石灰岩地域秋吉台における水循環と 地下水水質の形成*

吉村和久**・井倉洋二***

Evolution of Groundwater Chemistry in the Hydrological Cycle of the Akiyoshi-dai Plateau Limestone Area

Kazuhisa YOSHIMURA** and Youji INOKURA***

Abstract

The drainage basins in the Akiyoshi-dai Plateau limestone area (Yamaguchi Prefecture, Western Japan) are divided into six areas, on the basis of the topographic divide and the existence of two groundwater systems: Hirotani (where Akiyoshi-do Cave is located), Kanoide, Kuroiwa, Ono, Narutaki and Sowa. In this limestone area, groundwater flows out from 4 springs and 5 caves at the foot of the plateau. The origin of the dissolved components in the groundwater was estimated by using the self-consistent least squares method proposed by Tsurumi (1982). The contents of the dissolved components for all spring waters could be explained only by the mixing of three source waters: one characterized by a high contribution of limestone components, another by that of non-carbonate rock components, and the other by calcium sulfate probably originating from fallout and sulfur-oxidation in the soil in the plateau.

The drainage basin of Akiyoshi-do Cave, located in Hirotani Polje, occupies about a half of Akiyoshi-dai Plateau, where the annual mean precipitation is 1,974mm, and the average run-off from Akiyoshi-do Cave is estimated to be 955mm. The calcium concentration of the baseflow showed seasonal fluctuations, which were followed by changes in CO₂ partial pressure in the soil. Measured soil CO₂ varied from a minimum of 0.15% at a soil temperature of 7.2°C, and a maximum of 1.7% at 19.0°C in the humus soil, whereas in the meadows which cover most of the area, it ranged from 0.08% at 3.8°C to 1.2% at 20.8°C. The calcium concentration in groundwater issuing from Akiyoshi-dai Plateau is controlled by water-limestone dissolution equilibrium, under open system conditions depending on the meadow's soil CO₂ contents.

Key words: groundwater in limestone area, groundwater chemistry, soil CO₂, chemical equilibria on carbonate

*1991年日本地下水学会秋季講演会で一部発表

**九州大学教養部化学教室, Chemistry Laboratory, College of General Education, Kyushu University

***九州大学農学部附属演習林, Research Division of University Forests, Faculty of Agriculture, Kyushu University

1. はじめに

地球温暖化の要因として大気中のCO₂濃度の増加がとりざたされているが、固体の形で貯留することで原始大気からのCO₂の除去に関与したのが石灰岩である。そのために、珊瑚礁や石灰岩地域での物質循環にも関心が寄せられるようになってきた。石灰岩地域では、CO₂の運搬者としての雨水と、石灰岩の主成分である炭酸カルシウムとの化学反応が容易に進行する。したがって、化学的溶食が、地表地形形成に重要な役割を果たすばかりでなく、地表河川がなく洞窟やカルスト地下水系が発達するというこの地域特有の水文現象にも大きく寄与する。

筆者らは、石灰岩地域における水循環とそれともなう物質移動のメカニズムを明らかにするために、山口県秋吉台において、湧泉からの地下水の流出量と主要溶存成分含量の同時観測を長年にわたって行ってきた。ここでは、今までに秋吉台の地下水について明かになったことを概説した後に、石灰岩地域の地下水中の溶存成分濃度がどのようにして規定されているかを、2つの手法を用いて検討を行う。すなわち、3種の起源水の単純混合により地下水中の溶存成分濃度が説明できることを示すとともに、起源水の化学的性質を明らかにすることで、雨水が最終的に湧泉から流出する間に、溶存成分がどのようにして付加されたかを考察する。また、石灰洞内地下水に関して、化学平衡論的取り扱いが可能であることは以前から指摘されており（例えば Holland et al., 1964; Ford and Williams, 1989）、この手法を用いて、溶存主成分濃度が土壌中CO₂濃度により規定されることを示すことにする。

2. 調査地域および研究方法

2.1 調査地域

秋吉台は、山口県中央部やや西よりに位置し、厚東川をはさんで2つの台地からなる約130km²の面積を有する本邦最大規模の石灰岩台地である。日本型カルストの模式地となっており、東台（狭義の秋吉台）が特別天然記念物に指定されている。秋吉石灰岩層群は、石炭紀前期より二疊紀後期にかけて堆積した生物礁複合体が、日本列島を形成した付加体の一部をなすものである。

