

# 酸性河川酢川の水中溶存物と河床沈殿物の元素組成<sup>†</sup>

堀 智孝<sup>\*1</sup>、金尾昌美<sup>\*2</sup>、長井正博<sup>\*1</sup>、谷口延子<sup>\*1</sup>、  
杉山裕子<sup>\*1</sup>、杉山雅人<sup>\*3</sup>、高松武次郎<sup>\*2</sup>

## [要旨]

強い酸性の原始海水が現在のように中性化された地球化学的な名残がいくつか知られている。また、これに類する中和の過程は岩石の風化として現在も定常的に進行し、余剰のH<sup>+</sup>が火成岩と反応して粘土が生成する。他方、人的活動の結果による降水の酸性化が懸念されている。人類がこれまで、中性から酸性に向かう水圏環境の変化を経験したことが無いからである。本研究は、火山性強酸性河川の典型である酢川（山形県）を取り上げ、その流路に沿って、水中溶存物および河床沈殿物の元素組成を調査し、源流域の強い酸が次第に中和に向かう過程（pH 1.5→3.5）で、主要・微量・痕跡元素がどの様に振舞うのかを考察したものである。観測した元素は、Al、B、Ba、Ca、Cl、Co、Cr、Cu、Fe、K、La、Mg、Mn、NO<sub>3</sub>-N、Ni、P、SO<sub>4</sub>-S、Sc、Si、Sr、Ti、V、Y、Znである。なお、河川水中のAs、Cd、Pb、Se、Moは、ICP分光法の定量下限以下であった。

## 1. はじめに

天然水中のAl<sup>3+</sup>の毒性が憂慮されている [1]。人体の消化管はこのイオンを吸収しない仕組みになっているとはいえ、溶存態Alによる神経障害が深刻に議論されている。Al<sup>3+</sup>の高い電荷密度がこのイオンを典型的な“硬い酸”として働かせ、人体内で重要な役割を果たすはずの“硬い塩基PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>”に強く作用するというものである。他方、天然水中にはケイ酸が含まれていて、これがAl<sup>3+</sup>に作用してアルミノケイ酸に類縁の化合物を形成、これによって溶

存態Alの生体への取り込みが抑制される事実も知られるようになった [2]。

近年、降水の酸性化の影響が森林破壊として顕在化し、その対策が急がれている。これと並んで、湖沼水の酸性化とそれに伴う堆積物からの各種化学元素の溶出に関する議論が始まった [3]。

この中であって、本研究は、火山性酸性河川水の中和過程を逆に辿ることによって、降水の酸性化に付随する諸現象を予見的に考察することを試みたものである。この中和過程の観察に

<sup>†</sup> 陸水的环境化学的研究（第3報）。前報は、引用文献 [28] 参照。

<sup>\*1</sup> 京都大学大学院人間・環境学研究科 〒606-01 京都市左京区吉田、<sup>\*2</sup> 国立環境研究所土壌環境研究室 〒305 茨城県つくば市小野川16-2、<sup>\*3</sup> 京都大学総合人間学部 〒606-01 京都市左京区吉田

当って酢川(山形県)を選んだのは、古くは吉村(信吉)、今野[4, 5]、河西[6, 7]らによって、また近年では加藤[8~12]によって、この水系が地理学的、水文学的、生態学的、並びに地球化学的に精査されていて、これらの成果を基礎資料にすることができるからである。

## 2. 原始海水の中和過程と造床鉱物の風化過程

原始海水の組成とその性質が、次第に詳しく描かれるようになってきた[13]。約38億年と推定される年齢の変成岩がグリーンランドで採取され、その源岩が堆積岩であったことから、この時期に海洋が既に存在していたと考えられている。一方、地球の年齢は約46億年と見積られているので、地球ができてから8億年以内に海洋が形成されたことになる。この時の海水は、水の臨界温度(647 K)という高温であるのみならず、初期大気に含有されていたはずの塩酸を溶解していて、その酸性度は0.4~0.5M HClにも及んだと推計されている。しかし、化学的な考察から[14]、この高温高酸性の海水は地表を覆っていた玄武岩や安山岩状ケイ酸塩鉱物と反応して、比較的速やかに現在の海洋環境に見られるような中性条件に近づいたとされている。原始海水で起こった激しい中和過程と本質的に同様の過程は、現在も、岩石の風化として進行していると考えてよい。風

化を代表する変化[15~17]は、母岩鉱物である長石[CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>]、雲母[K(Mg,Fe)<sub>3</sub>(AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)(OH)<sub>2</sub>]、カンラン石[(Mg,Fe)SiO<sub>4</sub>]などが、水相中のH<sup>+</sup>と反応し、代わってCa<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>を放出しながら、粘土鉱物である白雲母[KAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]、モンモリロナイト[Na<sub>y</sub>(Al,Mg<sub>y/2</sub>)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)·xH<sub>2</sub>O]、葉ろう石[Al<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>]、カオリナイト[Al<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>8</sub>]に変化する過程である。すなわち、この過程の本質は、ケイ酸塩(火成岩中)が水中(水圏)のH<sup>+</sup>を取り込み、Al<sup>3+</sup>と新たな結合を形成しながら、より難溶のケイ酸塩(粘土鉱物中)へと形態を変えることである。言い換えれば、水圏の底層に沈積した多量の粘土は、水相中の膨大な余剰H<sup>+</sup>の貯留所である。そして、プレートの動きによって海洋底の粘土が海塩と共に沈み込み[18]、地熱によって灼熱されると、上述の反応は逆の方向に進行して、粘土がマグマに混じると多量のH<sup>+</sup>が遊離されることになる。この一部は火山ガス中のHClとして大気へ、また他の一部は温泉水中のHClやH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>として地表を流れることになる。大局的には、このケイ酸の性質に則った順逆2つの反応によって、水圏と気圏のH<sup>+</sup>が定常値に保たれることになる。

## 3. 無機酸性水域と生物相の相関

火山地帯の溪流・湖沼・温泉水は硫酸や塩酸を高濃度で含んで強い酸性を

呈し、いわゆる無機酸性域を形成する。このような水系が日本に多数存在することもあって、この研究は本国で早くから大系的に進んでいる。

1934年、今野 [4, 5] は酢川 (pH 1.8) と須川 (pH 5.6) の流量を計測し、これら両河川が水量比1:6で合流して、pH 4.0~4.2となる様子を描いている。また、魚類の棲息限界はpH 5と考え、この合流域に魚類が見つからないことを紹介する一方で、恐山湖 (pH 3.2) で多数のウグイ *Leuciscus hakonensis* Cünterが棲息することを考え合わせ、魚類の棲息には、pHの高低もさることながらその値が一定していることが大事であると指摘している。また、この河川水を水田に導くと、たとい石灰や木灰で中和しても、稲穂の出方が悪くなるという事実を紹介している。また同年、石井は吾妻川 [19] に魚類が棲息しない理由を解明する目的を持って、同河川がpH 1.7であることを確かめるとともに、Alをはじめとする11種の化学成分を測定し、また、この河川水を用いて魚類の斃死実験を行っている。

