

応用地質学のための水のはなし (その1)

—雨水と河川水の塩化物イオンを中心にして—

佐藤 修*

1. はじめに

日常的に水質という言葉で表されている内容は、大きく二つに分けられます。一つは、水温、濁り、化学的性質などすべての水の性質を含んだものです。もう一つは、人の健康を保護し、生活環境を保全するうえで維持されることが望ましい基準として国によって定められているものです。後者は、飲水や雑用水として日常生活に密接に関係のある水の性質を規定しているもので、大変大切な性質ではありません。この解説ではこれにはしばらく触れないことにして、主に水の地球化学的側面から新潟県下の地下水の性質を調べてみることにします。それでは、地下水の原料になる雨の水の性質(表1)から見てみましょう。漫然と見ても何が何だか分かりません。こんなとき、私は、まず塩化物イオン濃度に注目することになっています。

表1 降水主成分の平均化学組成の比較 (角皆, 1972から)

成分	八丈島 ^{*1} (ppm)	日 本 ^{*2} (ppm)	アメリカ ^{*3} (ppm)			海 水 (g/l)
			全体(63点)	内陸部(53点)	差	
Cl	6.39	1.1	1.48	0.27	1.21	19.83
SO ₄	1.19	4.5	2.37	2.17	0.20	2.78
Na	3.58	1.1	1.26	0.36	0.90	11.03
Ca	0.21	0.97	1.33	1.28	0.05	0.45
K	0.14	0.26	0.23	0.21	0.02	0.41
Mg	0.45	0.36	—	—	—	1.33

*1 Miyake and Tsunogai (1965); 1964年5月1日~2日, 降水量96mm, 試料数71。

*2 菅原ら(1962); 日本の各地, 主として市街地の38ヶ所で採取, 1961年。

*3 Jnnge and Werby (1958); 1955~1956年の年間観測。

2. 塩化物イオンの特徴

塩化物イオンに注目するのは、天然水で、なにがしかの塩化物イオンを含まない水はありませんし、塩化物イオンは水がどんな変化をして来たかを考えるとき都合の良い幾つかの地球化学的特徴をもっているからです。次のような性質が塩化物イオンのデータを見るとときに思い浮かぶことです。

- (1) 塩化物は水によく溶ける。塩化物イオンの化合物は、塩化銀のような特別な例を除いて水によく溶けるので、雨の多い日本のような環境では沈澱物を作ることはありません。読み替えると、水が流れる過程では塩化物イオンは増えることはあっても減ることはないこととなります。岩塩のような蒸発岩ができる環境では塩化物イオンが水から除かれますが、新潟の水には関係がないことです。

* 新潟大学積雪地域災害研究センター 教授

(2) 塩化物は火成岩からほとんど出ていない。火成岩は表2に示したようにごく僅かの塩素しか含んでいないので、この塩素が水に溶け出しても、地下水として採取できるほど流れている水の塩化物イオンの起源となることはないと考えて良いでしょう。勿論海成の堆積物には塩化物イオンが大量に含まれていることがありますから、地すべり地や新潟県下の平野の地下水を考えるときには注意する必要があります。

表2 岩石中の塩素の平均含量
(Selivanov 1940)

岩石	Cl (g/ton)	Br (g/ton)	Cl/Br
玄武岩	260	2.67	131
ハンレイ岩	200	2.00	105
花崗閃緑岩	540	2.57	292
花崗岩	330	1.60	275
閃長岩	400	1.07	284

(半谷, 1960より)

(3) 温泉や火山から出て来る。温泉からでてくる塩化物イオンの量は温泉によって大きな違いがあるのです。いつかお話しできるかも知れませんが、新潟県の温泉には塩化物イオンを多量に含むものがあります。しかし、新潟県の温泉水の寄与を推定したデータはありません。日本の温泉全体では年間約60万トンの塩化物イオンが供給されていると推計されています。これを、川の水の総量で割ると、河川水平均で約1 mg/lとなります。

