

北海道の蛇紋岩地帯における河川水質と土壌特性の関係

山崎 明 慧¹⁾・畑 中 朋 子²⁾・中 谷 暢 丈^{3),4)}
堀 江 健 二⁵⁾・水 野 直 治⁶⁾・保 原 達^{1),2)}

Relationship between river water quality and soil characteristics
in serpentinite area of Hokkaido

Akie YAMAZAKI¹⁾, Tomoko HATANAKA²⁾, Nobutake NAKATANI^{3),4)}, Kenji HORIE⁵⁾,
Naoharu MIZUNO⁶⁾ and Satoru HOBARA^{1),2)}
(Accepted 10 July 2019)

1. はじめに

北海道の脊稜部を南北に走る広域変成帯である神居古潭帯には、大小の異なる超塩基性岩体が分布し、それらの分布総面積は 500 km² 以上に及ぶ。この広大な分布面積は、日本における他の構造帯と比しても類をみない(野地 1978; 加藤 1978)。これらの超塩基性岩体には、日高山脈の西縁に位置する岩内岳を中心とした約 1 km² のかんらん岩からなる地域を除き、蛇紋岩化作用を受けた蛇紋岩が広範囲に分布している(野地 1978)。

蛇紋岩は超塩基性岩の一種であり、SiO₂ 含有量が約 45% と低く、Mg 及び重金属 (Cr, Co, Ni 等) 含有量が高い特徴を有する。また、かんらん岩等から蛇紋岩化作用を受けて、化学的風化を受けやすい鉱物であるブルーサイト (Mg (OH)₂) や、強度的に弱い鉱物である蛇紋石 (Mg₃Si₂O₅ (OH)₄) を含む岩石へと変成するという特徴もある (Coleman 1977)。そのような蛇紋岩が分布している地域では、先述の強度的に弱い鉱物を含むこと等が原因とみられる崩落地が散見される。このような崩落地では、たびたび斜面の崩壊が起り、蛇紋岩の非風化面が露出する。近年では、こうした蛇紋岩地の特性による二酸

化炭素吸収促進の可能性も指摘されており (二ノ宮ら 2007)、蛇紋岩の地球環境における役割についても広く研究が進められている (奥山 2009)。

こうした岩石の特徴は、河川水や地下水の水質に大きな影響を与えるとされる (野地 1981)。超塩基性岩地帯を流れる河川においては、北海道の多くの河川に比べ pH が高くなりやすく、Mg²⁺ 濃度も高いと報告されており (小林 1961)、河川水質への超塩基性岩の影響が示唆される。実際に、超塩基性岩類や御荷鉾 (みかぼ) 緑色岩類が分布する埼玉県釜伏山周辺の三波川帯から湧出する日本水は、主要陽イオン類の 70% に相当する量の Mg²⁺ を含み、河川 pH は弱アルカリ性を示すことが報告されている (椛沢 2005)。しかし、北海道の蛇紋岩地帯を流れる河川での研究事例は少なく、土壌や岩石との関係性は十分に解明されていない。

そこで本研究では、河川とその水質に強く影響を及ぼし得る土壌および岩石の双方に着目し、北海道の蛇紋岩地帯を水源とする河川とその周辺の土壌、および土壌の母材である岩石の化学的な関係性を明らかにすることを目的とした。特に北海道を南北に走る神居古潭帯に位置する蛇紋岩地帯を対象に、3 つの異なる水系 (天塩川水系、石狩川水系、鶴川水

-
- 1) 酪農学園大学農食環境学群環境共生学類生態系物質循環研究室
Laboratory of Biogeochemical Cycles, Department of Environmental Sciences, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, 069-8501, Japan
 - 2) 酪農学園大学大学院酪農学研究科生態系物質循環研究室
Laboratory of Biogeochemical Cycles, Graduate School of Dairy Science, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, 069-8501, Japan
 - 3) 酪農学園大学農食環境学群環境共生学類水質化学研究室
Laboratory of Water Chemistry, Department of Environmental Sciences, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, 069-8501, Japan
 - 4) 酪農学園大学大学院酪農学研究科水質化学研究室
Laboratory of Water Chemistry, Graduate School of Dairy Science, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, 069-8501, Japan
 - 5) 旭川市北邦野草園
Asahikawa City Northern Wild Plants Garden, Asahikawa, 071-1200, Japan
 - 6) 酪農学園大学大学院獣医学研究科
Graduate School of Veterinary Medicine, Rakuno Gakuen University, Ebetsu, 069-8501, Japan

系)に属する6地点において河川水や土壌、岩石の化学性を明らかにするための調査を行った。

2. 材料と方法

調査地

本研究では、堀江(2002)の超塩基性岩地帯の区分を参考とし、北緯42度から44度および東経142度の北海道脊稜部を縦断する蛇紋岩地帯を研究対象とした。調査は、同蛇紋岩地帯を流れる水系である天塩川水系で4地点、石狩川水系で1地点、鶴川水系で1地点、の計6地点で実施し、これらに後述する調査地点1-6を設定した。2018年6月14日に調査地点6、6月28日に調査地点1、6月29日に調査地点2-5において、以下の要領で現地観測と各種試料採取(河川水、土壌、岩石)を行った。

