大野川の研究(1)

流域地質による化学組成の変化

志賀 史光・細川 巖

A study of the Ono River (1)
The variations of chemical composition with
geological features of the basins
By Shiko SHIGA and Iwao HOSOKAWA

1. 緒 言

九州における河川水の特徴は小林(1961), 大西(1963) および筆者(1961)等がさきに指摘した如く, ケイ酸含有量が特に大きいことである。その平均含有量は 32ppm で, 特に九州中央部に広く分布する阿蘇熔結凝灰岩—以下これを阿蘇タフという—地帯および九州南部に分布する霧島火山系噴出物地帯を流れる河川にケイ酸含有量が大きい。これらの火山帯を構成している岩石は第四紀末期の火山岩類で地質年代の新しいものである。従って化学的風化を受けやすく河川水による脱ケイ酸作用が活発である。

筆者は九州河川中最もケイ酸含有量の大きい大分県大野川において, 1964年7月より1965年7月までの期間, 本流および支流の16ヶ所で採水分析して, 各支流の水質と流域地質との関係ならびに岩石の溶解について研究してきたので, それらの結果を, 大野川の東南部に広く分布する堆積岩地帯を流れる番匠川(1947年7月採水, 分析)の水質と対比しながら岩石の溶解成分が水質に及ぼす影響について報告する。

2. 流域地質と採水点

2.1. 大野川水系

大野川はその源を阿蘇外輪山および久住山に発し, 稲葉川, 玉来川, 大谷川, 濁沢川等のほぼ同程度の河川が竹田市において会合して大野川となり, 北流して別府湾に注ぐ全長 128.4km, 流域面積 1,381km² の川である。その南東部に古生代の堆積岩類, 北西部に白亜紀の大野川層群があるが, これらを除く大半の流域は阿蘇タフで被われている。またその流域には温泉, 鉱泉等はほとんどなく, ただ支流稲葉川上流に含石コウ硫化水素泉の赤川温泉が存在するだけで, 流域一帯の人口密度も小さく, 河口付近以外は工場等も存在しない。故に温泉, 鉱泉, 工場および人爲等による汚染がほとんど見られない川で, その

図 1. 大野川水系及び番匠川水系の流域地質と採水点

- 採水点 大野川水系 A(荒牧) B(玉来) C(中尾) D(竹田) E(入田) F(十角)
 G(緒方) H(大渡) I(都留) J(岩戸) K(宮野) L(大飼)
 M(戸上) N(柴北) O(大飼) P(戸次)
- 番匠川水系 1本川(宇根原) 2上津川(宇根原) 3小又川(因尾) 4本川
 (松内) 5小半川(小半) 6本川(小半) 7小川(小川) 8波寄
 津川(波寄津) 9久留須川(深瀬) 10本川(笠掛) 11井崎川(小
 倉) 12本川(小田ダム) 13大越川(汐月) 14堅田川(泥谷)

含有成分はほとんどすべて岩石の溶解および風速塩、降雨等より寄与されると見なしうる。

この本流に南から門田川および十角川の合流した緒方川のほか奥岳川、三重川および野津川等が流入する。このうち門田川、十角川および緒方川は竹田市周辺を流れその流域のほとんどは阿蘇タフ地帯であるが、その源は祖母山火山岩類と称される第三紀初期の花崗岩地帯に発している。また奥岳川、三重川および野津川は古生代の粘土質堆積岩（主として粘板岩でところどころに石灰岩の貫入を見る）地帯に源を発しているが、その下流域一帯は阿蘇タフ地帯である。一方西方より流入する支流として平井川、茜川および柴北川等がある。平井川および茜川はその源を第三紀の鯉ヶ岳流紋岩および古生代のホルンフェルス地帯に発しているが、その中流および下流一帯はやはり阿蘇タフ地帯である。柴北川は

