えられる. SbはAsと化学的挙動が類似している. 一房ダム及び球磨川上流の試料では含有量は1.4~2.0 ppmと他の試料に比べて高くなっている. ただし, 遥拝堰の試料(Yh 3)は1.5 ppmである. このようなSbの濃縮は堆積環境もしくは有機物への吸着に関連するものと考えられる.

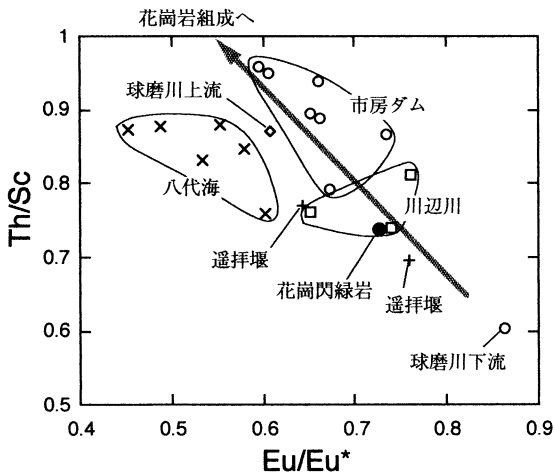
3. Br-Zn 判別図

Br, Iは藻類に濃縮しやすく, とくに海棲藻類には極めて高い濃度(いずれの元素も数百ppm~3000 ppm程度)で濃縮するとされている(Bowen, 1979). 従って藻類のクロロフィルは堆積物中では容易に分解するが, BrおよびIは堆積物に保存される可能性はある. しかし, Brは水に良く溶解するので堆積物中のBr濃度は堆積環境(間隙水の交換の程度)を反映する可能性がある. そこで先に述べたZn濃度との比較検討(Br-Zn判別図: 第7図)を行うこととする.

この判別図で特徴的であることは荒瀬ダムの試料でBr-Zn両者に明瞭な相関が見られることである. 球磨川の河床の藻類の試料はこのトレンドの延長上に位置している(Br=36 ppm, Zn=195 ppm). 一房ダムの試料はこのトレンドの左下の低い位置(Br=5 ppm, Zn=110 ppm)から垂直に分散して分布する. 川辺川および球磨川の試料は2試料を除いて低いBr値をもつ. そして荒瀬ダムの試料の分布域よりも低い位置で, 左方にプロットされる. 例外となっている2試料のうち球磨川の試料は荒瀬ダム試料の領域のほぼ中央部に, 球磨川の試料は一房ダムの試料の分布域の上位にプロットされる. 八代海の干潟の試料は河口のKu 1 (Ya 6)について分析を行ったが, 海成堆積物であるため高いBr値で特徴付けられ, その他の試料に比べBrについてより上位のトレンドをもつ. これは海水中のBrは非常に高い値(Br=67 ppm)を示し, 堆積物の間隙水となっていることによる. また, 堆積物に含まれる海成プランクトンにも高いBrが含まれているためであろう.



第8図 球磨川(市房ダム, 荒瀬ダム, 遥拝堰を含む), 川辺川, 八代海(干潟)の堆積物の希土類元素組成(標準試料コンドライトで規格化している). 八代海の試料は強い Eu/Eu^* の負異常が認められ他の試料とは起源が異なることを示す.



第9図 球磨川(市房ダム, 荒瀬ダム, 遥拝堰を含む), 川辺川, 八代海(干潟)の堆積物のTh/Sc-Eu/Eu*判別図(堆積物の源岩の組成を推定する図)。川辺川の組成は一般的な花崗閃緑岩の組成に近い。市房ダムの堆積物は市房花崗岩体由来するためEu/Eu*値はより低くなる。八代海の組成は最もEu/Eu*値が低いものがあり, 球磨川, 川辺川のもたらず堆積物以外の物質の関与が大きい。