調査地点1は、北海道天塩郡幌延町を流れる天塩川水系のパンケルベシュペ川に設けた(44° 97'63.19"N, 142° 12'61.11"E, 写真1)。パンケルベシュペ川は、知駒岳の集水域に位置する河川であり、周囲にはイソツツジ(*Rhododendron diversipilosum*)等の高山や湿地でみられる植物やテシオコザクラ(*Primula takedana*)等の北海道北部の蛇紋岩地帯固有の植物が自生していた。土壌層位については、A₀層(厚さ7cm)、AB層(厚さ4cm)、B層(厚さ4cm)およびC層が確認できた。C層においては、他の調査地点ではみられなかった明青灰色(土色:5B 7/1)の土壌が認められた。調査地点2は、北海道雨竜郡幌加内町を流れる天塩川水系のセキセツの沢川に設けた(44° 21'23.98"N, 142° 12'15.97"E, 写真2)。セキセツの沢川は、相内雲岳の集水域に位置する河川であり、周囲にはオオイタドリ(*Fallopia sachalinensis*)やササ類(*Sasa* sp.)が広く繁茂していた。土壌層位については、A₀層(厚さ1cm)、AB層(厚さ5cm)およびB層が確認でき、B層には砂利が混ざっていた。調査地点3は、北海道士別市温根別町を流れる天塩川水系の犬牛別川に設けた(44° 09'45.42"N, 142° 22'09.67"E, 写真3)。犬牛別川は、犬牛別山の集水域に位置する河川であり、周囲にはシロウマアサツキ(*Allium schoenoprasum* var. *orientale*)等の高山植物やホソバコウゾリナ(*Picris hieracioides* subsp. *japonica* var. *jessoensis*)等の蛇紋岩植物が自生していた。土壌層位については、A₀層(厚さ0.5cm)およびB層が確認でき、B層には砂利が混ざっていた。調査地点4を、北海道上川郡和寒町西和を流れる天塩川水系の辺乙部川に設けた(43° 99'57.82"N, 142° 29'24.61"E, 写真4)。辺乙部川は、辺乙部山と東山の集水域

に位置する河川であり、周囲にクロテンシラトリオトギリ(*Hypericum watanabei*)等の蛇紋岩植物が自生し、河川の両岸は崩落地になっていた。土壌層位については、A₀層(厚さ1cm)、AB層(厚さ3cm)およびB層が確認できた。A₀層では植物の根が密集しており、B層には砂利が混ざっていた。調査地点5は、北海道深川市納内町を流れる石狩川水系の神居川沢に設けた(43° 73'34.32"N, 142° 19'13.94"E, 写真5)。神居川沢は、常磐山の集水域に位置する河川であり、周囲は落葉広葉樹であるエゾノカワヤナギ(*Salix miyabeana*)やキタコブシ(*Magnolia kobus* var. *borealis*)が優占する森林となっていた。土壌層位については、A₀層(厚さ1cm)、AB層(厚さ8cm)およびB層が確認でき、B層には砂利が混ざっていた。調査地点6は、北海道勇払郡むかわ町に流れる鶴川の支流に設けた(42° 85'44.33"N, 142° 25'49.47"E, 写真6)。この支流は、穂別坊主山の山腹を流れる河川であり、周囲は落葉広葉樹であるミズナラ(*Quercus crispula*)やハルニレ(*Ulmus davidiana* var. *japonica*)が優占する森林となっていた。土壌層位については、A₀層(厚さ4cm)、AB層(厚さ4cm)およびB層が確認できた。A₀層は調査地点2-5と比して厚く、B層には岩石が混ざっていた。なお、調査地点6では水野ら(2000)や畑中(2017)によって蛇紋岩植物や土壌、岩石の研究が行われている。

試料の採取および分析

土壌試料は、各調査地点周辺で深さ約50cmの穴を3カ所(繰り返し)掘り、各土壌層位から採取した。調査地点1では、A、B、C層を採取した。ただし地点1の3カ所の採取場所のうち、A層を採取することができたのは1カ所のみであった。調査地点2-4では、A層が1cm程度であったため、B層のみを採取した。調査地点5-6では、AB層とB層を採取した。従って土壌試料は、計28点採取した。採取した土壌は研究室に持ち帰り、目開き2mmの篩にかけて細土とし、50℃に設定した恒温乾燥器(DO-600FA/AS ONE)で1週間以上乾燥させてから、土壌pH(H₂O, KCl)、抽出性塩基(交換性Ca, Mg, K, Ni/可溶性Fe)の測定に供した。まず、土壌pH(H₂O, KCl)については、乾燥させた土壌試料4gを量り取った50mL遠心管に、10mLの超純水または1M塩化カリウム溶液を加えた後、振盪機(MMS-210/EYELA)を用いて200rpmで30分間振盪した。振盪後、抽出液を1時間静置し、再び手で懸濁させた後、ガラス電極pH計(D-51AC/



写真1 調査地点1：パンケルパシュペ川



写真2 調査地点2：セキセツの沢川



写真3 調査地点3：犬牛別川



写真4 調査地点4：辺乙部川



写真5 調査地点5：神居川沢



写真6 調査地点6：鶴川（支流）

写真1-6 調査地点1-6周辺の様子

HORIBA 社製) を用いてそれぞれ pH を測定した。次に、抽出性塩基である交換性 Ca, Mg, K, Ni については、乾燥させた土壌試料 2 g を量り取ったポリ瓶に、1 M 酢酸アンモニウム溶液 40 mL を加えたのち振盪機 (MMS-210/EYELA) を用いて 200 rpm で 1 時間振盪した。振盪後、抽出液をろ紙 (5B/ADVANTEC 社製) を用いてろ過し、このろ液を用いて原子吸光分光光度計 (AA-7000/SHIMADZU 社製) にて各元素濃度の測定を行った。また、抽出性塩基である可溶性 Fe については、乾燥させた土壌試料 10 g を量り取ったポリ瓶に、0.1M 希塩酸抽出液を 50 mL 加えたのち振盪機 (MMS-210/EYELA 社製) を用いて 200 rpm で 1 時間振盪した。振盪後に抽出液をろ紙 (5B/ADVANTEC 社製) を用いてろ過し、このろ液を用いて原子吸光分光光度計 (AA-7000/SHIMADZU 社製) にて Fe 濃度の測定を行った。