今回の報告では、秋吉台（以下、本稿では東台を

指す）の主な湧泉について議論する。秋吉台には西～南西縁辺部に9つの湧泉（図1中のNo.1～No.9）が遍在し、台上の水の大部分はこれらの湧泉から排出されるものと考えられる。石灰岩台地では、普通地表流が発達することではなく、雨水は地下の川となって石灰岩体内を流下し、台地の下流側にある湧泉、洞窟から排出される。このような地下水系の存在のために、地表地形だけでは流域を特定するのは困難である。吸い込み穴から投入した色素の追跡調査結果と地表地形をもとにして推定した流域区分を、流域名とともに図1に示した。観光洞として有名な秋芳洞は南西部広谷ポリエに開口する。広谷流域北東部にある沼ポリエの吸い込み穴から地表流が地下水系を通じて秋芳洞へ流出することが確認されており、東台の流域の約半分を占める。なお、コウモリ穴、温水（ぬくみず）も広谷ポリエ内の近い地点で湧出しており、平面的な流域区分は困難と考えて、3つを合わせて広谷流域とした。よく発達した地下水系は、大正洞～鹿の井手・湧の池湧泉間にも存在し、これら2つの湧泉も合わせて鹿の井手流域とした（井倉ほか、1985）。

図1には、それぞれの湧泉の流域における石灰岩の分布についても示している。秋吉台の北東部、赤郷地区には第四系の堆積物が覆い、それより北部には阿武層群、関門層群と呼ばれる堆積岩からなる非石灰岩地域が分布し、それは全流域面積の約20%に相当する。非石灰岩地域の大部分は鹿の井手、広谷の流域にある。また、図1のGとHは、地形からは流域外となるが、第四系堆積物下の基盤地形から、G地域から広谷流域へ、H地域からは鹿の井手流域へ一部地下水が流入しているものと考えられている（藤井、1980）。

なお、上の9つの湧泉と比較するために、秋吉台上の湧泉として帰水の湧泉（No.10）についても調査を行った。この湧泉は、ドリーネの拡大が地下水面にまで及んだものであり、流域内には土壌層以外に非石灰岩は分布しない。

2.2 地下水調査法

各調査地点において、流量および水質の測定、採水を行った。特に、秋芳洞については、洞口から約200m下流の料金所の横で連続して測定した。観測方法は、水圧式の自動水位計（小笠原計器 WL205型）によって自然河床での水位を連続的に観測し、プロ

図1. 秋吉台の湧泉とその流域。●：湧泉；1：秋芳洞、2：コウモリ穴、3：温水、4：鹿の井手、5：湧の池、6：黒岩、7：小野、8：鳴滝、9：曾和、10：帰水。A—H：流域。⊞：石灰岩地域；⊞：非石灰岩地域。

Fig.1. Location map of springs and their assumed drainage basins in Akiyoshi-dai Plateau. ●：spring；1：Akiyoshi-do Cave, 2：Koumoriana Cave, 3：Nukumizu, 4：Kanoide, 5：Wakunoike, 6：Kuroiwa, 7：Ono, 8：Narutaki, 9：Sowa, 10：Kaerimizu. A-H：drainage basin. ⊞：limestone area；⊞：non-limestone area.

ベラ式流速計によって測定した流量を用いて検量線を作成し、水位のデータを流量に換算した。他の湧泉については、プロベラ式流速計を用いて流量を算出した。水温、pHは現地にて測定し、溶存成分は、30mlのポリプロピレン製瓶に地下水を採り、持ち帰ってから定量を行った。分析項目および方法は、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} の陽イオンは原子吸光法、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} の陰イオンはイオンクロマトグラフィー、 SiO_2 はケイモリブデン酸を用いた吸光光度法である。また、 HCO_3^- は、硫酸による中和滴定または陽イオンと陰イオンの当量バランスから求めた。

2.3 土壌層 CO_2 濃度の測定法

内径3cmの亚克力製の筒を、土壌構造を攪乱しない様に注意しながら35cmの深さまで土壌中に埋め込んだ。地表より25~35cmの部分には、土壌からパイプ内への CO_2 の拡散を容易に行わせるために、径5mmの穴を予めできるだけ多く開けておいた。1ヶ月以上の間隔をおきながら、土壌中 CO_2 濃度と温度の測定を行った。 CO_2 濃度の測定には、直読式ガス採取器およびガス検知管（ガステック）を用いた。測定精度は $\pm 10\%$ である。

2.4 地下水の溶存成分に関する統計的解析及び化学平衡解析

調査した水試料について得られた8成分の定量値を用いて、Tsurumi (1982)の統計的手法による溶存成分の起源の解析を行った。Tsurumi (1982)では、起源水のそれぞれの元素に対する濃度は、陽イオン、陰イオン間の当量分率として解が得られるが、改良を加えることで、それぞれの濃度として表すことができるFORTRANプログラムを作成し、FACOM OSIV/F4システム（九州大学大型計算機センター）により計算を行った。

