

環境同位体及び化学組成からみた 石川流域の河川水と地下水の起源について

RIVER WATER AND GROUNDWATER ORIGIN IN THE ISHIKAWA BASIN USING STABLE ISOTOPE AND CHEMICAL COMPOSITION

井伊博行¹・平田健正²・長谷部正彦³・江種伸之⁴・坂本康⁵・桑川高德⁶・
西山幸治⁷・酒井信行⁸・堀井壮夫⁹

Hiroyuki II, Tatemasa HIRATA, Masahiko HASEBE, Nobuyuki EGUSA, Yasushi SAKAMOTO,
Takanori KUMEKAWA, Koji NISHIYAMA, Nobuyuki SAKAI, Takeo HORII

1正会員 博(理) 和歌山大学助教授 システム工学部 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

2正会員 工博 和歌山大学助教授 システム工学部 (同上)

3正会員 工博 宇都宮大学助教授 大学院工学研究科 (〒321- 8585 宇都宮市石井町2753)

4正会員 博(工) 和歌山大学助手 システム工学部 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

5正会員 工博 山梨大学助教授 環境土木工学科 (〒400-8511 甲府市武田4-3-11)

6正会員 工修 宇都宮工業高校 (〒320-8558 宇都宮市京町9-25)

7,8,9建設省大和川工事事務所 (〒582-0009 柏原市大正2-10-8)

Sources of water and soluble substances in the river and groundwater were studied. As the δD and $\delta^{18}O$ values of river and groundwater were on the meteoric line and these values varied with sampling altitudes, these waters were thought to have arisen from precipitation. CO_2 pressure in river and groundwater were estimated to be high from pH values and HCO_3^- and were equilibrated with CO_2 pressure in soil. The $\delta^{13}C$ values of river and groundwater were in agreement with that of soil. High CO_2 pressure derived from soil was thought to cause weathering of feldspar in rock and to increase HCO_3^- and Ca^{2+} concentration in waters. As the $\delta^{15}N$ values of NO_3^- in river water varied with land use of sampling pints, the source of nitrogen contamination could be estimated from $\delta^{15}N$ values of NO_3^- in waters.

Key Words : chemical composition, isotope, land use, δD , $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$, Ishikawa basin

1. はじめに

同位体は、同じ元素（原子番号は同じ）であるが、重さ（原子量が異なる）が異なる原子を意味し、同位体比は、各元素ごとの原子の存在割合を表したものである。同位体元素は、同一元素であるので、化学的な挙動は同一であるが、重さが異なるため、反応速度などの物理的な挙動に差がみられる。そのために、地球上に存在する各同位体元素の存在比は、場所や物質によって異なる。そこで、その同位体比の違いから各元素の起源の推定が、地球科学

などの分野でなされてきている¹⁾。

河川や地下水の水や溶存成分には様々な起源の物質が混入している。特に、土地利用形態が様々に変化する場合には、流域の河川水や地下水に含まれる汚染物質は、異なる起源に由来することが考えられる。ここでは、河川水や地下水に多量に含まれている水中の酸素・水素の同位体比、重炭酸イオン中の炭素の同位体比、硝酸イオン中の窒素の同位体比を調べることで、各元素の起源や挙動について一般化学組成と共に考察した。

