

白川(最上川水系)の地球化学的研究

(挿図 1~5)

加 藤 武 雄

A geochemical investigation of the Shira-kawa River

By Takeo KARŌ

1. 緒 言

白川は松川とともに最上川の上流部をなす重要な水系で、源流を飯豊山系に発する。この水系に関しては、これまでほとんど陸水学的な研究がなされていない。このような事情にあるので、筆者は1958年より1959年にかけて約1年間、白川について水質を中心にした地球化学的研究を実施した。ここでは、この結果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成すものである。

2. 河況と流域の地質

ここでは、この水系の地球化学を論ずる上に必要な河川の状況と流域の地質とを概観するにとどめる。筆者の踏査にもとづき、山形県(1949)および皆川(1959)の研究を引用しつつ記述を進めることにする。

白川の本流は飯豊山系の種蒔山に源を発し、東北流すること22kmにして広河原川を合わせる。さらに東北流し、長井市豊田地内において松川に合流し、最上川となる。全流域面積は322.8km²、幹川の流路延長は56.4kmである。

源流地帯は飯豊山系の1,000m以上の高峯で、花崗岩、石英安山岩、石英粗面岩などから構成されている。中流地帯はほとんど第三系の凝灰岩、砂岩、頁岩などの累層から成り、時折、亜炭を挟む。この地帯には河川に沿うて狭長な山間盆地が発達するが、この河川によつて作られた河岸段丘より成るもので、下流地帯の長井盆地を構成する扇状地とともに第四系の砂礫粘土層で構成されている。広河原川、小屋川の上流地帯はともに花崗岩、石英安山岩、石英粗面岩などから成る。なお、白川上流の岳谷付近には、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄銅鉱を主とする金属鉱床があり(山形県, 1955)、東沢(広河原川水系)の上流には鉱泉(含食塩および土類重曹泉)の湧出を見る(山形県, 1962)。

表1 白川水系水質調査成績

番号	河川名	採水時刻		Ta (°C)	Tw (°C)	pH	RpH	D O ₂ (mg/l)	O O ₂ (%)	M.O. アルカリ度 (me/l)
		h.	m.							
1	白川本流	一	07.15	12.5	8.9	6.9	6.9	8.53	76.0	0.20
2		岳谷	08.20	14.0	10.1	6.9	6.9	8.22	75.4	0.25
3		岩倉	09.20	14.5	10.3	6.9	6.9	8.07	74.4	0.26
4		上屋地	10.45	17.1	10.3	6.9	6.9	8.06	74.3	0.24
5		数馬	10.55	17.2	12.7	7.0	7.0	7.75	75.4	0.24
6		須郷	12.40	16.9	13.2	7.0	7.0	7.93	78.0	0.28
7		小坂	15.45	13.5	13.2	7.0	7.0	7.80	76.8	0.29
8		手の子	08.05	12.7	12.2	6.9	7.0	7.43	71.6	0.29
9		松原	09.45	14.8	12.8	6.9	7.0	7.12	69.5	0.28
10		白川橋	05.45	12.4	15.2	6.9	7.0	6.95	71.5	0.23
11	葡萄沢	07.30	12.5	10.3	7.0	7.0	8.23	75.8	0.29	
12	大沢	08.40	14.0	10.8	6.9	6.9	8.08	75.4	0.25	
13	越戸沢	12.30	15.6	13.9	6.9	6.0	7.31	73.1	0.29	
14	宇津沢	13.10	15.1	14.5	6.9	6.9	8.67	87.6	0.18	
15	広河原川	西沢	06.40	13.4	10.6	7.0	7.0	8.14	75.4	0.34
16		東沢	07.15	14.3	10.5	7.1	7.1	8.17	75.7	0.35
17		広河原川	09.20	16.0	11.1	7.0	7.1	7.82	74.3	0.32
18		小屋川	10.05	16.8	13.3	7.1	7.1	7.71	76.1	0.40
19	広河原川	09.40	16.6	13.1	7.0	7.1	8.02	78.8	0.35	
20	宇津川	07.40	12.9	12.9	6.9	7.0	7.25	71.0	0.35	
21	小白川	09.34	14.8	13.5	6.9	7.0	7.57	69.5	0.31	
22	萩生川	12.20	15.4	17.6	7.2	7.3	6.29	67.9	0.16	
23	松川	16.10	16.4	16.1	6.6	6.9	6.58	68.9	0.25	
24	最上川	14.30	21.0	18.2	6.9	7.0	7.21	78.8	0.29	