河西と吉田 [6] は、酸性河川と中性河川の代表的な合流点を、国内に於いて6箇所選定し、各々の合流点でのpHの分布図を描くと共に、動物相と植物相の変化を記録し、併せて、河川水は混合しにくいこと、また、pH 4.7で水酸化アルミニウムが沈殿することを報じている。さらに河西 [7] は、酢川の

流路に沿って、pHの変化と水生動物種の数の変化を調べている。

根来は、菅平大明神沢 [20] と玉川 [21] の植物相を精査し、苔類の生育域が河川水のpHに強く依存することを明らかにした。上野 [22] は、玉川の動物相を調査して36種を同定したうえで、動物の一般生存の限界はpH 4であろうと述べている。

近年になって、上條ら [23] は長瀬川が中性化する過程 (pH 2.4→7.0) に沿って、付着藻類に関する植生の変化を調べている。また、Satakeら [24] は久住山系赤川の植生を調査することとならんで、苔類が含有する元素組成と水質との関連および植物の成長を抑制する酸性度と元素濃度を考察している。

#### 4. 酸性河川水の中性化処理

酸性河川水の生物相に対する毒性の科学的解明が進展する中で、この毒性を中和によって除去するための努力がなされている。

Arizumi [25] は、玉川温泉水 (pH 1) が地下浸透法で処理される場合を調査し、毎秒140 lで湧出する酸性水が地下浸透後にpH 4.1を示すことを確かめている。しかし、この処理後の水にAl<sup>3+</sup>が溶出することは避けられないと述べている。また、入江 [26] は地下浸透後の蔵王川の水を調査し、MnとFeの間に強い相関があることを示している。

酸性水を中和するもう一つの方法は、石灰処理である。たとえば Rosseland

ら [27] は、この処理を行うと  $Al^{3+}$  が次第に無電荷となって縮合し、この縮合態  $Al$  が魚のえらに吸着して、それらを死に至らしめると報じている。

## 5. 酸性河川酢川の水中溶存物と河床沈殿物の元素組成

加藤は精細な地勢図を基にして、酢川 - 須川水系の体系的な水質調査を実施 [8, 10, 12] し、pH、 $SO_4$ -S、Ca、Fe の分布とその季節変化を捉えている。本研究は、加藤の報告から酢川の流路の特徴を詳しく習ったうえで、微量元素から微量・痕跡元素に至るまでの各元素の動態を  $Cl^-$  の濃度の関数として調査し、その結果を地球化学的にまとめたものである。以下に、その詳細を述べる。

### 5・1 酢川の地勢と採水点・・・酢川

は、竜山の爆裂火口底を源とし、蔵王温泉水 (pH 1.56)、一度川 (pH 0.9~1.1)、二度川 (pH 0.9~1.0)、三度川 (pH 1.3~1.7) を合流して本流を形成する、流程 11.0 km の典型的な酸性河川 [4, 10] であって、その中流域で中性の小河水を加えながら、しかし依然として強い酸性 (pH 2.0~3.0) を保って流下し、蔵王川 (pH 3.5~4.5) [8, 26] と並んで須川に流入し、須川を酸性にする [7]。このような pH 変化を考慮した上で、本研究では酢川の流路にそって 7 つの採水地点 (番号 S0、00、10、12、20、30、60) を配した (図 1)。なお、図に示すように、三度川 (採水地点番号 11)、酢川が合流する直前の須川 (同 SU)、酢川合流後の須川 (同 80、90)、蔵王川 (同 ZA) にも採水点を設け、酢川を考察するための補助資料を得ることとした。

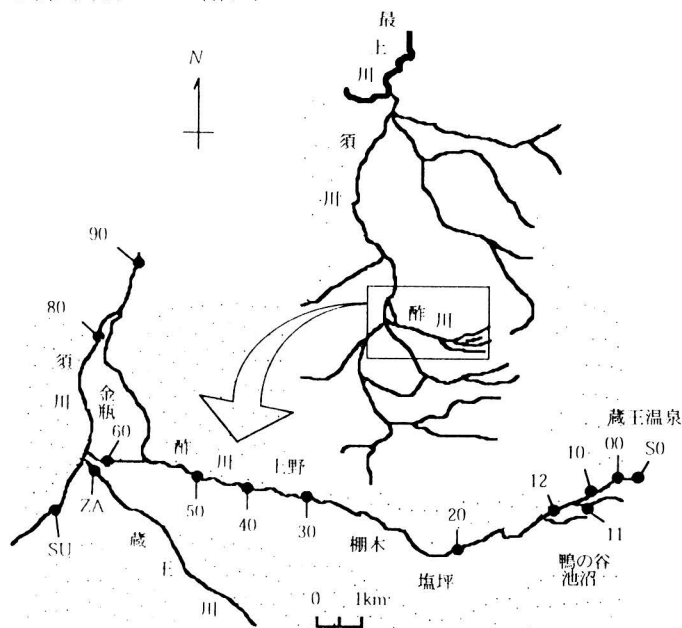


図 1. 酢川の流路及びそれに関連する地点に設けた採水点の位置と番号

5・2 採水日と採水法 1993年9月23日(第1回)と1996年9月21日(第2回)に、所定の各地点で試水1 lをポリプロピレン(PP)製の瓶に採取し、冷暗所に一時保存した。採水と同時に、携帯用の測定器により、流水のpH、電気電導度、水温を計測した。また、採水地点では、流水が新しく移動させ沈積させたと思われる河床沈殿物の、表層約5 mmをPP製の匙ではぎ取り、PP製バイアル瓶に保存した。

5・3 水中溶存物の元素分析・・・冷暗所に保存した試水の約250 mlを分け取り、ヌクレポアフィルター(0.4  $\mu$ m、47 mm)でろ過をした。

ろ過をした試料にICP発光分光法(Thermo Jarrel-Ash社製ICAP-61E Trace型)を適用して、Al、B、Ba、Be、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、K、La、Mg、Mn、Na、Ni、Sc、Sr、Ti、V、Y、Znを定量した。また、吸光光度法を適用して、P [F] と P [FA] 並びに Si [F] と Si [FA] を定量した。ここで、P [F] と Si [F] は、その定量操作とその原理を基にすると[28]、それぞれ正リン酸( $PO_4$ )と単量体ケイ酸( $SiO_2$ )の化学形態にあるPとSiの定量値であると考えてよい。またP [FA] と Si [FA] は、それぞれ $HClO_4$ 灰化処理およびアルカリ溶解後に正リン酸および単量体ケイ酸となるPとSiの定量値である[28]。

これと並行して、イオンクロマトグラフ法(分離カラム:Dionex社製

AS1<sub>2</sub>A; 溶離液:2.7 mM  $Na_2CO_3$ /0.3 mM  $NaHCO_3$ )により、 $SO_4-S$ と $Cl^-$ を定量した。