岩石試料は、各調査地において土壌断面の深部から 3 個ずつ採取し、計 18 点採取した。採取した岩石試料は研究室に持ち帰り、風乾させた後、メノウ製の乳鉢と乳棒を用いて粉碎したものを、元素含有量の分析用試料とした。元素含有量 (Ca, Mg, K, Ni, Fe) はアルカリ融解法 (松本 2002) を用いて溶液中の元素を測定した。まず、0.25 g 量り取った岩石粉末試料と過酸化ナトリウム 2.5 g を薬包紙上で混合させた。これを薬さじ半分 (約 0.5 g) の炭酸ナトリウムにより薄く内調したジルコニウムろつばに入れ、670°C に設定したマッフル炉 (FUL232FA/ADVANTEC 社製) の中に蓋をした状態で静置し、15 分間加熱した。その後、3 分間放冷させてから 6M 塩酸を 20 mL 加えてからポリスマンを用いて全て固形物を溶かし、ろ紙 (5B/ADVANTEC 社製) でろ過し、超純水で 100 mL にメスアップした溶解液をポリエチレン製瓶に入れ、測定まで保存した。得られた溶解液は、原子吸光光度計 (AA-7000/SHIMADZU 社製) にて各種元素濃度の測定を行った。

河川水試料は、各調査地点 1 ヶ所で採水を行った。調査地点 1 のみ、調査地点の近くに支流が存在したため、2 ヶ所 (本流: 1-1, 支流: 1-2) で採水を行った。試料は、河川の表層から 1 試料あたり約 500 mL をポリエチレン製瓶に直接採取した。現地において、河川水をポリエチレン製瓶に汲み取り、その容器内でそれぞれ pH 計 (pH メーター D-51/HORIBA 社製) および EC 計 (COND メーター ES 51/HORIBA 社製) を用いて、pH および電気伝導率 (Electric Conductivity: 以下 EC) を測定した。

採取した河川水試料は保冷剤を入れたクーラーボックスに入れて研究室に持ち帰り、孔径 0.45 μm のメンブレンフィルター (Minisart Syringe Filter/Sartorius) でろ過したものを測定まで冷蔵保存し、主要陽イオン類 (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 及び陰イオン類 (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 濃度、炭酸水素イオン濃度、溶存シリカ (以下 SiO_2) 濃度を測定した。陽イオン類は、Thermo Fisher Scientific 社製の陽イオン交換型カラム (IonPac CS12A) とサプレッサー (CERS 500) を搭載した Dionex 社製イオンクロマトグラフィー (IC25)、オートサンプラー (AS-1000) およびカラムオープン (LS25) を用い、溶離液 10 mmol L^{-1} H_2SO_4 、流量 1.5 mL min^{-1} 、カラム温度 30°C、試料注入量 25 μL の条件で電気伝導検出器により測定した。陰イオン類は、Thermo Fisher Scientific 社製の陰イオン交換型カラム (IonPac AS12A) とサプレッサー (AERS 500) を搭載した Dionex 社製イオンクロマトグラフィー (IC20)、オートサンプラー (AS50) およびカラムオープン (LS25) を用い、溶離液に 2.7 mmol/L の Na_2CO_3 と 0.3 mmol/L の NaHCO_3 を用い、流量 1.2 mL min^{-1} 、カラム温度 30°C、試料注入量 25 μL の条件で電気伝導検出器により測定した。炭酸水素イオン (HCO_3^-) 濃度は、JIS K 0101:2017 工場用水試験方法の規格 13 酸消費量 (pH4.8) に従って測定した。未ろ過の試料水 100 mL を三角フラスコに量り取り、指示薬として 3-5 滴メチルレッド-プロモクレゾールグリーン混合溶液を滴下し、0.05M 塩酸にて滴定を行った。試料水が赤色になる毎に、加温水槽で約 1 分間温めて二酸化炭素を追い出し、試料水の色が緑色に変化した場合は、さらに 0.05M の塩酸を滴下し、試料水の色が指示薬の終点である赤色になるまで繰り返した。次に SiO_2 濃度は、モリブデン黄吸光光度法 (JIS K 0101:2017 工場用水試験方法) に従って測定した。ろ過後の試料水 5 mL と超純水 5 mL を混合し、6M 塩酸 0.2 mL とモリブデン酸アンモニウム溶液 0.4 mL を加えて攪拌し、5 分間静置した。試料溶液の一部を吸光セルに移し、吸光光度計 (V-630/日本分光株式会社製) を用いて、波長 410 nm の吸光度を測定した。

3. 結 果

土壌の化学特性

土壌の pH (H_2O , KCl) 及び交換性陽イオンの測定結果を表 1 に示す。土壌 pH (H_2O) において、地点 1 から地点 4 までは中性から弱アルカリ性 (pH6.94-8.31) の範囲を示し、地点 5, 6 ではや

