

論文

## 出し平ダム排砂における濁水の1年後の特徴

田崎和江\*・白木康一\*\*・今西弘樹\*・朝田隆二\*\*\*・脇元理恵\*・佐藤和也\*\*

\*金沢大学大学院自然科学研究科

\*〒920-1192 石川県金沢市角間町

\*\*金沢大学理学部地球学科

\*\*〒920-1192 石川県金沢市角間町

\*\*\*金沢大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー

\*\*\*〒920-1192 石川県金沢市角間町

## Characteristics of Flushing Dam Sediments From Dashidaira Dam at Kurobe River, Toyama, Japan, After One Year

Kazue TAZAKI\*, Koichi SHIRAKI\*\*, Hiroki IMANISHI\*, Ryuji ASADA\*\*\*

Rie WAKIMOTO\* and Kazuya SATO\*\*

\*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

\*Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

\*\*Department of Earth Sciences, Kanazawa University

\*\*Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

\*\*\*Venture Business Laboratory, Kanazawa University

\*\*\*Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

### Abstract

The dam sediments of both Dashidaira and Unazuki Dams equipped with a flushing gate had been flushed out almost every year since 1991. The sediments are black and gray in color with smell sludge. Benthic fish counts have decreased year by year due to repeated flushing of clay-rich dam sediments associated with high organic contents. In June 29-30 2005, the flushed river water and sediments were collected from Yamabiko Bridge on Kurobe River, Toyama, Japan. The suspended river water showed low dissolved oxygen (DO), high electrical conductivity (EC), and large amounts of suspended substance (SS). After one year the flushed river water and sediments occurred reddish brown microbial films inside the bottle. The sediments contain high C, N, and S elements, suggesting large amounts of organics under reduction condition after one year. Optical microscope, SEM-EDX, TEM, STEM-EDX, and EF-TEM observations revealed coexistence of abundance microorganisms, clays and altered minerals. Coccus and bacilli type bacteria existed on the surface of minerals attaching with hydroxyl iron filaments and spherules in nm size. The XRD analyses of the sediments after one year identified clay minerals as chlorite, smectite, mica clay minerals and kaolin minerals after EG, HCl, and heating treatments. The XRD results clearly indicated that smectite is rich in the flushing dam sediments in June 29, 2005, correlating with Al/Si ratio (over 0.24). Characteristics of flushing dam sediments from Dashidaira after one year reflect the condition of bottom of the dam where deoxidized bacteria lead to anoxia circumstance.

Keywords: Kurobe River, Dam sediments, Flushing, Deoxidized bacteria, Anoxia

### 1. はじめに

富山県黒部川に設置されている出し平ダムにおいて、湖底堆積物の排砂および通砂が1991年(平成3年)から毎年行われている。平成13年からは出し平ダムと宇奈月ダ

ムの連携排砂により、各々の年において、約59, 6, 9, 28万 m<sup>3</sup>の堆積物が排出されてきた。昨年2005年(平成17年)も6月27日から7月4日にかけて約51万 m<sup>3</sup>の大量の排砂が行われ、河口に砂浜が形成されたほどであった。第23回黒部川ダム排砂評価委員会は平成17年6, 7月

連携排砂及び連携通砂に伴う環境調査結果、データ集>を公表している。

また、著者らも独自に現地調査および採取した濁水と堆積物の研究を行ってきており、排砂による濁水の特徴や下流の環境変化、漁業への影響を明らかにしてきた<sup>1-9)</sup>。昨年2005年6月29日には真っ黒な濁水が流下し、左岸の湧き水地帯にわずかに残った地アユを除いて放流アユの99.9%が死んだ。その排砂後には2度の通砂も行われたため、黒部川の濁りは1ヶ月も続き、8月に入ってからやっとアユの放流を再開した。さらに、翌年2006年の排砂の時に、黒部川のJR線下に設置したアユの耐性実験装置では、投入したアユ100尾全部が一時間以内で全滅した<sup>9)</sup>。

一方、排砂による環境への影響のみならず、ダム湖底の堆積物と生態系についても関心が寄せられている。例えば、スイスのカダグノ湖の水中には硫化物のバクテリアマットが成長しており、無酸素状態を作り出している。その水中のバクテリアは堆積物中に有機炭素を貯蔵しながら、一連の酵素反応によって最終産物を作り出し、底質に多量の有機炭素を貯蔵することが知られている<sup>10,11)</sup>。碎屑性堆積物の続成変質作用は、堆積物の沈着後すぐに堆積盆の表層付近で、バクテリアなどの生物活動の影響を大きく受ける。Bennetta et al.<sup>12)</sup>はケイ酸塩鉱物と微生物の風化実験から、還元的な地下水で、かつ、炭素の多い環境下では、長石類が微生物により急速に風化されることを電子顕微鏡観察で明らかにした。たった1年でanorthoclaseの表面に球菌が覆い、そこには二次的に形成された粘土が沈殿していた。同様にmicroclineの表面も1年後には深く浸食され、スメクタイト様の粘土鉱物が生成した。一方、玄武岩の表面にも3ヶ月で桿菌が付着し始め、微生物の細胞壁には球状の鉱物粒子が付着していた。これらの実験結果は、ケイ酸塩鉱物や岩石の風化は、微生物の存在下で短期間に容易に進行することを示している。特に、長石類の微生物風化は還元的な環境で容易に起こり、粘土化も非常に早く進むことが明らかになっている。さらに、ブラジルのダム堆積物をビーカーに入れ、常温常圧下における自然培養実験を行ったところ、2年という短い期間で球粒ハロイサイトが形成されることを電子顕微鏡で示した<sup>13,14)</sup>。また、鳥取県の大山火山灰層の一つである倉吉パミスを採集し、脱イオン蒸留水とともにビーカーに入れ、自然培養実験を行ったところ、2年後にはバクテリア細胞の周囲にナノサイズの糸状のイモゴライトが形成した<sup>15)</sup>。

バクテリアは比表面積が大きく、かつ、イオンの吸着能力が高いため、軽元素はもちろん、重金属イオンをも容易に吸着し、細胞内外に沈着が起こり、さまざまな生体鉱物を形成することが知られている<sup>12)</sup>。バクテリアは細胞のメンブランにおいて金属吸着により鉱物を形成するが、細胞壁の周囲には多糖類、脂質からなる粘着物質が覆っており、有機物やイオンを吸着させる核形成の場を提供している<sup>16,17)</sup>。微生物の細胞膜における金属吸着

を通して、バクテリアが直接ケイ酸塩を沈殿するという証拠も多く報告されている。例えば、Ferris et al.<sup>18)</sup>は玄武岩の風化に関して、シアノバクテリアが炭酸塩鉱物の形成に直接関与し、核形成の場を提供していることを電子顕微鏡写真で示した。

本研究では、2005年の排砂時の水質測定結果とその時に採取した濁水および堆積物の1年後(2006年6月)の変化に焦点をしぼり、化学的、粘土鉱物学的、微生物学的な視点から堆積物の変化と特徴を考察した。特に、山彦橋で採取した濁水のうち自然流下時(6月29日17:30-18:00)の試料のみが1年後に赤褐色を呈したことから、ダム底の酸欠状態を示唆していると考えた。出し平ダム排砂時の濁水、特にダム底の堆積物が押し流される“自然流下時”の試料について、①排砂当時の現地測定、②排砂の翌日に同じ試料を実験室で測定、③排砂から1年後の同じ試料の測定を行い、比較検討したので報告する。

## 2. 測定および分析方法

① 2005年6月29日に黒部川にかかる山彦橋と下黒部橋において、17:00から30分ごとに水質測定(pH、酸化還元電位 Eh、溶存酸素 DO、電気伝導度 EC、水温)を行い、濁水と堆積物の試料を採取した。また、②採取した濁水は、採水から1日後に実験室で再度水質測定を行い、かつ、懸濁物質量(SS)を測定した。また、懸濁物質に含まれる窒素、炭素、硫黄成分を元素分析計により定量分析を行った。③さらに、常温で密閉容器中に1年間保存した濁水試料について2006年6月10日に再度水質測定を行った。これは、ダム底の湖床堆積物が押し流されずに、ダム底にそのままあった場合を想定し、1年間密閉した濁水の水質の変化を比較する目的で再度測定を行った。また、それらに含まれる懸濁物質についてもX線粉末回折分析(XRD)、蛍光X線分析(XRF)によってバルク試料の鉱物組み合わせ、化学組成を分析した。さらに、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギーフィルター搭載の透過電子顕微鏡(EFTEM)等により、微生物と粘土を $\mu\text{m}$ ~ $\text{nm}$ スケールで観察した。またSEMとEFTEMに装着されているエネルギー分散X線分析(EDX)による化学組成の点分析や元素濃度分布図を得た。

### 2.1. 水質測定

濁水試料のpH、酸化還元電位(Eh)、電気伝導度(EC)、溶存酸素量(DO)の測定にはそれぞれ、HORIBA カスタニー LAB pH メーター F-24、HORIBA カスタニー ACT pH メーター D-13、HORIBA カスタニー ACT 導電率メーター ES-12、HORIBA ハンディ溶存酸素メーター OM-12を用いた。現地測定では採取直後の試料を測定し、さらに、500 ml ペットボトルに密閉した試料を実験室に持ち帰り、採取約1日後の時点で



ピーカーに移して再測定を行った。さらに、採取から1年後の再々測定も同様の方法で行った。

## 2.2. 懸濁物質量およびNCS分析

懸濁物質中の窒素、炭素、硫黄の定量分析をNCS元素分析装置(株式会社アムコ製, NA2500-NCS)を使用して行った。懸濁物質を遠心分離によって沈殿させ、凍結乾燥して得た粉末をそれぞれ約2 mgずつ用い、1試料において2回の測定を行い、その平均を求めた。検量線の作成はK-factor法を採用し、標準試料にはSulphanilamide Standard (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S, C: 41.84%, H: 4.68%, N: 16.27%, S: 18.62%)を使用した。