他方、ろ過を行わなかった試水について、 $HClO_4$ 灰化処理を行い、いわゆる全リンP [A] を定量した[28]。

以上の結果を付表1にまとめて示した。

5・4 河床沈殿物の元素分析・・・常法[29]に従って、イオン交換態[酢酸緩衝溶液中に溶出される]元素と易還元態[シュウ酸緩衝溶液で酸化鉄を還元すると溶出される]元素に分画し、それぞれの画分に含まれる元素を次の操作によって定量した。

PP製バイアル瓶で持ち帰った沈殿物試料は、まず激しくふりまぜて液相中に分散させ、分散した部分のみをすばやく傾瀉法で別に用意したPP製ビーカーに移し取り、これを凍結乾燥した。

乾燥した試料の約200 mgを精秤し、PP製遠沈管に分取する。蒸留水(20 ml)で2回洗浄したのち、2%酢酸/酢酸アンモニウム緩衝溶液(pH = 4.5)を20 ml用いて2時間ふりまぜ、イオン交換態元素を抽出する。抽出を2回行ない、合一した抽出物を5~10倍に希釈したのち、ICP発光分光分析に供試した。

イオン交換態元素を抽出した残渣を水で洗浄した後、0.2 Mシュウ酸/シュウ酸アンモニウム緩衝溶液(pH = 3.0)を20 ml加えて24時間ふりまぜる。この操作を2回行ない、合一した抽出液

を10~50倍に希釈して、ICP分析法に供試した。

残渣を水洗したのち乾燥させて精秤し、抽出操作の前後の減量から、可溶化した酸化物の量を算出した。

以上の結果を付表2と3にまとめて示した。

5・5 溶存化学元素の分布の特徴  
 酢川の流路に沿って設けた採水点、すなわち、源流域(採水点番号 00, 10) → 本流(同 20~50) → 須川への合流直前

(同 60) → 合流直後(同 80)で観測したpHの変化を図2(a)に示した。この図には、同時に観測したCl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub>-Sの変化を重ねている。図から分かるように、pHが目立った変化は採水点10、20、60を境にして起り、この変化に相応してCl<sup>-</sup>とSO<sub>4</sub>-Sが変化している。変化の理由は判然としないが、この変化はこれまでの研究で繰り返して観測されていて[4, 7, 8, 10]、これらの観測点が酢川の特徴を代表するものであることが理解できる。

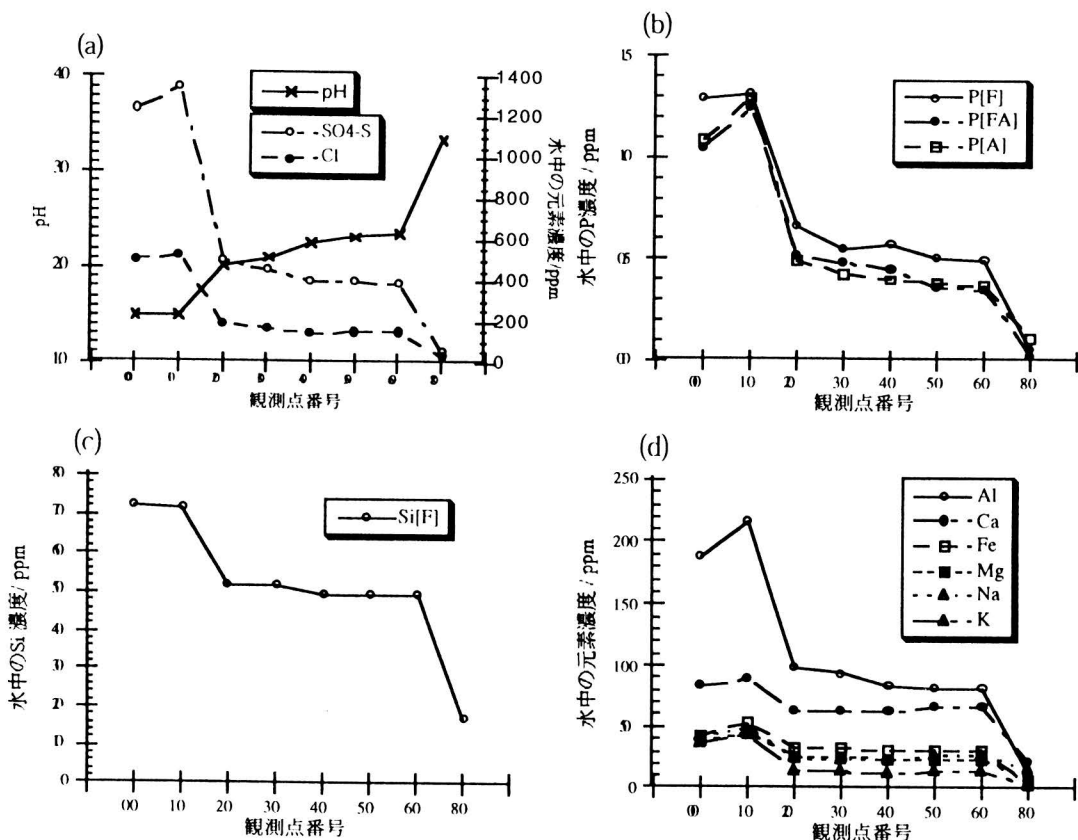


図2. [前葉] 酢川の流路に沿って(酢川源流域00,10→本流→須川への合流直前60→合流直後80)で観測される流水中の (a) pH、SO<sub>4</sub>-S、Cl<sup>-</sup>; (b) P [F]、P [FA]、P [A]; (c) Si [F]; (d) Al、Ca、Fe、Mg、Na、K; (次ページに続く) (e) B、Mn; (f) Cr、V、Zn; (g) Be、La、Ni、Sc、Y; (h) Co、Cu、Ti の変化

