

和賀川流域の積雪・河川水・湧水・温泉水の水質について

WATER CHEMISTRY OF SNOW, RIVER, SPRING AND HOT SPRING IN THE WAGAGAWA BASIN

窪原拓馬¹・井伊博行²・桑川高德³・長谷部正彦⁴

Takuma KUBOHARA, Hiroyuki II, Takanori KUMEKAWA and Masahiko HASEBE

¹学生会員 和歌山大学 システム工学部 (〒640-8510 和歌山市栄谷930)

²正会員 博(理) 和歌山大学教授 システム工学部 (同上)

³正会員 工修 宇都宮工業高校 (〒320-8558 宇都宮市京町9-25)

⁴正会員 工博 宇都宮大学教授 大学院工学研究科 (〒321-8585 宇都宮市石井町2753)

To investigate the river and ground water chemistry in the snow area, chemical composition and oxygen and hydrogen isotopic ratios of water in the Wagagawa basin were studied. During spring season, most dissolved component in river water was diluted by spring runoff. However, NO_3^- concentration was maintained high because NO_3^- concentration in the snow was high. Spring and hot spring water contained a lot of SO_4^{2-} . High SO_4^{2-} concentration was thought to depend on hydrothermal activity which induced copper sulfide deposits. δD and $\delta^{18}\text{O}$ were measured in order to estimate the origin of water. All waters were on two kinds of meteoric line. δD and $\delta^{18}\text{O}$ in the snow were thought to be higher than those of summer precipitation. Those of hot spring were extremely low. Therefore, the origin was thought to have arisen from precipitation at high altitude or past precipitation when the temperature was colder than that at present.

Key Words : water chemistry, isotope, δD , $\delta^{18}\text{O}$, spring runoff, sulfide

1. はじめに

積雪地域の河川流域において、冬季に堆積した雪は、各降雪ごとの溶存成分の積分量として作用するため、融雪水が河川水質におよぼす影響は大きい。近年、酸性降水が国境を超えた大気汚染問題として注目されるなかで、積雪地域においては、酸性雪に対する関心も高まっている¹⁾。また、河川水のみでなく地下水の水質を知ること、流域全体の水質を知る上で重要である。さらに、流域全体の水循環を考えるにあたっては、降水、河川水、地下水といったその流域に存在する水の起源を知ること、重要である。これらのことから、ここでは、積雪、河川水、湧水、温泉水の水質を測定し、それらの化学組成について考察した。また、水素と酸素の同位体比を用いて、それぞれの水の起源についても考察した。

2. 調査対象地域

調査地域の和賀川は北上川水系に属し、北上川の支流で、岩手県の南西部、奥羽山地の東麓に位置し、流路延長約63km、流域面積約560km²の河川である。その和賀川には、途中、湯田ダムにより堰き止められた錦秋湖があり、そこより上流を調査対象地とした。調査対象地を図-1に示す。本調査地域の特徴は、山地を中心に森林地帯が分布し、河川沿いに田畑が存在し、密集した住宅地は存在せず、上流部と下流部にいくつか放牧地や温泉、休廃鉱山が分布していることである。

3. 調査方法

図-1に示す流域全体において、積雪、河川水、湧水、温泉水を溶存成分及び安定同位体比分析用に採水した。積雪は1999年5月1日に、河川水は1998年12月4日、1999年5月1日、6月26日、8月13日に、湧水、温泉水