表1 土壌 pH (H₂O, KCl) と抽出性塩基。“—” はデータ無しであることを示す。

| 調査地点・層位 | 土壌 pH | | 交換態 Ca | 交換態 Mg | 交換態 K | 交換態 Ni | 可溶性 Fe | Ca/Mg (モル比) |
|---------|------------------|------|--------|--------|-------|---------|--------|-------------|
| | H ₂ O | KCl | (mg/g) | | | (mg/kg) | (mg/g) | |
| 1・A | — | — | 0.57 | 3.57 | 0.21 | 2.93 | — | 0.097 |
| 1・B | 7.71 | 7.46 | 0.10 | 0.85 | 0.08 | 3.19 | 0.25 | 0.071 |
| 1・C | 8.31 | 8.63 | 0.08 | 1.06 | 0.12 | 52.72 | 0.19 | 0.048 |
| 2・B | 7.14 | 6.14 | 0.28 | 1.74 | 0.22 | 9.60 | 0.41 | 0.098 |
| 3・B | 7.11 | 5.94 | 0.46 | 2.35 | 0.20 | 10.35 | 0.33 | 0.118 |
| 4・B | 6.94 | 5.85 | 0.36 | 2.77 | 0.13 | 15.59 | 0.23 | 0.080 |
| 5・AB | 6.69 | 6.13 | 0.83 | 2.25 | 0.09 | 10.58 | 0.01 | 0.222 |
| 5・B | 7.14 | 6.50 | 0.30 | 0.99 | 0.12 | 6.63 | 0.09 | 0.186 |
| 6・AB | 5.83 | 5.13 | 2.91 | 1.21 | 0.16 | 0.04 | 0.04 | 1.456 |
| 6・B | 6.19 | 4.76 | 1.44 | 1.24 | 0.16 | 2.27 | 0.18 | 0.661 |

表2 岩石の元素含有量 (調査地点6のみ n=2, 他は n=3 の平均値)

| 調査地点 | Ca | Mg | K | Fe | Ni | Ca/Mg (モル比) |
|------|--------|-----|------|------|------|-------------|
| | (mg/g) | | | | | |
| 1 | 0.686 | 228 | 0.53 | 54.6 | 2.22 | 0.0018 |
| 2 | 0.851 | 227 | 0.52 | 42.2 | 1.79 | 0.0023 |
| 3 | 0.674 | 247 | 0.53 | 70.9 | 1.24 | 0.0017 |
| 4 | 0.361 | 222 | 0.51 | 47.8 | 1.86 | 0.0010 |
| 5 | 0.309 | 218 | 0.48 | 51.2 | 1.55 | 0.0009 |
| 6 | 0.421 | 219 | 0.56 | 54.8 | 2.21 | 0.0012 |

や酸性から中性 (pH5.83-7.14) を示した。一方、土壌 pH (KCl) においては、地点1を除く全ての調査地点で酸性 (pH4.76-6.50) を示し、いずれも土壌 pH (H₂O) よりも低かった。本研究の土壌試料の交換性 Ca と交換性 Mg のモル比 (Ca/Mg) は地点6を除く調査地点で 0.048-0.222 の範囲にあり、特に地点1-4では極端に低い交換性 Ca と極端に高い交換性 Mg の傾向がみられた。森林土壌である褐色森林土における交換性 Ca と交換性 Mg のモル比 (Ca/Mg 比) は概ね 1 以上という報告があるが (河田・西田 1973)、本研究の土壌試料はこれより非常に低い値となった。また、地点5, 6において交換性 Ca と交換性 Mg は B 層よりも表層に近い AB 層で高い値を示す傾向がみられ、一方交換性 Fe は AB 層よりも B 層で高くなる傾向がみられた。

岩石の化学特性

岩石の元素含有量を表2に示す。特に、測定した元素全体に占める Mg, Ni, Fe の割合が高く、典型的な蛇紋岩の特徴がみられたが、地点間において後述する河川水の結果ほど明瞭な差は認められなかった。地殻の平均的な Ca 含有量は約 40 mg/g 前後とされているが (堀江 2002)、本研究の Ca 含有量は 0.309-0.851 mg/g の範囲にあり、地殻中の平均含

有量の約 100 分の 1 から 50 分の 1 となっている。次に、地殻の平均的な Mg 含有量は約 20 mg/g 程度とされているが (堀江 2002)、この値と本研究の Mg 含有量を比べると 1 桁多く、218-247 mg/g の範囲にあった。また本研究の Ca 含有量と Mg 含有量のモル比 (Ca/Mg) は 0.0009-0.0023 であり、地殻の平均組成の値である 0.98 (松久・赤木 (2005) より算出) と比して非常に低い値を示した。このことから、土壌試料と同様に、岩石試料においても、極端に低い Ca 含有量と極端に高い Mg 含有量という傾向があらわれていることが明らかになった。また、地殻中の平均的な Ni 含有量は約 0.075 mg/g 程度 (堀江 2002) とされており、この値と本研究の Ni 含有量を比べると、1.24-2.22 mg/g の範囲という 10 倍以上の高い値を示した。

河川水の化学特性

河川水の pH, EC, SiO₂ 濃度及び主要無機イオン濃度を表3に示す。河川水 pH は 7.47-8.18 の範囲であり、中性から弱アルカリ性を示した。北海道の河川水 pH の平均値 (pH6.8: 小林 1961) と比較すると、これらの値は概ね 1 程度高かった。EC は、地点1, 2, 6で 14.0-17.4 mS/m の範囲にあり、地点3, 4, 5の 4.6-9.7 mS/m の範囲と比べる