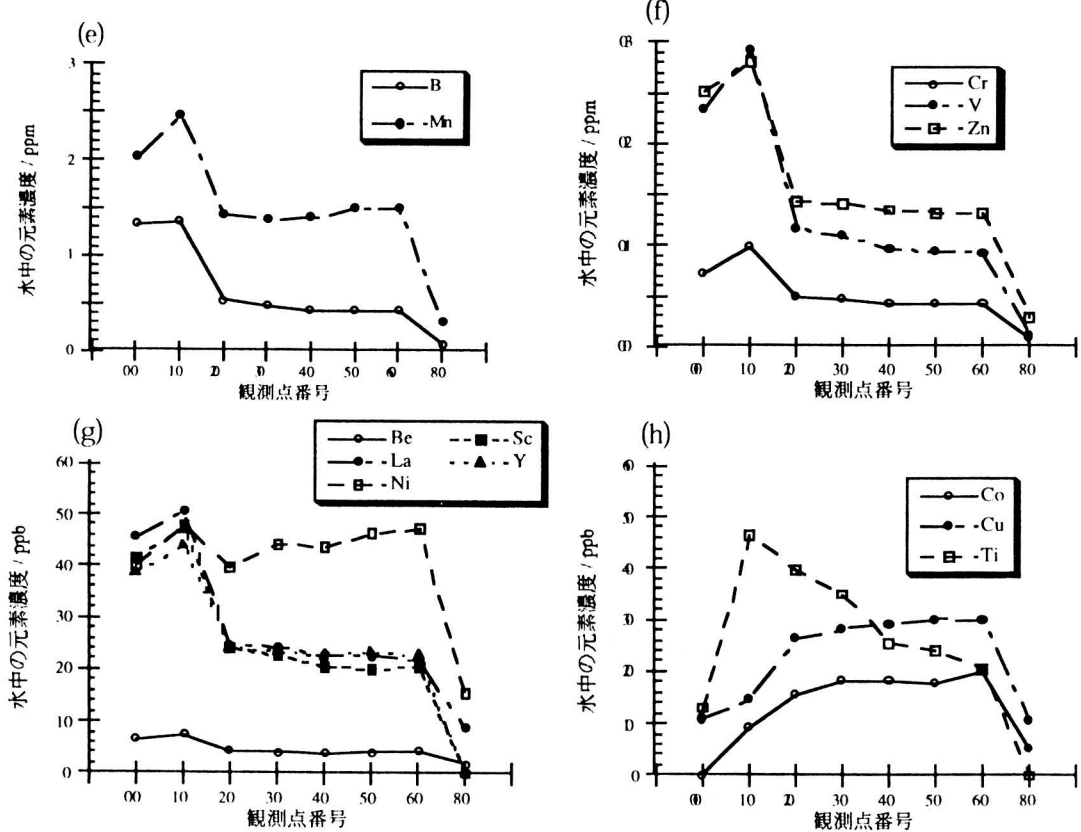


図2. [後葉]

1993年9月の観測結果(付表1)から、その他の主要、微量及び痕跡元素について同様のプロットを行い、図2(b)～(h)に示した。採水点10、20、60での変化に着目して、各元素の分布を分類すると、ほとんどの元素は、pH、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub>-Sの変化(図2a)に平行して変化し、特殊な変化をするものはNi(図2g)とCo、Cu、Ti(図2h)である。後者の元素群について、河川水中での挙動に注目する必要がある。

また、図2bは河川水中におけるリンの化学形態を示している。リンは流路に沿ってその濃度が大きく変わるが、どの観測点においても、P[F]、P[FA]、P[A]の間に目立った差異がなく、一般河川水と異なって、化学形態の違いが示差されることはない。すなわち、

ここで観測されたリンは、正リン酸態であって、有機態リンやそれに類縁のリン化合物は存在せず、この水域での微生物の活性も殆ど認められないことが分かる。

5・6 溶存態元素濃度のCl<sup>-</sup>に対する相関性  
無機酸性河川の特徴は、そこに含まれる高濃度のH<sup>+</sup>、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>イオンである。この中で、前三者の間には、 $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  (pKa = 1.9)の解離平衡が在って、pH = 0.9 → 2.9の過程では、HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>から遊離されるH<sup>+</sup>の効果が無視しえなくなる。他方、Cl<sup>-</sup>にはこの効果がない。しかも、硫酸イオンと同様に、Cl<sup>-</sup>は一般の中性河川水や地下湧出水から殆ど供給されないとしてよい。この意味で、酸性河川中

の各元素濃度を、そこに含まれている  $\text{Cl}^-$  で規格化すると、酸性河川水が一般の中性河川水で希釈される効果を、その他の重要な地球化学的効果から予め切り離すことができる。図3 (b) ~ (h) は、この結果をまとめたものである。ここで、縦軸のRX値は、ある着目元素 (X) の濃度の、観測地点番号 (L) における値と酢川源流域 (観測地点 L = 10) における値の比、すなわち、 $\text{RX} = [\text{X}]_L / [\text{X}]_{L=10}$  である。また、横軸は、源流域観測地点 (L = 10) における  $\text{Cl}^-$  濃度を基準にした各観測点での  $\text{Cl}^-$ 、すなわち、 $\text{RCl} = [\text{Cl}]_L / [\text{Cl}]_{L=10}$ 、である。述べるまでもなく、 $X = \text{Cl}^-$  に対するプロットは、原点を通る傾き1 (右下り) の直線である。この直線を基準にすると、図3に示した総数23本の曲線は、その形の特徴から次の (i) ~ (v) の5群に分類することができる。

(i)  $X = \text{Cl}^-$  とする基準直線に一致する直線 (図3b) は、 $X = \text{SO}_4\text{-S}$  をはじめとし、 $X = \text{B, K, P [F], V}$  で認められる。これらの元素は、酢川の上流域で付加供給されたその総量が、酢川本流や下流域で一般の中性河川水や湧出水で単純に希釈されただけであって、この酸性域で化学的及び物理化学的に付加されることも除去されることもないことを意味している。

(ii)  $X = \text{H}^+$  の直線 (図3c) は、上流域で基準直線より大きい傾きを示すが、中流域を過ぎると傾きは目立って小さくなる。上流域で  $\text{Cl}^-$  が希釈されて

単純に減少するのに対して、 $\text{H}^+$  は希釈以上に大きく減少する。造床鉱物との反応および一般中性河川水中の  $\text{HCO}_3^-$  との反応で、 $\text{H}^+$  が消費されることに因ると考えてよい。他方、中流域で鈍くなる。これは、河川水中の反応  $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$  を通して  $\text{H}^+$  が供給されることに因ると考えてよい。

(iii)  $X = \text{Ba, Be, La}$  の直線 (図3d) は、上流域で小さい傾きで減少する。これらの元素が、酢川水を希釈している一般中性河川水にも十分に含まれているためである。

(iv)  $X = \text{Ca, Mg, Fe, Mn, Na, Sc, Si [F], Y, Zn, Al, Cr, Sr}$  (図3f, 3g) は、基準直線に比べると、上に凸の曲線になる。すなわち、上流域での減少が、 $\text{Cl}^-$  の減少より鈍く、中流域に至って、 $\text{Cl}^-$  と同じ割合で減少する。上流域で、強い酸によって造床鉱物が風化溶解され、中流から下流域では単純な希釈が進むことになる。

(v)  $X = \text{Co, Cu, Ni, Ti}$  (図3h) は、釣鐘のような曲線を与える。すなわち、これらの元素は、源流から少し離れた地点までは一旦増加し、Rx値は極大を示したのち急激に減少する。Tiはこの典型であって、上流域で造床鉱物の溶解によって供給された  $\text{Ti}_4^{+}$  は水中の硫酸や塩酸との錯形成によって安定に溶存するが、中流域でpHが上昇すると、 $\text{Ti}(\text{OH})_4$  となって、水中から除去されることになる。