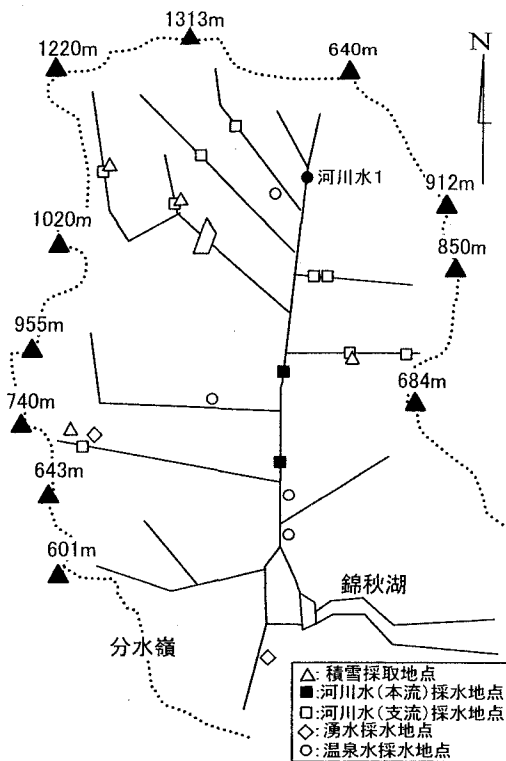


図-1 調査対象流域図

は、1999年6月26日、8月13日に採水した。採取した試水は分析をするまで冷暗所に保存した。水中の溶存成分濃度の指標となる電気伝導度とpHは携帯用測定器(HORIBA D-24)で現地で測定し、試水は0.2 μ mのシリジフィルターで濾過した後、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンはイオンクロマトグラフィーで、鉄イオン、亜鉛イオンはICP発光分析で、重炭酸イオン、炭酸イオンは滴定で測定を行なった。水素、酸素の同位体比は質量分析計で測定した。流量のデータは、調査対象流域の中流部で測定されたものを用いた。

4. 水質分析結果と考察

(1) 河川の電気伝導度と流量の関係

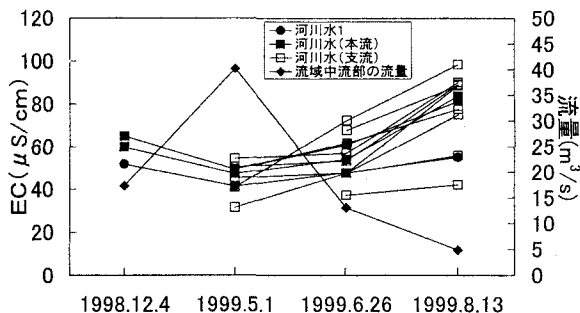


図-2 河川流量と電気伝導度 (EC) (流量は右軸)

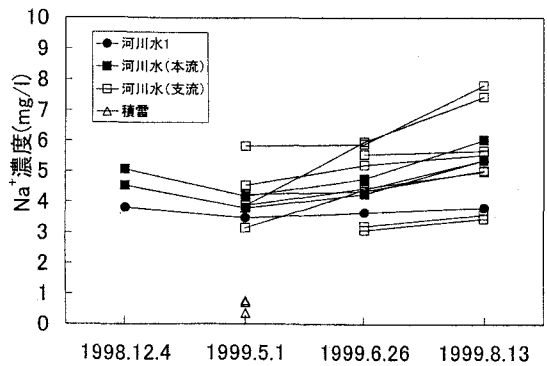


図-3 ナトリウムイオン濃度の季節変化

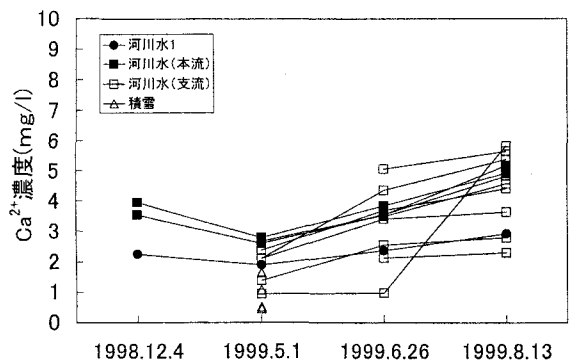


図-4 カルシウムイオン濃度の季節変化

河川水中の溶存成分と流量との関係を見るため、溶存成分量を示す指標となる電気伝導度と流量の季節変化を図-2に示す。この図から、流量が大きくなると電気伝導度は低くなる傾向を示すことがわかる。流量は、1999年5月1日で40.23m³/sと最も高い値を示しており、1999年8月13日で4.88m³/sと最も低い値を示す。1999年5月1日は本地域では、融雪期にあたり、冬季に大量に積もった雪が解け出し、その融雪水が大量に流入したため、流量の増加が起きている。また、1999年8月13日は夏の渇水期にあたり、流量が減少している。このことから、流量が多いときは溶存成分は希釈の效果を受けていることが考えられる。また、電気伝導度は1999年5月1日の流量が多いときで約30~55 μ S/cm、1999年8月13日の流量が少ないときで約40~100 μ S/cmと全体的に低い値である。

