小国川（最上川水系）の地球化学的研究

（挿図 1~4）

加 藤 武 雄

A geochemical investigation of the Oguni River

By Takeo KATO

1. 緒 言

小国川は最上川水系の主な支流の一つであり、その水源を奥羽山系に発する。山形県の東北部に当る小国盆地にその流域の大部分を占める。この水系については、砂防関係の調査は相当進められており、その成果も山形県（1954）により公けにされた。しかし、陸水学的な研究はこれまでほとんどなされていない。このような事情から、筆者は1955~1957の期間にこの水系の水質について地球化学的な研究を行なった。ここでは、その結果を報告する。なお、この研究は筆者の最上川水系に関する地球化学的研究の一部をなすものである。

2. 河況および地質概況

小国川は源流を宮城県界の翁山付近に発し、上流部に当る流程約 8km は山地で、ここを本流が西北流する。山間部から平野部に出る所に赤倉温泉が湧出し、この下流わずかの地点で右岸に明神川を合わせる。この合流後、右岸に盆地状の平野が開ける。この小国盆地に出るとほぼ西流をつづけ、向町においては絹出川、また大堀付近において白川、大横川を順次右岸に合流する。水源からの流程 22km に当るところで、盆地周縁の狭窄部を突破して瀬見温泉に出る。ここよりさらに 8km の区間は、峡谷をうがちつつまたたび平野部に入る。その後、舟形町堀内の一角において最上川に注ぐ。

本流の流程は 49km、全流域面積は 393km²、河床の平均勾配は 1/190 である。支流のうち、絹出川と白川とは上流部に崩壊個所多く、土砂の流出が著しい。流域が深雪地帯であることも、この水系の特徴である。

つぎに、山形県の調査（1949, 1960）および森本（1942）、井尻（1942）等の報文を参考にして、流域の地質概況を記す。小国川の源流地帯はおもに安山岩およびその集塊岩、凝灰岩、角礫凝灰岩、頁岩の累層から成り、明神川、絹出川、白川、大横川などの上流は、花崗岩を基盤として、これを被うた安山岩およびその集塊岩、凝灰岩などの累層が露出す

る。小国盆地の周辺にはやや軟かい凝灰岩、頁岩および砂岩などの累層から成る丘陵性の台地があり、石英粗面岩より貫かれ、やや厚い砂礫層に被われている。中流の瀬見付近は安山岩および凝灰岩が露出して峡谷を作っている。これより下流には凝灰岩質の軟かい頁岩および砂岩から成る夾炭層が発達する。また、小国川上流および左岸流域には、黄銅鉱を主とし閃亜鉛鉱と硫化鉄とを随伴する鉱床が分布し、右岸でも、絹出川、白川、小横川、大横川の源流地帯に黄銅鉱を主体とした金属鉱床が発達する。その他、流域には、赤倉、日山（ともに含芒硝石膏泉）、瀬見（含石膏芒硝弱食塩泉）の諸温泉および満沢鉱泉が湧出している。

3. 水 質

水質については、全水系にわたる調査と本流における経月変化の調査との二つを行なった。すなわち、1956年7月24～28日の期間に36地点を選んで全水系の調査を実施し、また、観測地点を舟形橋と定めて1955年10月～1957年2月の期間に水質変動を調査した。それらの試料についての化学分析は、おもに三宅（1954）に従い、カルシウムおよびマグネシウムイオンだけはEDTA法によった。つぎに、それらの結果を順に報告する。

（i）全水系の水質

小国川全水系についての調査成績は表1にみられる通りである。また、その時の採水地点を図1に示す。いま、表にもとづいて説明を行なうが、はじめに全水系について概観する。まずpHは6.1～6.9で、いずれの河川も微弱酸性を呈する。全蒸発残留物（ER）は満沢川の111mg/lを除けば、全部100mg/l以下で22～86mg/lの範囲におさまる。Cl⁻は5.9～9.8mg/l、SO₄²⁻は満沢川（26.8mg/l）、大穴沢（21.8mg/l）だけが濃度高く、他はすべて10mg/l以下である。鉄分は白川の上流にて0.7mg/l程度見出だされるが、ふつうは2mg/l前後含まれるにすぎない。Ca²⁺は最高で4.7mg/lにすぎず、KMnO₄消費量も2.2mg/lが最高で、ほとんどが1～2mg/lの範囲にある。このように、全体を通じて溶存化学成分の含有量が小さく、二、三の河川が異常な値を示しているだけである。