表3 河川水の pH, EC, SiO₂ 濃度および主要無機イオン濃度。“N.D.”は検出限界以下であること, “—”はデータ無しであることを示す。

| 調査地点 | pH | EC (mS/m) | SiO ₂ (mg/L) | | | | | | | | | | | Ca/Mg (モル比) |
|---------|------|--------------|----------------------------|-----------------|------------------------------|----------------|------------------|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|----------------|
| | | | | Na ⁺ | NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ | (mg/L) | |
| 1-1* | 8.16 | 15.7 | 9.5 | 6.7 | N.D. | 0.3 | 15.2 | 2.7 | 8.7 | 0.5 | 2.4 | 81.7 | 0.11 | |
| 1-2* | 8.18 | 16.2 | 8.5 | 5.5 | N.D. | 0.3 | 18.1 | 1.0 | 7.0 | 0.5 | 2.4 | 90.3 | 0.03 | |
| 2 | 8.15 | 17.4 | 7.7 | 6.1 | N.D. | 0.4 | 18.9 | 1.4 | 6.0 | 0.3 | 2.9 | 97.6 | 0.04 | |
| 3 | 7.47 | 4.6 | 13.3 | 3.3 | N.D. | 0.4 | 2.4 | 1.8 | 3.6 | N.D. | 1.7 | 18.7 | 0.45 | |
| 4 | 8.05 | 9.7 | 14.1 | 4.5 | N.D. | 0.5 | 7.9 | 3.3 | 3.5 | 0.2 | 1.9 | 51.9 | 0.25 | |
| 5 | 7.53 | 9.2 | 10.0 | 3.5 | N.D. | 0.5 | 7.8 | 3.2 | 3.2 | 0.7 | 3.1 | 46.5 | 0.25 | |
| 6 | 7.73 | 14.0 | 11.1 | 3.6 | N.D. | 0.4 | 14.3 | 3.2 | 3.0 | 1.5 | 8.3 | 73.8 | 0.14 | |
| 北海道平均** | 6.8 | — | 23.6 | 9.2 | 0.1 | 1.5 | 2.3 | 8.3 | 9.0 | 0.5 | 10.7 | 33.9 | 2.19 | |

* 調査地点においては、支流が存在したため、河川水試料を2点採取した。

** データは小林 (1961) による。

と高い値であった。SiO₂ 濃度は、7.7–14.1 mg/L の範囲を示した。この値を北海道の河川 SiO₂ 濃度の平均値 (23.6 mg/L : 小林 1961) と比較すると、いずれの調査地点においても SiO₂ 濃度は概ね 10 mg/L 以上低かった。

次に、主要無機イオン濃度について Ca²⁺ と Mg²⁺ に着目すると、Ca²⁺ 濃度は北海道の河川の平均値 (8.3 mg/L : 小林 1961) よりも3分の1程度低い 1.0–3.3 mg/L の範囲であったのに対し、Mg²⁺ 濃度は地点3 (2.4 mg/L) を除く調査地点で、北海道の河川の平均値 (2.3 mg/L : 小林 1961) よりも数倍以上高い 7.8–18.9 mg/L の範囲にあった (表3)。北海道の多くの河川では、Ca²⁺ 濃度は Mg²⁺ 濃度と比べて高い値を示す傾向にあるが、本研究では全ての調査地点において Ca²⁺ 濃度よりも Mg²⁺ 濃度が高くなった。これらの無機イオン濃度について、電荷当量濃度 (meq/L) に換算し、ヘキサダイアグラム (図1左) とトリリニアダイアグラム (図1右) の水質組成図を作成した。これらの図においても本研究で調査した河川水では Ca²⁺ 濃度よりも Mg²⁺ 濃度が高くなること示された。さらに陽イオンの中では Mg²⁺、陰イオンの中では HCO₃⁻ の割合が多く、通常みられる河川の水質タイプである Ca-HCO₃ 型とは異なる Mg-HCO₃ 型の河川水であり、本研究の河川水は特異的な水質を有していることがわかった。さらに、Mg²⁺ と HCO₃⁻ には正の相関関係 ($y=0.547x-93.146$, $R^2=0.9891$, $p<0.001$) が認められ (図2)、Mg²⁺ と HCO₃⁻ の比はほぼ1:2であった。

4. 考 察

河川水、土壌および岩石の化学特性の結果から、調査を行った蛇紋岩地帯の河川は蛇紋岩土壌及び蛇紋岩土壌の母材である蛇紋岩の特徴を反映している

可能性が示唆された。以下では、河川水、土壌、岩石の化学的特徴や共通点などから、それらの関係性を検討する。

pH, EC および SiO₂ 濃度からみる河川水と土壌、岩石の関係

本研究対象地の河川 pH は、7.47–8.18 の中性から弱アルカリ性の範囲を示し、これらの値は北海道の平均的な河川 pH の値 (pH6.8 : 小林 1961) と比しても、高いことが示された。加えて、本研究における土壌試料の pH は、5.83–8.31 の範囲であり、これらの値も湿潤地域の鈣質土で一般的にみられる土壌 pH の値 (pH5.1–7.2 : Brady and Weil 2002) と同値かそれ以上の値であった。先行研究において、蛇紋岩地帯の土壌 pH は、6.0–8.0 の範囲にあることが報告されている (水野ら 2000)。このことから、本研究対象地の河川 pH は、こうした蛇紋岩土壌の影響を強く受けていると考えられる。