山間地の水で塩化物イオンが多い場合には温泉ではないかと疑ってみることが必要です。

(4) 人間活動が加える。人間活動が盛んな所では水の塩化物イオンが多いことが知られています。健康のために、一日に採る食塩の量を10g以下にするよう勧められています。仮に一人一日10gの食塩を採ると、一億人では10億g、一年で3650億g(36.5万トン、塩化物イオンでは約22万トン)になり温泉に匹敵する量になります。これがすべて排泄されています。工業活動を含めるとさらに多くの食塩を使っており、年間800億トン(塩化物イオンで480億トン)温泉の8倍と推計されています。温泉のとくと同じ計算方法では8 mg/lとなります。川の水の塩化物イオン濃度がこんな大きくなることを意味している訳ではありません。人間活動が大きいのは河口や港など海に近いところだから、普通の川の水にはこんなには塩化物は供給されせん。でも、人間活動が地球の物質の循環にいかにか大きな影響を与えているかを考える資料にはなります。新潟のような雪国の場合には冬季の道路凍結防止のための塩化カルシウムや塩化ナトリウムの散布量を考慮する必要がありますが、使用資材の統計が手に入っていないので、注意を喚起するのに止めます。

(5) 雨や風で海から運ばれる。雨や風で運ばれる塩化物イオンは結構多いのです。これについては雨水の性質で少し詳しく話します。

(6) 海は塩化物イオンの貯蔵所。海は溶けたものがすべて流れ込むところですから、塩化物イオンがどんどん入って来ます。しかも、堆積岩や蒸発岩として除かれる分以外には沈澱しないから濃度が高くなることとなります。地球化学の知識ではここ2~3億年特に海水の成分が変わったとも考えられせんから、出て行く量と入って来る量が釣り合っているとしか言いようがありません。歴史的な事はともかく、海の水は平均的に19800ppmという値が使われています。勿論、川や氷河の近く

では薄く、紅海のような乾燥地帯では濃くなっています。

こんな知識を基に新潟に地下水の原料である雨と川の水のデータを見てみます。

3. 雨の水の水質

新潟県の雨・雪の化学分析のデータは過去には発表されたものは多くはありません。

最近、酸性雨が問題にされるようになってから新潟県の雨・雪の成分も分析されるようになって来ました。しかし、場所、気象、一降雨の始めと終りなどの条件で雨の成分は違って来るので、新潟県の平均的降水の成分のモデルはできていません。近年、人間活動が大気成分に影響を与えるようになって、年々雨水の成分が変化していますので、これからも、新潟の雨の平均的なモデルを作るのはなかなか難しいと思われれます。

雨の化学を研究している人達は、菅原ら（1962）が測定した結果を汚染のない日本の平均的雨の化学成分とすることがあります。測定が行われた1961年が第二次世界大戦で日本の工業が潰滅した時期のデータだから、比較的汚染がないとみなされます。表1には角皆が外のデータとまとめたものを上げておきました。

海水の成分も加えてあります。海水のデータは溶解している塩類が多いので、g/ℓで、雨の成分はppmで表してあります。

メモ 水質表示の単位について(1)

水の化学の本では地質では見慣れない言葉が出て来ますが、この解説では、出て来たときに説明します。

ppm (PPMとする人もいます) : Parts per milion の略で、百万分率を表します。淡水の成分濃度がこのppmで表すと数字が手頃な大きさになるため、最も広く用いられています。水の場合は溶けているもの(溶質) 1 mg / 水 1 kg でちょうど 1 ppm になります。溶けているものが少ない場合は、言い換えれば水の密度が 1 に近い場合は水 1 L (リットルは小文字の ℓ で表すのが普通ですが、数字の 1 と紛らわしいので L としました。) がほぼ 1 kg ですから、mg/L を ppm としている場合もあります。厳密には mg/L を ppm になおすには試料水の密度で割らねばなりません。

水の分析では、試料を取るのにピペットやメスフラスコなどの容量計を使うことが多いため、1 L 当たりの溶質の量を表すことが多いのです。表1で海水だけが mg/ℓ になっているのは海水との密度は 1 より大きいから、試料の密度が分からないと換算できないことを意味しています。

比率ではほかに、% : 百分率、‰ : 千分率、ppb : 十億分率 (Parts per billion) などがありますが、考え方は同じです。分母と分子の単位が同じであることが必要です。ですから空気では容積の比率で表すことが多いので、炭酸ガスが 350 ppm と書いてあれば、これは 1 L の空気の中に 0.35 ml の炭酸ガスがあることとなります。親切な記載では ppm vol と書いて容積の比率であることを表示します。