CaCO_3 - CO_2 - H_2O 間化学平衡計算は、既報（吉村・樽谷、1982）に従って行った。水-鉱物間化学平衡計算プログラムであるWATEQ（Truesdell and Jones, 1974; Plummer et al., 1978）と基本的には同じであるが、WATEQ作成以降に出された信頼性の高い平衡定数の値を用いて改訂を行ったものである。

3. 秋吉台における水循環と地下水水質に関する研究成果

秋吉台の各湧泉の水文地質的特徴については藤井（1980）に詳しい。

地下水の溶存成分に関しては、その一般的性質を明らかにする（吉村・樽谷、1980）とともに、濃度相関マトリックスによる解析から、図1に示した秋吉台上の唯一の湧泉である帰水、および曾和、黒岩、小野、鳴滝の各湧泉は、集水域の地質に類似性があること、また秋芳洞地下水系は、集水域に接触交代鉱床が存在するために、他の湧泉よりも高い銅濃度で特徴付けられることを指摘した（吉村ほか、1983）。

井倉ら（1989）は、秋芳洞について、洪水時も含めて流出量と Ca^{2+} 濃度との関係を回帰式として求め、連続観測した流出量をもとに、地下水により溶かされた石灰岩が秋芳洞から搬出される量を求めた。秋吉台の気象データと秋芳洞集水域に関して得られた結果を表1にまとめた。年間に、2,100トンの石灰岩と、溶解の際に消費された920トンの CO_2 が、秋芳洞地下川を通じて運び出されていることが明らかになった。秋芳洞の石灰岩の集水面積を 16.5km^2 とすると、1000年間で51mmの厚さに相当する秋吉台の石灰岩が溶かされていることになる。

また、吉村・中村（1991）によれば、秋吉台における降水のpH値は3.7~6.6であり、降水量について荷重平均をとった値、つまり全ての降水を集めて混ぜ合わせたときのpH値は1990年については4.5であった。雨水のpHを低下させるのは硫酸と硝酸であり、 CO_2 以外の酸により供給される H^+ の秋芳洞集水域における全量は 1.1×10^6 モルであった。これは110トンの石灰岩を溶解できる量に相当し、秋芳洞から溶解により排出される石灰岩量の約5%を占めていることが判った。

降雨時に発生する洪水流出時の溶存成分の応答については、秋芳洞地下川において調査が行われている。ハイドログラフには、降雨ピークより数時間遅れてピークが見られ、地表河川よりもその間隔が長いことを除くと、地下水であるにもかかわらず通常の河川流出に近い流出特性を示す。この洪水時に、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 濃度の単純な低下はなく、流量がかなり減少した時点ではじめて濃度が低くなる（井倉ほか、1989）。一方、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 SiO_2 濃度はハイドログラフピーク時に減少する。また、

表1. 秋芳洞集水域における物質循環 (井倉ほか, 1989; 吉村・中村, 1991)

Table 1. Mass flux in the Akiyoshi-do Cave drainage basin (Inokura et al., 1989; Yoshimura and Nakamura, 1991)

Catchment area of Akiyoshi-do Cave	: 18.5 km ² (limestone area :16.5 km ²)
Annual mean temperature	: 13.9 °C (1964-1983)
Annual mean precipitation	: 1,974 mm (1964-1988)
Average run-off from Akiyoshi-do Cave	: 955 mm (1965-1968, 1983-1986)
Averaged amount of limestone dissolved in the groundwater issuing from Akiyoshi-do Cave	: 2,100 t/y, if the run-off is 955 mm.
Total H ⁺ supplied by acidic substances (except CO ₂) in wet deposition	: 1.1 × 10 ⁶ mol/y

洪水流出後1週間以上経て銅濃度のピークが観測されることを報告し、流域にある接触交代鉱床付近の土壌層から溶出した銅が、マラカイトに関して過飽和のまま、カルスト地下水系を通じて秋芳洞から流出したものと推定した (Yoshimura et al., 1992)。

4. 秋吉台地下水に含まれる溶存成分の起源

表2に秋吉台地下水の溶存成分濃度の年平均値を、また最下欄には降水について平均値を示した。降水が地下水として流出する間に付加される成分を見積るには、乾性降水物に関する評価も行なう必要がある。しかし、現在研究が進行中でまだ公表できる段階ではない。ここでは第一近似として雨水のデータを用いたが、年平均降水量1,974mmに対して年平均蒸発散量が1,019mmである (井倉ほか, 1989) ため、蒸発濃縮を考慮すると、降水における平均値の2倍程度の濃度が降水によりもたらされたものであることがわかる。従って、SO₄²⁻を除く全ての成分が、降水が湧泉から流出する間に地下水に供給されたことになる。なお、Cl⁻に関しても降水以外の供給源が必要であり、人為的なものと乾性降水物としての海塩が関与しているものと考えられる。