つぎに左岸にて合流する河川について述べよう。これらの占める流域には銅鉱床が分布するので、その地質環境を反映したと思われる支流が二、三見出だされる。すなわち、^{みつざわ}満沢川、大穴沢、矢柏沢の三者が注目すべきものである。SO₄²⁻含有量が、それぞれ26.8、21.8、9.0mg/lにして他の支流に比べて異常に値が大きい。全蒸発残留物（ER）にしても満沢川が111mg/lを示して、大穴沢（86mg/l）がこれに次ぎ、満沢川がこのような異常値を示すのは、上流に有力な黄銅鉱鉱床の満沢鉱山があり、さらに中流に満沢鉱泉があるからと考えられる。しかし、pHが6.5にして酸性が強くないのは、pH=7.4の満沢鉱泉が鉱床からの排水に混合して、その酸性を緩和するのに役立つからである。なお、この鉱泉のCl⁻濃度は16.0mg/l、SO₄²⁻濃度は146.9mg/l（1952）にして、さらに湧出

表 1 小国川水系調査成績 (1956)

番号	採水地点	採水月日	同時間	Ta(°C)	Tw(°C)	pH	ER (mg/l)	
			h m					
1	小国川本流	赤倉川	VII-25	12.50	26.5	16.2	6.7	67
2		赤倉田	"	16.15	26.4	16.9	6.6	48
3		新鳥出	"	13.00	25.7	17.1	6.7	67
4		鳥出堀	VII-27	16.05	29.5	21.5	6.6	69
5		大堀見	VII-28	07.05	23.0	17.5	6.6	58
6		瀬形橋	"	10.10	29.8	19.8	6.8	76
7		舟形橋	"	14.10	31.9	25.6	6.9	50
8		長者原橋	"	11.25	27.5	22.8	6.9	59
9	中朝矢大菅荒末	ノ又沢	VII-25	12.50	26.5	15.8	6.7	67
10		日沢	"	12.50	26.5	14.5	6.8	52
11		柏沢	"	14.10	26.5	15.2	6.4	52
12		穴沢	"	14.45	26.4	16.8	6.1	86
13		平沢	"	15.20	26.3	18.0	6.7	62
14		沢	"	16.00	26.0	15.3	6.6	41
15		沢	"	16.45	26.0	16.2	6.7	69
16		明神川	鍋倉沢	"	10.30	22.3	14.4	6.6
17	松根沢		"	10.40	22.3	15.3	6.6	37
18	明神川		"	12.04	26.7	18.3	6.7	51
19	鳥出川	VII-27	16.05	29.9	18.2	6.5	46	
20	絹出川	山神	"	13.30	20.3	13.7	6.3	28
21		判屋橋	"	10.25	26.8	15.8	6.3	42
22		黒沢橋	"	15.10	28.0	16.0	6.4	31
23		絹出川	"	16.35	29.2	18.6	6.5	44
24	満杉白川	沢川	"	16.15	28.1	23.0	6.5	111
25		ノ入沢	VII-25	16.22	29.0	18.6	6.5	40
26		夏路沢	VII-26	14.05	27.2	15.1	6.8	39
27		冬路沢	"	14.05	27.2	17.1	6.7	86
28		序ノ沢	"	14.25	25.1	16.9	6.8	41
29		中ノ又	"	16.05	24.1	17.3	6.7	56
30		東又沢	"	16.10	25.3	17.0	6.5	49
31		西又沢	"	16.10	24.8	16.0	6.9	44
32		白川橋	"	18.15	23.0	18.3	6.7	61
33		小横川	VII-24	15.12	26.5	20.3	6.5	37
34	大横川	親倉見	"	16.10	24.0	15.6	6.4	41
35		小荒沢	"	15.55	22.0	15.1	6.5	35
36		鵜杉	"	18.10	21.0	16.2	6.5	22