3-1 雨水の化学成分の特徴

まず八丈島のデータから見てみましょう。他の雨に比べて塩化物イオンが多いのが特徴です。太平洋の真ん中にある八丈島に降る雨は海水の影響を受けていると想像されます。海水と雨水の成分の割合を比較すれば、両者の関係がわかると考えられます。

ここでは塩化物イオンを基準にしてその他の成分の割合を比較してみます。表3 塩化物イオンに対するそれぞれのイオンの比をまとめました。Na⁺/Cl⁻とK⁺/Cl⁻が良くあっていますが、SO₄²⁻/Cl⁻、Ca²⁺/Cl⁻、Mg²⁺/Cl⁻では海水より比が大きくなっています。塩化物イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンは主に海から供給されるのに対し、硫酸イオン、カルシウムイオン、マグネシウムイオンは空気によって運ばれたことが分かります。

表3 表1の各成分の塩化物イオンを基準とした比

	八丈島	日本	アメリカ合衆国			海水
			全体	内陸	差	
SO ₄ /Cl	0.19	4.09	1.60	8.09	0.16	0.14
Na/Cl	0.56	1	0.85	1.33	0.74	0.56
Ca/Cl	0.033	0.88	0.90	4.7	0.041	0.023
K/Cl	0.021	0.23	0.15	0.78	0.016	0.021
Mg/Cl	0.070	0.33				0.067

日本の平均的雨では、塩化物イオンが少なく海水の影響が小さいことが分かります。塩化物を基準にしたすべての比が八丈島より大きくなり、島国ではあるけれども、日本の雨では風で運ばれる成分、すなわち陸の影響が大きいのが分かります。

大陸国家であるアメリカ合衆国全体では日本より塩化物イオンが多く、各成分の比も日本より八丈島に近いこととなります。試料採取地点が人間が多く住む海岸地方に偏っている可能性があります。内陸部のデータは塩化物イオンが少なく、陸起原の物質が多いことが分かります。全体と内陸のデータの差は海岸地帯のデータとなります。塩化物イオンは日本の平均的雨に近くその他の成分も日本の雨より海の水に近くなっています。島国であるにもかかわらず、日本の雨は大陸の影響を受けていることとなります。

3-2 陸水の原料としての雨水

降った雨の成分がそのまま川の水や地下水の原料になるかと言うと、そうは行かないのです。降った雨の一部は蒸発するため溶解成分の蒸発が起こります。また、雨が降らないときにも海水の飛沫や大陸の埃が降って来て地表に溜まっています。これを雨が溶かすこととなります。

雨の成分のうち、塩化物イオンのごく一部は土に吸着されることもあります。いつも同じ雨が降っているところでは吸着される量と、土から離れて行く量とは同じとして良いので塩化物イオン濃度は余り変わらないと考えられます。カルシウム、硫酸などのイオンは土と反応したり、植物に利用されたりして変化するので、川の水や地下水の成分を考えると直接的には関係ありません。土の影響、雨の直接的影響、風で運ばれる降下物の影響などをどう見積ったら良いのでしょうか。ここでは日本全体の物質の収支から見積をした菅原の例を説明します。

4. 新潟県の河川水の水質

4-1 河川水の水質を決める因子

河川水の化学成分濃度Rは、これまでに述べたように雨rと降下物p、蒸発e、温泉などs、土・岩石の反応mで決まることとなります。すなわち、

$$R = r + p + e + m$$

となります。各項の寄与を推定することはなかなか難しい問題ですが、ここでは菅原の説明をそのまま紹介します(表4)。取り上げられたデータには批判も多いのですが、数字そのものより、考え方のモデルと考えて下さい。

表4 わが国の河川水中の元素含有量を規定する因子 ($\text{mg } \ell^{-2}$)