その源および流域全部が大野川層群と称せられる中生代上部白亜紀の堆積岩地帯である。

大野川の採水は図 1 に示した A. B. C……P の 16箇所で行った。

2.2. 番匠川水系

番匠川はその源を三国峠に発して東方に流れ、佐伯湾に注ぐ全長約 40km、流域面積 470km² の河川で、その上流域は古生代の粘土質堆積岩地帯で各所に石灰岩の貫入が見られるが、中流以下は中生代初期白亜紀の四万十層群と称せられる堆積岩地帯である。これに佐伯市において合流する堅田川および大越川ともにその流域一帯は四万十層群である。この水系に流入する温泉鉱泉等はなく、ただ中流域に小半鐘乳洞おなからがあつてこれからの湧水は著しく $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ に富んでいる。その他支流波寄津川など石灰岩地帯の流水は $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ が本流に比してやや多く含まれている。採水は 1964 年 7 月図 1 に示した 1, 2, 3, …14 の 14箇所で行った。

分析は三宅 (1963) および半谷 (1962) の方法を参照して行つた。

3. 結果と考察

3.1. 水質概要

表 1 に大野川水系および番匠川水系の化学組成をその流域地質別に平均した値を記した。

竹田湧水は竹田市近郊に多数に湧出する湧泉で、そのうち 5 湧泉の平均値を記した。これらの湧泉は皆その組成が非常によく類似しているので、この表に示された組成はこの付近一帯に広く分布する阿蘇タフ地帯の地下水の化学組成を表わしているといえる。これらの地下水と地表水とが混合して竹田市周辺の河川水を作る。竹田市周辺の 8 河川水の平均化学組成を A 欄に示した。

A 欄に記した河川水はその流域全部が阿蘇タフで被われており、その百分組成は竹田湧水のそれと非常によく類似している。ただ塩分総量が竹田湧水より小さい。これは地表水による希釈によるものでそのため地表水中に一般に含まれる降雨、風送塩等から寄与される成分、例えば Na とか Cl の含有百分率が A 欄の方が少し高くなっている。

B 欄は大野川水系の中流に合流する 3 支流の平均化学組成で、これらの支流はその源がそれぞれ異つており、三重川は堆積岩地帯、平井、茜の 2 支流は朝地安山岩、鎧ヶ岳流紋岩地帯であるが、それらの中流および本流との合流点付近はすべて阿蘇タフ地帯である。これらの河川水を前記阿蘇タフ地帯の河川水と比較した場合、総塩分量および SiO_2 量が減少し、Na と Cl の含有率が増加している。

C 欄は犬飼付近で合流する野津川および柴北川 2 支流の平均値である。野津川はその源は石灰岩を含む堆積岩地帯であるが本流との合流付近一帯は阿蘇タフ地帯である。柴北川は大野川層群と称せられる上部白亜紀の堆積岩地帯を流れており本流との合流点付近に僅かに阿蘇タフが見られる。故にこれらの 2 支流は堆積岩地帯の流水の特徴を示すようになり、三重湧水および番匠川水系の水質に類似してくる。即ち阿蘇タフ地帯の河川水に比べ、