EC は、調査地点3, 4, 5で4.6–9.7 mS/m の範囲、調査地点1, 2, 6で14.0–17.4 mS/m の範囲を示し、これらの値と日本の EC の平均値 (12 mS/m : 国土交通省水質連絡会 2009) と比べると、本研究における EC は二極性が示された。これら EC 値にばらつきが生じたのは、河川流量や大きさが影響している可能性が考えられる。特に、調査地点3では4.6 mS/m と日本の平均 EC 値と比しても極端に低い値となったが、これは陽イオンと陰イオンの総量が少ないことを反映している。次に、SiO₂ 濃度は7.7–14.1 mg/L の範囲であったが、北海道の平均的な河川の SiO₂ 濃度 (23.6 mg/L : 小林 1961) の半分以下の値を示す地点が多かった。地殻表層の火成岩の SiO₂ 含有量は60%前後 (Horn and Adams 1966) と言われているが、本研究の調査対象である蛇紋岩は元々 SiO₂ 含有量が少なく、40–45% 前後

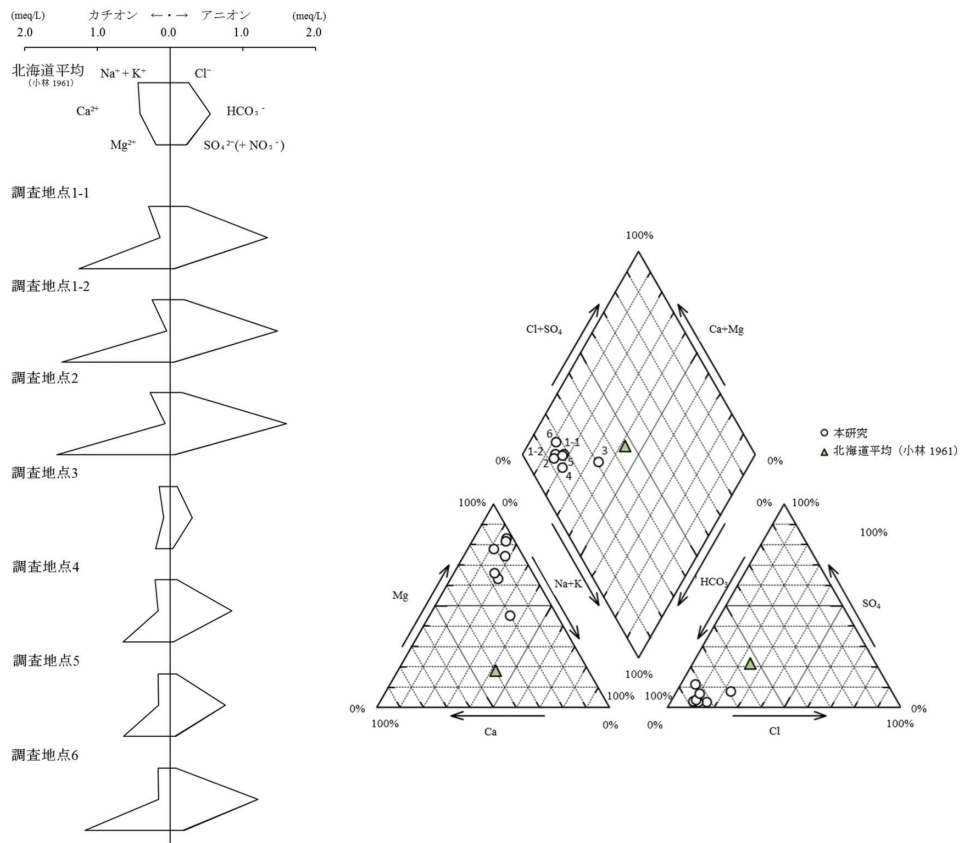


図1 河川水のヘキサダイアグラム (左) とトリリニアダイアグラム (右)

しか含まない (堀江 2002)。一般に、河川水中の SiO_2 濃度には岩石の種類が影響する (古米ほか 2012)。また、蛇紋岩の風化過程において SiO_2 は溶脱しにくい (高野 1998; 松中 2003)。これらのことから、本研究の河川水中 SiO_2 濃度が極端に低かったことには、蛇紋岩の化学的特徴と風化過程における性質が大きく影響している可能性が示される。以上のことから、北海道の蛇紋岩地帯を流れる河川は、蛇紋岩土壌及び蛇紋岩土壌の母材である蛇紋岩の特徴を大きく引き継いでいると見られる。

河川水と土壌および岩石における Ca と Mg の関係

本研究の河川水では特に Ca と Mg において、蛇紋岩地帯の土壌及び岩石の影響が顕著にあらわれていた。北海道の多くの河川では、 Mg^{2+} 濃度に比べて Ca^{2+} 濃度が高い傾向にあるが、本研究では全ての調査地点で Ca^{2+} 濃度よりも Mg^{2+} 濃度が高くなった。また、北海道の平均的な河川 (小林 1961) と比較すると、 Ca^{2+} 濃度は半分以下の値であり、 Mg^{2+} 濃度では調査地点 3 において 3 倍以上の値であった。特に、 Mg^{2+} は陽イオンの 46–83% を占め

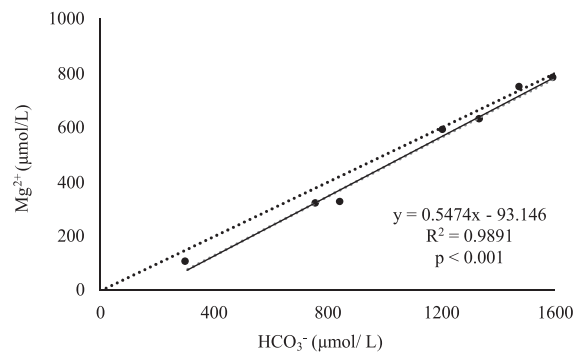


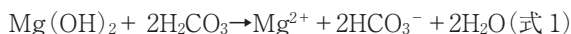
図2 河川水の Mg^{2+} 濃度と HCO_3^- 濃度との関係図
点線は Mg^{2+} と HCO_3^- が 1 : 2 のモル比を示す。