## 2.3. 光学顕微鏡観察

濁水中の微生物を微分干渉・落射蛍光顕微鏡を用いて観察した。また、DAPI (4', 6-ジアミジノー-2-フェニルインドール二塩酸塩, C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>5</sub>·2HCl) でDNAを染色した試料についても観察を行なった。蛍光顕微鏡ではHgランプとUV-1フィルターを用いて波長365 nmの紫外線を試料に照射し、発生する蛍光の波長400 nm以上の領域で観察した。微生物中のDNAがDAPIと錯体を形成し青色の蛍光を発することを利用して、生息する微生物の確認を行った。ニコン製Optiphot-2型光学顕微鏡に微分干渉装置NTF2Aおよび落射蛍光装置EFD3を設置して観察した。

## 2.4. 蛍光X線分析(XRF)

濁水中の懸濁物質を風乾した試料を乳鉢で粉末にした後、ペレットを作成し、蛍光X線分析により含有元素の半定量分析を行った。日本電子製エネルギー分散型蛍光X線分析装置JSM-3201, Rh-K $\alpha$ 線源を用い、加速電圧30 kVでFP(ファンダメンタルパラメーター) -バルク法により半定量分析を行った。

## 2.5. X線粉末回折分析(XRD)

濁水試料中の懸濁物質のバルク試料についてXRD分析を行った。それに加えて山彦橋で採取した堆積物のバルク試料及び粘土フラクションについても鉱物同定をおこなった。バルク試料の分析ではアルミニウムホルダーを用いて不定方位で測定した。一方、粘土フラクションの分析では、遠心分離により粘土フラクションを集めて定方位試料を作成した。ただし、2  $\mu$ m以下のフラクションが十分な量が得られなかったため5  $\mu$ m以下のフラクションを粘土フラクションとした。

測定には理学電機社製RINT1200およびRINT2200Ultima+を使用した。対陰極Cu(K $\alpha$ )とNiフィルターを使用し、走査速度1°/分、スリット系DS-RS-SS: 1/2°-1/2°-0.3°, グラファイトモノクロメーター( $d(002) = 3.35 \text{ \AA}$ )によるK $\beta$ 線除去の条件下で行った。粘土鉱物の同定ではエチレングリコール(EG)処理、塩酸処理、加熱処理を行った。EG処理はスライドガラスの定方位試料に直接

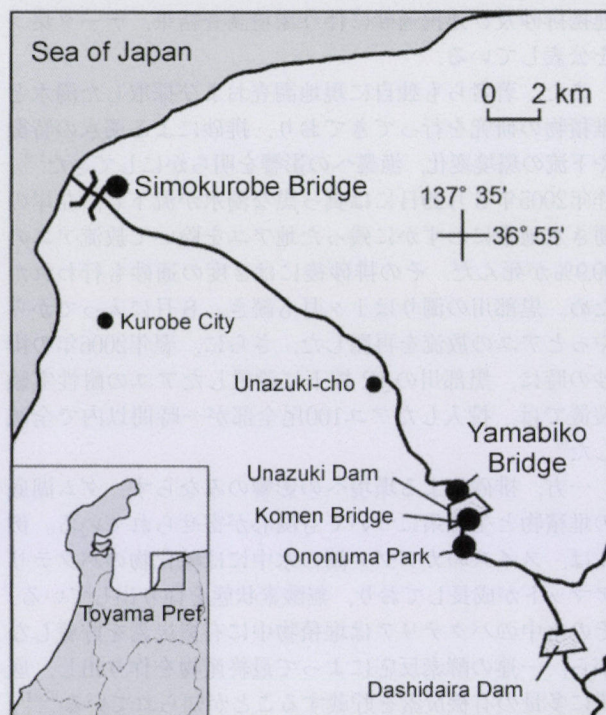


Fig.1 Locality map shows the Dashidaira and Unazuki Dams on the Kurobe River, Toyama, Japan, and flushing events of Unazuki Dam, in June 29-30, 2005 (A and B). Arrows indicate the black clay and organic-rich dam sediments.



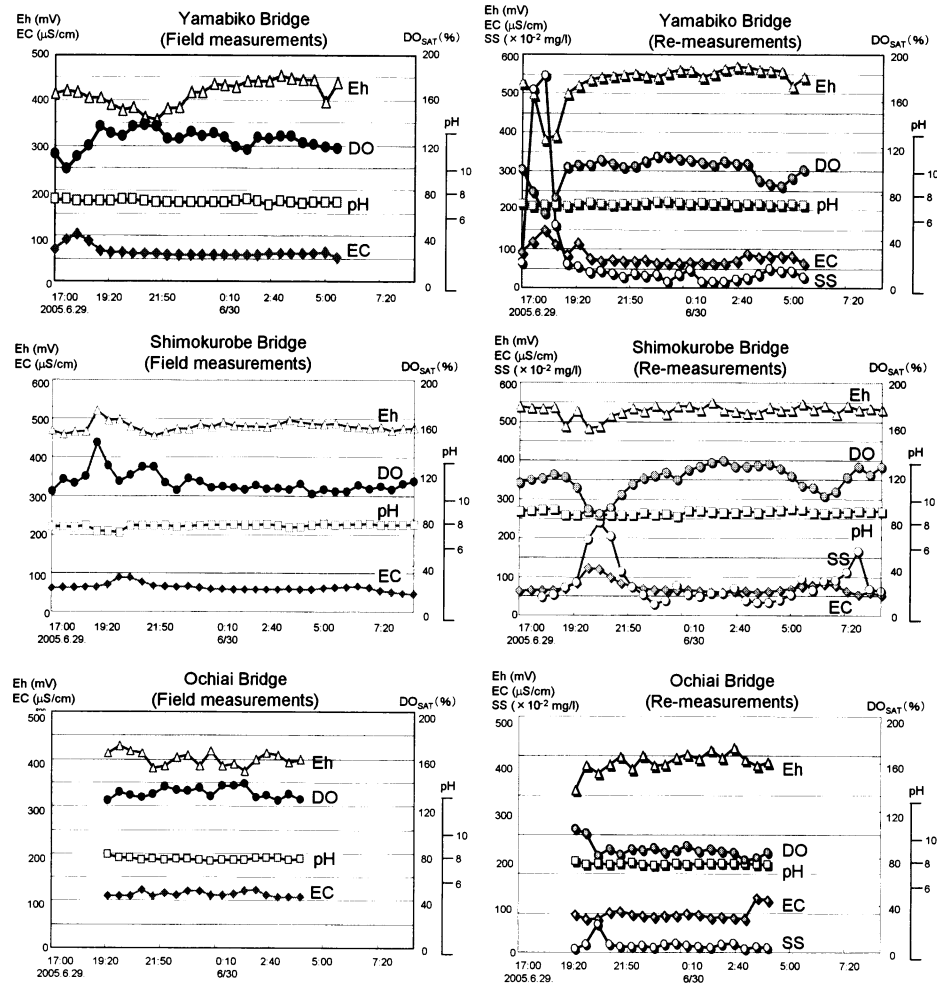


Fig.2 The Eh, EC, pH and DO values of Kurobe River water at Yamabiko and Shimokurobe Bridges during flushing of Dashidaira and Unazuki Dams in June 29-30, 2005 (left). At both bridges the DO data indicate much less oxygen. For comparison water quality at Ochiai Brige on Katakai River without any dam, has not changed, indicate rather stable values during ordinary rain. We measured water quality twice at field and at laboratory after one day (right).

EGを滴下した。塩酸処理は6規定塩酸溶液で1時間の湯煎加熱後、蒸留水で3回洗浄する手順で行った。加熱処理は、石英ガラス板上に定方位試料を作成し、300℃、500℃、700℃で段階的にそれぞれ1時間の加熱を行いながら、冷却直後にXRDプロファイルの測定を行った。

### 2.6. 電子顕微鏡観察 (SEM, TEM, EFTEM)

懸濁物質試料の微細な表面形態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM JERO-JSM-5200LV) を用いて、加速電圧15 kVで行った。また、SEMに取り付けられたフィリップス製エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX Philips-EDAX-PV9800STD) を用いて堆積物試料の元素分析を行った。観察の際には微生物及び鉱物の変形を防ぐため、鈴木ほか<sup>19)</sup>の手法に基づき、凍結乾燥法を用いた。

さらに微細な微生物の観察は透過型電子顕微鏡 (JEOL-JEM-2000EX および JSM-2010FEF) を用いて、加速電圧200 kVで行った。試料の元素分布図は JSM-2010FEF を使用して STEM-EDS (Scanning Transmission Electron Microscope-Energy Dispersion Spectrometer) 法で、加速電

圧200 kV、照射電流1.0 nA、デウエルタイム0.5 msec、スイープタイム50回で分析を行った。試料は蒸留水に懸濁させたものを滅菌済スポイトで採取し、マイクログリッドに数滴たらし、風乾させたものを使用した。

## 3. 実験結果

### 3.1. 排砂当日の現地における水質測定結果と1日後の測定結果

黒部川流域にかかる山彦橋 (宇奈月ダム直下) および下黒部橋 (下流の河口付近) において排砂時に水質測定を行った。排砂時には黒灰色の濁流が流れ、一部ダム直下に堆積した (Fig. 1A, B 矢印)。二つの橋における水質測定結果は2005年6月29日17:30-22:00の自然流下時にはいずれも Eh および DO の減少, EC の増加が認められ, pH には大きな変化は認められなかった (Fig. 2 左上, 左中)。試料採取1日後の再測定の結果は排砂当日より Eh, DO の減少と EC の上昇の変化がより顕著に



認められた (Fig. 2 右上, 右中). 一方, 比較のためにダムのない片貝川の落合橋でも水質測定を行った. 落合橋では黒部川の2箇所の値と比べて水質の変動が少なく, 試料採取1日後の再測定結果でも Eh, DO, pH, EC の水質項目には大きな変動は認められず, DO 値のみが1日で130%から90%に減少した (Fig. 2 左下, 右下).