(2) 河川水中の溶存成分の季節変化

前項より、河川水の流量が増加すると電気伝導度は低下していることから溶存成分の季節変化をみた。陽イオンではナトリウムイオン、カルシウムイオン、陰イオンでは、硝酸イオン、硫酸イオンの季節変化を図-3~図-6に示す。また、1999年5月1日は融雪期であることから、流域のいくつかのポイントで採取した積雪の溶存成分量も示してある。これらの図から、ナトリウムイオン、カルシウムイオン、硫酸イオンは、電気伝導度の低下と同様に溶存成分量も低下している。そして、積雪の溶存

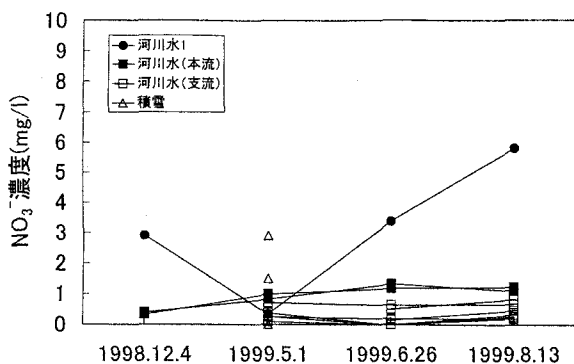


図-5 硝酸イオン濃度の季節変化

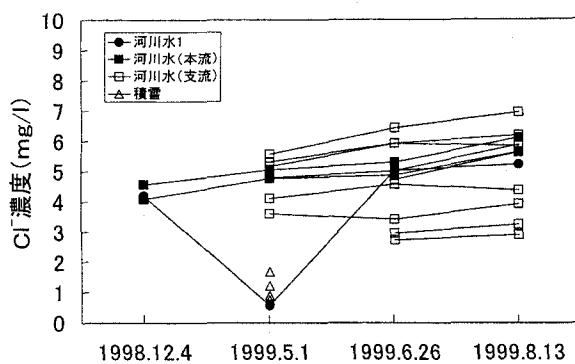


図-7 塩素イオン濃度の季節変化

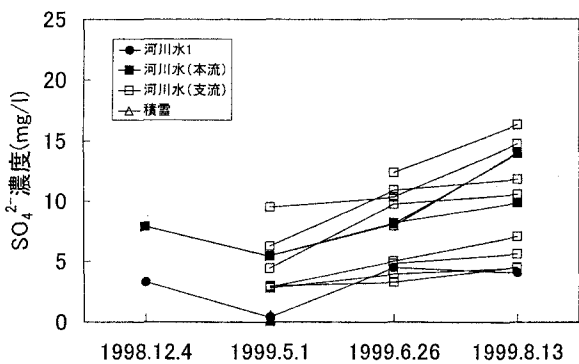


図-6 硫酸イオン濃度の季節変化

成分濃度は、カルシウムイオンで一部河川水より高いものもあるが、河川水に比べ低い値となっている。このことから、河川水のナトリウムイオン、カルシウムイオン、硫酸イオンは濃度の低い融雪水の流入による河川流量の増加によって希釈されていると考えられる。