表 1. 大野川および番匠川両水系における流域別化学組成

水系		pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	CO ₃	SiO ₂	その他	塩分 総量	流域地質
竹田湧水	ppm	6.8	7.7	4.4	15.1	4.8	2.8	9.8	40.1	73.5	0.2	158.2	阿蘇タフ
	%		4.9	2.8	9.5	3.0	1.8	6.2	25.4	46.4	0.1		
大野川水系	A ppm	7.6	6.8	3.4	11.8	3.8	3.4	10.1	30.3	53.6	0.3	123.2	阿蘇タフ
	%		5.5	2.8	9.6	3.1	2.7	8.2	24.5	43.4	0.2		
	B ppm	7.7	6.9	3.2	10.2	2.9	4.8	9.7	25.6	42.0	0.3	105.6	上流は安山岩, 流紋岩 中流以下阿蘇タフ
	%		6.5	3.0	9.7	2.8	4.5	9.2	24.2	39.8	0.3		
	C ppm	7.8	6.2	2.3	13.6	2.5	4.6	11.1	28.2	24.8	0.1	93.4	上流は堆積岩 合流点付近阿蘇タフ
	%		6.6	2.5	14.5	2.7	4.9	11.9	30.2	26.6	0.1		
	D ppm	7.6	6.7	3.1	12.3	3.3	4.0	11.4	29.4	45.0	0.4	115.6	大野川最下流の測点 大南町戸次
	%		5.8	2.7	10.6	2.9	3.5	9.9	25.4	38.9	0.3		
	E ppm	7.3	4.6	1.5	10.8	2.5	3.1	18.5	16.0	23.5	0.2	80.9	鉢山による汚染が 見られる川
	%		5.7	1.9	13.4	3.1	3.8	22.9	19.8	29.1	0.3		
三重湧水	ppm	6.7	5.6	1.6	7.8	2.5	3.6	8.5	17.4	20.5	tr.	66.9	古生代堆積岩
	%		7.5	2.4	11.7	3.7	5.4	12.7	26.0	30.6			
番匠川水系	F ppm	7.4	4.5	0.9	6.9	1.5	2.7	5.7	15.0	12.9	tr.	50.1	石灰岩を含まない 堆積岩
	%		9.0	1.8	13.8	3.0	5.4	16.4	29.9	25.7			
	G ppm	7.6	4.5	1.1	12.5	1.5	3.5	5.8	22.8	12.5	tr.	64.2	石灰岩を含む堆積岩
	%		7.0	1.7	19.5	2.3	5.5	9.0	35.5	19.5			
	H ppm	7.9	8.0	0.9	29.8	1.5	5.5	6.2	51.8	11.4	tr.	115.1	鐘乳洞湧水
	%		6.9	0.8	25.9	1.3	4.8	5.4	45.0	9.9			
九州河川	ppm	8.6	1.8	10.0	2.7	4.6	13.1	20.5	32.2	0.4		93.9	
平均	%		9.2	1.9	10.7	2.9	4.9	13.9	21.8	34.3	0.4		
日本河川	ppm	6.7	1.2	8.8	1.9	5.8	10.6	15.5	19.0	0.6		70.1	
平均	%		9.6	1.7	12.5	2.7	8.3	15.1	22.1	27.1	0.9		

註 CO₃: pH 4.3 アルカリ度より求めた。 塩分総量: その左に記した各成分の含有量の和

A欄は大野川上流竹田市周辺の8河川(大谷, 玉来, 稲葉, 濁淵, 門田, 十角, 緒方の各支流と大渡における本川)の平均化学組成 B欄は三重川, 平井川および茜川の3支流の平均化学組成 C欄は野津川および柴北川の2支流の平均化学組成 D欄は大野川最下流戸次における化学組成で大野川水系の総合された水質を示す E欄は大野川支流奥岳川の化学組成 F欄は図1における1, 3, 5, 9, 13および14の各地点における分析値の平均 G欄は図1における2, 4, 6, 7, 8, 10, 11および12の各地点における分析値の平均 H欄は小半鐘乳洞湧水の化学組成 九州および日本河川平均は小林(1961)による。

表中の分析値は大野川水系のものは1964年7月より1965年7月まで毎月1回計13の平均値である。尚番匠川水系のものは1964年7月1日採水したものの分析値である。

塩分含量および SiO_2 量が著しく低下し、これに反して Ca および CO_3 の百分組成における増加が目立つ。

D 欄は図 1 の採水点 P (大南町戸次白滝橋) における年間平均値で、大野川水系の総合された水質を表わすものである。河口付近鶴崎地区において工業用水として使用されている水はこの水質のものである。

E 欄は支流奥岳川で、その上流に硫化鉄、亜鉛および錫等の鉱山がある。この鉱内水の影響で大野川支流中で最も特異な性質を示す。即ちその上流では pH 4.4~5.0 と低い pH 値を示し、それに伴って HCO_3 量の低下が起り、 SiO_2 量も小さくなっているが反面 SO_4 が増加している。またこの川は大野川水系中 Na および K 含量が最も小さい。

以上の大野川水系に対し、その東方に存在する三重湧水および番匠川水系はその全流域が堆積岩地帯である。三重湧水および F 欄の河川水は流域が古生代の粘板岩質堆積岩地帯のものであり、G 欄の河川水は上記粘板岩地帯に石灰岩が貫入している地帯のものでこれらの石灰岩の影響を受ける河川水である。三重湧水と F 欄の河川水はほぼ相似た組成を示しており G 欄のそれは Ca および CO_3 の百分組成が F より高くなっている。H 欄はこの地域に存在する鍾乳洞内の湧水である。

阿蘇タフ地帯河川水 (大野川竹田周辺) と堆積岩地帯河川水 (番匠川および大野川 C) との最も顕著な相違はその SiO_2 含量のちがいにありといえる。また塩分総量も阿蘇タフ地帯の方が遙かに大きい。