黒部川の山彦橋および下黒部橋における濁水中の堆積物の量 (SS) は自然流下時には50から500 ( $10^{-2}$  mg/l) に, また, 50から300 ( $10^{-2}$  mg/l) にそれぞれ大きく増加した (Fig. 3 上, 中). 一方, ダムのない片貝川の落合橋でのSSは50 ( $10^{-2}$  mg/l) 以下と一定して低い値を示した (Fig. 3 下).

また, 山彦橋および下黒部橋における濁水中の堆積物

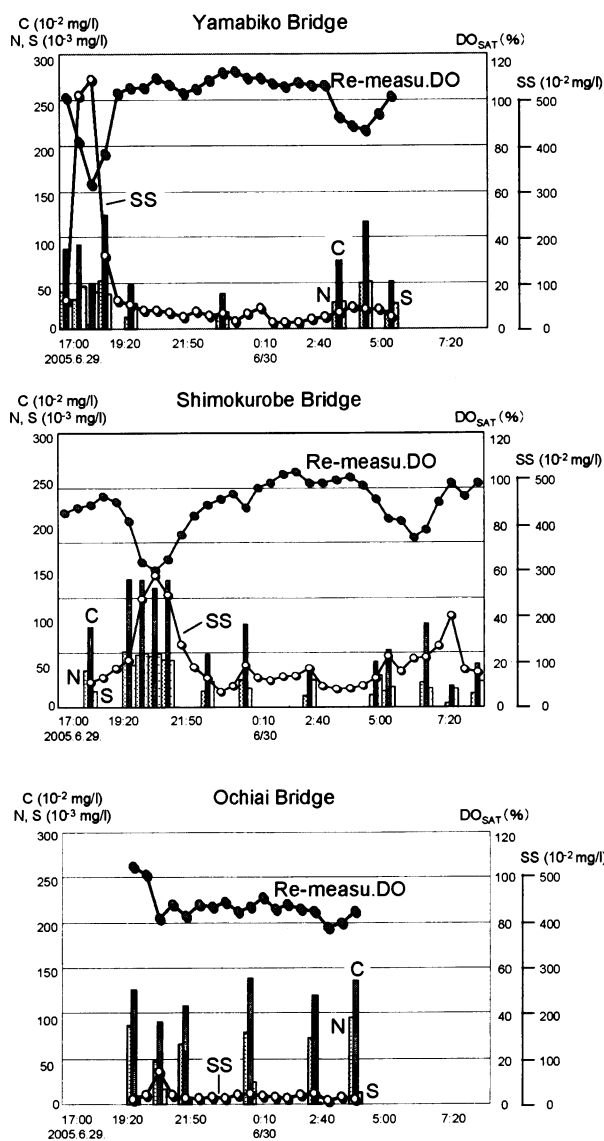


Fig. 3. The amount of suspended substance (SS) and C, N, S contents from dam sediments at Yamabiko and Shimokurobe Bridges, showing high contents of C, N, and S during flushing of bottom dam sediments. The DO and SS values have not changed at Ochiai Bridge on Katakai River.

(SS) 中の窒素, 炭素, 硫黄の含有量はいずれも2005年6月29日17:30-22:00の自然流下時には顕著な上昇が認められた (Fig. 3 上, 中). 特に, 山彦橋の17:00-18:30, 下黒部橋における19:30-21:00は懸濁物質量が極端に増加し, かつ, 窒素 (0.03-0.05 mg/l), 炭素 (0.5-1.24 mg/l), 硫黄 (0.03-0.05 mg/l) の含有量が突出している. それ以降は窒素 (0.01 mg/l), 炭素 (0.4-0.5 mg/l), 硫黄 (0.02 mg/l) ともに減少した. 一方, ダムのない片貝川の落合橋での同時刻の硫黄 (0.008-0.02 mg/l) は非常に少なかった. 窒素および炭素は, 0.05-1.26 mg/l とほぼ黒部川とよく似た値を示した (Fig. 3 下).

#### After one year

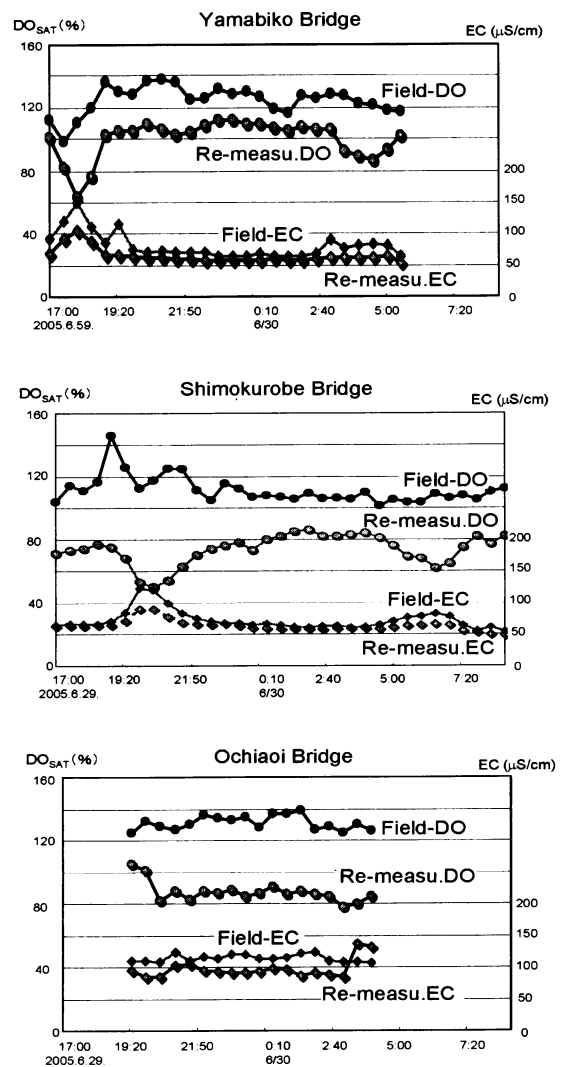


Fig. 4. The DO value of Kurobe River water at Yamabiko and Shimokurobe Bridges after one year. The oxygen-depleted water with black dam sediments from both dam reservoirs at Yamabiko and Shimokurobe Bridges, are re-measured after one year, showing the same tendency of DO and EC values as after one day measurement in Fig. 2. For comparison, water quality at Ochiai Bridge on Katakai River has not changed, showing stable condition.



2006.6.10.

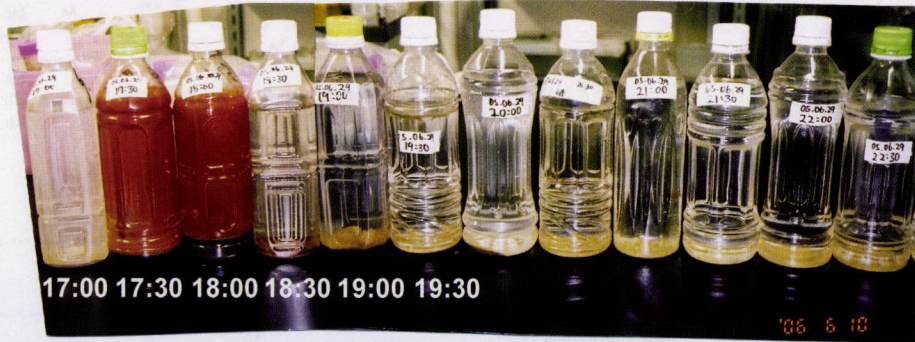


Fig.5. Kurobe river water collected on June 29, 2005, from Yamabiko Bridge, showing reddish brown color of sample bottles at 17:30 and 18:00 after one year (June 10, 2006). Note that SS is quite high for the sample collected at 18:00.

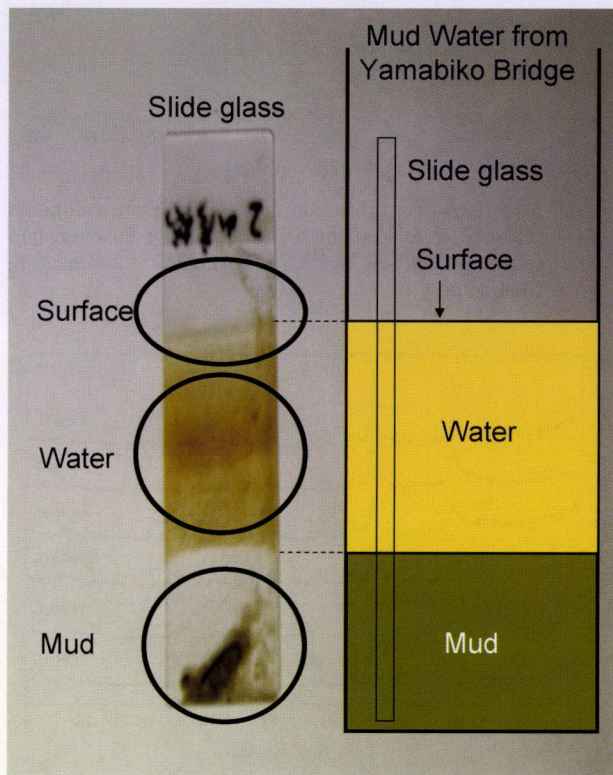


Fig.6. Natural cultivation system with slide glass for optical observation of microbial films formed on surface of water, middle of water, and inside sediments.