イオン	降水	降下物	蒸発による濃縮	温鉱泉水	工業製品の消費の消費	左の合計	河川水	差(岩石と土壤による部分)
Na^+	1.1	2.0	0.66	0.16	1.1	5.0	6.7	+1.7
K^+	0.26	0.47	0.16	0.0009	0.42	1.3	1.19	-0.1
Mg^{2+}	0.36	0.65	0.22	0.0012	0	1.2	1.9	+0.7
Ca^{2+}	0.97	1.75	0.58	0.0046	0.45	3.8	8.8	+5.0
Cl^-	1.1	2.0	0.66	0.26	1.7	5.7	5.8	+0.1
$\text{SO}_4^{2-} - \text{S}$	1.5	2.7	0.90	0.2	0.90	6.2	3.5	-2.7
溶存 $\text{SiO}_2 - \text{Si}$	0	0	0	0.0016	0	0	8.9	+8.9
HCO_3^-							31	+31

(北野1984より)

早速表を見てみましょう。まず塩化物イオンから考えます。降水はこれまでに述べた値です。

日本の年降水量を1,800mm, 日本列島の面積を $3.7 \times 10^5 \text{ km}^2$ とします。年間の総降水量は $6.7 \times 10^{14} \text{ } \ell$ となります。河川水の総流出量は今日の推計からやや大きい値ですが、 $5.4 \times 10^{14} \text{ } \ell$ を採用していますので、蒸発散の割合は20%になります。

温泉・鉱泉の寄与を見積もるに当たっては、海岸近くにあつて河川水に影響を与えない温泉もあるから、大変厄介です。それもなんとかやりくりして見積った結果が表の温鉱泉水の見積りの値です。工業製品、人間活動についても先に述べたように、河川水の調査地点より下流に大きな活動が在るので見積りは厄介です。なんとか活動の分布をみつもつた結果が表の値になります。この当時は降水と降下物のデータが不十分でしたから、雨と降下物の組成は同じで、1:2の割合であると仮定しています。

このような仮定をした裏には雨、降下物、温鉱泉と人間活動によって加えられる塩化物イオンが河川水のすべての塩化物イオンであつて、土、岩石からは塩化物イオンが出ないことが考慮されています。その他の元素についても雨、降下物、温鉱泉と人間活動の寄与を見積り、それぞれの合計を河川水の値から引いてみます。先に仮定した式からすれば、+は土壤、岩石から供給されたことになり、-は土壤との反応で減少したことになります。

塩化物イオンは誤差範囲で変化なしと見て良いでしょう。土壤からはナトリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、溶存態ケイ酸が供給され、硫酸イオンが土壤に残ることになります。カリウムイオンは粘土に固定されて-になっています。これらの数字の妥当性には問題がありますが、定性的には土壤から供給されるイオン、吸着されるイオンが旨く表現されています。河川水の成分の定性的な理解としては大変興味ある結果です。

4-2 新潟県の河川水の水質の例

新潟県の河川水はどんな水質をしているのでしょうか。新潟県下の河川水のデータは小林が日本の主要な河川の化学成分について立派な研究のなかにあります。例えば、岩波新書の水の健康診断に日本の主要河川の分析結果がまとめてあります。理科年表の河川のデータも同じデータです。小林のデータから新潟県に関係のある川の値を meq/ℓ に直して表5にしました。

表5 1944年～1945年の新潟県内の河川水の水質と日本の河川水の平均水質。小林 (1971)

にもとづく。比較のために示した木曾川の水質は茶谷ほか (1981) による。

河川名(採水地点)	採水年月日	pH	Na ⁺ meq/l	K ⁺ meq/l	Ca ⁺⁺ meq/l	Mg ⁺⁺ meq/l	Cl ⁻ meq/l	HCO ₃ ⁻ meq/l	SO ₄ ⁻⁻ meq/l
三面川(村上市村上)	1944.4～1955.2	6.6	0.235	0.025	0.240	0.107	0.209	0.268	0.073
阿賀野川(新潟市七日町)	1944.4～1945.2	6.7	0.226	0.037	0.245	0.107	0.150	0.278	0.185
信濃川(小千谷市)	1944.4～1945.2	6.9	0.278	0.047	0.404	0.164	0.152	0.498	0.256
関川(上越市上稲田)	1944.4～1945.2	6.9	0.548	0.043	0.619	0.263	0.502	0.620	0.354
木曾川(犬山市)	1977.4～1980.3	6.9	0.117	0.023	0.240	0.049	0.076	0.267	0.099
日本の河川水の平均水質		—	0.291	0.030	0.439	0.156	0.164	0.508	0.221