3.2. ケイ酸について

一般に岩石の溶解は、K. Rankama や Th. G. Sahama (1949) のいうように、接触する地下水中の CO_2 によつてひきおこされるが、小林 (1961) のいうようにその溶解現象は岩石や土壌の種類によつて異なる。このことは大野川の主流および支流、更に番匠川の水質を比較した場合明らかである。即ち阿蘇タフ地帯におけるケイ酸含量は竹田湧水 73.5 ppm (46.4%), 竹田周辺河川水 53.6 ppm (43.4%), 大野川中流域 42 ppm (39.8%) でいずれも九州平均よりも含有量および百分組成共に高い値を示している。一方堆積岩地帯流域水では大野川 C の場合 24.8 ppm (26.6%), 三重湧水 20.5 ppm (30.6%), 番匠川 F 12.9 ppm (25.7%) および G の場合 12.5 ppm (19.5%) となっており、いずれも阿蘇タフ地帯流域水に比べて著しくケイ酸含量が小さい。特に番匠川水系ではその含量は最小 11.4 ppm から最高 14.5 ppm のせまい範囲にすべてが分布している。この 14.5 ppm は久留須川 (図 1 における採水点 9) でその流域には僅かながら阿蘇タフの散在が認められる。

図 2 に SiO_2 と HCO_3 との相関を示した。阿蘇タフ地帯の河川水は皆同様な傾向を示すので、この地域を代表する河川として大谷川の測定値を図示した。この阿蘇タフ地帯流域水は大野川水系中でも SiO_2 および HCO_3 含量共に最も大きいグループで、 SiO_2 含量は 50~60 ppm と大きく、それに伴って HCO_3 量も 50~70 ppm と高くなっており、こ

図 2. 流域地質による HCO_3^- と SiO_2 との相関の相違

れら 2 成分の和は 68% に達する。またこれらの地域の河川水ではこの 2 成分間に正の相関が見られる。尚この地方の河川水の百分組成は阿蘇タフ地帯の地下水を代表する竹田湧水 (SiO_2 73.5 ppm, HCO_3^- 80.2 ppm, 2 成分の百分組成の和は 72%) のそれと非常によく似ており、これらの湧水がわずかに地表水でうすめられた型を示している。

一方流域すべてが堆積岩地帯である番匠川水系の場合は、阿蘇タフ流域水に比べてこれらの関係が全く異っている。即ち HCO_3^- 含量の変動は SiO_2 量とは全く無関係であり、 SiO_2 含量は阿蘇タフ流域水に比べて著しく小さく平均 12.6 ppm で全流域にわたりほぼ一定の含量を示している。この水系における HCO_3^- 量は表 1 にも示しているように石灰岩との接触のない河川水では 30 ppm 以下で阿蘇タフ等の火成岩流域水より小さく、その含量は石灰岩との接触度合によつて変化している。

このように岩石の溶解とそれに関与する炭酸物質との関係という観点からすれば、阿蘇タフ地帯と堆積岩地帯とは全く異なっている。即ち阿蘇タフ地帯では岩石の風化、脱ケイ酸作用が著しく大きくそれに伴つて HCO_3^- 含量の増加が見られるが、堆積岩地帯、主として古生代の粘板岩地帯の場合は、地理的に阿蘇タフ地帯と近接していて降雨や風送塩の

影響もほぼ同じように受けると考えられる地方においてもその風化は著しく小さく、従って河川水中の SiO_2 および HCO_3 含量は低い値を示す。

図2中に野津川と柴北川を示した。野津川は番匠川と同じ堆積岩地帯に源を発しているが、中流および下流域が阿蘇タフであるために阿蘇タフ流域水と番匠川との中間的な傾向を示している。また柴北川はその流域が中生代の堆積岩で番匠川の流域岩石より地質年代が新しい。このように地質年代および岩石、土壌の種類がちがえば、その SiO_2 含量に差が生ずると共に HCO_3 量に対する相関が異なってくる。