つぎに、溶存成分の起源を濃度間の相関に基づいて検討を行う。地下水の主成分は、陽イオンがCa²⁺、陰イオンはHCO₃⁻であり、その濃度間には当量関係が成立する。つまり、(1)式にしたがって石灰岩が溶解していることがわかる。

その他の成分の中で、Na⁺濃度はCl⁻およびSiO₂濃度のいずれとも正の相関を示す (吉村・樽谷, 1980)。Na⁺濃度とCl⁻濃度の相関は海塩によるものであり、Na⁺濃度とSiO₂濃度の相関は、石灰岩地域においても、下に示すような非石灰質鉱物 (特に長石類) の風化が関与することを示している。

さらに、複数の成分濃度間に相関関係が成立するということは、観測した成分に関して2種の濃度の異なる水が存在し、それらが混合されたとして理解することが可能である。しかし、もし3種以上の水の混合ということになると、単純な相関関係では表すことができない。このような場合、単純混合を数値計算により解析するTurumi (1982) のself-consistent 最小二乗法が優れている。この解析法は、対象地域の全地下水の化学組成は、いくつかの組成の異なる水の単純混合だけで取り扱える、すなわち、混合に伴い沈殿生成のような新たな化学反応は起こらないという仮定のもとに、それぞれの地下水の全ての溶存成分濃度を無理なく説明できる起源水の化学組成と、それぞれの地下水についての起源水の混合比を、self-consistent 最小二乗法により解くものである。温泉水などの地熱流体中の起源水の解析に最初に用いられて以来、降水物に含まれる成分の

表2. 秋吉台の地下水の化学的性質 (年平均値; 濃度単位は ppm)

Table 2. Averaged groundwater chemistry of Akiyoshi-dai Plateau (n=12; concentration in ppm)

Spring	Discharge (l/s)	Tw (°C)	pH	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂	log Sic
Akiyoshi-do	250	15.5	8.04	4.1	0.51	1.21	54.7	7.1	4.4	158	5.2	5.9	0.42
	160	0.5	0.19	0.4	0.18	0.23	4.3	1.1	0.8	10	1.9	1.4	0.11
Koumori-ana	14	14.4	7.81	4.2	0.40	1.38	57.4	6.6	3.0	169	4.7	6.0	0.28
	9.7	0.4	0.17	0.3	0.06	0.10	5.2	1.1	0.2	13	0.7	1.3	0.26
Nukumizu	67	15.4	7.65	4.6	0.63	1.66	50.2	7.5	4.4	145	5.8	8.1	-0.04
	20	0.3	0.10	0.4	0.06	0.10	2.6	0.9	0.4	7	0.6	1.6	0.10
Kanoide	69	14.6	7.77	5.6	0.86	1.71	46.5	8.0	-	140	5.0	8.2	0.03
	61	0.6	0.13	0.3	0.17	0.19	4.5	1.1	-	14	0.7	1.8	0.35
Wakunoike(n=2)	31	16.8	7.87	6.5	1.31	2.08	43.5	10.4	-	131	6.5	10.8	-
Kuroiwa	72	14.9	7.90	3.2	0.21	0.76	50.3	5.0	-	149	3.1	4.3	0.23
	41	0.3	0.15	0.6	0.04	0.11	6.0	0.8	-	17	1.7	0.8	0.20
Ono	25	14.4	7.78	3.5	0.15	0.70	55.0	6.1	-	161	4.0	3.6	0.16
	19	0.3	0.17	0.3	0.05	0.09	8.1	1.4	-	25	0.5	0.5	0.14
Narutaki	19	15.1	7.78	3.3	0.20	0.93	50.2	5.6	-	147	3.4	4.3	0.10
	13	0.4	0.12	0.2	0.05	0.17	4.9	1.0	-	16	1.8	0.8	0.13
Sowa	15	15.0	7.62	3.5	0.22	0.96	54.5	5.9	2.4	159	2.9	5.0	0.01
	11	0.4	0.13	0.1	0.05	0.11	4.2	0.4	0.2	9	0.8	1.3	0.10
Kaerimizu	5.6	14.7	7.83	3.2	0.22	1.05	52.7	5.1	-	157	3.4	4.2	0.21
	4.4	0.4	0.18	0.7	0.16	0.25	9.1	1.3	-	26	1.5	0.8	0.21
Rain water (1989-1990)			-	-	0.8	0.1	0.11	0.2	1.6	0.8	-	2.1	-

Mar. 1982 - Feb. 1983. Sic (saturation index for calcite) = $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]/K_{sp}$.

