蔵王抜川水系の水質と溶存物質の流出作用について

加 藤 武 雄

A geochemical investigation of the Harai-gawa
River, Zaō district
By Takeo KATō

1. 緒 言

蔵王温泉地区の^{はらい}抜川は^{しやうやち}酢川水系の支流で^{としかぶと}地藏山と鳥兜山とを結ぶ線付近に水源を発する。この水の一部は^{しやうやち}鳴の谷地沼（1961）を涵養し、残部は中川堰となつて農業用水の役割を果す。この水系の北部には酢川本流、一度川、二度川はよび三度川の4水系が発達していずれも西流するが、高湯爆烈火口（市村、1957）内に流域を占める硫酸酸性の毒水（1959）で湯花採取以外には利用されていない。これらの酸性河川については筆者（1956, 1961）の研究がすでに報告されているが、蔵川水系については地形的に踏破困難なために、これまで陸水学的な調査が全然なされたことはなかつた。このような事情から、筆者は全水系の水質とこのような山地の溪流における溶存物質の流出作用（運搬作用）を知るために、1964年8月に全水系の現地調査を行い、また同年5月～8月の期間に蔵川本流にて溶存物質流出量の観測を実施した。ここでは、これらの調査から得られた知見を報告する。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. 水 質

1964年8月5, 6日全水系にわたつて現地調査と採水とを行つた。それらの試水については前報（1965）と同じ要領で水質分析を実施したが、得られた結果は表1に示されるとおりである。同時にこの水系の略図を図1として載せてあるが、図中の番号はこのたびの調査地点を表わす。

はじめに pH を見ると、本流では No. 10 地点の 3.5 を除くと 6.4～7.1 の範囲内にある。しかし支流には No. 8, No. 11, No. 12, No. 14 のような酸性河川がある。これらの pH は 3.0～4.6 の領域を占める。No. 11, No. 12 の流域には硫気作用を受けている個所が見受けられ、No. 14 も同様であるが河床は鉄分の沈積で赤く染着している。また本流の No. 13～No. 15 の区間にも硫気作用を受けている地域があり、そのため pH は 7.0 (No. 15) から 5.8 (No. 13) に低下する。No. 15 地点の上流水域および No. 7 の下流水域には、このような作用を受けている個所が見当らず pH はほぼ 7 に近い。とくに No. 14 について

表 1. 被川水系の水質分析表 (1964年 8 月 5 日)

採水地点 No.	採水時刻 時分	Ta (°C)	Tw (°C)	pH	RpH	pH4.3Bx (meq/l)	Na ⁺ (mg/l)	K ⁺ (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Hd (CaCO ₃ mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	HCO ₃ ⁻ (mg/l)
1	**16.10	25.3	15.2	6.7	7.0	0.06	4.0	0.3	6.6	1.7	24.3	4.9	5.6	3.7
*2	**15.50	25.3	11.2	6.9	7.1	—	—	—	4.7	—	—	4.1	—	—
3	**15.50	25.3	15.2	6.7	7.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
4	11.10	29.0	14.1	6.4	7.4	0.05	3.6	0.3	8.4	1.5	27.4	4.9	11.3	3.0
*5	11.25	28.0	14.9	6.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	11.37	26.0	14.0	6.5	7.4	0.09	3.6	0.3	10.8	1.1	31.3	4.9	7.6	5.5
7	11.45	26.5	12.8	6.9	7.5	0.13	2.9	0.2	—	—	—	4.6	—	7.9
*8	12.15	25.3	12.0	4.6	4.8	0.02	2.7	0.3	5.7	1.6	20.9	3.3	12.5	1.2
9	12.15	25.3	13.5	6.4	6.8	0.05	3.8	0.3	9.1	1.6	29.2	4.9	12.1	3.0
10	13.40	27.2	12.7	3.5	4.0	0.0	3.2	0.4	7.0	1.9	30.2	5.1	6.8	0.0
*11	14.00	26.8	11.5	3.8	—	0.0	—	—	9.0	—	—	3.9	—	0.0
*12	14.00	26.8	8.9	3.5	—	0.0	—	—	6.2	—	—	3.6	—	0.0
13	13.40	27.4	10.6	5.8	7.3	0.12	3.8	0.2	9.4	0.77	26.6	5.0	4.9	7.3
*14	14.25	27.4	26.4	3.0	3.0	0.0	4.2	0.4	17.9	6.1	70.0	5.7	47.3	0.0
15	14.55	26.4	9.5	7.0	7.3	0.14	3.8	0.2	9.0	1.1	26.9	5.0	6.0	8.5
*16	15.15	21.4	8.0	7.0	7.3	0.16	3.6	0.3	7.4	2.0	25.5	5.3	4.9	9.8
17	15.10	21.4	8.2	7.1	7.3	0.15	3.8	0.2	9.1	1.4	28.5	4.8	6.6	9.2
*18	15.25	21.3	9.8	6.4	6.7	—	—	—	5.7	—	—	2.9	—	—
*19	15.40	20.4	6.4	7.1	7.2	—	—	—	9.1	—	—	4.9	—	—
*20	15.35	20.4	14.4	6.7	6.9	—	—	—	9.1	—	—	4.8	—	—
21	15.45	20.4	6.8	6.7	7.1	—	—	—	9.1	—	—	3.9	—	—

