水-岩石相互作用を通してみた長野県下伊那西部地区における河川の水質

——Case Study として——

竹村 元志

Classification of River Waters in Different Parent Rocks from Their Chemical Compositons

—In the Western Part of the Shimoina Area in Nagano Prefecture—

Motoshi TAKEMURA

Abstract

The chemical compositions of 56 different river waters were determined in the western part of the Shimoina area, Nagano Prefecture. Since the effect of human activities on water quality is negligible in these river waters, their chemical compositions would be controlled chiefly by chemical weathering of parent rocks.

The author has tried to classify the river waters from their chemical compositions, in relation to the interaction with parent rock in the area.

The results showed that the chemical composition of river waters in this area is clearly reflecting the nature of parent rock, and the river water quality can be classified into four groups according to the differences in geologic conditions.

1. は じ め に

長野県下伊那西部地区は、起伏に富んだ山間地である。この地域を流れる河川の水質は、人間活動による汚染は少なく、水の浸出流下の過程で、接する岩石や岩石風化物等からの溶出とイオン交換等により支配されるものと期待される。

平谷村、根羽村付近を境に分布する岩石は地質図から、主として平谷村には、領家片麻岩と伊那川澄川花崗岩、そして根羽村には門島武節花崗岩が分布する。また根羽村池の平を中心に、玄武岩が点在している。

そこでこれらの地質条件を考慮しながら、この地域の河川水について、化学分析値に基づき、水質の成因について考察し、分類を試みたので、一つの事例研究として報告する。

2. 調 査 方 法

2-1. 採水地点と地質の概要

採水点には、かなり豊富な水量のある沢、すなわち、少なくとも年間を通して水が流れている沢を選ん

だ。採水地点は、Fig. 1 に本調査地域の地質の概略とともに示した。

なお試料水は天候の安定した1979年8月6, 7, 8日と1980年8月10日に1 l ポリエチレン瓶に採水した。

2-2. 分析方法 (三宅・北野, 1976)

- 1) pH: 現地で島津 NPH-10 pH メーターで測定。
- 2) HCO_3^- : BCP 指示薬で塩酸により過剰塩基を求め、炭酸水素イオンの濃度とした。
- 3) $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$: EBT を指示薬とした EDTA 滴定法。
- 4) Ca^{2+} : NN 指示薬を用いた EDTA 滴定法。
- 5) Mg^{2+} : 上記 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ と Ca^{2+} の値から $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{Ca}^{2+}$ により求めた。
- 6) 溶存 SiO_2 : モリブデン黄法による比色定量。
- 7) Cl^- : チオシアン酸水銀による比色定量。
- 8) Na^+ , K^+ : 炎光分析。東京光電 炎光光度計 ANA-10B 使用。
- 9) SO_4^{2-} : トリュームモリン法 (那須, 1969)。

なお、対象河川は人為的汚染が少ないため化学分析

Fig. 1. Classification of river waters from their chemical compositions and parent rocks in the Western part of the Shimoina area.

A .... HCO_3^- and soluble SiO_2 concentrations are low, and pH value is low.

A' .... HCO_3^- and soluble SiO_2 concentrations are low, and pH value is high.

B .... HCO_3^- and soluble SiO_2 concentrations are high, and pH value is high.

C .... HCO_3^- and soluble SiO_2 concentrations, and also pH value are intermediate.

にあたり、試水のろ過の必要性は認められなかった。

2-3. 風化変質する鉱物量および生成する粘土鉱物量の推定

その流域で風化変質および溶解する鉱物量、および生産する粘土鉱物量の推定は、北野による方法に従った。(北野, 1980a, 1980b; NAKAMURA *et al.*, 1984)。

3. 結果と考察

3-1. 河川水の HCO_3^- 濃度、溶存 SiO_2 濃度、および pH 値の組みあわせをもとにして河川水を分類する考え方

本地域における河川水中の陰イオンに注目すると、 Cl^- 濃度は低く、かつほぼ等しい値をもっていることから、人為的汚染や特殊な水の混入は無視できる。また、No. 47 地点を除くと SO_4^{2-} 濃度も低く、ほぼ等しい値を示すので、特に地下における硫化鉄の酸化による SO_4^{2-} 生成過程を考慮する必要がないことを示唆する (KITANO and NAKAMURA, 1983; NAKAMURA *et al.*, 1984)。したがってこの地域の河川水の化学組成は、その地域に分布する CO_2 を含む水による岩石

の化学的風化による溶解によって、主として規制されると考えられる。すなわち、 HCO_3^- 濃度は、その採水点による変動が大きいので、それに伴う他の化学成分濃度の変動を考慮する必要がある。