Upper line: averaged value; lower line: standard deviation.

起源を明かにするなど、水中に含まれる成分以外の起源解明にも有効であることが示されている (鶴見, 1981; Tsurumi, 1990)。

秋吉台の地下水について得られた結果を表3に示した。得られたA、B、Cの3種の起源水の化学組

成と各地下水におけるそれらの混合割合から、それぞれの地下水の溶存成分濃度を計算により求めることができる。全溶存成分に関する計算値は、±24%以内の相対誤差で実測値とよく一致した。硝酸は生物活動による消長が著しいために解析から除外し

表3. Tsurumiのself-consistent最小二乗法により求められた3つの起源水およびそれに対比される実試料の化学組成

Table 3. Calculated chemical composition of three source waters estimated using Tsurumi's self-consistent least squares method and waters similar to the estimated source waters A, B and C (concentration in ppm)

Source water	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	SiO ₂
A	2.5	0.00	0.96	92.6	6.5	283	0.0	4.9
B	7.1	1.58	0.65	0.0	10.2	7	0.0	17.6
C	3.7	0.01	2.50	4.2	4.1	3	19.5	0.0
Drip water*	2.4	0.17	1.07	65.6	5.3	198	4.2	3.5
Ota River**	5.4	0.86	0.85	4.2	7.4	14	4.6	11.0
Soil water***	3.7	0.09	1.89	15.2	4.7	40	13.9	2.2

*Drip water of Akiyoshi-do Cave. **The drainage basin is covered by a non-limestone area. ***Soil water of Akiyoshi-dai Plateau collected during rainfall.

た。Aは高いCa²⁺、HCO₃⁻濃度の特徴を持ち、表3中に示した秋芳洞滴下水に代表されるように、秋吉石灰岩の溶解に伴って供給されたものである。Bは非石灰質鉱物の化学風化により供給される。これは秋吉台の東側を流れる大田川の水質に対比でき、非石灰質鉱物を溶かした水である。その供給源としては、流域内の非石灰岩地域および秋吉台の土壌が考えられる。この水は、NaCl濃度も高く、土壌層に貯留された水の蒸発散にともなうNaClの濃縮と、非石灰質鉱物の風化とその反応生成物の濃縮が、同一の場で行われていることを示唆している。Cの硫酸カルシウム濃度の高い水は、表3中に示した土壌水とよく似た化学組成を示す。この水は、草原に設置した土壌CO₂濃度測定用のアクリルパイプ底に降雨時に溜っていたものである。従って、土壌層浅層において貯留された乾性および湿性降水物を起源とするものであるが、おそらく土壌中での硫黄の循環の過程でバクテリアによってなされるpyriteなどの硫化物の酸化を起源とするものも関与しているであろう。なお、Bにはanorthite（カイトウ石）の風化の寄与も期待されるが、Ca²⁺濃度は0となった。Tsurumiの方法では、ある成分濃度が極端に高い起源水（この場合はA）が存在すると、他の起源水の中のその成分に関する部分が過小評価される傾

向にあり、今回の解析においてB、C中のCa²⁺濃度が低めにでたのは、そこに原因があると思われる。

秋吉台の地下水について、渇水時と洪水流出時における3つの起源水の混合割合を表4に示した。ここで、広谷流域と鹿の井手流域の湧泉は、他の湧泉と比べてBの比率が高い。これは、地下水系を通じて非石灰岩地域を流域として含むことに起因する。比較のために、流域に非石灰岩地域を含まない帰水についての解析結果も表中に示した。このB、Cの比率が、土壌層において涵養された水の寄与を示していると考えられる。また、洪水時に他の湧泉と比べてとびぬけて大量の流出がある鹿の井手湧泉を除くと、洪水流出時にB、Cの起源水に比べて起源水Aの寄与が明かに高くなった。前述の溶存成分濃度の降雨時応答を考慮すると、この現象は、予め土壌飽和帯やphreatic zoneに貯留された地下水が、浸透してきた雨水により地下川に押し出されることにより起きたものであると解釈できる。土壌層およびその直下に存在する多くの孔隙を有する石灰岩で構成されるepikarstとよばれる部分が、地下水の貯蔵場所としてphreatic zoneとともに重要な役割を果たしている（Ford and Williams, 1989）が、それだけではなく、水質形成にも大きく関与していることになる。

表4. 秋吉台の地下水における3つの起源水の混合割合

Table 4. Estimated mixing fractions of three source waters for groundwater in Akiyoshi-dai Plateau