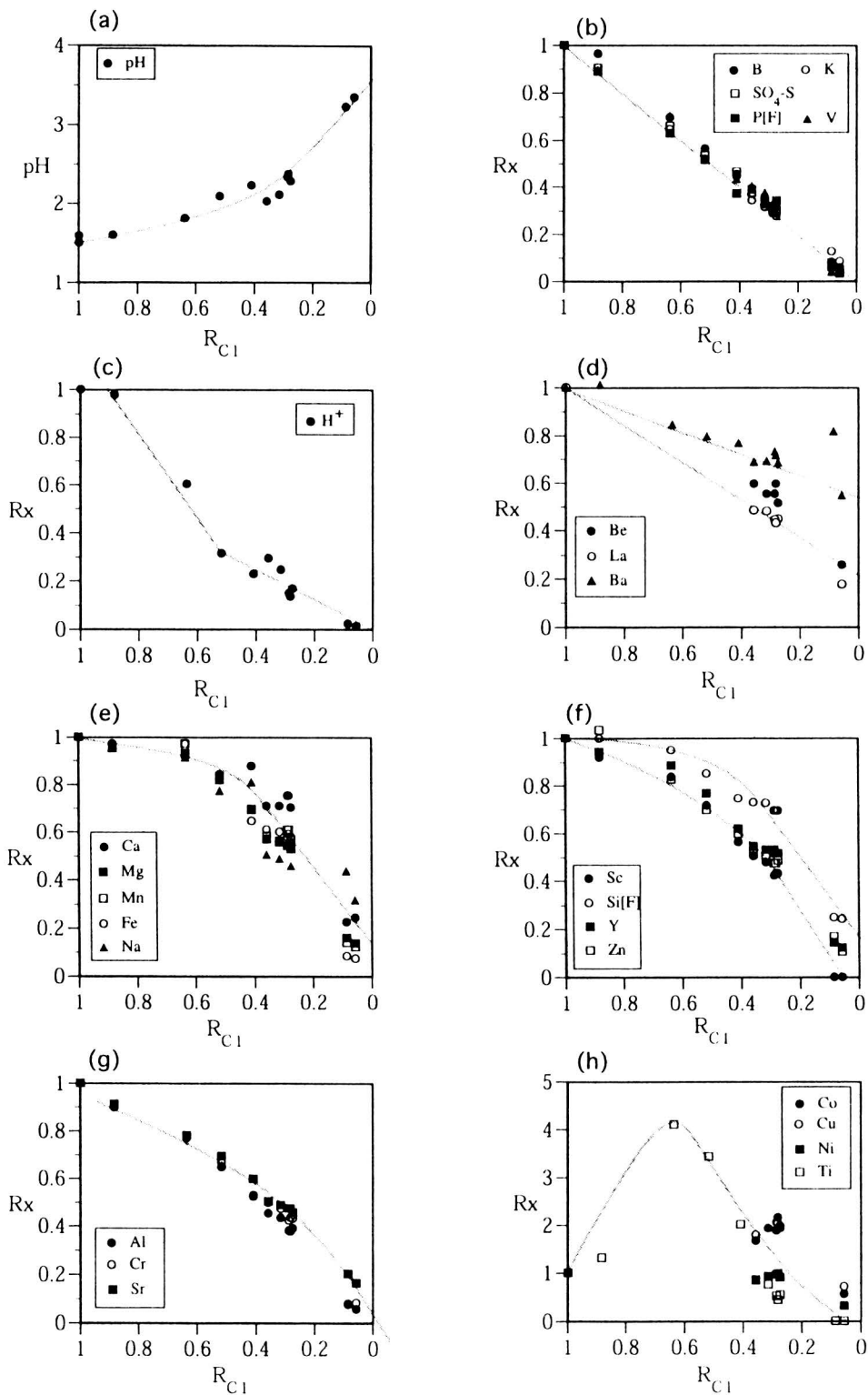


図3. 酢川の上流から下流に向かってCl<sup>-</sup>が一般河川水で希釈される割合（横軸： $R = [Cl]_L / [Cl]_{L=10}$ ）に対する、pH及びその他化学成分の減少の割合（縦軸： $R_X = [X]_L / [X]_{L=10}$ ）。ここで、(a) pH；(b) X = B, P [F], K, SO<sub>4</sub>-S, V；(c) X = H<sup>+</sup>；(d) X = Ba, La, Be；(e) X = Ca, Mg, Mn, Fe, Na；(f) X = Sc, Si [F], Y, Zn；(g) X = Al, Cr, Sr；(h) X = Co, Cu, Ni, Tiである。

5・7 河床沈殿物の元素組成・・・採水地点で採取した河床沈殿物から、酢酸/酢酸アンモニウム溶液中にイオン交換反応に因って抽出される画分(付表2)とシュウ酸/シュウ酸アンモニウム溶液中に酸化鉄の還元溶解とともに抽出される画分(付表3)の各々について計測した元素組成を、採水地点を横軸にとって、図4と図5に示した。前者は、沈殿物試料の総重量に対する各元素の重量を、また、後者は沈殿物中の還元可溶化物の重量に対する各元素の重量を求め、これらの値を採水点番号に対してプロットしたものである。

図に示した結果は、水平方向に変化の少ない曲線であって、河床沈殿物の元素組成が酢川流域の地勢に強く依存しないことが分かる。この中で僅かに特徴のある変化を示すのは、B、Ca、Pbであるが、その他の元素は沈殿物の中で、あるいは酸化鉄態沈殿物の中で一定の割合を保っている。一見して、酢川に沿ったpH 1.5→3.2の全流域で、共通した反応に因って溶存元素の沈殿除去が起こっているように考えられるが、むしろこれは、上流域で生成した沈殿物が中流から下流域に運ばれて分散したものと考えるのがよい。なぜな

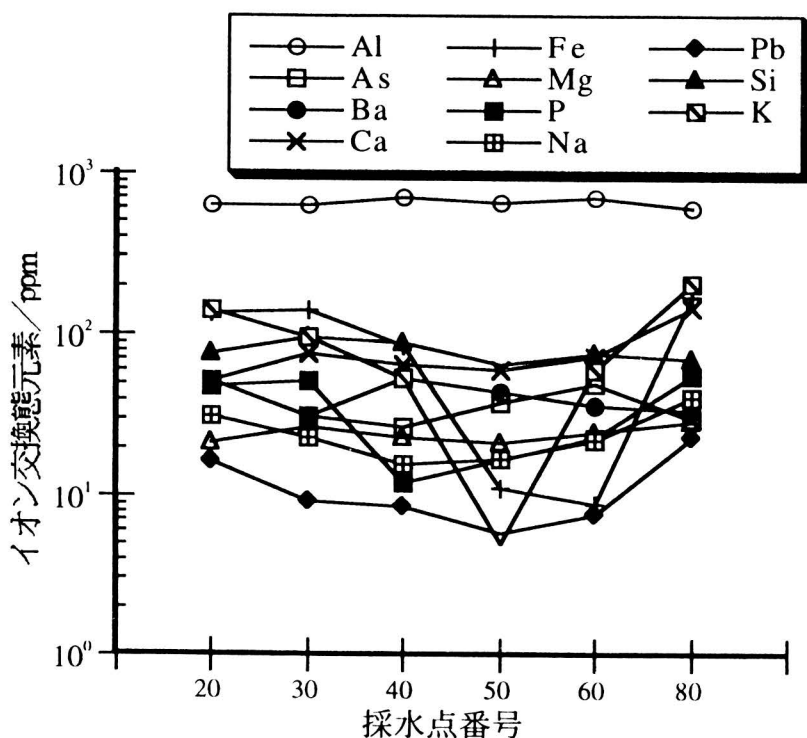


図4. 河床沈殿物(1993.9採取)から0.2%酢酸/酢酸アンモニウム緩衝溶液(pH=4.5)中に、イオン交換態として抽出されてくる成分の元素濃度と採水地点との関係