REE, Th/Sc 比から見た堆積物のミキシングモデル

REEは一般には+3の価数を持ち重希土類から軽希土類までの元素はそれぞれ化学的な挙動が類似する。しかし, Eu(+3, +2)およびCe(+3, +4)は価数が変化することがあり, 源岩や堆積環境の評価を行なう重要なパラメーターである。Ce⁴⁺はCe³⁺に比べて水に対する溶解度が低い。Ce⁴⁺は酸化物として濃縮しやすく, Ce³⁺値は堆積環境を反映する(Liu et al., 1988; Elderfield et al., 1990)。そのため一般に還元的な堆積環境で形成された堆積物についてはCe³⁺値に負の異常が認められる。八代海の試料(Ya 1-1, Ya 2-1)はCe³⁺=0.62, 0.63を示し, やや還元的環境で形成されたと言える。しかし, その他の試料は明瞭な負異常が認められないので, 強い還元環境で堆積したことを示唆するものはないといえる。これまでAs, Zn, P, Os, Br, Iなどをもちいて堆積環境を議論したが八代海の試料を除いて極めて還元的な環境で堆積したことを示唆する試料はなく, 多くの元素の濃縮が有機物への吸着に関係する可能性がある。

次に源岩の組成について考察する。球磨川上流域および川辺川からもたらされる砕屑物がどのような割合で混合して八代海へ運搬されているかをミキシングモデルを用いて評価する。検討する試料として一房ダム, 川辺川, 遥拝堰, 八代海の試料と球磨川の上流と下流の試料を用いた。

Th/Sc比ではこれらの試料は球磨川下流のものを除いて, 0.7~1.0の範囲にあり有意な差異は認められない。しかし, Eu/Eu*は0.45~0.75の範囲で分散しており, それぞれの地域の試料はあるまとまりのある範囲にプロットされる。Eu/Eu*の平均値は一房ダムの試料(0.65), 川辺川(0.72), 遥拝堰(0.70), 八代海(0.53)であり, 八代海の試料はもっとも低い値をもち一房ダム, 川辺川, 球磨川など, どの地域の試料と

も組成はもっとも花崗岩質岩石に由来する可能性が高い。川辺川上流の試料(1試料であるが)は一房ダムの試料の組成の範囲に近い位置にプロットされる。

遥拝堰の試料は川辺川の試料と類似のEu/Eu*をもつ。一房ダムの試料と川辺川の試料とのミキシングモデルではEu/Eu*値については60:40のモデル(Eu/Eu*=0.68)は遥拝堰の平均値(Eu/Eu*=0.70)に近似するが, わずかに低い。このことは一房ダムの試料の示す組成により塩基性の組成をもつ起源物質が寄与している可能性がある。

球磨川下流の試料は最も高いEu/Eu*値と低いTh/Sc比をもっており堆積物の起源は全く異なる。球磨川の川辺川との合流点以下では安山岩質火山岩, 火砕岩からなる肥薩火山岩類が広く分布する。そのため後背地の組成が地域的な岩石の組成に影響されている可能性がある。川辺川下流の試料はこのような安山岩質の物質の混合によって組成が他の試料とは異なったものとなっている可能性がある。事実, 遥拝堰, 八代海などの組成はこのような安山岩質岩石の組成とは全く異なるものである。遥拝堰の試料(Eu/Eu*=0.70)が一房ダムの試料(Eu/Eu*=0.65)に比較してEu/Eu*値が高くなるのは, このような安山岩質の組成が多少関与していることが考えられる。しかし, 一房ダムの試料に示されるような花崗閃緑岩起源の明瞭なEu/Eu*の負異常は遥拝堰の試料では認められない。