ていた。さらに、本研究の土壌試料における交換態 Ca と交換態 Mg の結果や岩石試料の Ca 含有量と Mg 含有量においても同様の傾向を示していた。蛇紋岩土壌における交換態 Ca と交換態 Mg のモル比は、0.05–0.4 の範囲にあることが報告されており (Brooks 1987)、本研究の土壌試料 (地点 6 を除く) のモル比も 0.048–0.222 の範囲にあり、同様の結果を示した。以上のことから、北海道の蛇紋岩地帯を流れる河川水では Mg が高く、Ca が低いという、

土壌および岩石で見られる傾向と同様の傾向があらわれていた。

河川水中に含まれる Mg^{2+} 濃度及び HCO_3^- 濃度と岩石風化との関係

本研究の河川水に含まれる無機イオン組成の結果から、蛇紋岩の有する特徴が河川水の Mg^{2+} 及び HCO_3^- 濃度に影響を与えている可能性が示唆された。河川水中の Mg^{2+} と HCO_3^- との関係を見ると、全調査地に共通して Mg^{2+} と HCO_3^- 濃度は北海道の河川の平均 (小林 1961) より高く、また陽イオンの中では Mg^{2+} 、陰イオンの中では HCO_3^- が主要イオンであった。さらに Mg^{2+} 濃度と HCO_3^- 濃度との間には明瞭な相関関係が認められた。これらに対して、一般的な陸水における陽イオンの主成分は Mg^{2+} ではなく Ca^{2+} であり、さらに Ca^{2+} 濃度と HCO_3^- 濃度との間には正の相関関係がみられている。このように、通常みられる $Ca^{2+}-HCO_3^-$ 型の水質組成ではなく、 $Mg^{2+}-HCO_3^-$ 型の水質組成がみられる河川流域では、蛇紋岩の主な構成鉱物である蛇紋石 ($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$) やブルーサイト ($Mg(OH)_2$) などの Mg 鉱物の溶解により、 Mg^{2+} 濃度は上昇する (二ノ宮ら 2007)。さらに、蛇紋岩中を流動および湧出する地下水は、大気中の CO_2 と反応し、Mg を含む炭酸塩鉱物であるヒドロマグネサイト ($Mg_5(CO_3)_4(OH)_4 \cdot 2(H_2O)$) やドロマイト ($CaMg(CO_3)_2$)、方解石・アラゴナイト ($CaCO_3$) や、特殊な炭酸塩鉱物であるパイロオーライト ($Mg_6Fe_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$)、コーリンサイト ($Mg_{10}Fe_3(CO_3)(OH)_{24} \cdot 2H_2O$) 等をもたらす (二ノ宮ほか 2007)。これらの鉱物の化学組成からも、炭酸塩鉱物が生成される段階で重要となってくるのは Mg^{2+} と HCO_3^- である。蛇紋岩の主構成鉱物である蛇紋石や磁鉄鉱等の中でも、特にブルーサイトは他の鉱物よりも優先的に水に溶解するとされている (横田ら 1991)。以下にブルーサイトの風化過程を化学式で示す (式 1)。



本研究において、河川水におけるモル濃度としての Mg^{2+} 濃度と HCO_3^- 濃度の間には 1:2 の相関関係がみられており (図 2)、この結果は式 1 に示される Mg^{2+} と HCO_3^- の 1:2 の溶出が生じていることを示したといえる。

以上のことから、蛇紋石やブルーサイトが化学的に風化されて炭酸塩鉱物に変化する過程において、

優先的に Mg^{2+} と HCO_3^- が多く溶出されたことが河川水質組成に反映されたと考えられる。中でも図 2 で示された河川水中の Mg^{2+} と HCO_3^- モル比は 1:2 であったことから、ブルーサイトの化学的風化が示唆される。

5. 要 約

北海道の脊稜部を南北に走る広域変成帯である神居古潭帯には、蛇紋岩が広範囲に分布している。蛇紋岩は超塩基性岩の 1 つであり、 SiO_2 含有量が低く、Mg 及び重金属 (Cr, Co, Ni 等) の含有率が高い特徴を有する。本研究では、蛇紋岩地帯を水源とする河川とその周辺の土壌との関係を明らかにすることを目的とした。北海道の蛇紋岩地帯を流れる天塩川水系、石狩川水系、鶴川水系の 3 つの異なる水系、6 河川において調査地点を設定し、河川および周辺の蛇紋岩地土壌の調査および分析を行った。その結果、河川水については、pH は中性から弱アルカリ性を示し、 SiO_2 濃度は北海道の多くの河川と比して極端に低く、 Mg^{2+} 濃度は Ca^{2+} 濃度と比して高い傾向にあった。これらの河川水の特徴は、水源となる周辺の蛇紋岩土壌の化学的特徴を反映していた。また、河川水中では陽イオンは Mg^{2+} 、陰イオンは HCO_3^- が主要なイオンであり、ともに北海道の多くの河川より高かった。さらに、 Mg^{2+} 濃度と HCO_3^- 濃度との間にはモル比およそ 1:2 の正の相関関係が認められ、蛇紋岩中に含まれるブルーサイトの風化が河川水中の Mg^{2+} 濃度及び HCO_3^- 濃度に影響を与えたものと考えられた。