M.O. アルカリ度 (me/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	Fe ²⁺ + Fe ³⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	KMnO ₄ 消費量 (mg/l)
0.18	11	7.2	3.9	17.4	0.11	2.7	0.30	1.4
0.21	13	6.2	7.0	17.2	0.18	2.7	0.30	1.5
0.22	13	7.3	10.0	17.9	0.19	3.3	0.36	1.4
0.24	14	7.5	9.1	20.5	0.10	4.0	0.69	2.0
0.24	14	7.0	5.8	12.5	0.10	3.6	0.98	1.1
0.26	16	8.1	7.0	12.7	0.11	4.3	0.64	1.2
0.24	14	8.1	5.8	11.9	0.10	3.1	0.33	1.2
0.27	16	9.0	5.4	12.2	0.20	2.7	1.1	1.2
0.27	16	7.6	3.5	19.6	0.16	2.2	0.47	1.9
0.27	16	8.0	1.2	20.9	0.16	2.9	0.06	2.1
0.089	5.4	6.1	9.0	10.7	0.21	2.7	0.56	1.2
0.072	4.4	7.9	21.8	12.5	0.16	4.7	0.24	1.0
0.20	12	7.5	5.7	7.0	0.12	2.1	0.46	1.8
0.18	11	8.1	4.9	11.0	0.24	1.6	0.26	1.1
0.30	18	8.5	7.0	18.9	0.10	3.4	0.07	1.1
0.15	9.0	6.6	1.6	4.4	0.12	1.7	0.23	0.95
0.20	12	6.8	3.8	12.7	0.06	2.4	0.16	1.5
0.24	14	7.3	1.8	15.5	0.13	1.4	0.12	1.1
0.18	11	8.6	0.3	7.6	0.08	2.5	0.10	1.4
0.11	6.5	7.0	1.8	4.2	0.06	0.65	0.0	0.86
0.15	9.0	7.2	1.6	9.0	0.11	0.70	0.16	1.5
0.13	8.0	7.0	1.6	6.1	0.31	0.20	0.16	0.95
0.13	8.0	8.0	1.8	8.9	0.38	0.26	0.63	1.2
0.19	11	9.8	26.8	15.9	0.27	1.1	0.03	1.5
0.15	9.0	7.7	6.6	11.0	0.08	2.0	0.56	1.1
0.18	11	6.2	2.3	7.2	0.76	2.9	0.52	1.7
0.24	14	6.0	2.5	8.1	0.42	2.1	0.13	1.4
0.21	13	5.9	1.4	6.7	0.72	2.8	0.0	2.2
0.20	12	6.1	2.1	7.4	0.10	2.5	0.63	1.3
0.12	7.1	7.1	4.9	9.4	0.08	1.6	0.53	1.4
0.23	14	6.1	2.5	7.2	0.03	2.9	0.10	1.6
0.20	12	6.3	1.2	7.7	0.16	3.1	0.16	1.0
0.18	11	7.8	2.3	5.1	0.22	1.8	0.07	1.3
0.11	6.5	7.2	7.4	6.7	0.51	2.2	0.38	1.3
0.15	9.0	7.7	4.9	5.9	0.32	2.2	0.0	1.3
0.14	8.4	7.9	4.9	3.1	0.10	1.7	0.13	1.2

図1 小国川水系略図

量も大きいから、満沢川の水質におよぼす影響もかなり著しいものと思われる。この川の Cl^- 含有量が全水系中最大であるのも、この鉱泉の寄与するところ大きいためであろう。大穴沢、矢柏沢も満沢川に次いで SO_4^{2-} 含有量が大きい、満沢川と異なるところはアルカリ度がともに小さくて、 0.1me/l に満たず、全水系中でも最小で、 pH もそれぞれ 6.1, 6.4 にして小さいことである。これらには鉱泉の影響が見られず、流域における鉱床の存在が水質におよぼす最大因子と考えられる。当然、この二つの支流では Cl^- 含有量もそれほど大きくはない。左岸の支流では、この他には異常なものが見出だされないが、いずれも SO_4^{2-} が 5.0mg/l 以上で、 SiO_2 も 10mg/l 以上であり、右岸の支流に比し、これらが一般に大きい値を示す。

右岸の支流で有力なものには、明神川、絹出川、白川、大横川の4河川があるが、いまこれらについて説明をする。水系の pH が 6.5 以下、アルカリ度 0.2me/l 以下しかも Cl^- 濃度が 7mg/l 以上を示すものに絹出川と大横川とがある。これと対照的に明神川、白川の二者は pH 6.5 以上、アルカリ度 0.2me/l 以上、 Cl^- 濃度ほぼ 7mg/l 以下を示す。もちろん、右岸の支流は地質的にこのような2群に分けられるという性質のものではない。