この地域の岩石は Fig. 1 に示したように、主として花崗岩および領家帯の変成岩から成るため、構成鉱物としては、ケイ酸塩鉱物と炭酸カルシウムが重要になる。

すなわち、この地域の河川水を分類する場合、ケイ酸塩鉱物と炭酸カルシウムを含む鉱物の CO_2 による化学的風化を考えればよいことになる。

一般的に河川水では HCO_3^- と $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度間には、正相関関係が存在することが知られているが、この地域においても Fig. 2 に示すように同じ関係が認められる。また、北野らによって、岩石が風化される場合、一般的には $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ の当量数と HCO_3^- の当量数はほぼ等しく、多くの天然水では、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の形で濃度変動する傾向が見出されている (北野ら, 1967; 北野, 1980a, 1980b)。しかしこの地域の河川水では、Fig. 2 からわかるように $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

Fig. 2. Correlation between HCO_3^- and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ concentrations in river waters. $\circ$, $\bullet$, $\times$ and Δ denote sampling sites (Sta. No.) belonging to A, A', B and C groups shown in Fig. 1, respectively.

の当量数が HCO_3^- の当量数より小さい。これは、Fig. 6 から、 Na^+ が CO_2 によって岩石からかなり溶出しているためと推定される。しかし、本質的には、 HCO_3^- を取りあげると、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ を取り扱うことになる。この場合、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ はケイ酸塩鉱物と石灰石の何れからでも CO_2 によって優先的に溶出されてくることが知られているので、各地域の母岩の性質を考慮することが不可欠になる (北野ら, 1967; KIRITANO *et al.*, 1983)。

河川水の化学的組成からみると、ケイ酸塩鉱物から Ca^{2+} や Mg^{2+} が溶出する場合には、同時に SiO_2 も溶出されるが、他方石灰石からは、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ が溶出しても SiO_2 は溶出されない。それゆえ河川水の水質の成因を考える場合には、溶存 SiO_2 濃度をその因子として考慮する必要がある。

そこで、この対象地域における河川水の水質の成因を考えるにあたり、 HCO_3^- ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) 濃度と溶存 SiO_2 濃度に pH 値を加えた 3 つの因子の組み合わせをもとに河川水の化学的性質をあらかじめ分類し、さらに化学的風化を受けたケイ酸塩鉱物量、溶解する SiO_2 の量、生成する粘土鉱物量などをも併わせて以下に考察した。

3-2. 化学組成からみた河川水の種類

河川水の HCO_3^- 濃度と pH 値との関係 (Fig. 3)、 HCO_3^- 濃度と溶存 SiO_2 濃度との関係 (Fig. 4)、および HCO_3^- 濃度と $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度との関係 (Fig. 2) を考慮した上で採水点の岩石分布と比較すると Fig. 1 の A, A', B および C の 4 群にこの地域の河川水は分類することができる。この 4 群の化学組成

は、およそ次に示すようなものである。

A HCO_3^- 4~12 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 5.4~6.4, 溶存 SiO_2 8.2~14.5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (Ca^{2+} として計算) 0.7~3 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

A' HCO_3^- 4~12 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 6.5~7.2, 溶存 SiO_2 8.2~14.5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (Ca^{2+} として計算) 0.7~3 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

B HCO_3^- 16~30 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 7.2~7.8, 溶存 SiO_2 14~22 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (Ca^{2+} として計算) 2.5~8.5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

C HCO_3^- 8~18 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, pH 6.7~6.9, 溶存 SiO_2 13~18 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (Ca^{2+} として計算) 1~4 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$

この分類によると、B 群にみられるように、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度の高い河川水群では溶存 SiO_2 の濃度も高いことが注目される。逆に $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度の低い河川水群では、溶存 SiO_2 濃度も低い。 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度と HCO_3^- 濃度との間には、正相関関係が見出されるので (Fig. 2 および Fig. 4)、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度と溶存 SiO_2 濃度間にも正相関関係が存在すると予想できるが、その結果は、Fig. 5 に示す通りである。これは、この地域では、河川水中の Ca^{2+} と Mg^{2+} は主としてケイ酸塩鉱物から溶出したものであることを示唆している。

なお、Fig. 5 から B 群に限って溶存 SiO_2 濃度と $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度の関係を見ると、溶存 SiO_2 濃度が高いと $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 濃度がむしろ低い傾向が示され

Fig. 3. Correlation between HCO_3^- concentration and pH value in river waters.

$\circ$, $\bullet$, $\times$ and Δ denote sampling sites (Sta. No.) belonging to A, A', B and C groups shown in Fig. 1, respectively.