	June 30, 1982				July 8, 1984			
Spring	Discharge (l/s)	Mixing ratio			Discharge (l/s)	Mixing ratio		
		A	B	C		A	B	C
Akiyoshi-do	46	0.48 : 0.30 : 0.22			460	0.52 : 0.28 : 0.20		
Koumori-ana	5.0	0.51 : 0.26 : 0.23			25	0.55 : 0.22 : 0.23		
Nukumizu	38	0.42 : 0.33 : 0.25			63	0.45 : 0.30 : 0.25		
Kanoide	0.50	0.44 : 0.35 : 0.21			170	0.35 : 0.39 : 0.26		
Wakunoike	-				24	0.35 : 0.40 : 0.25		
Kuroiwa	15	0.63 : 0.21 : 0.16			110	0.69 : 0.17 : 0.14		
Ono	16	0.59 : 0.18 : 0.23			34	0.66 : 0.15 : 0.19		
Narutaki	3.5	0.62 : 0.21 : 0.17			21	0.67 : 0.18 : 0.15		
Sowa	3.0	0.61 : 0.24 : 0.15			41	0.67 : 0.16 : 0.17		
Kaerimizu	2.3	0.63 : 0.17 : 0.20			15	0.72 : 0.11 : 0.17		

以上のように、Tsurumi (1982) の方法は、複数の起源を有する地下水溶存成分について、起源となるものの特徴を定量的に表現できる優れた方法である。非石灰質鉱物の化学風化反応が緩慢であること、石膏の溶解度はかなり大きいことを考慮すると、起源水B、Cの形成には土壤飽和帯における水分の蒸発散に伴う濃縮が関与し、化学平衡による制御は受けていないものと推定される。しかし、石灰岩-水-CO₂相互作用のように、反応性に富み短時間に溶解平衡に到達するような系では、たとえ水分の蒸発は起こっても単純にカルシウム濃度は上昇しない。方解石に関する溶解度積を越えることは有り得ないからである。したがって、起源水の化学成分濃度の数値そのものについては、一応の目安と見なすのが妥当であろう。

5. 溶存主成分濃度と土壤中CO₂濃度の季節変動

表2に示したように、秋吉台に降る雨のCa²⁺の平均濃度は0.2ppmである。大気中に0.04%存在するCO₂がとけ込んだ雨水が、後述の開放系で石灰岩と溶解平衡に達したとしても、石灰岩の溶解にともない約20ppmに上昇するに過ぎない。貯留される地下水のほとんどが大雨の際に供給されること、ま

た地下水中ではその濃度が2倍以上(40~70ppm)であることを考慮すると、CO₂の供給源を大気以外に求めなければならない。

秋芳洞地下川のCa²⁺濃度の季節変動については、降雨により明かな増水が認められたデータを除くと、9、10月に最高、2、3月を最低となる周期をもって増減する(図2)。この変動は、(1)式で示される石灰岩の溶解に関与するCO₂濃度に季節変動があることを意味する。Pitman (1981) は英国 East Yorkshire において、土壤中30cmでのCO₂濃度と土壤温度との関係を明らかにし、植生や土壤の種類によりCO₂濃度が異なり、草地より耕作地の方が土壌CO₂濃度が高いことを報告した。土壌中では、植物根の呼吸、小動物およびバクテリアの活動に伴ってCO₂が生産され、分解可能な土壌有機物が多いほど、また温度が高いほど、生物活動が活発になるためにCO₂濃度が高くなる。秋吉台を代表する植生はネザサ、ススキの草原であり、一部に小規模の広葉樹自然林や針葉樹人工林が見られる。秋吉台についても土壌層CO₂濃度の測定を行った。秋吉台排水ドリーネ底の林地腐植土中30cmでは、0.15% (7.2℃) ~ 1.7% (19.0℃) の値が観測され、分圧で示したCO₂濃度、Pco₂、について、

図2. 秋芳洞地下川のカルシウム濃度と流量 (●: 基底流出時; ●: 洪水流出時)。

Fig.2. Daily data of the calcium concentration and discharge of the groundwater issuing from Akiyoshi-do Cave (the Hirofuchi drainage basin). ●: at base flow; ●: at storm flow.

$$\log P_{CO_2} = -2.81 + 0.049T \quad (\text{相関係数 } \gamma = 0.84, n=11) \quad (3)$$

の回帰式で表すことができた。ここでTは土壌温度(℃)である。また、草原では0.08% (3.8℃) ~ 1.2% (20.8℃) となり、

$$\log P_{CO_2} = -3.15 + 0.054T \quad (\gamma = 0.87, n=12) \quad (4)$$

と表すことができた。これらの結果はPitman (1981) の得た回帰式にほぼ一致した。ところで、石灰岩の溶解過程には2つの道すじが考えられる。1つは、反応に消費されたCO₂が容易に再供給されるCO₂に関する開放系で、ヨーロッパアルプスのように土壌