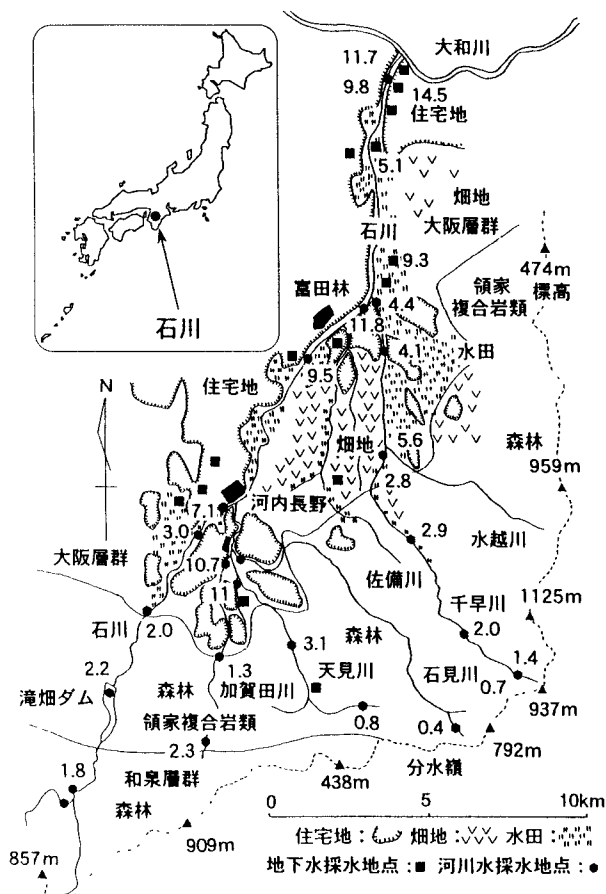


図-1 調査地点図
図中の数字は窒素同位体比 (‰)

2. 現地の状況

調査地域の石川は、図-1 に示すように流路延長が30km、流域面積220km²の南大阪最大の河川である。山地が石川流域の東側から南側にあり、北側から西側が開けているため、水は北西方向から北に向かって流れている。石川流域は、近年宅地開発が進み、特に、平野部の河内長野市、富田林市の人口は、平成元年から平成7年までに1万人以上増加し、これと共に、河川水的全窒素や全リンの流出量も増加し²⁾、宅地化と共に河川水の水質悪化が懸念されている場所である。一方、石川上流部の山地では、針葉樹を主体とした森林地域が広範囲に保存され、近年人口の増加はみられない。また、平地でも山地周辺部では水田や畑地が広く分布している。このように土地利用が場所によって異なるため、河川の水質も土地利用の変化と共に変化することが期待される。また、石川流域には水道飲用や工業用の浅い井戸から深さ数100mの深井戸が存在する。そこで、本研究では石川流域の河川水と共に井戸水（地下水）も採水し、各物質の起源や挙動について考察した。