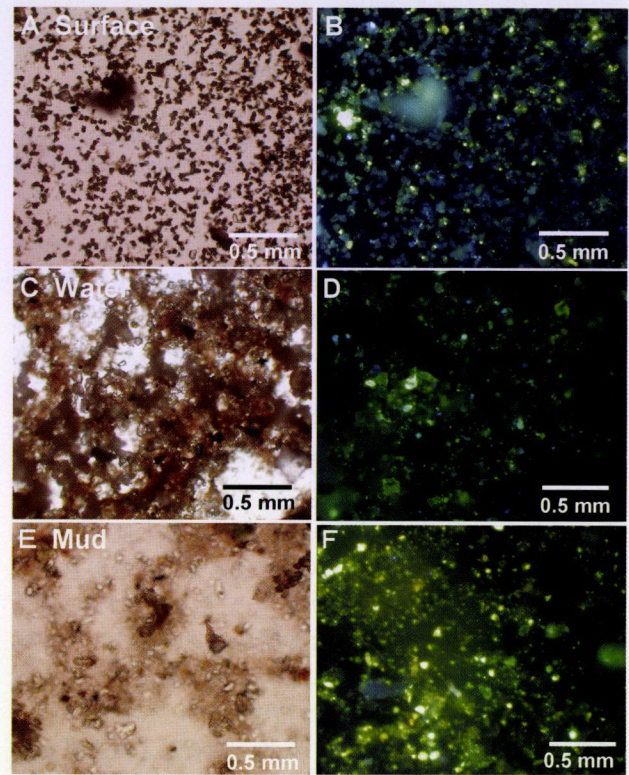


Fig.7. Optical microscope observation of microbial films formed on surface of water, middle of water, and inside sediments.

### 3.2. 1年後の水質測定結果と観察・分析結果

山彦橋と下黒部橋における濁水の1年後の水質測定結果は、自然流下時におけるDOの減少とECの上昇が顕著に認められ、大きなカーブを描いた (Fig.4上, 中)。一方、ダムのない片貝川の落合橋におけるDOは現地と再測定とでは50%の減少があり、また、ECの大きな変化は認められず、大きなカーブを描くことはない (Fig.4下)。すなわち、1年後の水質は、排砂1日後に実験室で測定した値と非常に良く似たカーブを示している。また、山彦橋で採取した懸濁水の1年後の水質は、自然流下時のECが317-386  $\mu\text{S}/\text{cm}$  とその前後の117-184

$\mu\text{S}/\text{cm}$ と比較し約3倍に上昇しただけでなく、DO値も103%から65%に大きく減少している。一方、pHおよびEhの変化はほとんどないのでFig.4のグラフには記入していない。

2005年6月29~30日の排砂から1年後の山彦橋における懸濁水の試料のうち二つの採取瓶のみが、バイオフィルムの生成により、瓶の壁に赤褐色の付着物が肉眼で認められた (Fig.5)。この2つの試料は自然流下時 (17:30と18:00) に採取し、最も色が黒い濁水に相当し (Fig.5左から2, 3番目)、かつ、採取瓶の底にたまった堆積物の量も極端に多かった。一方、自然流下時の前後の採



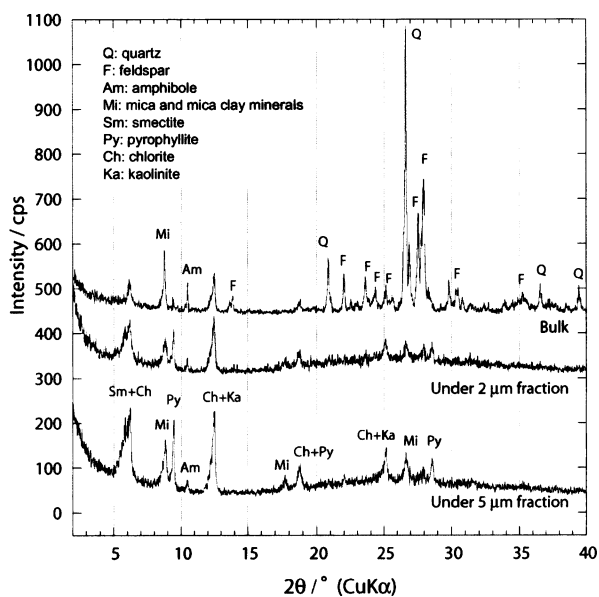


Fig.8. X-ray powder diffraction analyses of dam sediments collected from Yamabiko Bridge during flushing dam sediments in June 29, 2005, showing high contents of clay minerals under 2-5  $\mu\text{m}$  fraction.

取瓶は無色透明であり、沈殿物も少ないことが明らかである。2005年6月29日17:30および18:00に山彦橋で採取した濁水の水面、水中、堆積物をそれぞれ光学顕微鏡で観察した (Fig.6)。スライドガラスをDAPIで染色した後、水面、水中、泥の中ともに青色を呈し、生きている球菌や桿菌などの微生物が多量に観察された (Fig.7)。

また、2005年6月29日の自然流下時に山彦橋で採取した堆積物の全岩試料および2  $\mu\text{m}$  以下と5  $\mu\text{m}$  以下の定方位試料のX線粉末回折分析から、石英、長石類、角閃石のほか、クロライト、スメクタイト、雲母類粘土鉱物、カオリナイト、パイロフィライトが認められた (Fig.8)。また、塩酸処理およびエチレングリコール処理、700  $^{\circ}\text{C}$ 、500  $^{\circ}\text{C}$ 、300  $^{\circ}\text{C}$  における加熱処理結果を Fig.9 に示す。山彦橋における堆積物のバルク試料のXRDプロファイル (Fig.8) は、石英、長石類、黒雲母を主とし、粘土鉱物と若干の角閃石を含む。石英、長石類、黒雲母はルーペで確認することが出来る。偏光顕微鏡下で黒雲母粒子を観察すると変質した様子が認められる。5  $\mu\text{m}$  以下のフラクションを粘土フラクションとしたが、2  $\mu\text{m}$  以下と5  $\mu\text{m}$  以下のフラクションを比較した結果、同じプロファイルが得られた。粘土フラクションの鉱物同定にはEG、塩酸、加熱処理を行った (Fig.9)。EG処理によって15.1  $\text{\AA}$  のショルダーピークが17.0  $\text{\AA}$  へ移動することはスメクタイトの存在を示す。また、14.3  $\text{\AA}$  のピークは、300、500  $^{\circ}\text{C}$  の加熱で残存するが700  $^{\circ}\text{C}$  の加熱で13.8  $\text{\AA}$  へ若干収縮し、同時に500  $^{\circ}\text{C}$  まで残存した7.2  $\text{\AA}$  の002反射が700  $^{\circ}\text{C}$  で消失することから緑泥石と同定した。9.4  $\text{\AA}$  のピークは、700  $^{\circ}\text{C}$  までの加熱で残存し、塩酸処理でも溶解しないことからパイロフィライトと同定した。10.0  $\text{\AA}$  は各種処理で変化は見られず雲母類粘土

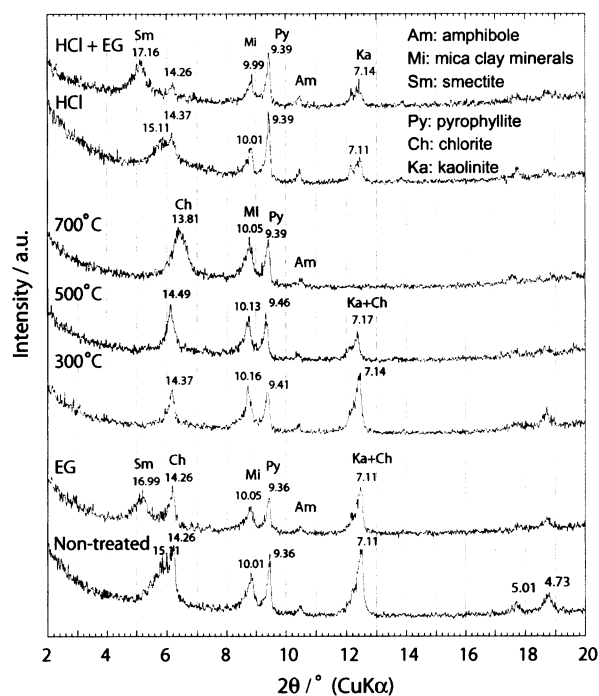


Fig.9. X-ray powder diffraction analyses of dam sediments collected from Yamabiko Bridge during flushing dam sediments in June 29, 2005, after chemical and heating treatments.

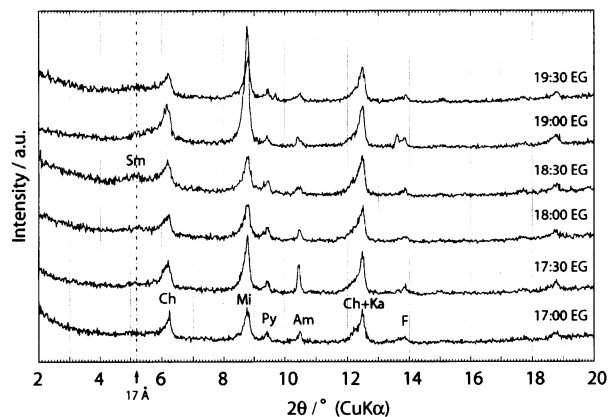
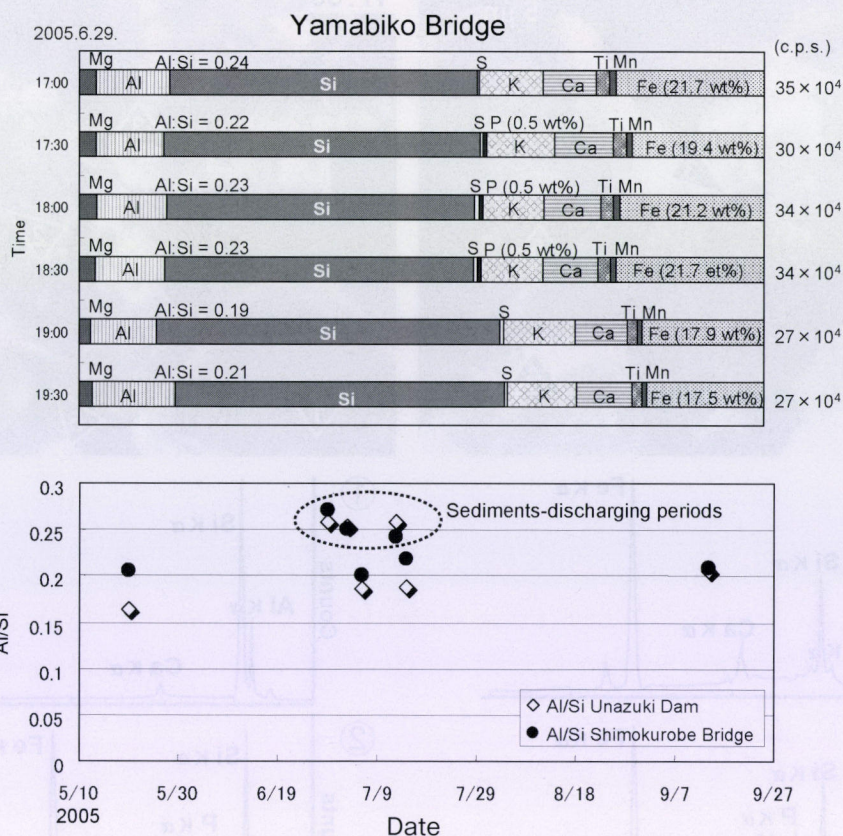


Fig.10. X-ray powder diffraction analyses of dam sediments collected from Yamabiko Bridge during flushing dam sediments (17:0-19:30) in June 29, 2005, after EG treatments, showing smectite concentrations are visible at 18:30.