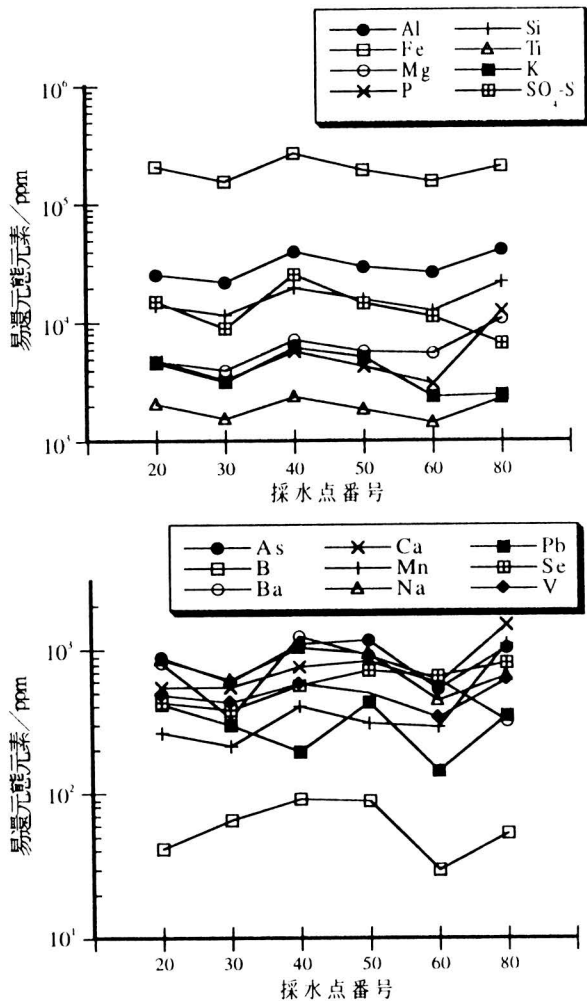


図5. 河床沈殿物 (1993.9採取) から0.2M シュウ酸/シュウ酸アンモニウム緩衝溶液 (pH=3.0) 中に、酸化鉄の還元溶解とともに抽出されてくる成分の元素濃度と採水地点との関係

ら、水中溶存物の元素組成の変化は主として、pH 1.5 → 2.0 の上流域で起こっていて、pH 2 → 3 の中流や下流域では単純な希釈による中性化が起きているに過ぎないからである。

## 6. おわりに

以上のように、酸性河川水の中性化に伴う種々の化学現象の主要なもの一つは、pH 1.5 → 2.0 で起こり、この現象を観測するには、酢川が優れた研究対象であることになる。しかし、これに続く、さらに高いpH領域での変化を観測するには、実験室実験による元素の除去と溶出過程の観察が必要である。酢川が流入してさらに中性化する須川や最上川には、昨今の人的活動の影響が大きく、この効果を排除した地球化学的考察は困難に見える。

本研究の一部は文部省科学研究費補助金基盤研究 (07640802) の助成を得て実施したものである。また、研究の遂行に当たって、藤永太一郎京都大学名誉教授から折々に重要な助言を受けました。ここに謝意を表します。

## 引用文献

- [1] 例えば、J. Burgess: Man and the elements of groups 3 and 13, Chem. Soc. Rev., **1996**, 85-92.
- [2] (a) J. D. Birchall: The essentiality of silicon in biology, Chem. Soc. Rev., **1995**, 351-357;  
 (b) J. D. Birchall, C. Exley, J. S. Chappell, and M. J. Phillips: Nature, **1989**, 338;  
 (c) J. S. Chappell and J. D. Birchall: Inorg. Chim. Acta, **153**, 1-4 (1988).

- [3] S. O. King, C. E. Mach, and P. L. Brezonik: Changes in trace metal concentrations in lake water and biota during experimental acidification of Little Rock Lake, Wisconsin, USA, *Env. Pollu.*, **78**, 9-18 (1992).
- [4] 今野義信: 須川水の水素イオン濃、その生物、人文に及ぼす影響、地理学評論、**103**, 95-407 (1934).
- [5] 今野義信: 山形県酢川及須川の研究、陸水雑、**4**, 1-10 (1934).
- [6] 河西芳一、吉田義信: 酸性河川と中性河川との合流点付近に於けるpH分布に就いて、陸水雑、**9**, 159-167 (1939).
- [7] 河西芳一: 山形県酢川の動物相、陸水雑、**10**, 114-127 (1940).
- [8] 加藤武雄: 蔵王山周辺河川の陸水学的研究、地理学評論、**27**, 229-243 (1954).
- [9] 加藤武雄: 毒水の性格と災害 - 山形県須川水系 -, 地理、**4**, 1135-1142 (1954).
- [10] 加藤武雄: 須川水系に関する地球化学的研究、山形大学紀要 (自然科学)、**5**, 307-348 (1961).
- [11] 加藤武雄: 最上川水系酢川の溶存物質流送作用についての二、三の知見、陸水雑、**29**, 11-18 (1968).
- [12] 加藤武雄: 蔵王火山周辺河川の水文学的研究、山形大学紀要 (自然科学)、**7**, 205-270 (1970).
- [13] 例えば、松尾禎士: "地球の進化 (pp.1-33)"、"現代科学 19 進化の化学 (江上不二夫編)"、岩波書店、1979;"太陽系の一員としての地球 (pp.1-28)"、"地球化学 (松尾禎士監修)"、講談社サイエンティフィック、1989.
- [14] 北野康: 地球環境の化学、pp.55~96、裳華房、1984.
- [15] J. W. Moore and E. A. Moore: *Environmental Chemistry*, Academic Press, Inc., 1976; 岩本振武 (訳): 環境理解のための基礎化学、pp.274~294、東京化学同人、1980
- [16] 一國雅巳: "ケイ酸塩の風化とその生成物 (pp.6~18)"、"季刊化学総説 4 土の化学"、日本化学会編、1989.
- [17] 加藤秀正: "土壌溶液 (pp.96~111)"、"季刊化学総説 4 土の化学"、日本化学会編、1989.
- [18] 巽好幸: 沈み込み帯のマグマ学、東大出版会、1995.
- [19] 石井省一郎: 吾妻川の水質汚濁に就いて、陸水雑、**3**, 83-86 (1934).
- [20] 根来健一郎: 菅平大明神沢酸性溪流の生物、陸水雑、**8**, 371-387 (1938).
- [21] 根来健一郎: 秋田県玉川に於ける *Aplozia crenulata* var. *gracillima* の分布に関する一観察、陸水雑、**9**, 180-184 (1939).