(1956. VI-12 調査)

ER (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Hd (CaCO ₃ mg/l)	Fe ²⁺ + Fe ³⁺ (mg/l)	Mn ²⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	COD (O ₂ mg/l)
28	2.0	0.9	9.0	0.23	trace	1.4	2	4.1	1.03
33	2.8	0.9	10.7	0.18	"	1.5	5.4	5.4	1.03
25	2.4	1.6	12.6	0.20	"	2.9	2	5.6	0.83
34	2.3	1.7	12.8	0.18	0	3.0	1	5.4	1.35
25	3.8	0.7	12.1	0.11	0.042	3.8	3	6.9	1.41
42	4.2	0.8	14.0	0.13	0.072	4.0	3	8.0	1.23
48	4.1	1.0	14.2	0.22	0	4.0	3	9.3	2.42
41	3.9	1.0	13.6	0.16	trace	3.9	3	9.3	2.32
50	3.2	1.6	14.6	0.17	0.006	4.9	7.4	8.2	1.94
44	2.9	1.9	15.1	0.21	0.055	4.9	7.8	11.2	2.84
41	3.0	1.9	15.3	0.093	trace	2.8	2	5.7	0.84
15	1.9	1.5	10.7	0.12	0.095	3.3	1	5.6	1.38
53	3.1	1.1	12.3	0.26	0.014	3.9	1	16.2	2.60
56	1.4	1.0	7.7	0.41	trace	5.7	2	17.7	2.65
28	4.0	2.2	18.8	0.13	0	2.9	3	6.6	1.19
57	3.5	2.3	18.4	0.23	trace	7.5	3	6.4	1.09
50	3.4	2.0	16.7	0.11	0	5.2	1	7.4	1.30
46	4.9	1.7	19.4	0.17	0.043	3.8	0.4	7.5	1.44
45	4.2	1.1	15.3	0.22	0.094	4.6	0.4	8.5	1.12
70	3.3	0.5	10.1	0.40	0.12	6.2	1	17.1	2.52
53	3.0	1.5	13.8	0.20	trace	4.6	16	12.2	1.50
86	8.7	3.1	34.5	0.16	0	9.8	5.7	6.2	1.83
85	8.6	1.9	29.3	0.53	0.035	10.5	20	18.7	4.72
71	7.8	2.2	28.4	0.43	—	8.7	17	11.1	1.71

3.1 全水系の水質

白川水系の略図を図1にかかげ、これに一斉調査の場合の観測地点を番号で記す。また、調査成績を表1に示す。

なお、表には参考のために松川、最上川の水質も記載した。全体的にみれば、この水系はpH7.0前後の中性河川で、全蒸発残留物も少なく、最高で86mg/lにすぎない。本流においては50mg/l以下である。他の溶存成分も含有量が小さい。

いま Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- について、それぞれの当量濃度を算出し、三者間の当量百分率を三角座標に表わしてみると図2のとおりになる。ただし、 HCO_3^- の当量濃度としてはメチルオレンジアルカリ度を用いた。図には白川本流を×、松川および最上川を○印で記してある。これによれば、白川が源を発して最上川になるまでの間に、一つの曲線を描いて組成変化をすることが知られる。なお、上流では流程の増加につれて Cl^- の割合は増加をたどるが、 SO_4^{2-} の方はほぼ同比率を保つ。中流以下になると、これとは逆に、流程の増加とともに SO_4^{2-} の比率は増すが、 Cl^- の方は一定比率を持続する。とくに、下流のNo.8~No.9の小区間において、 SO_4^{2-} 比率が急激に増加を来す。こまかに言えば、このような傾向があるものの、全体的にみると、手の子(No.8)より上流部の各点は座標の