表 2. 主要成分比の流域地質別変動（当量比）

		Na/K	Na-Cl/K	Mg/Ca	$\text{SiO}_2/\Sigma\text{K}$
竹田湧水		3.0	2.3	0.52	1.53
大野川水系	A	3.4	2.3	0.53	1.39
	B	3.7	2.0	0.47	1.24
	C	4.5	2.4	0.30	0.68
	D	3.7	2.3	0.44	1.19
	E	5.2	3.0	0.38	0.80
三重湧水		5.3	2.8	0.53	0.80
番匠川水系	F	8.6	5.2	0.36	0.63
	G	7.0	3.5	0.20	0.43
	H	15.0	8.4	0.08	0.19
九州平均		8.1	5.3	0.44	0.94
日本水成岩地帯		8.8	4.6	0.20	0.29
日本火成岩地帯		5.4	3.0	0.45	1.64

$\Sigma\text{K} = \text{Na} + \text{K} + \text{Ca} + \text{Mg}$ 流域地質は表1と同じ

表2に SiO_2 含量と主要カチオン (Na, K, Ca, Mg) 総量との当量比を示した。阿蘇タフ等の火成岩地帯流域水ではその値は1.4より大きく、流紋岩および変成岩地帯に源を発して阿蘇タフ地帯を流れる河川水ではその値は1.2位に低下する。一方堆積岩地帯ではいずれもこの値は0.8より小さくなり、石灰岩地帯では0.4位に低下する。石灰岩中の SiO_2 含量は極端に小さいから石灰岩地帯の場合は除外して考えた場合、この地方では海洋塩の影響はほぼ同じ程度に受けると考えられるから、この値は岩石の溶解度の相違によつて変動することになる。即ちこの比は岩石の風化、溶解の程度を示す数値として使用しうる。

3.3. ナトリウムとカリウムについて

図3に Na と Cl との相関を示した。この図によると阿蘇タフ流域水にはこの2成分の間にほとんど相関は見られないが、堆積岩流域水には正の相関が見られる。この地方の河川水は前に述べたように温泉、鉱泉および人爲等による汚染をほとんど受けていないから

図 3. Na 量と Cl 量との相関

図 4. 岩石から溶出した Na+K 量と SiO_2 量との相関

溶存 Cl は主に降雨や風送塩からの寄与によると考えられる。このような Cl に対応するカチオンは主としてアルカリ金属イオンであるから（一般に降雨中の Na/Cl 原子比は約 0.9）図 3 は阿蘇タフ流域水の Na は降雨等から供給されたものが少なく岩石からの溶離によつて加わつたものの量が多いことを、また堆積岩流域水中の Na は降雨等から寄与されるものを多く含んでいることを示している。今 $(Na+K)-Cl$ なる量をもつてくれば、この量は前記の理由により当然岩石から河川水中に溶出してきたアルカリ金属の量を示すことになる。故にこの量は岩石の溶離によつてのみ供給されると考えられる SiO_2 量と正の相関を示すことが予想される。この関係を示したのが図 4 である。即ち阿蘇タフ流域水に正の相関が表われ、大野川水系のほとんどが阿蘇タフ湧水（竹田湧水）の稀釈線上に分布するようになる。つまりこの地域の河川水中のアルカリ金属は、その大部分が岩石の溶離によつて供給されたものであることを示している。一方堆積岩流域水の場合、実際の Na 含量には図 3 に示されているようにかなりの変動があるが図 4 においてはこの $(Na+K)-Cl$ 値の分布範囲は非常にせままる。即ちその含有する Na の大部分は Cl に対応していることになり降雨等より寄与される Na 量が多いことを示している。また SiO_2 含量にほとんど変化がないためこれらの測定値は SiO_2 0.4me, $(Na+K)-Cl$ 1.3me のところに密集してくることになり、これらの値はこの地方の粘板岩質堆積岩の溶出量を示していることになる。