(注) * 支流, ** 8 月 6 日採水

はくわしい水質分析を行つたが、pHが3.0で水系中最低を示すだけあつて、 $\text{SO}_4^{2-}=47.3$ mg/l、 $\text{Ca}^{2+}=17.9$ mg/l でもに最高の含有量を示す。流量は少いが被川水系の支流ではもつとも注目すべき毒水である。

つぎにこの水系の主要地点の試水について、おもなイオンの当量濃度を算出してキイダ

図1 被川水系略図

図2 おもなイオンの当量濃度に関するキイダイアグラム

イヤグラムを描いてみる。図2に見られるように酸性水の No. 10 と No. 14 とを除けば、全体的には各点はそれぞれの座標中において一つのまとまりを示す。この傾向はカチオンの三角座標の場合にとくに顕著に見られる。しかもカチオンについては $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ の比率が、No. 14 を除けば全水系を通じてほぼ定値（平均値 0.32）を保つことがわかる。アニオンの三角座標ではカチオンの場合のように全体としてのまとまりを示さずに多少バラつく。大きく言えば、No. 13 より上流の群とそれより下流の群とに分れる。もちろん、ここでも酸性河川の No. 10 はこれらの群からはずれる。 SO_4^{2-} の比率は上流より中流にかけて増加するが、下流になると減少してふたたび上流地域の比率に近くなる。これに対して Cl^- の比率は流程を増してもほとんど変化しない。さらに全体的に菱形座標上のまとまりを見ると、No. 10 を除けば、前記アニオンにおける2群に分れてまとまる。しかも、これら2群ともに CaSO_4 を主成分とすることがわかる。

図3 流程による溶存化学成分の濃度変化(抜川本流)

すでに本流に関して流程による化学組成の変化のようすを述べたが、溶存化学成分の濃度変化についても一、二記しておく。図3に見られるように、多くの化学成分は流域の地質や流入支川の影響を受けてその含有量を変化するが、 Cl^- だけはほとんど変化しない。要するに、本流の水質変化においても寄与するのは流域の硫黄作用であつて、 Cl^- の供給源は主として風送塩にあるように思われる。

3. 溶存物質の流出作用

1964年の5月から8月にわたつて、菟川本流の No. 4 地点を定点に選んで水質・流量の観測を実施した。その結果にもとずき多くの溶存物質について流出量・流量間の関係を検討したが、 SiO_2 , Ca^{2+} , Na^+ の3者に関してだけ図4～6のような直線関係の成立することを知つた。すなわち、これら各成分について流出量の対数と流量の対数との間に順相関が成り立つ。これらの図では流出量を Q_d (g/sec) 流量を Q (l/sec) にて表現した。なお、(全蒸発残留物)×(流量)は溶浮流物質全体の流出量に相当するものと考えられるから、これをいま総流出量と呼ぶことにする。この場合にも上の場合とおなじように総流出量の対数と流量の対数との間に順相関の成立を見る(図7)。図7の Q_{ds} (g/sec) は総流出量を指す。これまで述べた関係をさらに統計的に処理すると表2のような結果が得られる。ただし、 Na^+ , Ca^{2+} 両イオンの場合には観測期間中の最大流量(491 l/sec)時の各流出量が異常に大きく上の統計から除外した。表中の記号および計測値の単位はすべて図4