一方、硝酸イオンについては、希釈の効果は見られなかった。むしろ、流量増加時にわずかではあるが上昇しているが、その後は大きな変化はない。積雪の硝酸イオン濃度をみると、いくつか河川水より高いものがあるのがわかる。このことから、硝酸イオン濃度が積雪において河川水より高いものがあることが河川水の硝酸イオン濃度の増加の原因であると考えられる。雨や雪など降水は水蒸気が水の粒になる際に、凝結核が必要で、その凝結核のまわりに水蒸気が凝結して雨となる。そして、この凝結核に大気中の硫黄酸化物や窒素酸化物がなることは一般に知られており、それらの物質が降水の酸性化の原因にもなっている²⁾。本地域においては、流域はほとんどが森林で人為的負荷がかかるような密集した住宅地もないため、融雪期における河川水の硝酸イオン濃度の増加は、積雪中の硝酸イオンによるものであると考えられる。

一方、河川水 1 は電気伝導度が低下すると硝酸イオン濃度が低下している。この地点は 1998 年 12 月 4 日の時点で既に約 3 mg/l であり、同じ時期の他の地点よりも 3 倍程大きくなっており、1999 年 5 月 1 日の積雪と比較しても値が大きいことがいえる。そして、流量が少なくなる

と一層濃度は上昇している。また、塩素イオンについても、図-7 に示すように、他の採水地点では、季節による変化が少ないのに対し、河川水 1 は融雪期に濃度が低下している。この原因として、このポイント付近で行なっている放牧が考えられる。放牧地からは家畜の糞尿などを含んだ水が流入することが考えられる。そのため、他の地点の河川水より値が高く、河川水より濃度の低い積雪による融雪水の流入によって希釈されたと考えられる。

また、河川水中の溶存成分量は、全体的に見て、およそナトリウムイオンで 3～7 mg/l、カルシウムイオンで 1～6 mg/l、硝酸イオンでは放牧地の影響を受けていると考えられるポイントを除いて、0.2 mg/l～1.3 mg/l、硫酸イオンは 0.4 mg/l～16 mg/l と電気伝導度が示す値と同様に濃度は低い。

(3) 湧水、温泉水の化学組成

湧水や温泉水は、降水が地下に浸透した水であることから河川水の直接流出成分とは違ったルートを通っている。そのルートの違いによる化学組成の違いをみるため河川水、積雪と比較する。そのため各種の水の代表的なヘキサダイアグラムを図-8 に示す。まず、積雪については、どの成分についても溶存成分量はごくわずかである。河川水についても、溶存成分量は全体的に少ないことがわかる。一方、湧水は硫酸イオンがかなり多く、マグネシウムイオンも比較的多い。温泉水はナトリウムイオンが最も多く、次いで、硫酸イオンが多い。湧水、温泉水がともに硫酸イオンが多いのは、本地域には休廃鉱山がみられ、温泉も至るところで湧いていることから、熱水活動により、広い範囲で硫化鉱物（黄鉄鉱：硫化鉄）が分布していると考えられる。そこで、硫酸の起源として硫化鉱物と水との反応が考えられる。そのため、河川水、湧水、温泉水中の鉄イオン、亜鉛イオンを測定した。鉄、亜鉛は、一般に硫化物（黄鉄鉱 FeS_2 、閃亜鉛鉱 ZnS ）として存在する。黄鉄鉱と水との反応は、(1) 式のように表わされる³⁾。

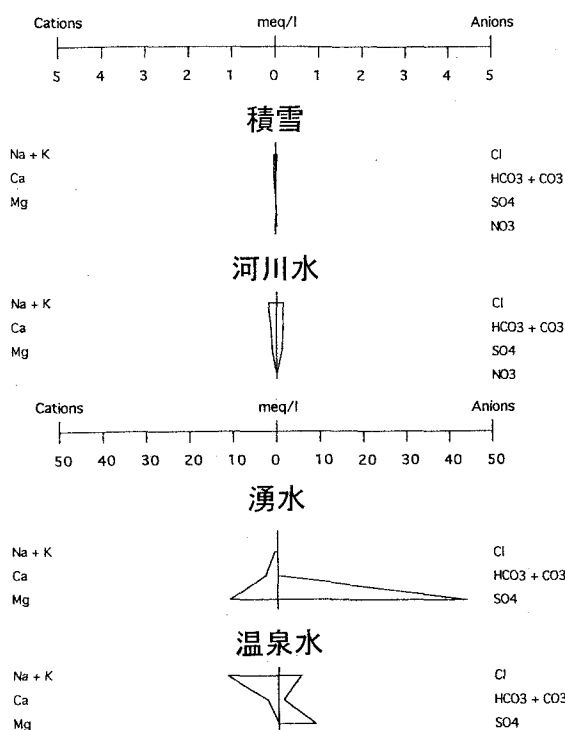
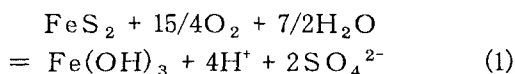