さらに、これらの河川から特徴を拾ってみると、絹出川はこれらのうちで Ca^{2+} 含有量が最低で、 $0.20\sim 0.65\text{ mg/l}$ にすぎず、大横川は右岸における SO_4^{2-} の最高値 $4.9\sim 7.4\text{ mg/l}$ を示すことである。なお、絹出川、白川、大横川の3川の SiO_2 含有量は 10 mg/l 以下で、明神川のみ、これ以上の濃度を持つ。大横川の上流には黄銅鉱鉱床があり、絹出川流域には花崗岩が多く露出することも、以上の事実と関係があるものと思われる。このように右岸の支流には特記すべきものがない。

おわりに小国川本流の流程による水質変化のようすを図2にかかげる。これによれば、水質の急変する所が二つある。すなわち、赤倉、新田間と大堀、瀬見間との二箇所、これらの箇所を過ぎると pH が増し、他の化学成分も一般に含有量を増加する。前者では、この区間で赤倉温泉(含芒硝石膏泉)(1952)、後者の区間においては瀬見温泉(含石膏芒硝弱食塩泉)が湧出するので、これらの影響が現われるからである。左岸の支流には前述の

図2 流程による水質変化(小国川本流)

表2 水質の経月変化 (小国川)

—1956—

採水月日	時刻	Ta (°C)	Tw (°C)	pH	ER (mg/l)	M.O. ア ルカリ度 (me/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Fe ²⁺ + Fe ³⁺ (mg/l)	KMnO ₄ 消費量 (mg/l)	水位 (cm)
I.	21 11.00	2.6	3.6	6.7	57	0.22	8.7	6.5	9.8	3.6	1.4	0.48	2.0	80
II.	12 10.00	5.4	0.6	6.7	57	0.22	8.9	8.0	17.6	3.5	1.2	0.34	2.0	79
III.	20 10.25	2.0	3.5	6.4	80	0.17	9.8	9.6	13.9	3.4	1.2	0.31	3.4	132
IV.	8 06.43	2.9	5.0	6.5	83	0.18	7.0	3.4	15.4	3.7	0.85	0.37	3.2	140
V.	9 10.45	17.8	13.0	6.7	61	0.23	7.0	3.0	17.6	3.9	1.4	0.17	2.5	95
VI.	16 09.45	22.2	18.1	6.9	53	0.23	8.5	7.0	16.4	3.3	1.1	0.29	4.4	87
VII.	28 14.20	31.9	25.6	6.9	50	0.24	8.1	5.8	11.9	3.1	1.3	0.27	3.8	97
VIII.	14 14.53	28.9	26.2	6.7	54	0.25	8.1	5.3	8.9	3.8	1.4	0.12	1.8	79
IX.	9 14.40	28.0	27.8	6.9	62	0.33	9.4	8.7	13.6	4.2	1.3	0.28	3.5	67
X.	3 09.40	21.3	18.9	6.9	67	0.28	9.6	8.8	8.7	4.2	1.4	0.49	2.0	79
XI.	23 09.50	7.2	8.0	6.7	51	0.19	8.2	6.1	9.1	3.4	1.2	0.25	1.3	91
XII.	8 10.00	4.8	6.0	6.5	60	0.17	8.9	7.6	12.8	3.2	1.3	0.30	4.7	108

ように異常な河川が二、三あるが、これらは流量が小さく、本流に対する影響はほとんど認められない。流量の大きい右岸の支流は、本流の水質に対して、一般に溶存化学成分の稀釈作用に寄与している。

(ii) 水質の経月変化

小国川舟形橋における月毎の観測結果を表2に示す。ここには、1956年の資料だけを記載するにとどめる。表中の水位は、この地点よりも上流に当る東北電力瀬見発電所における測定資料を用いた。この2地点間には有力な支流が一つもなく、この水位は舟形橋における水位と相対応するものと考えてよい。

まず、pHの変動範囲は6.4~6.9で、融雪期に低く、夏季から秋季にかけて高い。全蒸発残留物は融雪期に年間の最大値を示すが、融雪水の運搬する懸濁質の寄与が大きいためであろう。溶存化学成分の年間における濃度変化は一般に小さい。