図4 SiO_2 流出量と流量との関係

図5 Ca^{2+} 流出量と流量との関係

図6 Na^+ 流出量と流量との関係

図7 総流出量と流量との関係

表 2. 溶存物質の流出作用に関する統計 (1964. V~VIII)

溶存成分	自由度	回帰直線の方程式	相関係数	流出量と流量との関係
Re	7	$\log_{10} Q_{ds} = -0.877 + 0.94 \log_{10} Q$	0.989*	$Q_{ds} = 0.15 Q^{0.94}$
SiO ₂	6	$\log_{10} Q_d = -1.51 + 1.01 \log_{10} Q$	0.994*	$Q_d = 0.031 Q^{1.01}$
Ca ²⁺	6	$\log_{10} Q_d = -1.68 + 0.80 \log_{10} Q$	0.963*	$Q_d = 0.021 Q^{0.80}$
Na ⁺	4	$\log_{10} Q_d = -1.84 + 0.73 \log_{10} Q$	0.931**	$Q_d = 0.016 Q^{0.73}$

(注) * 有意水準 0.001 にて有意, ** 有意水準 0.01 にて有意

～7における場合と同様である。また、相関係数は総流出量については $\log_{10} Q_{ds}$, $\log_{10} Q$ 間；その他の3溶存成分については $\log_{10} Q_d$, $\log_{10} Q$ 間の値である。表によれば $Q_{ds} = aQ^n$, $Q_d = a'Q^{n'}$ (a, a', n, n' は定数にして正) が成立し、いずれの場合にも流量の増加は流出量の増大を来す。しかも Ca^{2+} , Na^{+} 両イオンに関しては $0 < n' < 1$, SiO_2 に関しては $n' \approx 1$ にして、いずれも朝日川 (1965) の場合と同じ傾向を示す。いまこれらの溶存成分の濃度を C (g/l) とすれば $Q_d = CQ$ であるから、 $C = a'Q^{n'-1}$ が成り立ち、 Ca^{2+} , Na^{+} の場合には流量 Q の増加にともなつて、それぞれの濃度 C が減少することになる。すなわち Ca^{2+} , Na^{+} 両イオンの流出に当つては、河川水による希釈効果が溶出効果に優位するものと考えられる。これらと異り SiO_2 の場合には近似的に $c = a'$ (一定) が成り立ち、その濃度は流量と無関係になる。 SiO_2 については流域からの溶出効果と河川水による希釈効果

とが同等に作用するものと考えてよい。

なお、吉川 (1952) によれば浮流物質の流出量 Q_s についても、 $Q_s = aQ^n$ が成立し、多くの河川では $n=2$ と言われる。SiO₂ についての関係式： $Q_d = a'Q^{n'}$ において、 n' の値が他のいずれの成分より大きくほぼ 1 に等しいことは、浮流物質からの溶出が他の成分の場合より大きく効いているためと考えられる。Ca²⁺、Na⁺ の場合にも図 5, 6 に見られるように、最大流量時の Q の値に対して Q_d が平水時の場合とちがつて異常に大きい値を示したが、この時には浮流物質からの溶出が大きく作用して n' の値が異常に増加したものと解釈される。このように、Ca²⁺、Na⁺ については洪水時の流出機構が平水時に比して異なることがわかる。つぎに総流出量の場合には $Q_{ds} = aQ^n$ において $n=0.94$ で、Ca²⁺、Na⁺ などの溶存成分の流出量に関する $Q_d = a'Q^{n'}$ における n' の値より大きい。これは溶浮流両物質の流出量の総和と考えられるから、これら両物質の中間の値を示すものと思われる。なお、総流出量に関しては、SiO₂ の場合と同じように、平水時、洪水時の区別なく流出量・流量の関係は同一式にて表現される。