鉱物である。塩酸処理によりスメクタイトのピークが消失しないことはAl質であることを示し、また7.1  $\text{\AA}$  のピークが残存するので若干のカオリン鉱物も存在する。

2005年6月29日の17:00から19:30にかけて30分毎に採取した濁水の懸濁物質のバルク試料についてEG処理後のXRDプロファイルを示す (Fig.10)。時系列試料の懸濁物質は構成鉱物が大きく変化することはないが、17.0  $\text{\AA}$  付近のピークに着目すると、18:30の試料は明瞭にスメクタイトを含む。自然流下時の前後では17.0  $\text{\AA}$  付近の反射は弱い。





Data	Unazuki Dam			Shimokurobe Bridge		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al/Si	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al/Si
2005/5/20	12	73	0.1644	14	68	0.2059
<b>2005/6/29</b>	<b>16</b>	<b>62</b>	<b>0.2581</b>	<b>16</b>	<b>59</b>	<b>0.2712</b>
<b>2005/7/3</b>	<b>16</b>	<b>63</b>	<b>0.2540</b>	<b>16</b>	<b>64</b>	<b>0.2500</b>
2005/7/6	13	70	0.1857	14	70	0.2000
<b>2005/7/13</b>	<b>16</b>	<b>62</b>	<b>0.2581</b>	<b>15</b>	<b>62</b>	<b>0.2419</b>
2005/7/15	13	69	0.1884	15	69	0.2174
2005/9/14	14	68	0.2059	14	67	0.2090

Fig.11. Al/Si ratio of dam sediments collected from Yamabiko Bridge, showing 0.24-0.27 during flushing dam sediments whereas below 0.21 at the ordinary situation. The XRF results agree with EPMA analyses (Assessment Committee of the Environment on Dam Sediments in Kurobe River, 2005).

さらに、山彦橋から採取した堆積物 (Fig. 1B) について、蛍光 X 線分析による化学組成は Al, Si, Fe を主とし、Mg, S, P, K, Ca, Ti, Mn も検出され、この化学組成は粘土鉱物組成と相関している (Fig.11 上)。また、P および S が自然流下時の試料のみに認められたことは濁水中の有機物や微生物の存在を示唆しており、光学顕微鏡で微生物が多く認められた観察結果や CNS 化学分析結果と整合している。さらに、Al/Si の比も粘土鉱物組成を反映しており、特に、自然流下時の粘土鉱物組成に合致している。すなわち、宇奈月ダムと下黒部橋において、自然流下時は Al/Si 比は高く 0.24-0.27 を、それ以外は 0.15-0.21 前後に減少している (Fig.11 中)。これらの値は第23回黒部川ダム排砂評価委員会 (2005) の EPMA による定量分析結果と一致している。すなわち、

宇奈月ダム直下および下黒部橋の排砂時及び通砂時 (2005年6月29日, 7月3日, 7月13日) における Al/Si の比は 0.25-0.27 と高い値を示している (Fig.11 下)。

一方、山彦橋における自然流下時の堆積物の走査型電子顕微鏡とエネルギー分散分析結果は多量の糸状菌と球菌の存在が顕著であることを示した (Fig.12)。また、自形をした長石類や石英などの鉱物 (Fig.12 左の①と②、右の①、④、⑤) および粘土鉱物は Si, Ca, Fe の含有量が多いことが特徴である。さらに、粘土鉱物の微細粒子部分には、微生物も多く存在し、P が検出される他、その部分のバックグランドが高いことが特徴である。

透過型電子顕微鏡観察によれば、鉱物、粘土鉱物、微生物の関係がより顕著である。山彦橋における自然流下の直前である 17:00 の試料中には微生物の量は少なく、



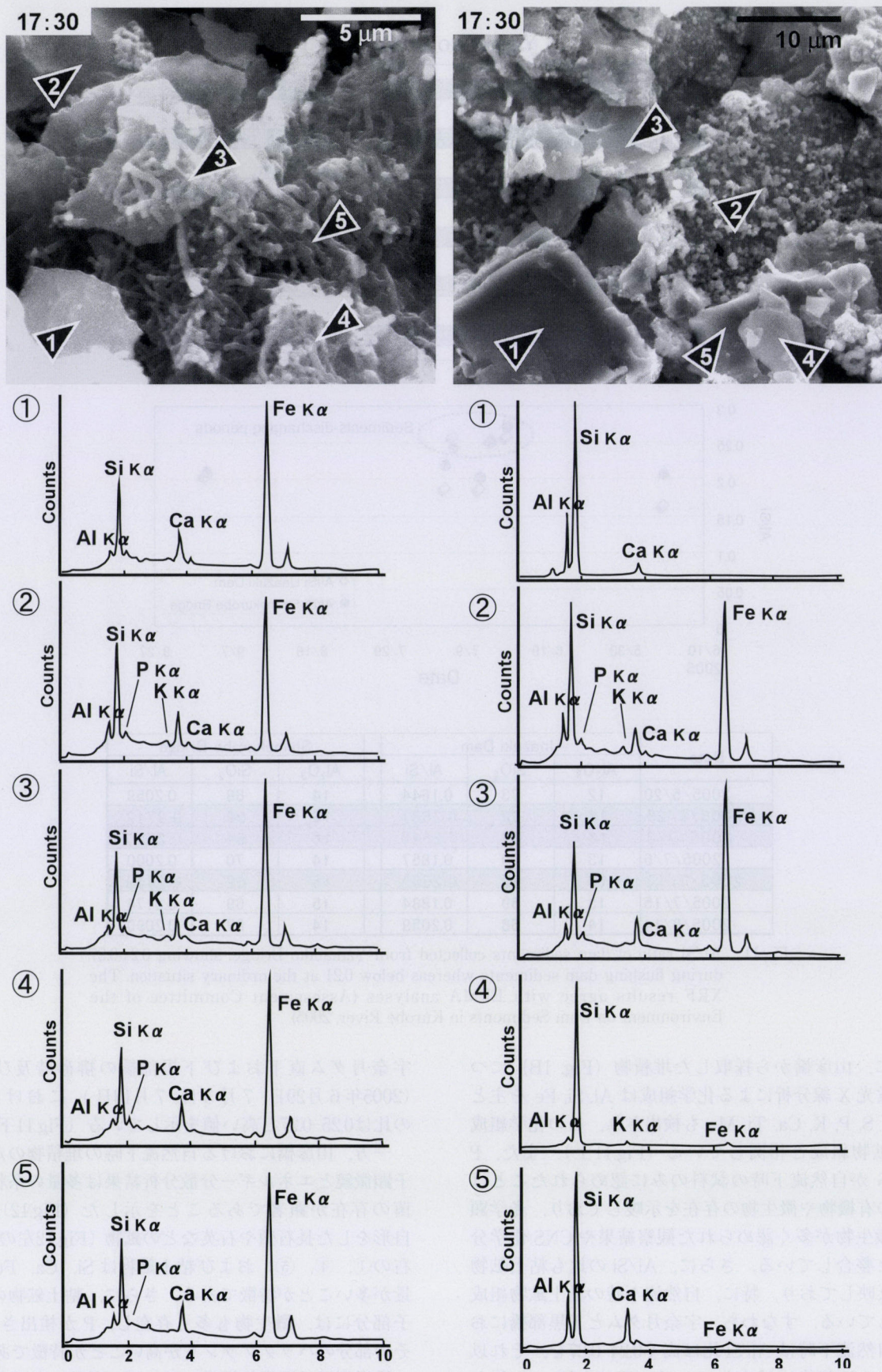


Fig.12 SEM images and the EDX analyses of the microbial films collected from Yamabiko Bridge, showing abundance microbe on the surface composed of Al, Si, P, Ca, and Fe at 17:30 (1-5). Quartz and feldspars are also observed at 17:30 (1, 4, and 5) associated with bacteria (2 and 3).