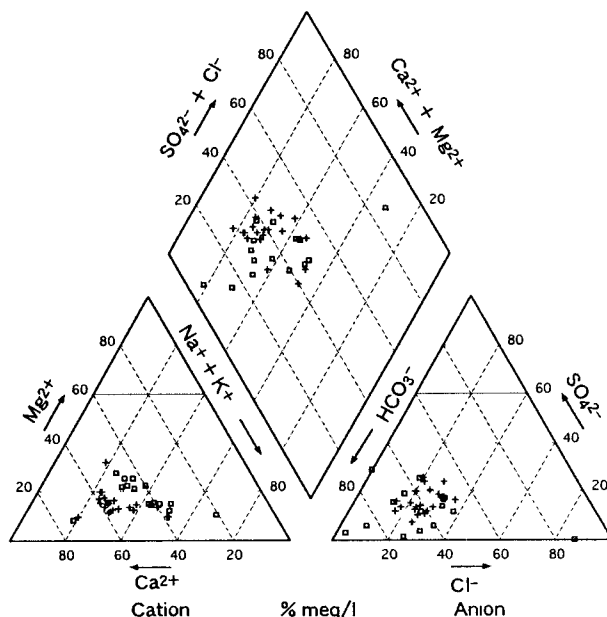


図-2 パイパーダイアグラム
河川水：＋，地下水：□

3. 現地調査

図-1 に示す井戸水（地下水）と河川水の採水地点で、溶存成分及び安定同位体比分析用試水を採水した。河川水は、1997年2月26、27、28日、1997年7月23、24日、1998年1月28、29日、地下水は1998年1月28、29日に採水した。試水は2000mlのポリ容器に入れ、分析するまでは冷暗所に保管した。また、試水に溶解している全溶存イオン濃度の指標となる電気伝導度及びpHは、携帯用分析器（HORIBA ES-14、D-14）を用いて現地で測定し、0.45μmのメンブランフィルターで濾過した後、溶存成分を分析した。試水の溶存成分の中でカルシウムイオン、ナトリウムイオンはプラズマ発光分析で、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンはイオンクロマトグラフィで分析を行った。重炭酸イオンは滴定で行った。河川水及び地下水の水素、酸素、炭素、窒素の同位体比は質量分析計で測定を行った。

4. 一般化学組成分析結果と考察

(1)パイパー、ヘキサダイアグラム

図-2 に、1998年1月28、29日に採水した石川流域の河川水と地下水のパイパーダイアグラムを示す。河川水と地下水は、陽イオンはカルシウムイオン、マグネシウムイオンに富み、陰イオンは重炭酸イオンに富んでいることが判る。また、河川水に比べ、地下水は重炭酸イオンの割合が高く、塩素イオン、硫酸イオンの割合が低いことも判る。地下水の方がバラツキが大きく、特に、地下水の中で1つだけ、他の水と組成が異なっており、塩素イオンやナトリ

ウムイオン濃度が高いものが存在する。これは、図-3に示すヘキサダイアグラムの地下水Aで、他の水に比べて著しく溶存イオンの量が多いことが判る。溶存イオン量が海水の1/3から1/4と著しく高く、とりわけ塩素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン濃度の割合が高いことから、溶存イオンの起源として海水の混入などの影響が考えられる。地下水Aを除く他の地下水は、全体として溶存イオン量は、河川水に比べて高く、特に、重炭酸イオン、ナトリウムイオン、カルシウムイオン濃度が高いことが判る。河川水は上流部で溶存イオン量が少なく、下流部ほど多くなり、周囲の地下水に組成が近くなるものもある。特に、大和川付近の地下水は、河川水の組成とよく似ている。

(2) pHと重炭酸イオン濃度の関係

地下水のpHが、河川水よりも低い傾向にあることが現場測定で観測されたので、pHと関係の深い重炭酸イオンとの関係を調べた。図-4に重炭酸イオン濃度とpHの関係を示す。地下水の重炭酸イオン濃度は、河川水に比べて高く、pHは小さいことが判る。pHと重炭酸イオン濃度との関係と以下に示す(1)式³⁾から、平衡関係にある炭酸ガスの分圧を推定した。

$$\log \text{PCO}_2 = \log [\text{HCO}_3^-] - \text{pH} + 7.81 \quad (1)$$

ここで、PCO₂は炭酸ガスの分圧、[HCO₃⁻]は重炭酸イオンのモル濃度である。

大気中の炭酸ガスの分圧は10^{-3.5}atmで⁴⁾あるので、logPCO₂は-3.455である。したがって、河川水のlogPCO₂-3.4から-2.2は、ほぼ大気中の炭酸ガス分圧と平衡かそれよりも高い炭酸ガス分圧と平衡にあることが判る。地下水の炭酸ガス分圧は-2.2から-1.2と大気中の炭酸ガス分圧よりもさらに高い分圧で平衡関係にある。とりわけ、地下水Aは、炭酸ガスの分圧が-0.2と著しく高い条件で化学平衡が成り立つことが判る。この結果は、地下水Aの水から炭酸ガスが、鉱学的に抽出されていることと一致する。このように、全体として地下水の方が河川水よりも炭酸ガスの分圧が高い条件で化学平衡が成り立っており、地下水の炭酸ガス分圧が高い理由としては、土壌（腐植土層）や火山からの炭酸ガスの供給が考えられる^{4), 5)}。