Fig. 4. Correlation between HCO_3^- and soluble SiO_2 concentrations in river waters. $\circ$, $\bullet$, $\times$ and Δ denote sampling sites (Sta. No.) belonging to A, A', B and C groups shown in Fig. 1, respectively.

ている。このことは Fig. 4 の HCO_3^- 濃度と溶存 SiO_2 濃度についても同じことが言える。これは、B 群では岩石風化が進むにつれて河川水中に、 Na^+ がより多量に供給されるためと考えられる。それは Fig. 6

に示す通り $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ の当量数に Na^+ の当量数を加えてみると、ほぼ HCO_3^- の当量数と一致することから推定できる。

ここで Fig. 2~Fig. 10 における記号等を説明すると、Fig. 1 の A 群に入る採水点を $\circ$ 、A' 群に入る採水点を $\bullet$ 、B 群に入る採水点を $\times$ 、C 群に入る採水点を Δ で示し、 $\circ$ が多く分布している範囲を A、 $\bullet$ が多く分布している範囲を A'、 $\times$ が多く分布している範囲を B、そして Δ が多く分布している範囲を C として示してある。

3-3. 各河川流域において化学的風化を受けるケイ酸塩鉱物量、溶解する CaCO_3 の量と非晶質および石英質の SiO_2 から溶解する SiO_2 の量、および生成する粘土鉱物量の推定

北野ら (1967) は、天然水中の HCO_3^- 濃度または、 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 濃度が大きいほど、山くずれの規模が大きいことを見だし、その濃度が、山くずれの予知に役立つことを指摘した。また、北野と中村 (1975) は、天然水の化学成分の分析値から、降水、降下物や人為起源等から寄与する化学成分量を差引いて、天然水中に岩石の溶出を通して供給される化学成分量を推定した。一方それらの化学成分量が造岩鉱物から溶出する化学反応式を想定し、その式に岩石から

Fig. 5. Correlation between soluble SiO_2 and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ concentrations in river waters. $\circ$, $\bullet$, $\times$ and Δ denote sampling sites (Sta. No.) belonging to A, A', B and C groups shown in Fig. 1, respectively.

Fig. 6. Correlation between HCO_3^- and $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+)$ concentrations in river waters of B group. Number of figure denote sampling sites.

Fig. 7. Correlation between HCO_3^- concentration in river waters and amount of chemically weathered minerals. ○, ●, × and △ denote sampling sites (Sta. No.) belonging to A, A', B and C groups shown in Fig. 1, respectively.

Fig. 8. Correlation between HCO_3^- concentration in river waters and amount of SiO_2 dissolved. ○, ●, × and △ denote sampling sites (Sta. No.) belonging to A, A', B and C groups shown in Fig. 1, respectively.

の溶出量を導入して上記の化学反応式を解くことによって、化学的風化を受けたケイ酸塩鉱物量、溶解した SiO_2 と CaCO_3 の量および生成した粘土鉱物量を算出した。筆者もこの方法を用いて、本地域における上記の量を河川水の化学成分に基づいて推定しその結果と HCO_3^- 濃度の関係を Fig. 7～Fig. 10 に示した。

すなわち、河川水中の HCO_3^- 濃度と化学的風化を受けたケイ酸塩鉱物量 (Fig. 7), HCO_3^- 濃度と溶解した SiO_2 の量 (Fig. 8), HCO_3^- と溶解した CaCO_3 の量 (Fig. 9), さらに HCO_3^- 濃度と生成した粘土鉱物量との関係 (Fig. 10) は、3-2. で河川水の化学組成から行なった河川の水質の分類とはほぼ一致していることがわかる。

HCO_3^- 濃度と溶解した CaCO_3 の量との間 (Fig. 9) には正の相関があることは、 CaCO_3 の溶解量の大きい流域ほど母岩中の CaCO_3 の含有量が高いことが推定される。すなわち、A および A' 群の河川水には母岩中の CaCO_3 からの溶解量が小さく、B 群では大きいことが推定される。従来報告されている地質図には、この地域における母岩中の CaCO_3 の分布は示されていない。しかし水質を通してこのような取り扱いをすることにより母岩中の CaCO_3 の含有量についての情報が得られることがわかる。

一方 Fig. 8 からこの B 群に入る流域だけを見ると、 HCO_3^- 濃度が高いほど、石英質または非晶質の SiO_2 そのものから溶解する SiO_2 の濃度が小さい傾向を示している。このことを、Fig. 4 に示した河川水中の HCO_3^- 濃度と溶存 SiO_2 濃度が、ほぼ正の相関関係

Fig. 9. Correlation between HCO_3^- concentration in river waters and amount of carbonate dissolved.