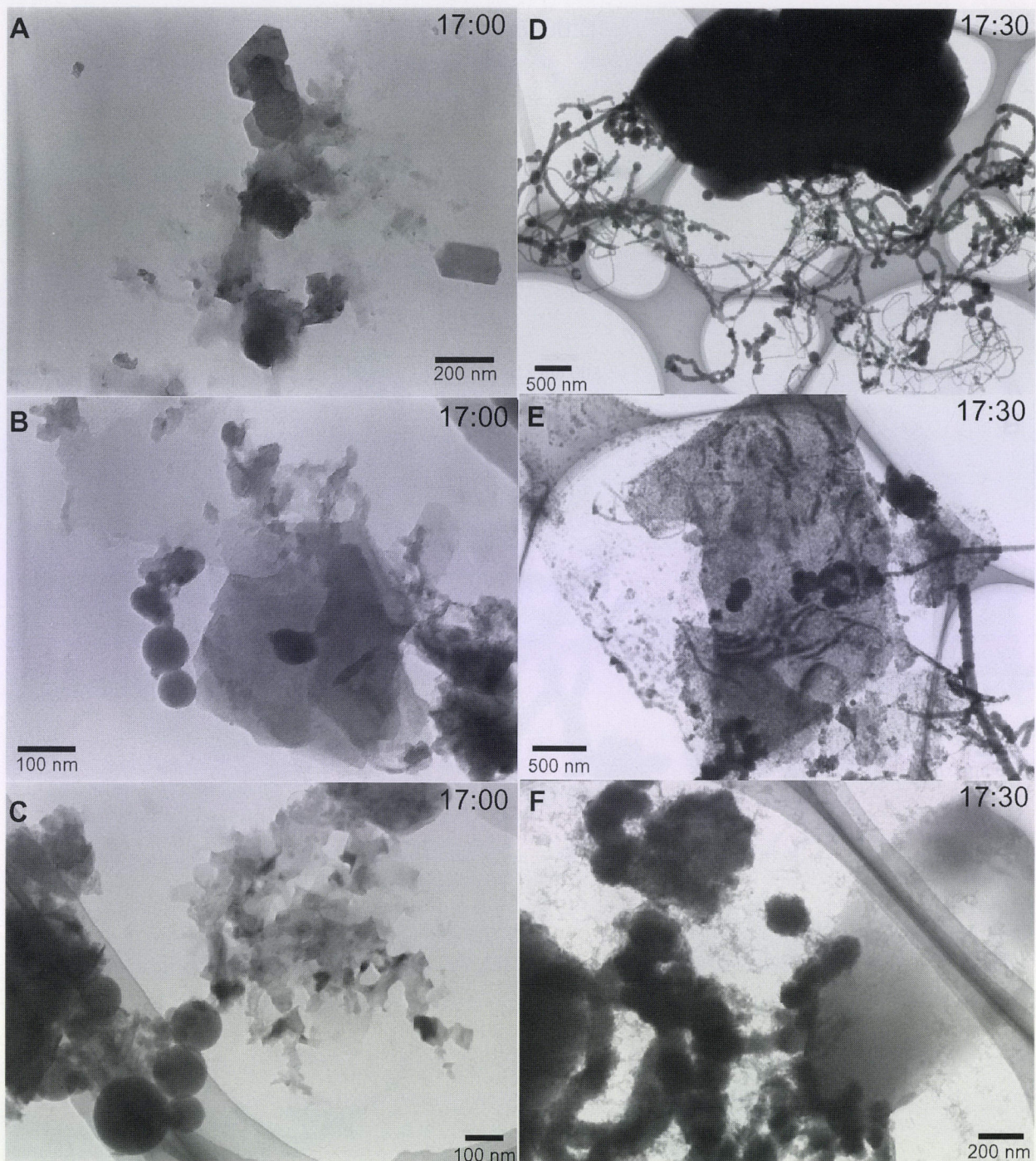


Fig.13 TEM images of the microbial films collected from Yamabiko Bridge at 17:00, showing clay minerals (A), mica (B), and iron spherules, whereas abundance bacterial iron materials associated with feldspars at 17:30. The fresh feldspars (D) are weathered to clays (E and F) with iron spherules.

自形をしたカオリナイト，雲母，鉄物質が多い (Fig. 13A, B, C). 一方，自然流下時の17:30, 18:00 には多量の微生物とその代謝産物である糸状の水酸化鉄物質，フェリハイドライトが顕著である (Fig.13D, E, F, Fig.14A-F). 微生物周辺には浸食を受けたような間隙の多い自形の鉄物片が多く認められる (Fig.13-E, F, Fig.14-A, B, F). また，数  $\mu\text{m}$  サイズの自形の鉄物片の周囲には nm サイズの球粒が連なって付着し (Fig.

14C, D, E, F), Fig.14C のように全体が覆われているものも多い. しかし，自然流下が終了した18:30の試料には微生物もフェリハイドライトも急激に減少している.

さらに，電界放出型透過分析電子顕微鏡による観察は，微生物 - Fe 代謝産物 - 粘土鉄物の三者の関係をより顕著に示している. すなわち，山彦橋における自然流下時の18:00の試料中には球菌，桿菌，糸状菌が多く認められ，その周辺には浸食を受け，間隙の多い自形の鉄



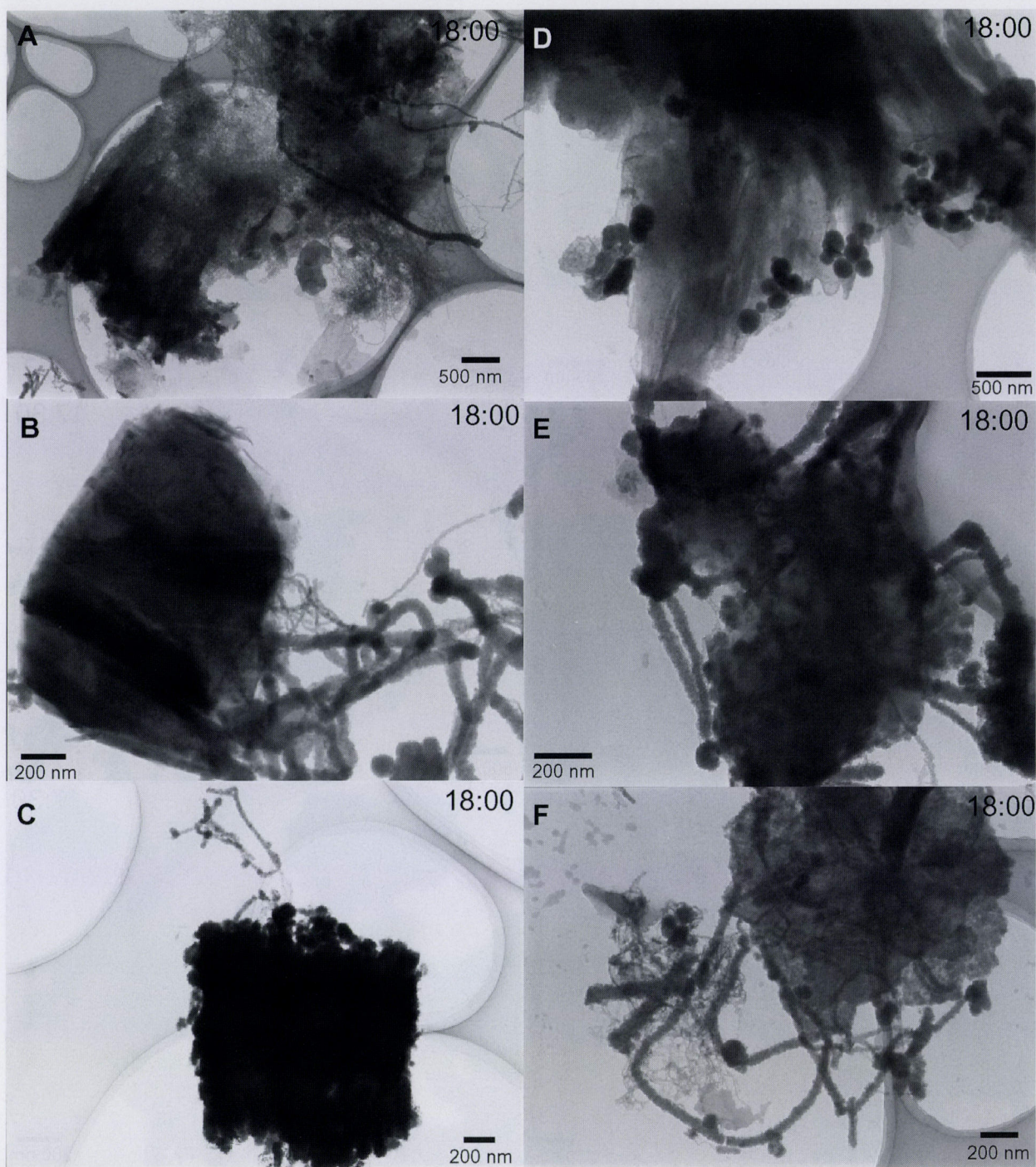


Fig.14 TEM images of the microbial films collected from Yamabiko Bridge at 18:00, showing weathered feldspars (A, B, and C) with iron spherules, whereas abundance bacterial iron materials with weathered feldspars (D, E, and F). The weathered feldspars are transparent and thin sheet (D, E, and F) with iron spherules.

物片が多く認められる (Fig.15)。マイクログリッド (ブランク①)、バクテリア、長石類、雲母、鉄粒子のエネルギー分散分析によれば、それぞれの箇所異なる元素を持つことが明らかである。特に、バクテリアの部分からは C, O, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Mn, Fe が検出され、微生物の生体元素である O, P, Ca が顕著である。一方、微生物風化を受け浸蝕された長石類の微粒子には多量の鉄が認められる (Fig.15③, ④)。これは

フェリハイドライト等の3価の鉄鉱物である。なお、(Cu) はマイクログリッドの成分であり、試料の成分ではない。

また、電界放出型透過分析電子顕微鏡のエネルギーフィルターによる元素濃度分布図は風化造岩鉱物と微生物の分布を表している (Fig.16)。Al, Si, K の多い部分は雲母やカリ長石の存在を示している。P はバクテリアの存在を示し、Ca, Mn, Fe, N, O の多い部分は糸状のバ