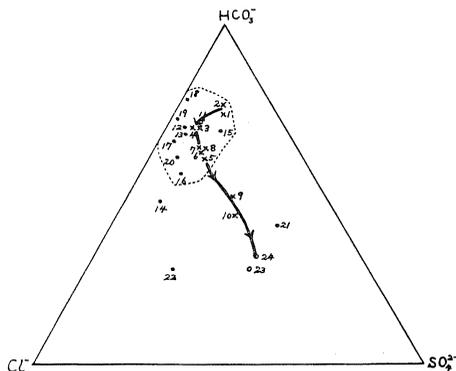


図2. Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- の三角座標

一区域に密集する。すなわち、 Cl^- ： SO_4^{2-} ： HCO_3^- の含量比がたがいに似かよっているわけである。地質環境がこの地域では総体的に類似しているために、水質にもこのような傾向が反映したものと思われる。この水域では、宇津沢(No.14)だけがこの集団から外れる。ちなみに、この川のアリカリ度は0.18me/lにて、他に比べて著しく小さい。手の子より下流の水域になると、宇津川(No.20)以外のすべてが、今述べた集団からはみ出る。とくに、小白川(No.21)、萩生川(No.22)の2支流が目立つ。こまかに言えば、小

白川はこの水系では最高の SO_4^{2-} 含有量 (16 mg/l) を示し、 SiO_2 も 12.2 mg/l にして比較的多い。また萩生川では、アルカリ度が最低で 0.16 me/l であるが、 Cl^- (9.8 mg/l)、 Ca^{2+} (8.7 mg/l) はそれぞれ水系中の最高値を示す。このような異常河川がともに No. 8～No. 9 区間で合流するために、本流の化学組成が、ここでは急激な変化をなす。つぎに、松川、白川合流点付近の化学組成を考えてみよう。表 2 から知れるように、当量濃度は松川では $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ であるのに対し白川では $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ となる。これらが合流した最上川では、 $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^-$ である。松川は最上川の上流部をなす主流であり、白川を合流して最上川となつても、これらの化学組成はあまり変化しない。図 2 にみられるように、No. 23 と No. 24 とは接近して座標に位置する。また、白川 (No. 10) からみれば、最上川 (No. 24) への移行は飛躍的な変化である。

表 2 Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- 間の関係

河川名	当量濃度 (me/l)			当量百分率 (%)		
	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
白川	0.14	0.16	0.23	26.0	30.7	43.3
松川	0.30	0.41	0.25	31.0	42.8	26.2
最上川	0.25	0.36	0.29	27.4	40.2	32.4

さらに全水系にわたつて、溶存成分間の関係を検討してみよう。 $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}) - \text{SiO}_2$, $\text{Ca}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ の二つの場合には、含有量間にそれぞれ直線関係 (正の相関) が成り立つ。ここでは後者のみを図 3 に示す。これからわかるように、前述の萩生川 (No. 22) だけが他に比べてきわめて異常な位置を占め、全水系における直線関係から著しく外れる。

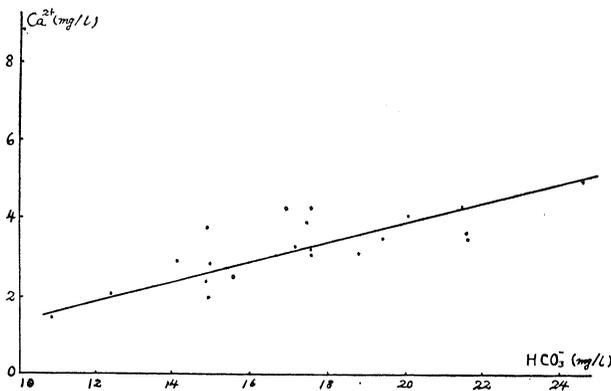


図 3. Ca^{2+} , HCO_3^- の相関図

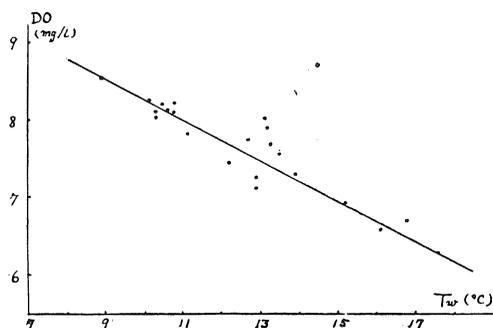


図 4. 溶存酸素量，水温の相関図

つぎに本流について，流程による水質変化を観察してみると， Cl^- ， SO_4^{2-} ， SiO_2 ，CODなどは，いずれも下流に進むに従って，しだいに濃度を増加する。溶存酸素の方は，いうまでもなくこれらと挙動を異にし，流程に関係なく，単に水温と一次関係（逆相関）をなして変化する。しかもこの直線関係は本流だけでなく，全水系を通じて成立する（図 4）。図において，宇津沢（No.14）だけ飽和度が著しく大（87.6%）で，この直線関係よりずれる。