ここでREEパターンについて別の指標を検討する。La_N/Yb_N値はREEは軽希土類と重希土類の比を示し, REEパターンの傾きを示す。花崗岩質の岩石を後背地にもつ程この値は高くなり, 塩基性のそれでは逆に低くなる。平均値では一房ダムの試料(8.63), 川辺川(7.42), 遥拝堰(6.64)の順に低くなる。このことは一房ダムの試料がもっとも発達した組成をもち, 遥拝堰の試料には前述のように肥薩火山岩類に由来する物質の寄与があることを示す。八代海の試料(8.76)はこれらのいずれよりも高く球磨川の流域の岩石以外の組成の寄与が大きい。そこでもう一度Eu/Eu*の負異常について検討することとする。八代海の試料の組成が球磨川や川辺川流域に堆積する物質からはその組成が説明できないことは, 干潟の堆積物は潮流に乗って運ばれる堆積物の寄与が大きいものと考えられる。これらは懸濁物として運ばれるため, より広範囲の後背地からもたらされている可能性がある。八代海は地質学的には東は秩父帯のジュラ紀の付加体を主とする地帯であり, 西は天草諸島により囲まれている。ジュラ紀の付加体についてはそれらを構成する泥質岩の組成は非常に発達した後背地からもたらされたものとされている(道前・石賀, 2000 a, b)。しかし, 川辺川の底質の試料が示すように, ジュラ紀付加体中には緑色岩, 砂岩その他様々な岩石が含まれており, 総和としてはそれほど発達した組成にはならない。したがって八代海の干潟の試料が非常に低いEu/Eu*値を持つことの説明としては付加体以外の地質体からの物質の供給を考える必要がある。天草諸島には白亜紀から古第三紀にかけての堆積物が広く分布しており, これらは低いEu/Eu*値(=0.39)により特徴付けられる(山崎ほか, 2000 a, b; 第3表)。これらはTh/Sc値(1.67)は高い。ここで遥拝堰の試料(Yh)

第3表 球磨川, 川辺川, 八代海の堆積物の希土類元素組成を用いたミキシングモデル. 八代海の低い Eu/Eu*値は球磨川, 川辺川の組成のみでは説明できない. そこで天草諸島の古第三系-白亜系の組成 (Pal-Cret) と遙拝堰の堆積物の組成を混合したモデルを示した.

sample no.	Observed				Model 1			Pal-Cret	Model 2		
	lc av	Kw av	Yh av	Ya av	60:40	lc:Kw 70:30	80:20		Yh:P-C		
ppm								60:40	50:50	40:60	
La	43.9	19.0	24.5	30.0	34.0	36.4	38.9	27.2	25.6	25.9	26.1
Ce	88.2	32.4	47.7	48.9	65.9	71.4	77.0	55.5	50.8	51.6	52.4
Sm	8.4	3.7	4.9	5.8	6.5	7.0	7.5	4.7	4.8	4.8	4.7
Eu	1.6	0.7	1.0	0.8	1.2	1.3	1.4	0.9	0.9	0.9	0.9
Gd	2.6	0.2	0.5	0.6	1.6	1.8	2.1	0.5	0.5	0.5	0.5
Tb	0.9	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6
Yb	3.5	1.7	2.5	2.3	2.8	2.9	3.1	1.9	2.3	2.2	2.1
Lu	0.5	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3
Chondrite-normalized											
La	119.6	51.9	66.9	81.7	92.5	99.3	106.1	70.8	68.5	68.9	69.3
Ce	92.1	33.9	49.9	51.1	68.8	74.7	80.5	54.1	51.6	52.0	52.4
Sm	36.4	15.9	21.0	25.0	28.2	30.3	32.3	22.1	21.4	21.5	21.6
Eu	18.2	8.4	11.1	9.7	14.3	15.3	16.2	7.8	9.8	9.5	9.1
Gd	21.3	8.8	12.3	13.3	16.3	17.5	18.8	15.4	13.6	13.9	14.2
Tb	16.3	6.5	9.4	9.7	12.4	13.4	14.4	12.9	10.8	11.2	11.5
Yb	13.9	7.0	10.0	9.3	11.2	11.8	12.5	11.3	10.5	10.7	10.8
Lu	13.4	7.0	8.4	9.8	10.8	11.5	12.1	12.1	9.9	10.3	10.7
Eu/Eu*	0.65	0.72	0.70	0.53	0.68	0.67	0.67	0.39	0.58	0.55	0.52
Ce*	0.98	0.83	0.94	0.80	0.92	0.93	0.95	0.97	0.95	0.96	0.96
LaN/SmN	3.29	3.27	3.20	3.27	3.28	3.28	3.28	3.32	3.24	3.26	3.27
GdN/YbN	1.53	1.25	1.22	1.42	1.42	1.45	1.48	1.30	1.25	1.26	1.27
LaN/YbN	8.63	7.42	6.64	8.76	8.15	8.27	8.39	6.28	6.50	6.46	6.42
Th/Sc	0.90	0.77	0.73	0.84	0.85	0.86	0.87	1.67	1.11	1.20	1.30