層に石灰岩礫が存在したり、土壌層、石灰岩基盤の孔隙率が大きいためにCO₂の拡散が容易である場合に見られる。一方、CO₂に関する閉鎖系が成立するような、石灰岩基盤の上に非石灰岩基盤が存在する時や非常に厚い土壌層が存在する場合には、石灰岩の溶食量が著しく低下する (Langmuir, 1971; Ford and Williams, 1989)。いま、CaCO₃-CO₂-H₂Oの系で成立する全ての化学平衡について、CO₂の水への溶解に関する平衡定数をK₀、溶存CO₂の逐次酸解離定数をそれぞれK₁、K₂、方解石に関する溶解度積をK_{sp}とすると、開放系におけるCa²⁺濃度は次のように与えられる。

$$[\text{Ca}^{2+}] = (K_0 K_1 K_{\text{sp}} / 4 K_2)^{1/3} P_{\text{CO}_2}^{1/3} \quad (5)$$

したがって、任意の温度において、土壤中 CO_2 濃度が (3)、(4) 式で与えられると仮定し、その温度におけるそれぞれの平衡定数を用いて計算すると、図3 曲線 A、B に示すような結果が得られた。一方、閉鎖系においては、土壤層から最初に供給を受けたものと、石灰岩の溶解により Ca^{2+} とともに供給される炭酸塩の和が、総無機炭素濃度になるから、

$$\begin{aligned} K_0 P_{\text{CO}_2} + [\text{Ca}^{2+}] &= [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \\ &= K_{\text{sp}} ([\text{H}^+]^2 / K_1 K_2 + [\text{H}^+] / K_2 + 1) / [\text{Ca}^{2+}] \quad (6) \end{aligned}$$

が成立する。(3)、(4) 式とそれぞれの平衡定数を用いて任意の $[\text{H}^+]$ における $[\text{Ca}^{2+}]$ を求め、電気的中性条件

$$\begin{aligned} 2[\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] \\ = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad (7) \end{aligned}$$

を満足する組をプロットしたのが図3 中の曲線 C、D である。これらの曲線と地下水についての実測値（図中の線分は測定値の標準偏差を示す）を比較すると、基底流出時には、地下に貯留された水が、草原の土壤で生産される CO_2 と、 CO_2 に関する開放系で化学平衡に到達していることは明かである。表2 に示した方解石（石灰岩の構成鉱物）に対する飽和度をみると、洪水時の鹿の井手湧泉（洪水時にのみ発生する非石灰岩地域からの地表流が地下川を通じて流出するために、飽和度が洪水流出時に大きく負の値をとる。年間に $\log \text{SIc} = -0.32 \sim -0.38$ と大きく変動し、calcite に対して大きく未飽和になるのは洪水流出時である）と温水（年間を通じて池底から気体が発生しており、流量や水温、溶存成分濃度などの変動がいずれも小さく、被圧した深層地下水が流出している）を除いて、いずれの地下水も方解石に対してほぼ溶解平衡あるいは過飽和となっていることがわかる。過飽和 ($\log \text{SIc}$ が正) となったのは、

図3. 土壤 CO_2 と化学平衡にある地下水に対する石灰岩の溶解度。

A、B: CO_2 に関する開放系; C、D: CO_2 に関する閉鎖系。A、C: 腐植土壌中 CO_2 ; B、D: 草地土壌中 CO_2 。各地下水のデータは季節変動を標準偏差として示した。

Fig.3. Solubility of calcite equilibrated with the soil CO_2 under different conditions.

Open system conditions depending on the CO_2 contents of the humus soil (A) and meadow's soil (B). Closed system conditions depending on the CO_2 contents of the humus soil (C) and meadow's soil (D). The bars mean the standard deviations of annual changes in temperature and the calcium concentration.

CO₂濃度が土壌層での濃度より低い洞窟内空隙や大気に地下水がさらされて脱CO₂が起こったためであり、いずれの地下水も一旦は溶解平衡に到達したとみることは妥当であろう。図3には示さなかったが、その他の湧泉についても秋芳洞や帰水と同様の結果が得られており、秋吉台のほぼ全域にわたってCO₂に関する開放系で石灰岩の溶解が進行しているものと考えられる。石灰岩の溶解過程において、土壌層がCO₂の主な供給源であることは、Bermuda諸島の地下水についての¹³C/¹²C比から確かめられており(Gross, 1964)、今回、秋吉台についてさらに詳細な石灰岩溶解メカニズムを化学平衡論的に明らかにすることができたと言えよう。