3.2 水質の経月変化

白川本流の水質を月毎に観測したが，その結果は表 3 に示されるとおりである。また，おもな化学成分について，年間における含有量の変化を図 5 に示すことにする。これらによれば， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， Cl^- ， SO_4^{2-} の各イオンの含有量やアルカリ度は，いずれも類似した変化をなすことがわかる。しかし，酸可溶性鉄，比色ケイ酸などはこれらと異なつた変動を示す。この 2 成分は，融雪のもつとも著しい 3 月下旬に，年間における最高濃度を示すのである。これに反し，他の成分はこの時期に多くは最低の濃度を記録する。つまり融雪作用によつて，流域の表土から鉄分，ケイ酸分などが著しく流出され，流量増加に基因する希釈作用は，これらについては問題にならぬとみてよい。その他の化学成分については，融雪期には流量増加による希釈効果が重要な役割を演じ，流域からの溶出効果は無視される程度と思われる。前項においても考察したように，鉄分とケイ酸分とは，全水系を通じて正の相関をなしていたが，定点観測の場合でも同じである。このように，鉄とケイ酸とは，この水系では，同一機構で河川に供給されるものと推定してよからう。この他に化学成分間の関係を検討したが， $\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^-$ ， $\text{Ca}^{2+}-\text{HCO}_3^-$ の 2 つについては，年間を通じて，それぞれ直線関係（正の相関）が成り立つことを知つた。

つぎに，水温と溶存成分の含有量との関係について検討を試みると，溶存酸素量と水温

表3 水質の経月変化 (白川)

月 日	Ta (°C)	Tw (°C)	pH	RpH	D O ₂ (mg/l)	O O ₂ (%)	M.O. 7 ルカリ度 (me/D)	ER (mg/l)	Ca ²⁺ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	Hd (CaCO ₃ mg/l)	Fe ²⁺ + Fe ³⁺ (mg/l)	Cl ⁻ (mg/l)	SO ₄ ²⁻ (mg/l)	SiO ₂ (mg/l)	COD (O ₂ mg/l)
(1958)																
IX-30	21.1	15.5	6.9	7.1	8.90	92.2	0.26	62	3.8	1.2	14.5	—	5.1	6.6	13.6	0.53
X-25	12.8	11.1	6.9	7.1	9.65	90.6	0.31	76	4.2	1.5	16.5	0.14	6.8	4.9	17.0	0.46
XI-28	6.8	5.9	6.9	7.0	12.1	99.8	0.32	61	—	—	—	0.33	6.7	8.7	17.7	0.68
XII-23	6.8	5.1	6.6	7.1	10.6	85.5	0.19	70	4.2	1.4	16.2	0.18	6.9	9.5	17.7	1.1
(1959)																
I-23	-0.2	0.5	6.7	7.0	11.6	82.9	0.37	40	5.2	2.6	24.1	0.43	7.8	8.7	16.9	1.2
II-28	5.8	4.4	6.8	7.0	13.3	105	0.28	59	3.6	2.0	17.1	0.56	5.6	12	25.6	1.1
III-22	3.5	4.5	6.7	6.8	10.9	86.4	0.20	48	2.6	0.6	8.9	1.1	5.5	0.4	21.0	1.5
IV-27	15.8	10.8	6.8	6.9	10.2	94.8	0.37	29	2.9	1.1	12.4	0.24	5.3	0.4	12.0	1.1
V-27	27.8	21.3	7.0	7.1	6.9	79.7	0.29	40	4.4	2.2	20.2	0.17	5.8	8.2	11.2	0.51
VI-12	12.4	15.2	6.9	7.0	7.0	71.5	0.23	44	2.9	1.9	15.1	0.21	4.9	7.8	11.2	2.8
VII-21	26.3	22.4	7.0	7.0	—	—	0.31	60	3.9	2.3	19.0	0.20	5.4	5.0	13.4	0.40
VIII-25	30.8	20.8	6.9	7.0	7.8	89.5	0.37	52	6.0	2.1	23.6	0.24	6.5	4.1	13.3	0.81
IX-29	18.8	19.8	6.7	7.1	7.3	81.7	0.38	68	5.4	1.5	19.8	0.80	8.5	2.9	14.1	0.94