(3) 炭酸ガスと風化

炭酸ガス分圧が高いと、長石などの造岩鉱物は、(2)、(3)式に示されるような反応をととして風化する³⁾。
カルシウム長石では：

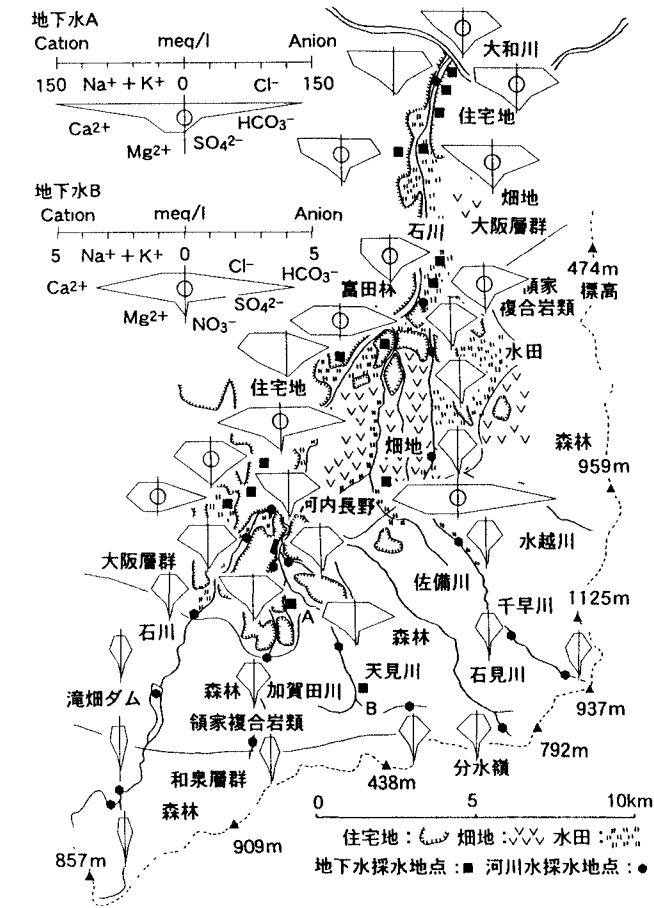


図-3 ヘキサダイアグラム
地下水A、地下水Bは図中のA、B地点の採水試料、ヘキサダイアグラム中央に丸印のあるものは地下水、ないものは河川水。

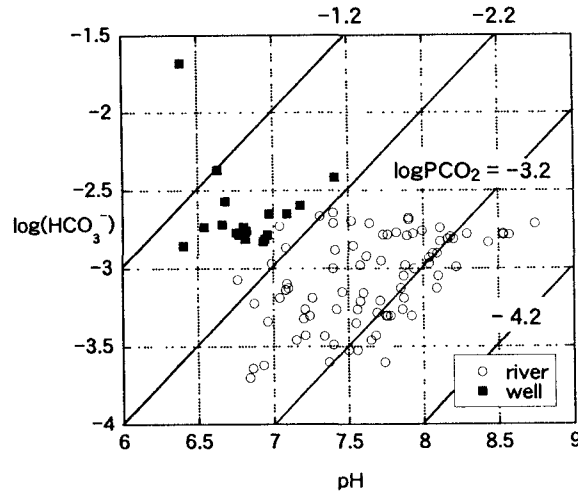
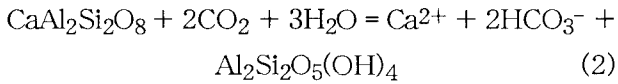
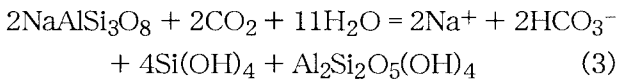