の組成と白亜紀から古第三紀にかけての試料の組成の平均値 (P-C 値; Eu/Eu* = 0.39, 第3表) を用いて八代海の試料のモデルを考察する. Yh:P-C = 60:40, 50:50, 40:60 を求めるとそれぞれ 0.58, 0.55, 0.52 となり八代海の試料についての Eu/Eu* = 0.53 を満たす値が得られる. したがって八代海には球磨川から運搬されている堆積物の組成に匹敵する, もしくはそれ以上の物質が潮流によってもたらされていることとなる. このモデル (Yh:P-C = 50:50) により得られる高い Th/Sc = 1.20 は八代海の組成 (Th/Sc = 0.84) とは異なっている. これは懸濁物が重鉱物に対して分級作用を及ぼすためであろう. すなわち Th を含むジルコンをはじめとする重鉱物は懸濁物から取り除かれやすい. いずれにしても八代海の堆積物が球磨川や川辺川の堆積物とは有意に異なる組成を示すことは球磨川水系に存在する多数のダムや堰のために堆積物の供給が稀少であることによるかもしれない.

ま と め

1. 一房ダムは水位の変化に対応して泥質堆積物から土石流に由来するれき質堆積物まで堆積層は変化する. しかし, 堆積物に含まれる植物片 (様々な木片や葉) などは湖底に

おいて泥炭化して P₂O₅ に比較して As を吸着している.

2. 荒瀬ダムでは Br-Zn に明瞭な正の相関があり, 藻類の濃縮する Br-Zn の値に向かうトレンドを示す. 一房ダムの試料は Zn の含有率に無関係に Br 含有率が高くなる. 川辺川, 球磨川の試料では Br-Zn 共に低い.
3. 荒瀬ダム, 遙拝堰の試料は Zn-Fe₂O₃ 図では一房ダムや川辺川, 球磨川の試料のなす正の相関 (トレンド) よりも Zn について高い領域にプロットされる. これはより停滞した環境での Fe₂O₃ に対する Zn の濃縮を示す.
4. REE パターンから計算される Eu/Eu* と Th/Sc 比からのミキシングモデルおよび La_N/Yb_N 値による源岩の評価を行った. 球磨川下流の遙拝堰の組成 (Yh) は一房ダムの試料に示される球磨川の組成と川辺川のそれとの 60:40 の割合の混合物に比較的近似する. しかし, Th/Sc 比では十分に説明できないため, 球磨川下流に分布する肥薩火山岩類 (安山岩質岩石) に由来する物質の寄与があると考えられる. 八代海の干潟の堆積物の組成は球磨川水系の岩石の組成とは異なる. その堆積物は八代海のより広範囲の発達した組成を起源とする可能性がある. すなわちこれらの起源として八代海西岸の天草諸島の白亜紀-古第三紀の堆積物 (P-C) に由来し, 潮流により運ばれる懸濁物の寄

与が大きい可能性がある。Eu/Eu*についてのミキシングモデルでは Yh : P-C = 50 : 50 もしくは 40 : 60 により説明される。

5. このように八代海の堆積物が球磨川や川辺川の堆積物とは有意に異なる組成を示すことは、球磨川水系に存在する多数のダムや堰のために堆積物の供給が稀少であることによるかもしれない。

謝 辞

本調査研究を行うにあたり野外調査に協力いただいた方および情報提供を下さった多くの方々に感謝致します。日本自然保護協会の程木義邦博士はじめ協会の方々、名古屋女子大学村上哲生先生、須田ひろ実女史には日頃より研究討論をいただいた。現地調査では吉村勝徳氏、つる詳子氏、八代漁業協同組合、川辺川漁業協同組合のみなさんにお世話になった。また、本調査に快く協力を下さったボランティアの方々に記して感謝致します。