図-8 ヘキサダイアグラム



閃亜鉛鉱も同様な反応を示し、酸化亜鉛と水素イオンと硫酸イオンが生じる。このような反応により、湧水中で硫酸イオンが多く発生すると考えられる。また、鉄、亜鉛がともに水酸化物、酸化物に至るまでの酸化過程で、鉄イオン、亜鉛イオンが存在する。硫酸イオンと鉄、亜鉛イオンの関係を図-9、図-10に示す。図から、鉄イオン、亜鉛イオンはともに硫酸イオンの増加に伴い増えている。このことから、湧水、温泉水はともに、硫化鉱物と反応した水であると考えられる。しかし、温泉水は硫酸イオンのみが増加している。これは、鉄イオン、亜鉛イオンとpHの関係から説明される。一般に、鉄イオン、亜鉛イオンの濃度はpHに著しく依存し、鉄イオンではpH 8から9付近で最も低く、亜鉛イオンでは9から10付近で最小となり、鉄では水酸化物、亜鉛では酸化物の割合が高くなり、pHが小さくなるとイオン濃度が高くなる³⁾。このことから、それぞれについてpHと鉄、亜鉛イオン濃度の関係を図-11、図-12に示す。鉄イオン、亜鉛イオンの濃度は共にpH 7から9で最も低く、pHの低いところで濃度が高い。温泉水はpH 9付近に分布することから、鉄・亜鉛イオン濃度の溶解度が最小の条件であるため、たとえ、地中で硫化鉱物が分解して硫酸と金属イオンが生じても、金属イオンは、酸化物、水酸化物として沈殿し、水中には硫酸イオンだけが多く残る。また、温泉水が地中を歩いていく間に、鉄、亜鉛がそれぞれ水

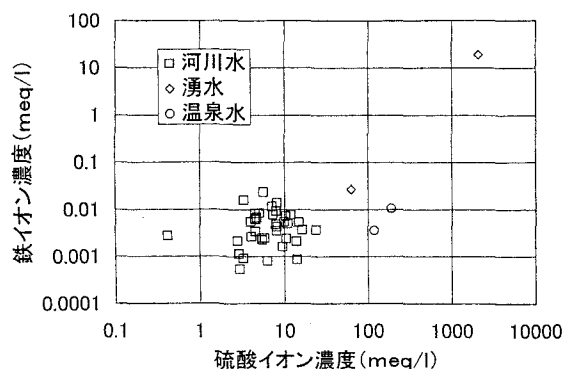


図-9 硫酸イオン濃度と鉄イオン濃度の関係

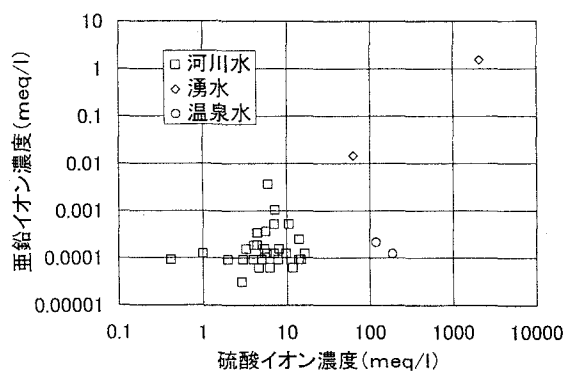


図-10 硫酸イオン濃度と亜鉛イオン濃度の関係

酸化物、酸化物として地中に沈殿するとも考えられ、その結果、硫酸イオンのみが温泉水中に残り、硫酸イオンだけが増えたと考えられる。また、湧水中のマグネシウムイオン、温泉水中のナトリウムイオンが多いのは、この酸性の強い水によって、岩石が溶解されたためと考えられる。