図-4 pHとHCO₃⁻濃度の関係



ナトリウム長石では：



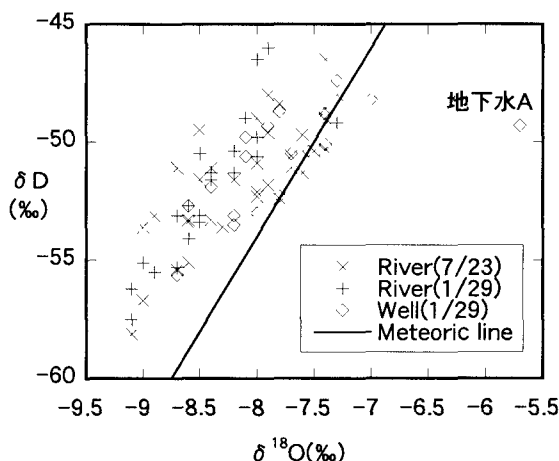
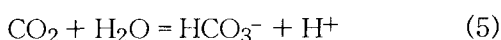
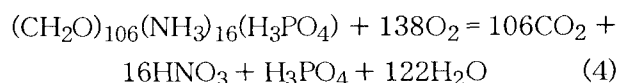


図-5 δD と δ18O の関係

したがって、炭酸ガスの分圧が高い条件であれば、風化によって重炭酸イオンと共にカルシウムイオンやナトリウムイオンが生成されることが判る。このことは、河川水に比べて、地下水の方が重炭酸イオン、カルシウムイオン、ナトリウムイオン濃度が高いことと一致する。また、この地域の山地には、領家複合岩類などの長石を多量に含んだ岩石が分布し、大阪層群の堆積岩にも長石は含まれているので、(2)、(3)式の反応は十分に起こることが考えられる。

以上のことから、以下の(4)、(5)式⁶⁾で示されるように、土壌（腐植土）中では有機物の分解によって、炭酸ガスが生成され、生成した硝酸や炭酸ガスが水に溶けて、水素イオン濃度を増加させる。そのため、地下水の重炭酸イオン濃度は高く、pHは低くなったと考えられる。



5. 同位体比分析結果と考察

水素、酸素、炭素、窒素には、重さの異なる¹Hと²H (D) , ¹⁶Oと¹⁸O, ¹²Cと¹³C, ¹⁴Nと¹⁵Nの同位体が存在し、その割合 (δD, δ18O, δ13C, δ15N) は、次式のように示される¹⁾。

$$\delta D, \delta 18O, \delta 13C, \delta 15N = \left[\left(\frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} \right) - 1 \right] \times 1000 \quad (6)$$