以上の推論を側面的に解釈するため、筆者は河川水中の Na/K 原子比を検討してみた。F. W. Clarke および H. S. Washington (1922) によれば火成岩中の Na/K 比は 1.87、粘土質堆積岩中のそれは 0.61 である。また阿蘇タフ中のそれは、高橋 (1963) の分析値より計算すれば 1.94 となる。E. J. Conway (1942) が提示した雨の補正を施した河川水の数値から計算すれば火成岩流域水は 3.03、堆積岩流域水は 2.08 となる。日本および九州河川の平均は降雨の補正をしない場合 9.4 および 8.1 と高い値を示している。これに対して大野川水系中竹田周辺の河川は表 2 に示しているように 3.4 であり、竹田湧水のそれは 3.0 で、いずれも日本および九州平均に比べて低い値であり Na 量に対して K 量の増加が認められる。この地方の河川水中の Cl 量はそのほとんどが前に記したように降雨等に由来すると考えられ、それとほぼ当量の Na が同様な経路で加わるので $(Na-Cl):K$ 比は岩石から供給される Na 量と K 量の比を示すことになる。日本および九州平均ではこの比はそれぞれ 4.2 および 5.3 であるが、竹田湧水および竹田周辺の河川水など阿蘇タフ流域水では 2.27 である。日本および九州平均が岩石中のそれより大きいことは主として溶離したアルカリのうち K だけが粘土等に吸着されて河川水中より離脱したためと考えられるが、阿蘇タフ流域水においては阿蘇タフ中の Na/K 比に近い値を示しており、このような K の離脱現象が余り起つていないことになる。

この 2 成分間の比と SiO_2 量との関係を図 5 に示した。阿蘇タフ流域水においては SiO_2 量の変化に拘らず $(Na-Cl):K$ 比はほとんど一定で約 2.3 であるが、Na/K 比は SiO_2

図 5. Na/K および (Na-Cl)/K 比と SiO_2 との相関

量が減少するに従って少しずつ高くなっている。筆者が大分市で測定した降雨中の Na/K 比は平均10付近であるから、地表水もほぼこれに近い値をもっていることが考えられ、これら地表水による稀釈の結果 SiO_2 量の低下が起ると同時に Na/K 比の増加が起るのであろう。番匠川流域水の場合は岩石からの溶離によつてもたらされるこれらの2成分が激減し、 SiO_2 量が減少すると共にこの比は急に高くなる。

3.4. カルシウムとマグネシウムについて

阿蘇タフ流域水、即ち表1における竹田湧水とA欄河川水のCa百分含有率は9.5および9.6、Mgのそれは3.0および3.1となつておりいずれもその値は等しいといえる。Caについてのこれらの値は九州および日本平均と比較した場合やや小さい。これに反して源および流域全体が堆積岩類であるような河川水中のCa含有率は一般に高い値を示している。一方Mg含有率は石灰岩を含む堆積岩地帯では小さくなる傾向を示す。故にMg/Ca原子比は表2に示しているように阿蘇タフ地帯では0.53であるが、石灰岩を含む堆積岩地帯では0.20と低下する。尚表1E欄奥岳川のCa含有率は高いが、これは前に記したように鉱山の影響で SO_4 の高含有率と対応するものである。一般的に見て火成岩地帯ではMg/Ca比は0.45より大きく、堆積岩地帯では0.40より小さい。即ちMg/Ca比はその流域地質を示す一つの因子となりうる。

これらのアルカリ土類含有量と HCO_3 および SiO_2 量との相関を図6および図7に示した。図6において番匠川水系の測定値はほとんどすべてが当量線上に分布しているが、大野川水系ではやや HCO_3 量の多い方に偏っている。即ち大野川水系においては HCO_3 量

図 6. $\text{Ca}+\text{Mg}$ と HCO_3 との相関

図 7. $\text{Ca}+\text{Mg}$ と SiO_2 との相関の流域地質による相違

と対応するカチオンとして Ca や Mg のほかに他のカチオン即ち Na や K が存在することを示しているといえる。一方堆積岩地帯の河川水では $\text{Ca} + \text{Mg}$ 量はほとんど完全に HCO_3^- 量に対応しているので、水中の炭酸物質によつて風化され溶解するものは主に石灰岩であつて粘板岩等はさほど風化を受けないといえる。故にこのことからこの地域の河川水中の Na や K は降雨等から寄与されたものの占める比率が比較的大きいことになる。図7は SiO_2 量との相関を示したものであるが、大野川水系では $\text{Ca} + \text{Mg}$ 量と SiO_2 量の間に正の相関が見られ、番匠川水系では相関は見られない。即ち大野川水系では Ca や Mg は阿蘇タフの溶解によつて供給され、番匠川水系では石灰岩の溶解によつて供給されることを示している。また番匠川水系において $\text{Ca} + \text{Mg}$ 量の少ないものは表1の下欄に属する諸支流で、石灰岩を含まない堆積岩地帯を流れる川で、岩石の風化溶解がさかんでないため SiO_2 量も低く、これらは大野川水系および番匠川水系の稀釈線の交点に分布する。