5. 同位体比分析結果と考察

同位体とは原子番号は同じであるが重さが異なる（原子核を構成する中性子の数が異なる）原子である。水素には¹Hと²H(D)、酸素には¹⁶Oと¹⁸Oとが存在し、その割合であるδD、δ¹⁸Oは次式で表わされる²⁾。

$$\delta D, \delta^{18}O = (R_X/R_{ST} - 1) \times 1000 \quad (\text{‰}) \quad (2)$$

R_X, R_{ST}はそれぞれ試料、標準物質の同位対比である。

(1) 水素と酸素の同位体比の関係

図-13に水素と酸素の同位対比の関係を示す。積雪は、δD=8δ¹⁸O+30の降水直線上に分布する。その他の水はδD=8δ¹⁸O+20の降水直線上に分布し、δD=8δ¹⁸O+10

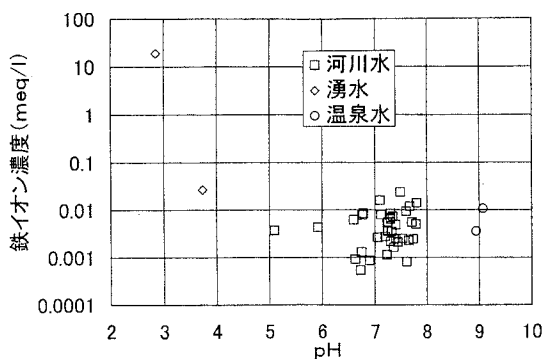


図-11 pHと鉄イオン濃度の関係

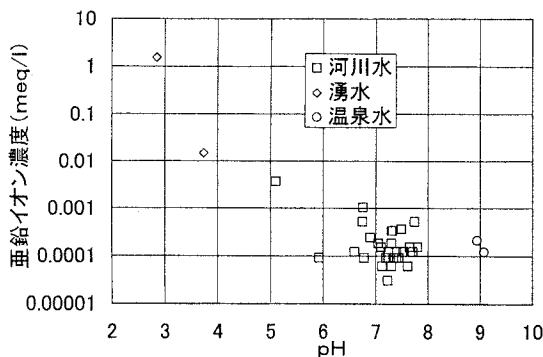


図-12 pHと亜鉛イオン濃度の関係

の降水直線付近に分布するものもある。このように、本地域の水は主に2つの降水直線上に分布する。このことは、中部日本⁴⁾、京都⁵⁾でも報告されていて、これらの地域では、冬の降水は切片の大きい降水直線上に分布し、夏の降水は切片の小さい降水直線上に分布することが指摘されている。また、この切片はd-parameterと定義されている⁴⁾。d-parameterの大きい降水直線に分布する降水は、乾燥した大陸からの大陸性寒気団（シベリア気団）により日本海から急速な蒸発を引き起こした、 δD 、 $\delta^{18}O$ が大きい降水で、d-parameterの小さい降水直線上に分布する降水は湿潤な海洋性気団（小笠原気団）により太平洋からゆっくり海水を蒸発させた δD 、 $\delta^{18}O$ の小さい降水であるといわれている。このことから、本地域の積雪と降水の影響を直接受ける河川水と比較すると、積雪は $\delta D=8\delta^{18}O+30$ の降水直線上に分布し、河川水は、 $\delta D=8\delta^{18}O+20$ の降水直線上に分布する。積雪の δD 、 $\delta^{18}O$ は河川水より、 δD は大きい、 $\delta^{18}O$ は必ずしも大きくない。また、積雪の影響を受ける融雪期である1999年5月1日の河川水の δD 、 $\delta^{18}O$ は、積雪の分布する方に寄っている。さらに、融雪水の影響を受けない1999年8月13日では、積雪や1999年5月1日の河川水の分布から離れて、 $\delta D=8\delta^{18}O+20$ の降水直線上へ分布するようになる。よって、このことから、本地域においても異なる気団の影響を受けていることが考えられ、冬の