ここで、RはDと¹H, ¹⁸Oと¹⁶O, ¹³Cと¹²C, ¹⁵Nと¹⁴Nの比であり、Rsampleは対象試水、Rstandardは標準物質の同位体比である。

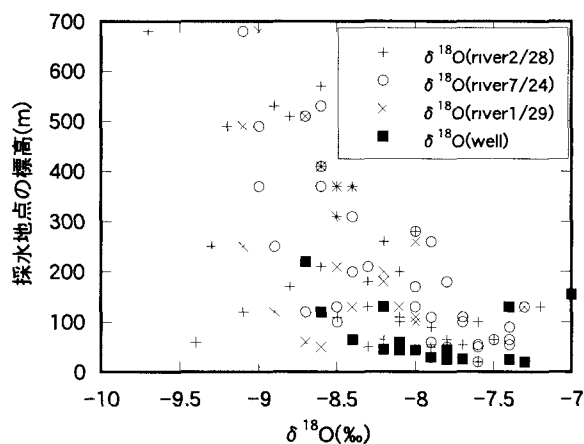


図-6 δ18Oと採水地点の標高との関係
井戸水の標高は、地表面の標高

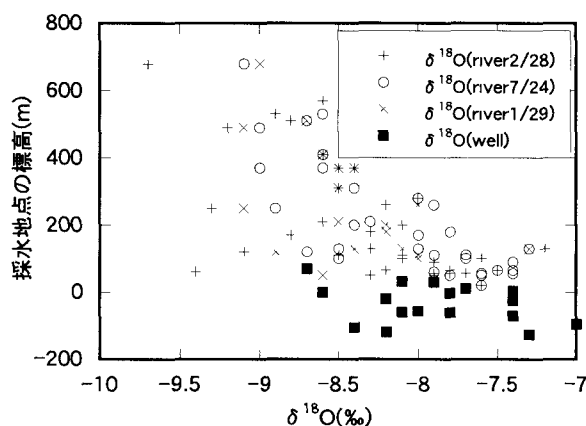


図-7 δ18Oと採水地点の標高との関係
井戸水の標高は、井戸のスリット位置の標高

(1) 酸素と水素の同位体比の関係

図-5に地下水の起源を考えるために、酸素と水素の同位体比の関係を示す。地下水Aを除くと地下水と河川水の同位体比は、ほぼ降水直線上 (δD = 8δ18O + 10) にあり、降水起源と考えられる¹⁾。

地下水Aの酸素・水素の同位体比は降水直線から外れて、特に、この地域の値と比較すると酸素の同位体比のみが大きい。一般に、降水起源の水が地下で岩石と反応すると、岩石には、水素はほとんど含まれず、酸素が多量に含まれるため、水の酸素同位体比のみが変化する。一般に、岩石中の酸素同位体比は、降水の酸素同位体比よりも大きく、反応に伴い水の酸素同位体比はプラス側に変化する。地下水Aは塩素イオン、ナトリウムイオン濃度が高く、海水の1/3から1/4の塩濃度であり、起源として海水の混入が考えられる。しかしながら、海水の水素、酸素の同位体比はほぼ0‰で、海水と降水との混合が起きた場合、酸素・水素の同位体比は、降水直線近傍にくるので、酸素の同位体比のみが降水直線から大きく離れる現象は起きない。したがって、地下水Aも降水を起源とするものと考えられる。

(2) 酸素同位体比と標高との関係

降水中の酸素同位体比は降水温度によって変化する。一般に降水時の温度が0.5℃上昇すると、酸素同位体比も1%増加する⁷⁾。また、降水中の酸素同位体比は降水地点の標高が高くなるほど小さくなるので¹⁾、河川水の酸素同位体比と採水地点の標高にも相関があることが知られている⁷⁾。そこで、河川水や地下水の酸素同位体比と採水地点の標高の関係を図-6に示す。いずれの場合も採水地点の標高が高い場合ほど、酸素の同位体比は小さくなっており、標高効果がみられる。しかしながら、冬の採水時（1997年2月と1998年1月）と夏の採水時（1997年7月）の同位体比を比較すると、夏と冬の気温の差があるにもかかわらず、夏場の同位体比が高く、冬場の同位体比が低くなる明瞭な傾向はみられない。したがって、河川水では、降水の酸素同位体比の季節変化が消滅するように平均化した水が流れていると考えられる。

図-6では、地下水の標高を採水地点の地表面の標高で表したが、図-7では地下水の標高を、井戸深を含めて表した。その結果、井戸深を含めた場合の地下水の標高は、同じ酸素同位体比の河川水よりも低い。酸素の同位体比が-8‰よりも小さい場合には300m以上、酸素の同位体比が-8‰よりも大きい場合には100mほど地下水の標高が低い関係にある。これは、地下水の起源が河川水の場合、地下水が採水位置よりもそれ標高分だけ高い位置にある河川水から供給されたことを意味している。地下水の標高を採水地点の地表面の標高で示すと、同じ酸素同位体比の標高が、地下水と河川水で一致するようになる。特に、酸素の同位体比が-8‰よりも大きい場合には、よく一致している。酸素の同位体比が-8‰よりも小さい場合には、100mから200mほどそれでも低い。言い換えると、石川下流（酸素の同位体比が-8‰よりも大きい場合）の井戸の地下水は、ほぼその地域の河川水の同位体比に近く、それよりも上流にある井戸の地下水は、その地点の標高よりも高い河川水の同位体比と一致している。井戸水の起源が河川水であるとすれば、下流では、その付近の河川水が、上流では、100から200mほど高い位置にある河川水が主な起源と考えられる。