メモ 水質表示単位について(2)

meq/l (me/l, epm, meq/kg) と m mol/l (m mol/kg) ミリグラム当量数, ミリモル数。原子は余りにも小さいので, 6.023×10^{23} 個 (アボガドロ数) の原子の質量がちょうどグラム単位で計れるようになります。原子や分子をアボガド数だけ集めたものをモル (mol) と呼びます。厄介ですが1ダースとか1グロスなどと同じようにまとめて1としたと考えて下さい。Na⁺では22.99g, Ca²⁺では48.08gが1molです。1molが1ℓに含まれているのが, mol/ℓで, 水質の研究には大きすぎるため, その千分の一をm mol/ℓとしています。この単位は水質の理論的取り扱いで良く使います。

当量は, 更に厄介で電荷の濃度に相当する表し方です。H⁺では電荷は1ですから, molと同じく1molが1gで1eq (1当量) でこれが1ℓに含まれていると, 1eq/ℓです。千分の1がmeq/ℓです。Ca²⁺では電荷が2ですから, Ca²⁺が20.04gあると1eqになります。理屈はともかく, 表のように, mg/ℓを各成分の当量で割ればmeq/ℓの値になります。こんな値を使うのは, 宇宙の物質はすべて電氣的に中性でありますから, 水を分析したときに, 分析値の陽イオンと陰イオンの電荷の数が同じく出なければならないと言う規則にあっているかどうかを試すのに都合が良いからです。経験的に, 陽イオンではNa⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (水によってはNH⁺, Fe²⁺, Mn²⁺も含む), 陰イオンではCl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, (水によってはNO₃⁻もふくめる) の当量を比較すると両者の差は5%以内に収まることが知られています。これは分析値の管理に役立ちます。

epm は Equivalents per millipn の略で, 考え方はppmと同じです。ただし, ppmは質量の比ですから合理的ですが, 当量の場合は分子と分母の単位が違っているので, 合理的ではありませんが慣用として使っています。

mol/kg質量モル濃度だけは溶媒1kgにたいする溶質と定義されています。溶解成分の少ない普通の淡水の場合は近似的に mol/ℓと同じ値になります。

meq/ℓ表示はキーダイアグラムやヘキサダイアグラムを書くときに利用されています。

新潟の水の詳しい解説は別の機会として、塩化物イオンにだけ注目してみます。三面川と関川は日本の河川の平均より塩化物イオン濃度が高く、阿賀野川、信濃川では日本の平均より低くなっています。太平洋側の大川である木曾川は阿賀野川、信濃川より塩化物イオンが一層低くなっています。日本海側には偏西風によって海水成分が太平洋側より多く運ばれることと、日本列島でもしQ山脈付近までは海水成分も多くは飛んで行かないことによると説明できます。