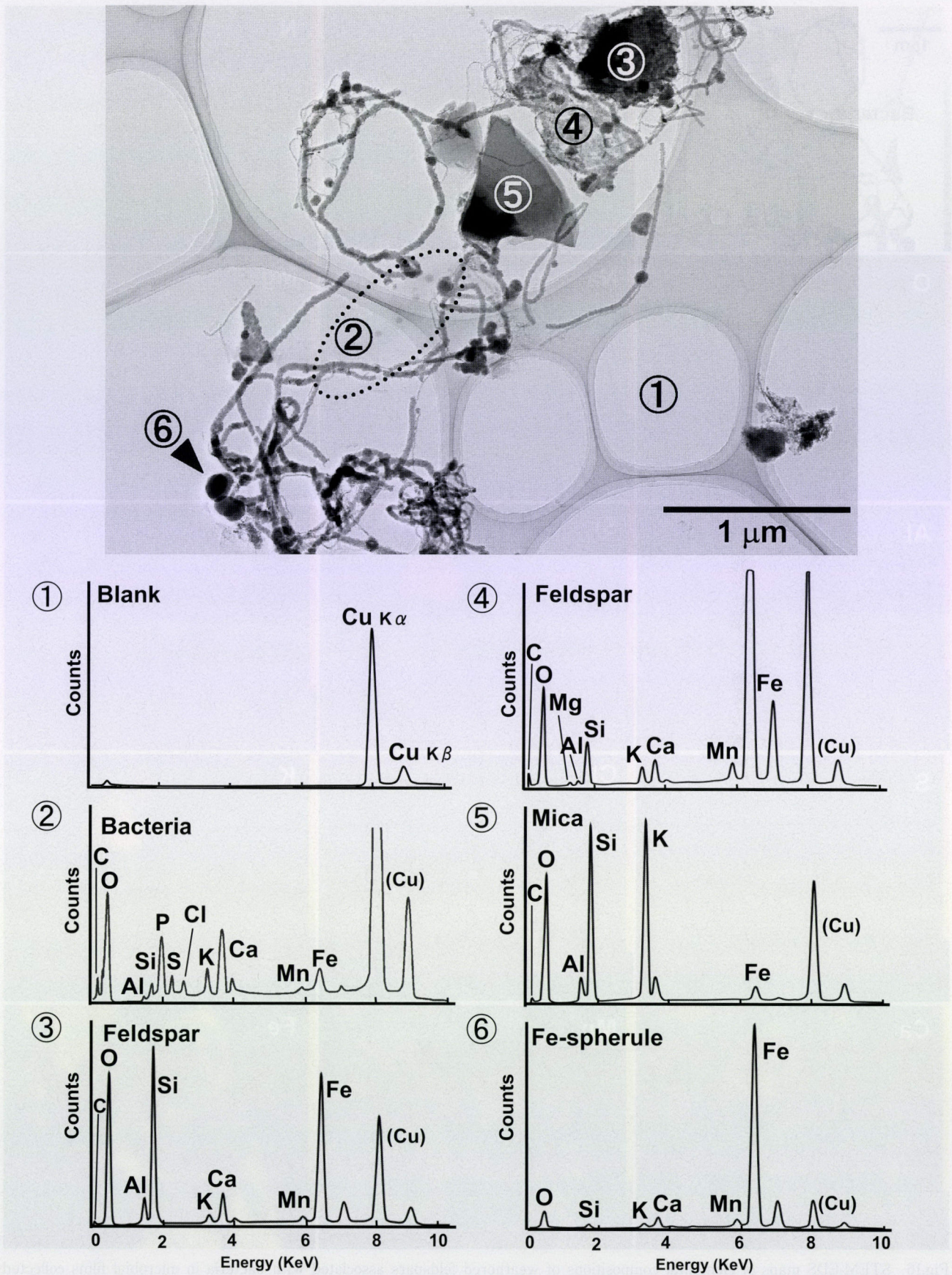


Fig.15 A zero loss image using EFTEM and EDS spectra of weathered feldspar of blank (1), bacteria (2), weathered feldspar (3 and 4), mica (5), and Fe-spherule (6).



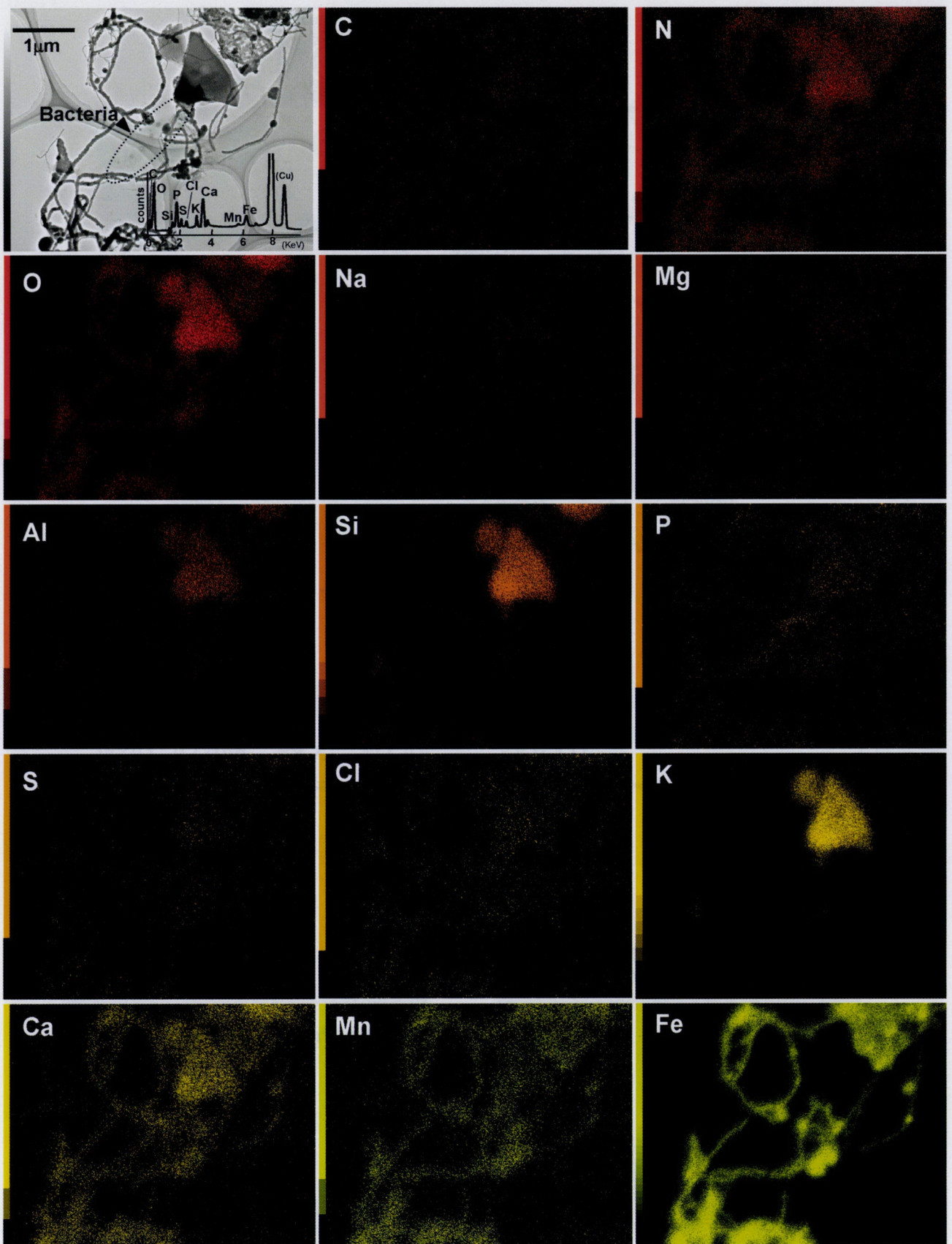


Fig.16 STEM-EDS maps of elemental compositions of weathered feldspars associated with bacteria in microbial films collected from Yamabiko Bridge at 18:00 in June 29, 2006.



クテリアや鉄の代謝産物を示している。

#### 4. 考察

本研究では、2005年6月29～30日、黒部川にかかる出し平ダムと宇奈月ダムの連携排砂時の水質測定結果とその時に採取した濁水および堆積物の1年後（2006年6月10日）の変化に焦点をあて、化学組成、粘土鉱物、微生物学的な視点から堆積物の変化を観察した。特に、自然流下時（2005年6月29日17:30～18:00）に山彦橋で採取した濁水は貧酸素状態であり、1年後には赤褐色のバイオフィームが形成され、還元状態を示した（Fig. 4, 5）。この赤褐色のバイオフィームは、一年間、堆積物中に生息する微生物が水中の酸素を消費し、還元状態を作り出し、その代謝産物としてフェリハイドライトを産出したと考えられる。なお、この状態は、ダム湖底における生態系を反映していることが想定される。

本研究のTEM, SEM-EDX, EFTEM 観察 および XRD 分析から鉱物-粘土鉱物-微生物の関係が明らかになり、ダム堤体内の河床がより還元的な環境であり、微生物の働きによりフェリハイドライトが顕著に形成されていることを示している。一般に、水酸化鉄を多く含む土壌や堆積物中では、鉄酸化細菌や鉄還元細菌は、Fe(II)やFe(III)のイオンによりエネルギーを得ており、物質循環および無機物と有機物のサイクルにおいて重要な役割を担っている<sup>26-30)</sup>。

従来、造岩鉱物やケイ酸塩の風化・変質は物理的（機械的）、化学的な視点からの研究が多く行われてきたが、近年、微生物による粘土鉱物の生成や微生物風化の研究が注目され、バイオ、ナノの視点から、その相互作用が活発に議論されるようになった<sup>10, 12, 20-23)</sup>。一般に、有機物の分解の進行にともなって酸素は急激に消費され、その環境は次第に還元状態となることが知られている。特に、硫黄還元細菌 *Desulfovibrio* やメタン細菌などが活発化し、二次堆積物が沈殿した後、圧密を受けるとその体積は減少し、碎屑粒子は最密充填に近づくように再配列する<sup>20)</sup>。また、ダム貯水池の滞留時間と植物プランクトンの増殖に関しては、滞留日数の短いダム湖では、流入部よりもダム堰堤近くの表層の方が多くなる。一方、滞留日数の長いダム湖では流入部からダム堰堤への途中で植物プランクトン現存量が最大となる。なお、植物プランクトンが最大となる滞留時間を推測すると平均滞留時間はおおむね0.05-0.2年と非常に短い<sup>19, 24)</sup>。従って、本研究の出し平ダムにおいても、同様の状態が示唆され、ダム堰堤近くでは数ヶ月で還元状態となるであろう。また、SiO<sub>2</sub>の交換で容易にカオリン鉱物がモンモリロナイトに変化することが古くから知られているが<sup>25)</sup>、本研究結果でも2005年6月29日17:30～18:30の自然流下時に17 Åのス멕タイトの存在が明瞭になる特徴を示した。