(3) 重炭酸イオン中の炭素同位体比

図-8に重炭酸イオン中の炭素同位体比と重炭酸イオン濃度の関係を示す。河川水や地下水の炭素の起源としては、大気中の炭酸ガス、土壤中（腐植土）の炭酸ガス、岩石、生活排水などが挙げられる。空気中の炭酸ガスの炭素同位体比は-7‰で、針葉樹や広葉樹などの陸上植物の炭素同位体比は、-22から-32‰と言われている¹⁾。岩石の炭素同位体比はバラツキがあるが、一般に大気中の炭酸ガスよ

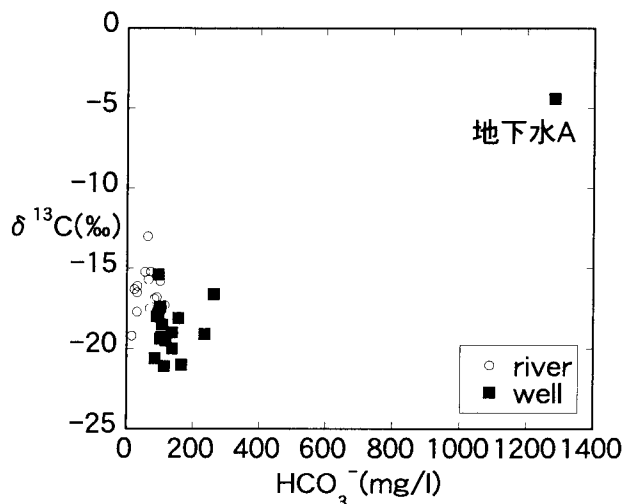


図-8 $\delta^{13}\text{C}$ と HCO_3^- 濃度との関係

りも高い値を示す。また、火山ガスも同位体比は-5‰前後である。土壤中の炭酸ガスや生活排水の起源は、基本的には植物であるので、ほぼ-20‰前後と考えられる¹⁾。

図中の右上に離れて存在する地下水Aを除く地下水の炭素同位体比は土壤中の炭酸ガスとほぼ同じ値を示しており、重炭酸イオン濃度とpHの関係から土壤中の炭酸ガス分圧が高い環境にあったと推定されていることと一致する。

河川水の炭素同位体比は、地下水Aを除く地下水の炭素同位体比よりも高く、河川水は重炭酸イオン濃度とpHの関係から大気中の炭酸ガス分圧と平衡かそれよりも高い分圧の条件にあると推定されている。したがって、河川水は地下水よりも大気中の炭酸ガスの影響を受けて、炭素同位体比が高くなったとも考えられる。しかしながら、生活排水による同位体比への影響などを今後検討する必要がある。

図中の右上に離れて存在する地下水Aの炭素同位体比は、-4.5‰と高く、炭素同位体比が高い岩石や火山ガスが起源と考えられる。これは、地下水Aが水素・酸素同位体比から岩石と反応したと推定されていることや重炭酸イオン濃度とpHの関係から平衡にある炭酸ガス分圧が高いと推定されていることと一致する。また、地下水Aの重炭酸イオン濃度が他の水に比べて高い理由としても、岩石や火山ガスからの重炭酸イオンや炭酸ガスの供給で説明される。

(4) 窒素同位体比

窒素同位体比は、大気中の窒素ガスが0‰で、森林土壌や降水で負の値を示す。また、無機肥料で約0‰、有機肥料で3から15‰、生活排水で8から18‰と土地利用条件によって変化する¹⁾。そこで、窒素同位体比と土地利用との関係を図-1に示し