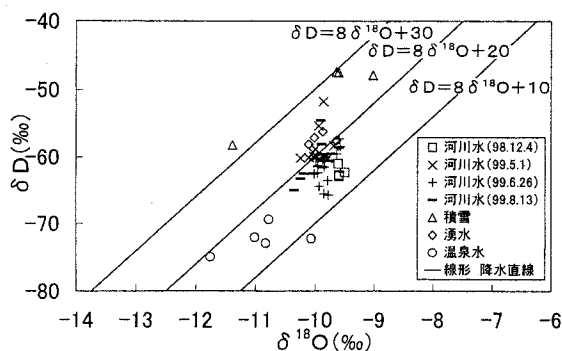


図-13 δD と $\delta^{18}O$ の関係

降雪は乾燥した大陸からの大陸性寒気団（シベリア気団）が日本海から急速な蒸発を引き起こし、その気団の水蒸気が、直接山に降った δD 、 $\delta^{18}O$ の大きい降水であり、夏の降水は湿潤な海洋性気団（小笠原気団）により太平洋からゆっくり海水を蒸発させた気団で、途中、東北地方に至る過程で、雨を降らした、 δD 、 $\delta^{18}O$ の小さい降水であると考えられる。

一方、湧水や温泉水といった地下水は河川水とは異なる分布を示す。湧水は河川水の近くに分布する。このことから、湧水は河川水と同様にその地域に降った降水が地下に浸透して出てきたものであると考えられる。温泉水は河川水とは離れたところに分布し、 δD 、 $\delta^{18}O$ は小さい。

(2) 標高と δD の関係

温泉水の δD 、 $\delta^{18}O$ が他の水よりも小さい値を示したため、その起源について考察する。降水の δD 、 $\delta^{18}O$ は、降水地点の標高と、降水時の温度とに関係がある。降水中の δD 、 $\delta^{18}O$ は採水地点の標高が高くなるほど小さくなり、その結果、河川水の δD 、 $\delta^{18}O$ も、標高が高くなる程、小さくなることが知られている⁶⁾。そこで、図-14に標高と δD の関係を示す。ここで、1999年5月1日と1999年6月26日の河川水については、融雪の影響を受け、実際の標高効果をみることができないと考えたため、その時期の δD は用いなかった。融雪の影響を受けない1998年12月4日と1999年8月13日の河川水では採水地点の標高が高くなると δD は小さくなっており標高効果がみられる。標高効果は東北地方においては、標高が100m高くなると $\delta^{18}O$ で -0.25% 変化する⁴⁾ため、 δD では -2% となる。図-14から本地域の標高による δD の変化は100m高くなるとおよそ -2% 変化しており、本地域でも過去の結果と一致する。この結果を用いて、温泉水の起源となる降水の降った標高を計算すると、河川水と温泉水の δD の差が5～10‰であるから、標高はおよそ700mから800mになる。この地域で最も高い標高

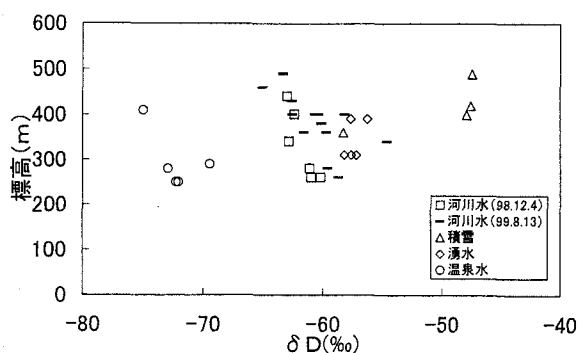


図-14 δD と採水地点の標高との関係

は、1337mであるため、標高700mから800mに降った降水であることは十分に考えることができる。また、本地域の降水は、冬季において、最初から δD や $\delta^{18}O$ の比率が高い重い値を示すので冬季の雪と他の降水の混合水が起源であると考え、700m～800mより標高の高いところで降ったものであるとも考えられる。