なお、Ca²⁺の洪水流出後に見られる濃度の低下(図2)や、鹿の井手湧泉に代表されるような非石灰岩地域を流域に含む湧泉の場合にCa²⁺濃度が他の湧泉よりも低値を示すのは、CO₂について閉鎖系で溶解平衡に到達したためであろうと考えているが、今後さらに検討が必要である。

6. まとめ

秋吉台の地下水の溶存成分の起源をTsurumi (1982)が開発したself-consistent最小二乗法により解析した。全ての地下水中の溶存成分含量は、3つの起源水[石灰岩起源の溶存成分に特徴を持つ水、非石灰岩(アルミノケイ酸塩)の寄与の大きい水、降水物および台上の土壌層でおこる硫黄化合物の酸化に起因して硫酸カルシウム濃度が高い水]の単純混合で説明できた。また、起源水の化学的特徴から、これらの起源水が形成される場とその形成機構を推定することができた。

基底流出時のカルシウム濃度は、土壌CO₂濃度の変動に呼応して、季節変動が見られる。観測した土壌CO₂濃度は、秋吉台の大部分を占める草原では0.08% (3.8℃) ~ 1.2% (20.8℃)の間で季節変動した。秋吉台の地下水のカルシウム濃度は、この草原の土壌中で生産されたCO₂と平衡にある地下水と石灰岩との間の溶解平衡により規定されることが明らかとなった。

本研究に要した費用の一部は、文部省科学研究費補助金平成元年度、3・4年度一般研究(C)を用いた。

参 考 文 献

- 藤井厚志(1980): 秋吉台の地下水と石灰洞. 河野通弘編「秋吉台の鍾乳洞—石灰洞の科学—」, 帰水会.
- 井倉洋二・吉村和久・杉村昭弘・配川武彦(1985): 秋吉台の湧泉の流量および溶存成分による流域の推定. 洞窟学雑誌, 10, 14-24.
- 井倉洋二・吉村和久・杉村昭弘・配川武彦(1989): 秋吉台の地下水およびその溶存物質に関する研究(Ⅰ)—秋芳洞の流出量および炭酸カルシウム排出量に基づく石灰岩の溶食速度—. 洞窟学雑誌, 14, 51-61.
- 鶴見 実(1981): 有珠山周辺の温泉水の起源. 温泉工学会誌, 16, 1-6.
- 吉村和久・樽谷俊和(1980): 山口県秋吉台の地下水の化学成分. 秋吉台科博報, 15, 1-14.
- 吉村和久・樽谷俊和(1982): 沖永良部島の地下水の化学成分. 洞窟学雑誌, 7, 101-108.
- 吉村和久・太田正道・樽谷俊和(1983): 山口県秋吉台の地下水系とその銅含量. 秋吉台科博報, 18, 21-33.
- 吉村和久・中村 久(1991): 秋吉台の酸性雨. 秋吉台科博報, 26, 9-20.
- Ford, D. and P. Williams (1989): "Karst Geomorphology and Hydrology." Unwin Hyman (London).
- Gross, M. G. (1964): Variations in the ¹⁸O/¹⁶O and ¹³C/¹²C ratios of diagenetically altered limestones in the Bermuda Islands. J. Geol., 72, 170-194.
- Holland, H. D., T. V. Kirsipuu, J. S. Huebner and U. M. Oxburgh (1964): On some aspects of the chemical evolution of cave waters. J. Geol., 72, 36-67.
- Langmuir, D. (1971): The geochemistry of some carbonate groundwaters in central Pennsylvania. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 1023-1045.
- Pitman, J. I. (1978): Carbonate chemistry of groundwater from chalk, Givendale, East Yorkshire. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, 1885-1897.
- Plummer, L. N., B. F. Jones and H. Truesdell (1978): WATEQF-A FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. Water-Resources Investigations 76-13. U.S. Geological Survey.
- Truesdell, A. H. and B. F. Jones (1973): WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria on natural waters. U.S. Geol. Surv. J. Research, 2, 233-248.
- Tsurumi, M. (1982): Self-consistent least-squares method of estimating chemical composition of the sources of chemical constituents in natural waters. Anal. Chim. Acta, 138, 177-182.
- Tsurumi, M., A. Takahashi and M. Ichikuni (1990): Origin of soluble chemical species in bulk precipitation collected in Tokyo, Japan: Statistical evaluation of soluble materials. Atmospheric Environment, 24A, 1493-1500.
- Yoshimura, K., S. Matsuoka, Y. Inokura and U. Hase (1992):

Flow analysis of trace amounts of copper by ion-exchanger phase absorptiometry with 4,7-diphenyl-2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline disulfonate and its applica-

tion to the study of karst groundwater storm flow. Anal. Chim. Acta, 268(2), 225-233.

(受付: 1992年5月11日, 受理: 1992年8月14日)