3.5. 岩石の溶解によつて寄与される $\text{Na} + \text{K}$ 量

Na , K , Ca および Mg の当量の和を ΣK とし $\Sigma K - \text{Cl}$ と $\text{Ca} + \text{Mg}$ との相関図を図8に示した。この $\Sigma K - \text{Cl}$ の値は岩石の溶解によつて河川水中に加わる主なカチオン量を示しており、 $\text{Na} + \text{K}$ 量がすべて降雨等から寄与され、それが Cl 量と当量であると仮定すれば、すべての測定値は当量線 A 上に分布することになる。然しながら実際には河川水中の $\text{Na} + \text{K}$ 量の中には岩石の溶解によつて寄与されたものが必ず存在するため、測定値はすべて A 線より右即ち $\Sigma K - \text{Cl}$ の多い方に偏つてくる。即ちこの偏差の大きいものほど岩石中より加わる $\text{Na} + \text{K}$ 量が多いことになる。前に述べたように竹田湧水は阿蘇タフ地帯の地下水の化学組成を示すものであり、この周辺の河川水の涵養源であるが、この湧

図8. 岩石から溶出する $\text{Na} + \text{K}$ 量

水の平均偏差は $\Sigma K-Cl=1.52\text{ me}$ につき 0.37 me である。一方湧水の含有する $Na+K$ 量は 0.45 me/l であるから降雨等より供給されると推定される量は 0.08 me/l になる。故にこの湧水中の $Na+K$ 量のうち 82% が岩石から溶離して来たものになる。この計算は厳密にはこの地方に降る雨や風送塩中の Na/Cl 比をもとにして行なわねばならないが、一般的にみて Na/Cl 比は 1 付近であるから、実際にはこの値からそう大きくはずれるとは考えられない。この竹田湧水の稀釈線を B 線とすると、大野川水系における阿蘇タフ流域水はほとんどこの B 線上に分布する。但し大野川水系のうち、その源あるいは流域に堆積岩が存在する奥岳川、野津川および柴北川等は B 線より内側即ち A 線の方に近ずいてくる。このことはその流域全体が堆積岩である番匠川水系においても同様である。例えば佐伯市の小田井堰（図 1 における採水点 12）では岩石から溶出する $Na+K$ 量の割合は 40% と低下する。然し番匠川水系でも石灰岩の溶解が見られない河川では、その $Ca+Mg$ 量が少なく、それらの分布は次第に B 線に近ずいてくる傾向を示す。また図中に阿蘇タフの分析値より計算した値を 3 点記入したが、これらはいずれも B 線より A 線に偏したところに存在する。このことは、これらの岩石が溶解する際 Na や K の方が Ca や Mg より溶け易いことを示している。

4. 結 言

大野川水系におけるケイ酸含有量の高い原因は、阿蘇タフ流域水中のケイ酸量に起因している。この地域の河川水の涵養源は阿蘇タフ地帯の地下水であるが、この化学組成を示すものとして竹田湧水の分析を行つた。それによると、この地域の地下水中のケイ酸量は 73.5 ppm (46.4%) と高い値を示しており、これに伴つて HCO_3 含量も高く 80.2 ppm で CO_3 として 25.4% となり、この 2 成分で総塩分量の 72% を占める。この湧水と阿蘇タフ地帯の河川水の百分化学組成は非常によく類似している。

阿蘇タフ流域水においては、その含有する $Na+K$ 量のうち 82% は岩石から溶出してきたもので、降雨等から寄与される量は 18% にすぎない。一方隣接した堆積岩地帯では、岩石からの寄与率は一般に 60% 位に低下し、最も著しい例では 40% までに低下する。

隣接した地域でも流域地質の相違により、岩石の溶解現象に著しい差が認められる。即ち阿蘇タフ地帯では CO_2 を含む水による岩石の溶解および脱ケイ酸作用が活発で、総塩分量および SiO_2 量が多い。これに反して堆積岩地帯では石灰岩地帯以外は岩石の風化、溶解は活発でなく、 SiO_2 量も少なくその含量は $12\sim 13\text{ ppm}$ とほぼ一定である。