謝 辞

本研究を行うにあたり、北海道大学北方生物圏フィールド科学センターの金子潔氏には天塩での調査においてご協力頂きました。また、酪農学園大学生態系物質循環研究室の金子命修士をはじめ同研究室の皆様には、実験や取りまとめなど様々な局面においてご助力やご助言をいただきました。これらの方々に、深く感謝致します。

引用文献

- Brady, N. C. and Weil, R. R. (2002) The Nature and Properties of Soils, 13th ed, p. 23, Prentice Hall.
- Brooks, R. R. (1987) Serpentine and Its Vegetation: A Multidisciplinary Approach. Ecology, Phytogeography and Physiology Series, ed. T. R. Dudley, Vol. 1, p. 1-454, Dioscorides Press, Portland, Oregon.

- Coleman, R. G. (1977) Ophiolites. Springer-Verlag, New York.
- 古米弘明, 山本晃一, 佐藤和明 (2012) ケイ酸 — その由来と行方. 技報堂出版.
- 畑中朋子 (2017) 北海道南部の蛇紋岩地帯における植生タイプごとの土壤化学特性の違い. 酪農学園大学大学院酪農学研究科修士論文
- 堀江健二 (2002) 北海道・超塩基性岩植物の化学的特性に関する研究. 酪農学園大学紀要自然科学編, 26 : 155-264.
- Horn, M. K. and Adams, J. A. S. (1966) Computer-derived geochemical balances and element abundances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 261: 279-297.
- 加藤孝幸 (1978) 神居古潭の沙流川超塩基性岩体について. *地球化学*, 32 : 273-279
- 加藤孝幸, 新井田清信, 渡辺暉夫 (1979) 神居古潭帯構造帯, 知駒岳周辺の蛇紋岩メランジ帯. *地質学雑誌*, 85 : 279-285.
- 梶沢龍次郎 (2005) 湧水の水質特性と地質 (岩種) の関係. *桐生短期大学紀要*, 16 : 7-11.
- 河田弘, 西田豊昭 (1973) 森林土壌のリン酸の形態について. *林試研報*, 250 : 1-32.
- 小林純 (1961) 日本の河川の平均水質とその特徴に関する研究. *農学研究*, 48 : 63-106.
- 国土交通省水質連絡会 (2009) 河川水質試験方法 (案) II 試験方法. p. 17-34.
- 松久幸敬, 赤木 右 (2005) 地球化学概説. 培風館
- 松本健 (2002) 難溶解性物質の分解法. *ぶんせき*, 326 : 60-66.
- 松中照夫 (2003) 土壤学の基礎 — 生成・機能・肥沃度・環境 —. 農山漁村文化協会.
- 水野直治, 堀江健二, 野坂志朗 (2000) 穂別坊主山における超塩基性岩, 土壤および超塩基性岩特性植物の化学特性. *日本土壤肥料科学雑誌*, 71 : 816-825.
- 二ノ宮淳, 水落幸広, 加藤孝幸, 岡本征雄, 矢島達哉 (2007) 蛇紋岩体の地化学環境を利用したCO₂固定研究. *粘土科学*, 46 : 28-32.
- 野地正保 (1978) 蛇紋岩と土木工事 (第1報) — 蛇紋岩と蛇紋岩化作用 —. *土木試験所月報*, 303 : 10-19.
- 野地正保 (1981) 蛇紋岩と土木工事 (第2報) — 蛇紋岩地帯の陸水の水質 —. *土木試験所月報*, 342 : 1-22.
- 奥山康子 (2009) 特集号「岩石 — 水相互作用から見る二酸化炭素地中貯留」緒言. *岩石鉱物科学*, 38 : 81-89.
- 高野俊也 (1998) 北海道主要河川水・湧水のケイ酸含有率と地質的特性の関係. 酪農学園大学植物環境学研究室卒業論文.
- 横田公忠, 矢田部龍一, 八木則男, 夕部雅丈 (1999) 蛇紋岩地すべりの素因としての蛇紋岩の風化特性に関する検討. *地すべり*, 36 : 32-38.

Abstract

Serpentinite rocks are widely distributed in the Kamuikotan belt, which is a wide area metamorphic belt that runs from North to South in Hokkaido. Serpentinite is one of the ultrabasic rocks, and has low SiO₂ content and a relatively high content of Mg and heavy metals (Cr, Co, Ni, etc.). In this study, we aimed to clarify the relationship between rivers that run through serpentinite area and soils around them. The survey points were set up in six rivers of three different river systems, Teshio River, Ishikari River, and Mukawa River, which flow through the serpentinite area of Hokkaido. The river waters and surrounding serpentine soils were sampled and analyzed. The results show that, for rivers, pH ranged from neutral to weakly alkaline, SiO₂ concentration was extremely low compared to many rivers in Hokkaido, and Mg²⁺ concentration was high compared to Ca²⁺ concentration. These characteristics of the rivers reflect the chemical characteristics of the serpentine soils that are the source of river water. Moreover, in river water, Mg²⁺ was major cation while HCO₃⁻ was major anion, both of which were higher than many rivers in Hokkaido. A positive correlation with a molar ratio of about 1: 2 is observed between Mg²⁺ and HCO₃⁻ concentrations, suggesting that the weathering of brucite contained in serpentinite influenced Mg²⁺ and HCO₃⁻ concentrations in river water.