表6 新潟県の河川水の主要成分の例

河川名(採地点)	採水日	水温 °C	導電率 μS/cm	pH	Na ⁺ meq/l	K ⁺ meq/l	Ca ⁺⁺ meq/l	Mg ⁺⁺ meq/l	Cl ⁻ meq/l	HCO ₃ ⁻ meq/l	SO ₄ ⁻ meq/l
1. 三面川(水明橋)	9.7	20.1	56	6.5	0.184	0.020	0.180	0.083	0.135	0.249	0.075
2. 荒川(温泉橋)	9.7	20.8	51	6.7	0.186	0.021	0.191	0.073	0.121	0.254	0.097
3. 胎内川(胎内川橋)	9.7	21.0	43	6.8	0.127	0.021	0.181	0.081	0.074	0.258	0.075
4. 加治川(加治川大橋)	9.7	18.4	73	6.6	0.222	0.032	0.282	0.137	0.170	0.376	0.122
5. 新井郷川(久平橋)	9.7	23.1	254	6.5	1.296	0.075	0.423	0.347	1.265	0.539	0.256
6. 阿賀野川(横雲橋)	9.7	20.8	83	6.6	0.224	0.047	0.304	0.127	0.186	0.340	0.221
	9.15	20.6	91	6.8	0.286	0.039	0.343	0.145	0.224	0.326	0.284
	9.28	19.1	98	7.1	0.306	0.039	0.358	0.133	0.205	0.344	0.281
7. 信濃川(帝石橋)	9.7	22.3	134	6.8	0.327	0.056	0.533	0.217	0.249	0.489	0.388
	9.28	19.3	154	7.3	0.469	0.059	0.640	0.252	0.347	0.648	0.397
8. 信川(本川橋)	9.28	18.5	163	7.2	0.465	0.055	0.656	0.268	0.328	0.702	0.399
9. 加治川(保明大橋)	9.28	18.6	200	6.7	0.812	0.078	0.610	0.243	0.533	0.811	0.448
10. 五十嵐川(大橋)	9.28	17.2	78	6.8	0.262	0.032	0.228	0.123	0.153	0.297	0.195
11. 鯖石川(豊田橋)	9.15	22.1	188	7.1	0.694	0.094	0.561	0.356	0.507	0.929	0.309
12. 鶴川(新金輪曲橋)	9.15	21.4	1,549	6.9	10.389	0.292	0.918	2.151	11.208	0.689	1.296
13. 柿崎川(大曲橋)	9.15	22.3	130	7.1	0.425	0.046	0.409	0.217	0.306	0.594	0.235
14. 保倉川(保倉川橋)	9.15	22.6	885	6.9	4.884	0.287	0.846	1.215	5.465	0.648	1.119
15. 関川(春日山橋)	9.15	21.9	293	6.6	1.011	0.087	1.009	0.326	0.941	0.643	0.771
16. 桑取川(有間川橋)	9.15	21.7	156	7.4	0.456	0.048	0.755	0.280	0.217	0.775	0.560
17. 名立川(名立川大橋)	9.15	24.7	245	8.5	0.877	0.066	1.058	0.371	0.309	1.128	0.853
18. 能生川(能生大橋)	9.15	23.0	213	8.2	0.499	0.038	1.115	0.388	0.208	1.024	0.808

もうひとつ、私達が1986年9月に測定した新潟県下の主要な河川の例を示しておきます(表6)。たった一回の分析データではどの程度信頼性があるか分かりません。確かに、河川水には季節変化もあるし、年次変化もある事ですから、このデータの信頼性は不明です。ちょっとだけ信頼性を推定できる手掛かりを示しましょう。阿賀野川の水について、小林が40年以上前に測定した値と、今回の調査の値を比較してみました(表7)。

それぞれの測定回数はほぼ同じです。両者の値は驚くほど一致しています。すなわち、阿賀野川

表7 阿賀野川の河川水の水質の変化

(単位 meq/l)

	1944-1945年 ¹²⁾ (n=11)	1986-1987年 (n=14)
Na ⁺	0.226	0.226
K ⁺	0.037	0.032
Ca ²⁺	0.245	0.253
Mg ²⁺	0.107	0.106
Cl ⁻	0.150	0.173
HCO ₃ ⁻	0.278	0.266
SO ₄ ²⁻	0.185	0.186
n ; 試料数		

流域では、過去40年間河川水の主要成分の水質の形成過程に変化がなかったこととなります。他の河川でも汚染をのぞけば変化はなかったと推察できます。信濃川は汚染があるようですが統計的にこのデータだけからは何ともいえません。

水質の比較にはもう少し準備が必要ですから、流域の環境と、水質の関係等については改めて考えてみたいと思います。

この解説を書くに当たっては、一々文献をあげませんが、多くの先人の業績を参考にしました。以下に掲げますのは特に表などを引用した文献、この解説よりさらに詳しいことを知るための手引となるようなものにかぎりました。お名前を略させていただいた著者の方々にも感謝の意を表明致します。

文 献

- 半谷高久(1960)：水質調査法，丸善，東京
- 角皆静男(1972)：雨水の分析，講談社，東京
- 小林 純(1971)：水の健康診断，岩並書店，東京
- 北野 康(1984)：地球環境の化学，裳華房，東京
- 中川隆夫，佐藤修，橋本哲夫(1987)：新潟県の河川水のトリチウム濃度と化学成分，
新潟大災害研年報，9，125-134