た。その結果、森林地帯では同位体比は3%以下と低く、水田、畑地、住宅地で同位体比が3から10%以上で、特に、住宅地では10%以上になっている。この結果は、石川流域の窒素同位体比は土地利用によって変化しており、窒素の起源が場所によって変化することを反映しているものと考えられる。つまり、森林地帯では、降水や森林土壌起源の窒素同位体比の低い窒素が供給され、畑地・水田では有機肥料起源の窒素同位体比が高い窒素が供給され、住宅地では生活排水起源の窒素同位体比が著しく高い窒素が供給されたと考えられる。

6. まとめ

環境同位体や一般化学組成から石川流域の河川水、地下水の水や溶存物質の起源や挙動について考察した。その結果、水素、酸素の同位体比から河川水や地下水は塩濃度が高いものがあるにもかかわらず、水は降水が主な起源であると考えられた。

地下水は河川水に比べてpHが低く、重炭酸イオン、カルシウムイオンに富んでいる。pHと重炭酸イオン濃度の関係から水と平衡な炭酸ガスの分圧を推定した。その結果、河川水と平衡な炭酸ガスの分圧はほぼ大気中の炭酸ガス濃度と一致した。このことから河川では、水が大気と十分に接触し、空気との入れ換えが起きていると考えられる。地下水と平衡な炭酸ガス分圧は大気中の炭酸ガスよりも高く、腐植土層など炭酸ガス分圧の高い地層からの炭酸ガスの供給が考えられる。また、炭酸ガス分圧が高いと、岩石の風化が促進される。岩石中では長石が一番風化されやすいので、長石が炭酸ガスによって風化されると、カルシウムイオンや重炭酸イオンが生成される。このようにして、地下水が河川水に比べて、腐植土層などで炭酸ガスが供給されることで、酸性になり風化が促進されることで、pHが低く、重炭酸イオン、カルシウムイオンに富んだと考えられる。地下水の重炭酸イオン中の炭素同位体比も腐

植土層の炭素同位体比と一致していた。河川水は地下水よりも炭素同位体比は高く、炭素同位体比が腐植土よりも高い大気中の炭酸ガスの影響を受けているものと推定された。

河川水の硝酸イオンの窒素同位体比は、土地利用形態が森林地帯から水田・畑地、住宅地と変化することにつれて大きくなることが判った。

最後に、本研究は、土木学会水理委員会河川懇談会による課題「物質トレーサによる水循環調査の新たな手法の開発」の一環として、大和川流域調査結果をまとめたものである。調査に協力して頂いた建設省近畿地方建設局大和川工事事務所の皆様に謝意を表します。

参考文献

- 1) 酒井均, 松久幸敬: 安定同位体地球化学, 東京大学出版会, 1996.
- 2) 長谷部正彦, 平田健正, 井伊博行, 坂本康, 江種伸之, 桑川高德, 西山幸治, 斉藤信彦, 生天目実一: 石川流域における水循環調査について, 土木学会水工学論文集, 42, pp.307-312, 1998.
- 3) Ii, H. and Misawa, S.: Groundwater chemistry within a plateau neighboring Matsumoto city, Japan. *Environmental Geology*, 24/3, pp.166-175, 1994.
- 4) 多賀光彦, 那須淑子: 地球の化学と環境, 三共出版, 1994.
- 5) Bolt G.H., and Bruggenwert M.G.M.: *Soil chemistry*. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1976.
- 6) 社団法人日本水質汚濁研究協会: 陸水の酸性化による影響及び機構解明調査—文献調査—, 昭和58年度環境庁委託業務結果報告書, 1984.
- 7) Hirata T., Ii H., Egusa N., Hasebe M., Sakamoto Y., Kumekawa T. And Yabu S.: Headwater and river water chemistry in the Ishikawa basin neighboring Osaka city, Central Japan Headwater 98, IAHS proceedings volume, pp.213-217, 1998.

(1998.9.30 受付)