流域地質の相違によつて、 Na/K , $(Na-Cl)/K$, Mg/Ca および $SiO_2/\Sigma k$ 等の比が順次変動する。故にこれらの比からある程度その流域の地質状況および岩石の風化、溶解の程度を知りうる。

この研究をなすに当り、終始有意義な助言および討論を戴いた吉川恭三氏（京都大学理

学部地球物理), 採水に協力を戴いた建設省大分工事事務所, 大分縣河川課, 大分縣三重および竹田土木事務所の方々に深く謝意を表する。また分析に協力した大分大学学芸学部卒業生, 井上あけみ, 中植幾代および前地伊佐子の諸氏に感謝する。(1965年5月8日, 日本陸水学会第30回大回にて講演)

参 考 文 献

- 大西富雄: 天然水中のケイ酸に関する研究. 鹿児島大学文理学部理科報告, 12, 13~25, 1963.
- 小林 純: 日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究. 農学研究, 48, 2, 63~106, 1961.
- 志賀史光: 河川の化学的研究. 工業用水, 34, 51~58, 1961.
- 高橋 清: “久住(地質調査所)”. 102, 1963.
- 半谷高久: “水質調査法”. 1962.
- 三宅泰雄・北野 康: “水質化学分析法”. 1963.
- K. RANKAMA and Th. G. SAHAMA: “Geochemistry”. 268, 1949.
- F. W. CLARKE and H. S. WASHINGTON: The average chemical composition of igneous rocks. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S., 8, 108, (1922)
- E. J. Conway: Mean geochemical data in relation to oceanic evolution. Proc. Roy. Irish Acad., 48, B, 8, 119, (1942)

S U M M A R Y

From July 1964 to July 1965 the author has investigated the chemical composition of the Ono as a typical river which flows Aso welded tuff area, and found out some relations between the chemical composition of the waters and the geological features of its basins.

Results obtained are as follows.

(1) High content of SiO_2 is one of the characteristics of the Ono river. In drainage from Aso welded tuff, SiO_2 content is extremely high. SiO_2 content in Takeda springs is 73.5 ppm and 46.4% to the salinity, and in the river waters near Takeda-City it is 53.6 ppm and 43.4% on an average. And HCO_3 content is also high. In Takeda springs its content is 80.2 ppm and 25.4% as CO_3 and in the river waters near Takeda-City it is 60.6 ppm and 24.5% respectively. In Aso welded tuff area, SiO_2 content is in direct proportion to HCO_3 content. On the other hand, there is no relation between the content of these two components in the river waters which flow through sedimentary rock area as in the Banjo system.

The river waters of the Banjo from sedimentary rocks with limestone area have 12.5ppm of SiO_2 content and 19.5% to the salinity. And the other waters of the Banjo have 13~24ppm and 26~30%. These values are much smaller than those of Aso welded tuff area.

(2) Regarding the $\text{HCO}_3/\text{SiO}_2$ mole ratio, the ratios in the waters in Aso welded tuff area are 1.1~1.3, and in sedimentary rock area they are 2.0~2.5 respectively.

(3) The $\text{SiO}_2/\Sigma\text{K}$ equivalent ratio is larger than 1.4 in the waters in Aso welded tuff area, and in sedimentary rock area the value is smaller than 0.8 (ΣK represents the sum of Na, K, Ca and Mg).

(4) The Mg/Ca equivalent ratio in river waters in Aso welded tuff area is larger than 0.45 and that in sedimentary rock area is smaller than 0.40.

(5) In Aso welded tuff area, Na/K equivalent ratio is 3.0 in Takeda springs and 3.4 in the river waters near Takeda-City. These values are smaller than the average value of the waters in Kyushu in which the value is 8.1. In Aso welded tuff area, the waters have constant value of (Na-Cl)/K ratio and this value is 2.3. By comparing this value with that of Aso welded tuff (Na/K=1.9), it can be considered that the separation of potassium from the waters is smaller than in other districts.

(筆者：志賀史光，大分大学学芸学部化学教室，大分市；Shiko SHIGA, Chemical Laboratory, Faculty of Liberal Arts, Oita University, Oita City. 細川 巖，福岡学芸大学化学教室，福岡市；Iwao HOSOKAWA, Chemical Laboratory, Fukuoka Gakugei University, Fukuoka City)