- [22] 上野益三：秋田県玉川の動物相の昭和14年夏季の状態、陸水雑、**10**, 94-105 (1940) .
- [23] 上條裕規、渡部仁治、益子帰来也：強酸性河川長瀬川水系（福島県）の付着藻類植生、日生態会誌、**24**, 147-152 (1974) .
- [24] K. Satake, M. Nishikawa, and K. Shibata, Distribution of aquatic bryophytes in relation to water chemistry of the acid river Akagawa, Japan, Arch. Hydrobiol., **116**, 299-311 (1989) .
- [25] A. Arizumi : Investigation on the river water polluted with acidic hot spring water, Water Res., **7**, 385-394 (1973) .
- [26] 入江敏勝：酸性河川蔵王川の地球化学的研究、Jpn. J. Limnol., **37**, 108-117 (1976) .
- [27] B. O. Rosseland, I. A. Blakar, A. Bulger, F. Kroglund, A. Kvellstad, E. Lydersen, D. H. Oughton, B. Salbu, M. Staurnes, and R. Vogt : The mixing zone between limed and acidic river waters --Complex aluminium chemistry and extreme toxicity for salmonids, Env. Poll., **78**, 3-8 (1992) .
- [28] T. Hori, Y. Sugiyama, M. Kanao, M. Nagai, N. Taniguchi, M. Sugiyama, and T. Fujiaga. : Distribution of some chemical components in Lake Biwa under usual and unusual wet and drought conditions, 1992-1995, Jpn. J. Limnol., **57**, 183-197 (1996) .
- [29] W. F. Pickering : Metal ion speciation -Soils and sediments, Ore Geology Rev., **1**, 83-146 (1986) .

付表 1. 酢川の流路 (採水点番号 S0, 00, 10, 12, 20~60) 及びそれに関連する地点 (同番号 11, 80, 90, SU, ZA) で測定した河川水の電気伝導度、pH及び元素組成。白地と灰色地はそれぞれ1993年9月と1996年9月の観測値。N. D. は定量下限以下。また、一印は観測しなかったことを示す。

元素	Cond./mS/cm	pH	H <sup>+</sup> /mM	SO <sub>4</sub> -S/ppm	Cl/ppm	Al/ppm	B/ppm	Ba/ppb	Be/ppb	Ca/ppm	Co/ppb	Cr/ppb	Cu/ppb	Fe/ppm	K/ppm	La/ppb
S0	- 16.13	- 1.56	- 27.5	- 963	- 479	- 191	- 1.40	- 28.2	-	- 91.5	- N.D.	- 46.7	- N.D.	- 36.6	- 36.5	-
00	- 15.23	1.50 1.70	31.6 19.9	1250 908	508 444	188 184	1.33 1.30	50.4 26.2	6.5 -	83.1 89.7	N.D. N.D.	71.1 47.4	10.9 N.D.	43.2 28.9	36.9 34.9	45.9 -
10	- 15.32	1.50 1.59	31.6 25.7	1350 1000	530 490	216 208	1.37 1.35	53.8 28.4	7.4 -	89.2 104	9.4 N.D.	99.6 63.4	14.7 N.D.	53.7 42.0	43.3 38.5	50.8 -
(11)	- 9.76	- 1.71	- 19.5	- 586	- 272	- 95.2	- 1.01	- 28.7	-	- 74.3	- N.D.	- 22.9	- N.D.	- 20.0	- 17.6	-
12	- 13.91	- 1.60	- 25.1	- 906	- 433	- 189	- 1.30	- 28.7	-	- 101	- N.D.	- 56.8	- N.D.	- 40.1	- 34.8	-
20	- 7.52	2.03 1.81	9.30 15.5	504 661	190 312	98.0 160	0.54 0.94	36.9 24.0	4.4 -	63.3 95.5	15.6 13.3	49.5 49.2	26.2 14.2	32.8 40.8	14.8 24.8	24.5 -
30	- 5.66	2.11 2.09	7.80 8.13	454 535	167 254	93.8 135	0.49 0.76	37.1 22.6	4.1 -	63.2 87.6	18.1 14.1	47 42.3	28.4 14.6	32.3 34.3	13.5 19.9	24.3 -
40	-	- 2.28	- 5.30	- 404	- 146	- 84.2	- 0.43	- 36.8	- 3.8	- 62.7	- 18.1	- 42.9	- 29.1	- 31.1	- 11.9	- 22.7
50	-	- 2.33	- 4.7	- 401	- 152	- 82.4	- 0.44	- 39.3	- 4.1	- 67.2	- 17.7	- 42.1	- 30.2	- 31	- 13.7	- 22.5
60	- 4.17	2.37 2.23	4.3 5.89	387 464	150 201	81.6 109	0.44 0.61	38.5 21.8	4.4 -	67.2 91.3	20.3 13.0	43.3 33.6	29.9 17.1	31.8 27.1	13.6 17.1	21.8 -
80	-	- 3.35	- 0.4	- 61.4	- 31	- 12.3	- 0.08	- 29.3	- 1.9	- 21.8	- 5.3	- 8.15	- 10.6	- 3.88	- 3.6	- 8.9
90	- 0.655	- 3.23	- 0.59	- 68.1	- 42.5	- 15.6	- 0.11	- 23.2	-	- 23.5	- 5.0	- 5.0	- N.D.	- 3.54	- 4.8	-
SU	- 192.8	- 7.00	- 0.0001	- 7.61	- 23.7	- 0.04	- 0.05	- 18.8	-	- 14.8	- N.D.	- N.D.	- N.D.	- N.D.	- 3.2	-
ZA	- 0.508	- 3.17	- 0.68	- 63.8	- 4.9	- 15.0	- N.D.	- 21.7	-	- 19.0	- 18.6	- 5.0	- N.D.	- 1.44	- 2.5	-
定量下限							0.02	0.02	10	0.02	5	5	10	0.01	1	