一方、降水中の δD が8‰高くなると、降水時の気温も0.5℃変化する⁷⁾。この値を用いると、 δD の5～10‰の違いは、温泉水と河川水では、およそ0.3～0.6℃の気温差があると考えられる。これは、過去の世界的な気温が16～19世紀の小氷期に比べ、現在は1～2℃高い⁸⁾といわれることから、温泉水は現在より気温の低い時期に降った昔の降水であるとも考えられる。しかし、本地域の降水や河川水や地下水の起源について、データの数が少ないことから起源の断定は困難であり、今後も調査を続け、データを増やし、検討する必要がある。

6. まとめ

一般化学組成や水素、酸素の同位体比から、和賀川流域の積雪、河川水、湧水、温泉水について次のようなことが分かった。

河川水の溶存成分は、融雪期においては、多くのイオンについて希釈されるが、硝酸イオンについては希釈されなかった。その理由としては、積雪の硝酸イオン濃度が河川水と同じかそれよりも高いことが原因であり、このことから、本流域の融雪期の河川水の硝酸イオン濃度は積雪中の硝酸イオンによって支配されている。

湧水や温泉水などの地中を通った水は、硫酸イオンが多く、また、鉄イオン、亜鉛イオンが多く含まれることから、地層中で硫化物と反応していることが考えられた。

また、温泉水は、硫酸イオンの濃度は高いが、鉄イオン、亜鉛イオンの濃度は低い。鉄イオン、亜鉛イオンはpHが低いときに、溶解度が高く、pHが中性付近では、溶解度は低いため、pHが9付近の温泉水では、鉄イオン、亜鉛イオン濃度が低いものと考えられる。

δD と $\delta^{18}O$ の関係から、積雪、河川水、湧水、温泉水は2つの降水直線上に分布した。積雪と河川水の δD 、 $\delta^{18}O$ を比較した結果、積雪と河川水は別の降水直線上に分布し、積雪の δD と $\delta^{18}O$ は、河川水より、 δD は大きい $\delta^{18}O$ は必ずしも大きくない。また、融雪期の河川水の δD と $\delta^{18}O$ が積雪の δD と $\delta^{18}O$ の値に近くなっていたことから、本地域は夏季と冬季で δD 、 $\delta^{18}O$ の組成が異なる気団の影響を受けていると考えられる。湧水の δD と $\delta^{18}O$ は、河川水に近いところに分布することから、和賀川流域に降った降水と考えられた。温泉水は、標高と δD の関係から、河川水や湧水よりもっと標高の高い所で降った降水が降水時の気温が現在より低かった時の降水と考えられる。しかし、本地域の降水や河川水や地下水の起源について、データ数が少ないため、起源の断定は困難で、今後さらに、調査を続け、検討する必要がある。

参考文献

- 1) 水文・水資源学会編集出版委員会 編：積雪寒冷地の水文・水資源、信山社サイテック、1998。
- 2) 多賀光彦、那須淑子：地球の化学と環境、三共出版、1994。
- 3) 鹿園直建：地球システムの化学 環境・資源の解析と予測、東京大学出版会、1997。
- 4) 早稲田周・中井信之：中部日本・東北日本における天然水の同位体組成、地球化学17, pp. 83-91, 1983。
- 5) 井上治郎、渡辺興亜、中島暢太郎：冬季季節風と低気圧による降雪の安定酸素同位体組成、天気33, pp. 641-648, 1986。
- 6) 井伊博行・平田健正・長谷部正彦、江種伸之・坂本康・桑川高德・西山幸治・酒井信行・堀井壮夫：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、水工学論文集、第43巻, pp. 205-210, 1999。
- 7) IAEA : Isotope Techniques in the Hydrogeological Assessment of Potential Sites for the Disposal of High Level Radioactive Wastes, Technical Reports Series, 228, pp.44-50, 1983。
- 8) 井伊博行・三沢伸也：松本トンネルの湧水とその周辺地下水の水質について、地下水学会誌、第36巻第1号, pp. 13-29, 1994。

(1999. 9. 30受付)