引用文献

- Bowen, H. J. M., 1979, *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press Inc., London.
- Calvert S.E. and Pedersen T.F., 1993, Geochemistry of recent oxic and anoxic marine sediments: implication for the geological record. *Marine Geol.*, **113**, 67-88.
- Condie K.C., 1993, Chemical composition and evolution of the upper continental crust: Contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol.*, **104**, 1-37.
- 道前香緒里・石賀裕明, 2000 a, 堆積岩の元素組成からみた内帯・外帯の諸地帯の比較. 地学団体研究会専報, **49**, 37-54.
- 道前香緒里・石賀裕明, 2000 b, 堆積岩の希土類元素からみた中・古生代地帯の後背地. 地質学論集, **57**, 43-52.
- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R. and Scholkovitz, E. R., 1990, The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **54**, 971-991.
- Fedo, C.M., Eriksson, K.A. and Krogstad, E.J., 1996, Geochemistry of shales from the Archean (~3.0 Ga) Buhwa Greenstone Belt, Zimbabwe: implications for provenance and source area weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1751-1763.
- Ferguson, J. F. and Gavis, J., 1972, A review of the arsenic cycle in natural waters. *Water Res.*, **6**, 1259-1274.
- Hassan, S., Ishiga, H., Roser, B. P., Dozen, K., and Naka, T., 1999, Geochemistry of Permian-Triassic shales in the Salt Range, Pakistan: implications for provenance and tectonism at the Gondwana. *Chemical Geology*, **158**, 293-314, Elsevier.
- Huerta-Diaz, M. and Morse, J. W., 1992, Pyritization of trace metals in anoxic marine sediments. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **56**, 2681-2702.
- 石賀裕明・道前香緒里, 2002, 九州球磨川, 川辺川の堆積物の組成から見た環境評価. 地球惑星科学関連学会 2002 年合同大会, 地質ハザード・地質環境 Y 028-008.
- Jones B. and Manning D.A.C., 1994, Comparison of geochemical indices used for the interpretation of palaeoredox conditions in ancient mudstones. *Chem. Geol.* **111**, 111-129.
- 九州地方土木地質図編纂委員会, 1985, 九州地方土木地質図南部. 国土開発技術研究センター発行.
- Liu, Y. -G., Miah, M. R. U. and Schmitt, R. A., 1988, Cerium: A chemical tracer for paleo-oceanic redox conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1361-1371.
- McLennan S., Hemming S., MacDaniel D.K. and Hanson G.N., 1993, Geochemical approach to sedimentation, provenance and tectonics. *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* 284, 21-40.
- 村田正文, 1992, 秩父累帯. 日本の地質 9, 九州地方, 47-57, 共立出版.
- Musashino, M., 1990. The Panthalassa-a cerium-rich Atlantic-type ocean : sedimentary environments of the Tamba Group, Southwest Japan. *Tectonophysics*, **181**, 165-177.
- 小笠原正継, 1987, Rh 管球をもちいたけい光 X 線分析による岩石中の微量元素の定量. 質調査所月報, **38**, 57-68.
- 大木公彦・長谷義隆・長峰 智, 1992, 肥薩火山岩類. 日本の地質 9, 九州地方, 158-159, 共立出版.
- Price, M. L. and Moore, C. B., 1982, Adsorption of arsenic and arsenate on amorphous iron hydroxide. *Water Res.*, **16**, 1247-1253.
- 村田正文・坂井 卓, 1992, 四万十累帯. 日本の地質 9, 九州地方, 69, 共立出版.
- Tribouillard, N-P., Desprairies, A., Lallier-Verges, E., Bertrand, P., Moureau, N., Ramdani, A. and Ramanampisoa, L., 1994, Geochemical study of organic-matter rich cycles from the Kimmeridge Clay Formation of Yorkshire (UK): productivity versus anoxia. *Plaeogeogr. Paleoclimat. Paleocol.*, **108**, 165-181.
- 山崎静子・石賀裕明・道前香緒里・武蔵野実, 2000 a, 西南日本内帯における白亜紀後背地の変化. 地学団体研究会専報, **49**, 55-66.
- 山崎静子・道前香緒里・石賀裕明, 2000 b, 日本海東縁の諸地域における, 古第三系および新第三系の堆積岩の希土類元素組成, 地質学論集, **57**, 145-154.

(受付: 2002 年 10 月 1 日, 受理: 2002 年 10 月 28 日)