元素	Mg/ppm	Mn/ppm	NO <sub>3</sub> -N/ppb	Na/ppm	Ni/ppb	P(F)/ppm	P(FA)/ppm	P(AI)/ppm	Sc/ppb	Si(F)/ppm	Si(FAI)/ppm	Sr/ppm	Ti/ppb	V/ppb	Y/ppb	Zn/ppb
S0	- 40.6	- 1.87	- N.D.	- 42.2	- N.D.	- 1.22	- 1.25	- 1.34	- 37.3	- 76.7	- 77.5	- 0.520	- N.D.	- 206	- 33.0	- 218
00	39.0 38.5	2.04 1.76	- N.D.	41.6 41.2	40.4 N.D.	1.29 1.16	1.05 1.23	1.09 1.31	41.5 35.8	72.2 73.6	- 74.7	0.567 0.500	13.1 N.D.	235 190	38.7 31.2	251 213
10	45.3 43.7	2.47 1.99	- N.D.	49.2 45.6	48.2 N.D.	1.70 1.43	1.25 1.41	1.30 1.57	47.6 39.2	71.5 73.0	- 74.2	0.646 0.581	46.7 15.3	293 234	44.1 34.1	281 238
(11)	- 29.0	- 1.39	- N.D.	- 31.0	- N.D.	- 0.686	- 0.76	- 0.856	- 19.4	- 68.3	- 68.1	- 0.273	- 6.32	- 96.2	- 20.2	- 134
12	- 41.5	- 1.91	- N.D.	- 43.8	- N.D.	- 1.27	- 1.33	- 1.42	- 36.0	- 72.9	- 73.7	- 0.529	- 20.0	- 209	- 32.1	- 246
20	25.8 40.6	1.44 1.93	- N.D.	24.9 41.6	40.6 11.6	0.660 0.9	0.520 1.02	0.490 1.06	24.0 32.8	52.2 69.2	- 69.1	0.325 0.454	40.0 62.6	118 165	24.1 30.1	144 196
30	25.2 35.8	1.39 1.66	- N.D.	24.0 35.2	44.5 12.2	0.560 0.733	0.480 0.887	0.430 0.938	22.8 28.1	52.0 62.0	- 62.5	0.315 0.404	35.1 52.3	110 132	23.4 26.2	141 166
40	23.9	- 1.40	-	- 22.5	- 43.8	- 0.580	- 0.450	- 0.040	- 20.5	- 49.6	-	- 0.296	- 25.6	- 97.4	- 22.7	- 136
50	24.5	- 1.50	-	- 27.3	- 46.5	- 0.502	- 0.360	- 0.380	- 20.2	- 49.7	-	- 0.307	- 24.2	- 94.0	- 23.4	- 133
60	24.5 30.4	1.51 1.38	- N.D.	27.1 36.9	47.4 13.1	0.500 0.530	0.350 0.691	0.370 0.660	20.5 22.1	49.6 54.5	- 51.3	0.307 0.348	20.6 30.6	92.8 101	22.7 21.1	133 142
80	6.22	- 0.301	-	- 15.6	- 15.4	- 0.056	- 0.034	- 0.112	- N.D.	- 17.4	-	- 0.105	- N.D.	- 12.3	- N.D.	- 29.4
90	- 7.00	- 0.274	- 9.0	- 19.9	- 6.0	- 0.083	- 0.320	- 0.546	- N.D.	- 18.2	- 15.9	- 0.117	- N.D.	- N.D.	- N.D.	- 39.9
SU	- 3.13	- N.D.	- 562	- 19.5	- N.D.	- 0.04	- 0.309	- 0.414	- N.D.	- 7.87	- 6.07	- 0.075	- N.D.	- N.D.	- N.D.	- N.D.
ZA	- 4.64	- 0.348	- 15.0	- 7.40	- 15.6	- N.D.	- 0.309	-	- N.D.	- 25.2	- 21.9	- 0.102	- N.D.	- N.D.	- 13.0	- 41.7
定量下限	0.01	0.01	5	0.1	5	0.05			10	0.05		0.01	10	10	10	10

付表2. 河床堆積物(1993.9採取)中のイオン交換態元素 [2% 酢酸 / 酢酸アンモニウム緩衝液(pH=4.5)に抽出される成分の元素組成。表中の数値は堆積物中の濃度である。]

元素 号	Al	As	Ba	Ca	Fe	Mg	Na	P	Pb	Si	K
	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm
20	642	51.3	51.8	52.0	134	21.9	31.8	47.5	16.3	77.4	143
30	630	31.7	31.7	75.4	144	27.5	23.0	51.5	9.30	95.9	94.7
40	711	27.4	53.6	65.2	87.3	23.4	16.1	12.1	8.50	88.8	53.4
50	664	38.4	43.9	61.8	11.4	21.9	17.4	N.D.	5.80	66.7	5.0
60	719	49.4	37.4	73.1	8.90	24.9	22.3	23.3	7.80	75.4	61.9
80	599	30.6	34.2	146	170	29.7	41.7	57.2	23.2	70.3	204

付表3. 河床堆積物(1993.9採取)中の易還元態元素 [0.2Mシュウ酸 / シュウ酸アンモニウム緩衝液(pH=3.0)に酸化鉄の還元溶解とともに抽出される成分の元素組成。表中の数値は、溶解された酸化鉄中の濃度である。]

元素 号	Al	As	B	Ba	Ca	Fe	Mg	Mn	Na	P	Pb	Se	Si	Ti	V	K	SO <sub>4</sub> -S
	/%	/ppm	/ppm	/ppm	/ppm	/%	/%	/ppm	/ppm	/%	/ppm	/ppm	/%	/%	/ppm	/%	/%
20	2.57	893	41.9	816	543	20.4	0.484	268	865	0.485	424	425	1.40	0.208	492	0.474	1.52
30	2.23	605	65.3	337	556	15.3	0.400	217	615	0.333	303	386	1.17	0.156	425	0.327	0.895
40	3.96	1090	91.0	1240	767	26.3	0.740	410	1050	0.586	193	565	1.98	0.239	577	0.630	2.52
50	2.94	1180	89.2	932	843	19.5	0.593	312	949	0.429	432	715	1.55	0.186	498	0.516	1.46
60	2.64	533	30.2	622	575	15.2	0.562	289	445	0.311	143	651	1.28	0.146	339	0.239	1.13
80	4.04	1040	52.5	318	1490	20.5	1.11	1090	664	1.28	353	816	2.19	0.237	613	0.251	0.684

**Environmental Chemistry of Rivers and Lakes. Part III<sup>†</sup>, Composition and Distribution of Major, Minor, and Trace Elements Contained in Waters and Deposits Collected along the Acid River Sukawa, Japan.**

T. Hori<sup>\*1</sup>, M. Kanao<sup>\*2</sup>, H. Nagai<sup>\*1</sup>, N. Taniguchi<sup>\*1</sup>, Y. Sugiyama<sup>\*1</sup>,  
M. Sugiyama<sup>\*3</sup>, and T. Takamatsu<sup>\*2</sup>

<sup>\*1</sup> *Graduate Scholl of Human and Environmental Studies,  
Kyoto University, Kyoto 606-01 Japan*

<sup>\*2</sup> *Soil Science Section, National Institute for Environmental Studies,  
162 Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305 Japan*

<sup>\*3</sup> *Faculty of Integrated Human Studies, Kyoto University,  
Kyoto 606-01 Japan*

Acidification of rivers and lakes due to acid rains has been becoming a serious problem concerning with the preservation of natural conditions of aquatic environment. Although we human beings had never encountered such an experience, we have much knowledge about the neutralization processes of strong acids contained in the primary ocean and also about the consumption processes of hydronium ion contained in rain waters by igneous rocks, i.e., weathering reactions. In order to investigate the acidification and the neutralization reactions in aquatic environment, a typical, mineralogenous acidotrophic water, the River Sukawa, Yamagata, Japan, was investigated in detail. The composition and distribution of chemical elements, such as Al, B, Ba, Be, Ca, Cl, Co, Cr, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Na, Ni, P, S, Sc, Si, Sr, Ti, V, Y, and Zn, were determined along with the measurement of pH, which varied from 1.5 (upstream) to 3.5 (down stream). As the result, the normalized concentrations of these elements,  $R_x$ , were found to be dependent, in five different ways, on the normalized chloride concentration,  $R_{Cl}$ .

---

<sup>†</sup> For Part II, see reference [28]