両ダムの周辺の基盤岩である花崗岩は風化により崩壊が進行し、真砂化した小さい礫はダムの堤体内に堆積す

る。同時に上流や周辺の溪谷から流下した落ち葉、木材、生物の遺骸などの有機物もこの小さい砂礫とともにダム湖底に堆積する。底質は一般に物質濃度が桁違いに高く、微生物活性も高い。そこでダム湖底では有機物を分解する微生物が活性化し、酸素の消費が起り、貧酸素または還元状態になる。

また、有機態炭素量と有機態窒素量も底質の特性や分解状況のよい指標となるが、山彦橋および下黒部橋における19:30-21:00の懸濁物質量が極端に増加したこと、かつ、窒素 (0.03-0.05 mg/l)、炭素 (0.5-1.24 mg/l)、硫黄 (0.03-0.05 mg/l) の含有量が突出している。底泥中の微生物は底泥中に酸素があるうちは、これらを用いて有機物の酸化を行うが、酸素がなくなると硫酸塩還元細菌は硫酸基 (-SO<sub>4</sub>) 中の酸素を利用して有機物を分解し、同時に硫化水素 (H<sub>2</sub>S) が代謝産物として排出される。本研究で示した Fig.15 ②のバクテリアはこれに相当すると考えられる。硫化水素は腐卵臭があり、いわゆるドブの臭いとなる。硫化水素は泥の中に含まれる鉄などの金属類と結合すると、黒色の沈殿物を形成する、このため泥は黒色を呈する有機汚泥やヘドロと呼ばれる。まさに、2004年、2005年の排砂ゲートから出てきたものは黒色であり、かつ、ドブの臭いであった<sup>8)</sup>。また、2002年7月14日に行われた出し平ダムと宇奈月ダムの連携排砂時に尾の沼公園で採取した黒色濁水の水質も同様であった。すなわち、Eh が -210 mV、DO が 0.9 mg/l であり、窒素 (0.02 wt%)、炭素 (1.64 wt%)、硫黄 (0.07 wt%) の含有量も高い値を示した。この黒色濁水中に生息する偏性嫌気性細菌について嫌気培養を行ったところ、コロニーの形状、周縁、表面隆起、コロニーの色、細胞の形態によって5種類のバクテリアが分類できた。また、連鎖した桿菌数は10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup> cell/ml と通常と比べて一桁多い細胞数を示した。これは、ダム貯水池の堆積物が一年間で容易に貧酸素状態となり嫌気性堆積物へと変化したことを示した。すなわち、ダムから排出される排砂量の多少によらず、自然流下時の濁水は河川の生態系に影響があることを示唆している<sup>7)</sup>。

さらに、硫化物量はその瞬間に酸素があるかどうかという酸化還元電位の指標とは異なり、概ね酸欠条件下で起きた硫酸還元の蓄積量を示す指標であり、<酸欠の累積債務>の大きさの指標といえる。溶存酸素濃度が2.0 ml/L (=2.8 mg/L) 以下の海水を貧酸素水と定義しているが、国内で得られた底生生物や魚類の低酸素濃度耐性に関する知見を基に、2-3 ml/L (=2.8-4.2 mg/L) 以下の底質の溶存酸素濃度の海水を貧酸素水とよんでいる<sup>31)</sup>。田崎ほか<sup>2)</sup>の富山湾における2000年7月20日と11月19日の溶存酸素濃度データによれば、1.1-2.8 mg/L のところが7箇所中5箇所もあった。すなわち、化学的・生化学的酸化還元反応は特定の酸化還元電位で起きるので、自然流下状態時の極端な低下および溶存酸素濃度の低下とともにダム湖底の還元状態を示している。佐藤・田崎<sup>32)</sup>らは、鉄成分に富む水中での鉄細菌による鉄濃集作用に



ついて報告している。それによれば、鉄の無機沈殿率は1.6であるのに対し、鉄細菌が関与することで沈殿率は飛躍的に上がり、8.4となる。すなわち、微生物の働きにより無機沈殿の5倍以上の鉄が沈殿される。本研究において、微生物の代謝によって酸化された $Fe^{3+}$ は繊維状多糖類に蓄積され、その後、低結晶性のフェリハイドライトを形成することを電子顕微鏡観察により示した。

## 5. 結論

2005年6月29日17:30-18:00の出し平ダムと宇奈月ダムの連携排砂における自然流下時には、黒色汚濁水中のECとSS量が急激に増加し、EhとDO値が低下した。また、C、N、S含有量も極端に増加した。1年後の黒色濁水の採取瓶には赤褐色のバイオフィルムが形成しており、それを光学顕微鏡と電子顕微鏡で観察・分析したところ、多量の微生物とその代謝産物であるフェリハイドライトの鉄粒子が認められた。自然流下時の堆積物の中にはクロライト、スメクタイト、雲母類粘土鉱物、カオリン鉱物が認められ、特に、スメクタイトが顕著であった。また、その粘土鉱物組成を反映してAl/Si比は自然流下時では急に高くなる。STEMによる元素濃度分布図からも、ダム湖底において鉄バクテリアが有機物を活発に分解し、フェリハイドライトを形成し貧酸素状態を作り出していることを明らかにした。

## 謝辞

黒部川漁業協同組合関係者の皆様には現地調査において便宜をはかっていただき、厚くお礼申し上げる。また、排砂時の現地調査では、金沢大学大学院自然科学研究科、田崎ゼミの皆様にはお世話になり、感謝申し上げます。

## 引用文献

- 1) 田崎和江・国峯由貴江・森川俊和 (2001) 粘土科学 41, 64-74.
- 2) 田崎和江・縄谷奈緒子・国峯由貴江・名倉利樹・脇元理恵・朝田隆二・渡辺弘明・永井香織・池田頼正・佐藤一博・瀬川宏美・宮田浩志郎 (2002a) 地質学雑誌 108, 435-452.
- 3) 田崎和江・長谷川香織・松本和也 (2002b) 地球科学 56, 87-104.
- 4) Tazaki, K., Sato, M., Van der Gaast, S., Morikawa, T. (2003) Effects of clay-rich river-dam sediments on downstream fish and plant life. *Clay Miner.*, 38, 243-253.
- 5) 田崎和江 (2003a) 日本の科学者 38, 14-15.
- 6) 田崎和江 (2003b) 島根大学地球資源環境学研究报告 22, 31-37.
- 7) 田崎和江・国峯由貴江・森川俊和・Chaerun, S. K.・朝田隆二・宮田浩志郎・脇元理恵・池田頼正・佐藤一博・瀬川宏美・小路奈々絵・藤沢亜希子・盛一慎吾 (2003) 汽水域研究 10, 1-17.
- 8) 田崎和江・金沢大学理学部地球学科田崎ゼミ生調査団 (2004) 地球科学 58, 357-359.
- 9) 田崎和江・松島唯志・白木康一・今西弘樹・野村正純・森井一誠・脇元理恵 (2006) 粘土科学, 受理(印刷中).
- 10) Tazaki, K., Okuno, M. and Fyfe, W. S. (2005) *Pedologist*, 49, 99-108.
- 11) Hebbing, Y., Schaeffer, P., Behrens, A., Adam, P., Schmitt, G., Schneckenburger, P., Bernasconi, S.M. and Albrecht, P. (2006) *Science*, 312, 1627-1631.
- 12) Bennetta, P.C., Rogers, J.R., Choi, W.J. and Hiebert, F.K. (2001) *Geomicrobiol. J.*, 18, 3-19.
- 13) Tazaki, K. and Asada, R. (2003) *Proc. the 12th Intern. Clay Conf.*, pp.569-576.
- 14) Tazaki K. (2005) *Clays and Clay Miner.*, 53, 224-233.
- 15) Tazaki K., Morikawa, T., Watanabe, H., Asada, R. and Okuno, M. (2006) *Clay Science*, 12, 245-254.
- 16) Beveridge, T.J. and Murray, R.G. (1980) *J. Bacteriol.*, 141, 876-887.
- 17) Ferris F.G., Schultze S., Witten T.C., Fyfe W.S. and Beveridge T.J. (1989) *Appl. Environ. Microbiol.*, 55, 1249-1257.
- 18) Ferris, F.G., R.G. Wiese, and W.S. Fyfe. (1994) *Geomicrobiol. J.*, 12, 1-13.
- 19) 鈴木武・柴田昌照・田中和郎・土井恵子・戸田龍樹 (1995) 日本プランクトン学会報 42, 53-62.
- 20) 吉村尚久 (編) (2001) 粘土鉱物と変質作用, 地学団体研究会, 新潟, 172-173.
- 21) Lower, S.K., Tadanier, C.J. and Hochella, Jr., M.F. (2001) *Geomicrobiol. J.*, 18, 63-76.
- 22) Chaerun, S. K. and Tazaki, K. (2003) *Clay Miner.*, 40, 481-491.
- 23) Jones, E.J.P., Nadeau, T.L., Voytek, M.A. and Landa, E.R. (2006) *J. Geophys. Res.*, 111, G01012, doi:10.1029/2005JG000089.
- 24) 工藤勝弘・河上智行・上田 正 (2004) 水文・水資源学会誌 17, 134-149.
- 25) 松井 健 (1964) 日本の土壌型 (管野一郎 編) 183-221頁 農村漁村文化協会.
- 26) Langley, S. and Fortin, D. (2006) IMA2006-Kobe Abstract, p.250.
- 27) Lloyd, J.R. (2006) IMA2006-Kobe Abstract, p.249.
- 28) Fowle, D.A., Sturm, A. and Crowe, S.A. (2006) IMA2006-Kobe Abstract, p.250.
- 29) Imanishi, H. and Tazaki, K. (2006) IMA2006-Kobe Abstract, p.256.
- 30) Zegeye, A., Mustin, C., Ruby, C. and Jorand, F. (2006) IMA2006-Kobe Abstract, p.251.