○, ●, × and △ denote sampling sites (Sta. No.) belonging to A, A', B and C groups shown in Fig. 1, respectively.

を示すことと合わせて考えると、B群の流域における河川水中の SiO_2 は Ca^{2+} や Mg^{2+} と同様にケイ酸塩鉱物から溶解する部分が多いことが推定される。すなわち、非晶質や石英質の SiO_2 からの溶存 SiO_2 の溶解の割合は低いことが示唆される。3-2. で示した河川水の水質の分類 (A, A', B および C 群) にさらに、風化鉱物量、 SiO_2 溶解量、 CaCO_3 の溶解量および粘土鉱物の生成量を付け加えると次のようになる。

群	風化鉱物量 ($\text{tons} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}$)	SiO_2 の溶解量 ($\text{tons} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}$)	CaCO_3 の溶解量 ($\text{tons} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}$)	粘土鉱物生成量 ($\text{tons} \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{year}^{-1}$)
A, A'	15.5~30	4.5~12	0~3.5	13~23
B	38~58	8~16.5	3.5~10.5	28~44
C	27~43	6.5~12.5	0~4	18~32

4. 結 語

主として水-岩石相互作用によって規制される長野県下伊那西部地区の河川水の水質は次のような4群に

Fig. 10. Correlation between HCO_3^- concentration in river waters and amount of clay minerals formed.

○, ●, × and △ denote sampling sites (Sta. No.) belonging to A, A', B and C groups shown in Fig. 1, respectively.

わけられることがわかった。

これは、一つの Case study であるが、一般的に水質からみた河川水の分類法の一つとして有用であると思われる。

河川群 項 目	A	A'	B	C
HCO_3^- ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	4~12	4~12	16~30	8~18
pH	5.4~6.4	6.5~7.2	7.2~7.8	6.7~6.9
溶存 SiO_2 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	8.2~14.5	8.2~14.5	14~22	13~18
$\text{Ca}^{2+}+\text{Mg}^{2+}$ (Ca として $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.7~3	0.7~3	2.5~8.5	1~4
風化鉱物量 ($\text{tons}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$)	15.5~30	15.5~30	38~58	27~43
SiO_2 の溶解量 ($\text{tons}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$)	4.5~12	4.5~12	8~16.5	6.5~12.5
CaCO_3 の溶解量 ($\text{tons}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$)	0~3.5	0~3.5	3.5~10.5	0~4
粘土鉱物生成量 ($\text{tons}\cdot\text{km}^{-2}\cdot\text{year}^{-1}$)	13~23	13~23	28~44	18~32

謝 辞

本稿の基礎調査やまとめにあたり、ご指導とご助言をいただいた上に、本稿をご校閲下さった名古屋大学水圏科学研究所北野康教授に深謝いたします。

文 献

- 北野 康・加藤喜久雄・金森 悟・金森暢子・吉岡竜馬 (1967): 水質調査による岩石崩壊の予知の可能性, 京大防災研年報, 10号 A: 557-587.
- 北野 康・中村誠佑 (1975): 日本の主要河川流域において1年間に風化変質する鉱物および生成する粘土の量・自然災害資料解析, 2, 11-29.
- 北野 康 (1980a): 水と地球の歴史, NHK ブックス, 日本放送出版協会.
- 北野 康 (1980b): 水質による山くずれの予知, 地球と環境の化学 (北野 康・松野武雄編, 岩波講座, 現代化学 22, 65-74.
- KITANO, Y. and S. NAKAMURA (1983): Chemical composition of natural waters in the Kinasa landslide area. *Jap. J. Limnol.*, 44: 132-138.
- KITANO, Y., S. NAKAMURA, M. TAKEMURA and

K. MAJIMA (1983): Chemical composition of natural waters and rock weathering in the Izu peninsula area as an index to earthquake—Caused landslide. *Jap. J. Limnol.*, 44: 155-172.

三宅泰雄・北野 康 (1976): 新水質化学分析法, 地人書館.

NAKAMURA, S., M. TAKEMURA and Y. KITANO (1984): Water quality and rock weathering in the upper reaches of the Tenryu River in connection with landslide disasters. *Jap. J. Limnol.*, 45: 13-25.

那須淑子 (1969): トリウム-モリン錯体を利用する微量硫酸イオン吸光度定量. 分析化学, 18: 1183-1188.

(著者: 竹村元志, 飯田西中学校, 長野県飯田市上飯田 1215 番地; Motoshi TAKEMURA Iidanishi Junior High School, Iidshi Kamiida 1215)

1984年5月14日 受付

1984年12月17日 受理