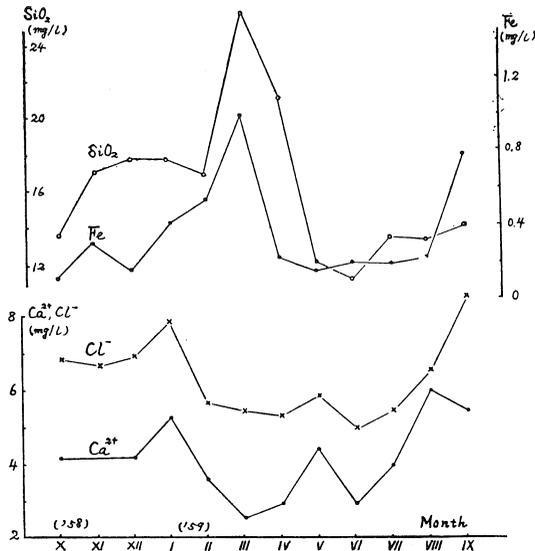


図 5. 水質の経月変化

との間に、負の相関関係が成立することがわかる。この関係は、松川水系の場合にも見られる現象である。

4. 結 言

白川水系の水質について、時間的、地域的両面から考察を行なつたが、まとめると次のとおりになる。

1. 全体的にみると、この水系は pH7.0 前後の中性河川から成り、全蒸発残留物も少なく、たかだか 86 mg/l にすぎない。
2. 全水系について、Cl⁻、SO₄²⁻、HCO₃⁻ の当量百分率を三角座標に表わすと、図 2 のように上流水域の各点は座標の一区域に密集する。
3. 下流部の小白川、萩生川の両支流が合流すると、本流の水質は急激な変化をなす。
4. 本流の水質の月別観測によれば、酸可溶性鉄、比色ケイ酸は他の化学成分と多少挙動を異にし、融雪期に濃度の極大を示す。また、Ca²⁺ は、Cl⁻、HCO₃⁻ のおのおのと含有量について正の相関関係を保つ。

この研究に要した費用は、一部を文部省科学研究費に負うた。また、現地調査、実験には村山欽一君の協力を得た。ともに、記して謝意を表する。

文 献

- 皆川信弥 (1959) : 米沢盆地周辺における新第三紀層の層位学のおよび古生物学的研究 (その 1). 地質雑, 65, 364~373.
- 総理府 (1957) : 昭和32年総理府令, 第14号 (水質調査作業規程準則). 官報, No. 9074.
- 山形県総合開発計画委員会 (1949) : 山形県総合開発基本計画答申書(第3部資料). 山形県.
- 山形県 (1955) : 山形県鉱山誌, p. 165~166. 山形県.
- 山形県衛生部 (1962) : 山形県の温泉—総論編 (改訂版)—, p. 18, 山形県.

S U M M A R Y

The Shira-kawa River is one of the most important tributaries in the upper reaches of the Mogami River. This drainage system starts from Mt. Iide and is jointed by the Matsu-kawa River at Toyoda, Nagai City. In this paper, the geochemical features of the river are reported. The results are summarized as follows:

1. As for the water quality of the whole drainage system, samples taken from various stations show neutral reaction and, on the whole, they are poor in dissolved substances.
2. So far as the water quality of the trunk river is concerned, the chemical oxygen demand and the contents of chloride, sulfate and silicate ions increase with the increase of distance from its origin.
3. After joined by the Koshira-kawa River and the Hagi-gawa River, the water quality of the main stream undergoes an abrupt change.
4. The examination of the analysed data at the Toyoda station revealed a linear relationship between calcium ion and each of chloride ion and bicarbonate ion. Regarding dissolved iron and silicate ion, the concentration peak occurs in April coincident with rapid thaws at the same observing station. Such is not the case with other mineral contents.

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