4. 結 言

蔵王温泉南部地区の蔵川水系についてこれまで論じて来たことがらをまとめると次のようになる。

- (1) 水源からの流程 0.4km~1.4km の蔵川には局所的に硫気作用を受けた地域があり、硫酸酸性の鉱毒水が二、三見出されるが、それ以外の水域では pH はほぼ 7 に近い。
- (2) 蔵川本流では、Cl⁻ の全アニオンに対する当量比が流程の増加によつてほとんど変化しないが、SO₄²⁻ の当量比は上流より中流にかけて増加する。
- (3) 蔵川本流のおもな溶存物質は CaSO₄ である。
- (4) SiO₂、Ca²⁺、Na⁺ の各溶存成分については、流出量 Q_d と流量 Q との間に $Q_d = aQ^n$ なる関係式が成り立つ。ここに a, n は各成分について特有な定数である。 n の値は SiO₂ については $n=1$ 、他の場合は $0 < n < 1$ である。
- (5) 溶浮流物質全体についての流出量すなわち総流出量 Q_{ds} と流量 Q との間には $Q_{ds} = 0.15Q^{0.94}$ が成り立つ。ただし、 Q_{ds} は g/sec、 Q は l/sec にて表現してある。

この研究を行うに当たり、山形市企画室企画課の加藤弘一氏および当教室の学生諸君が現地調査および化学分析に協力した。なお、この研究に要した費用の大部分は山形市当局に負うている。以上の方々に対し深謝の意を表するしだいである。

参 考 文 献

- ICHIMURA T.: Geological investigations on the Zaō volcanoes. IV. Ryūzan volcano.
Bull. Earthq. Res. Inst., 35, 3, 573~592, 1957.
加藤武雄：蔵王山周辺河川の陸水学的研究。地評，27，6，229~243，1956。

加藤武雄：毒水の性格と災害—山形縣須川水系—。地理，4，9，1135～1142，1959.

加藤武雄：須川水系に関する地球化学的研究。山形大学紀要（自然科学），5，2，307～348，1961.

加藤武雄：竜火山山周辺の湖沼について。陸水雑，22，1，1～8，1961.

加藤武雄：相沢川（最上川水系）の地球化学的研究。陸水雑，25，3/4，101～112，1965.

加藤武雄：朝日川（最上川水系）の地球化学的研究。陸水雑，26，2，41～51，1965.

吉川秀夫：浮游流砂量に関する二、三の考察。土木研究所報告，83，25～37，1952.

S U M M A R Y

The Harai-gawa River, which runs through the southern area of Zaō spa, is the only river used for irrigation among the branches of the Su-kawa River.

The upper reaches of the drainage system is partly subjected to the solfataric action of the Zaō volcano. In such a place poisonous acid water is often found though locally. On the whole, the quality-of-water shows neutral reaction with a few exceptions. As for anion constituents, the equivalent ratio: Cl^-/Σ anion is kept nearly constant throughout the main stream whereas SO_4^{2-}/Σ anion increases while flowing down.

From the results of the measurement on the transportation of dissolved substances, the following equations are obtained statistically:

$$\text{Na}^+ : \text{Qd} = 0.016 \text{Q}^{0.73}$$

$$\text{Ca}^{2+} : \text{Qd} = 0.021 \text{Q}^{0.80}$$

$$\text{SiO}_2 : \text{Qd} = 0.031 \text{Q}^{1.01}$$

where Qd is dissolved mineral discharge in g/sec and Q flow rate in l/sec. Similarly, for total evaporation residue, the relation: $\text{Qds} = 0.15 \text{Q}^{0.94}$ is found to exist. In this place, Qds is the product of Ré and Q, and corresponds to the total discharge of dissolved minerals and suspension.

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