つぎに、化学成分の濃度と水位との関係について述べるが、代表的なものを選んで図3に示す。これによれば、 Ca^{2+} 、メチルオレンジアルカリ度、全蒸発残留物はいずれも水位と相類似した相関関係を保つ。すなわち、水位約110cmより低いときには両者間に負の相関関係、それより高いときには逆に正の相関関係が成立する。すなわち、約110cmより低水位のときには、これらの化学成分についての降水による稀釈効果が流域からの溶出効果より大きく、高水位（特に融雪期）になれば、逆に流域からの溶出効果の方が稀釈効果よりも大きくなるためである。このような事実は、筆者がすでに鳥海火山の日向川につ

図3 化学成分と水位との関係

図4 Cl^- — SO_4^{2-} の相関図表

いて指摘したところである(1962)。他の化学成分については図を載せないが、 Cl^- 、 SO_4^{2-} などが水位とほぼ負の相関関係をなす。しかし、融雪期の資料だけが、これらの場合にいずれも異常な値を示し、前記の負の相関関係からはずれる。融雪期の河川の運搬機構が常時と異なるものと推定される。

また、年間を通じて化学成分がいかなる相互関係を保ちながら変動するかを二、三検討したが、 Ca^{2+} —アルカリ度、 SO_4^{2-} — Cl^- などは、それぞれ直線関係をなすことを知った。いま、後者について、そのようすを図4に示す。ここには1955年10月～1957年2月の資料を載せた。

4. 結 び

小国川水系の調査によつて得られた結果をまとめれば次のとおりである。

1. 小国川左岸地帯には黄銅鉱の鉱床が分布しており、左岸の支流には水質にその影響を受けているものが二、三ある。右岸にもこの種の鉱床があるが、その影響を受ける支流はほとんどなく、左岸の水系に比べて一般に化学成分の濃度が低い。

2. 全水系を通じて、満沢川以外は全蒸発残留物が 100 mg/l に達せず、溶存化学成分の濃度が小さい。

3. 本流について、流程による水質変化を調べたが、赤倉温泉や瀬見温泉の下流では、これらの泉質と関係ある成分が急に濃度を増加することを知った。これら温泉の本流の水質におよぼす影響は大きい。

4. 本流における年間の水質変化をみるに、融雪期以外の期間では、多くの化学成分の濃度が水位と負の相関関係をなす。また年間を通ずれば、 SO_4^{2-} と Cl^- 、 Ca^{2+} とアルカリ度などは、それぞれの場合に正の相関関係をなす。

おわりに、この研究をなすに当り、現地調査および実験に協力された小倉康宏君に感謝の意を捧げる。

参 考 文 献

- 井尻正二(1942)：瀬見・向町間の第三紀層。石油技術協会誌，10，272～277。
 加藤武雄(1952)：山形県赤倉温泉群の地球化学的研究(第1報)。山形大学紀要(自然科学)，2，41～47。
 ———(1962)：日向川水系(山形県)に関する地球化学的研究。同誌，5，741～754。
 三宅泰雄(1954)：水質分析，生活百科刊行会，東京。
 森本良平(1942)：中山平・向町間の第三紀層。石油技術協会誌，10，246～271。
 山形県土木部砂防課(1954)：水源調査中間報告書(須川・小国川編)，p. 37～46，山形県。
 山形県商工労働部鉱業課(1960)：20万分の1山形県地質図および同説明書，山形県。
 山形県総合開発計画委員会(1949)：山形県総合開発基本計画答申書(第3部資料)，山形県。

S U M M A R Y

The Oguni River, which is one of the important tributaries of the Mogami River, starts from the western side of the Ōu Mountain Range.

As is often the case with the rivers near the copper mine, the waters of some tributaries in the left side are influenced by the mineral deposits in the catchment area. Such is not the case with the branches in the right side.

So far as the main stream is concerned, the water quality undergoes a remarkable change after joined by the waters issuing from the hot springs in the drainage basin. According to the observations at the fixed station, there exists a linear relationship (positive correlation) between the contents of SO_4^{2-} and Cl^- . Generally speaking, the increase of the water level tends to decrease the concentrations of the chemical constituents. In the case of melt water, the circumstances are different from this.

(著者：加藤武雄，山形大学教育学部化学教室，山形市；Takeo Katō; Laboratory of Chemistry, Faculty of Education, Yamagata University, Yamagata City)