

地すべり地地下水の炭酸ガス分圧について

吉岡 龍馬・金井 忠一

PARTIAL PRESSURE OF DISSOLVED CARBON DIOXIDE GAS OF GROUND WATERS IN LANDSLIDE AREAS

By Ryuma YOSHIOKA and Tadakazu KANAI

Synopsis

In order to estimate the partial pressure of dissolved carbon dioxide gas in natural waters of landslide areas, the following approximate formula is obtained: $\log P_{CO_2} = \log [HCO_3^-] - pH + 7.8$ at water temperature range, $0 \sim 30^\circ C$, by using hydration equilibrium of carbon dioxide gas and the first dissociation equilibrium of carbonic acid, and assuming that individual ion activity coefficients are unity. The authors have examined the relationships among the calculated dissolved carbon dioxide gas, bicarbonate contents and pH in the ground water sampled from various landslide areas. The following have been obtained: (1) The mode value of partial pressure distribution of carbon dioxide gas is found at $10^{-2.3}$ atmosphere in landslide areas, but at $10^{-3.1}$ atmosphere in granitic areas, (2) A possibility of distinction between stream and ground water from water quality is found by using a $pH-HCO_3^- - P_{CO_2}$ diagram, and (3) The solubility of biotite, chlorite, Ca-feldspar and K-mica is oversaturated with respect to that of calcite in landslide areas.

1. はじめに

地すべり地の陸水の水質は雨水が岩石や土壤中に浸透し、溶解・イオン交換・沈殿などの反応過程を通して形成される。従ってその水質は何んらかの形で、その水が通過してきた地盤内の情報を我々に提供してくれるはずである。著者らはこの考えに基いて現在まで地質、岩石および発生規模のことなる地すべり地域を対象に表流水・湧水などを定期的又は随時に採水・分析してきた。その結果地すべり地内外で水質は著しく異なっている場合が多いこと、 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 含量が他の化学成分に比べて多いこと、破碎帯地すべり地の SiO_2 含量は少ないこと、 Ca^{2+}/Na^+ 、 Ca^{2+}/Mg^{2+} の変動巾は第三紀層地すべり地では小さく、破碎帯地すべり地で大きいこと、 HCO_3^- 含量が約50~60 mg/l 以上に達した所ではカオリンとモンモリロナイトの共存がみられること、 HCO_3^- 含量は湧水量に対しては逆相関になるが、 SO_4^{2-} は正相関を示すことなどがわかってきた^{1)~6)}。

これらの諸事実から地すべり地の水質に岩石・土壌の変質・分解過程（地すべり粘土の生成過程）・構成鉱物などが反映されていることは確実といえる。岩石・土壌の化学的風化現象においては水素イオンが非常に重要な役割をはたす。この水素イオンを左右する因子として炭酸ガス・硫化水素、硫化物などがあるが炭酸ガスは大気中および天然水中に広く分布していることから最も重要な物質であると考えられる。本報告は地すべり地の陸水中に炭酸ガスがどの程度溶解しているかを調べ、またそれに基づいてその陸水の通過経路の推定を検討したものである。

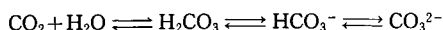
2. pH , HCO_3^- による CO_2 分圧の計算

対象とした地すべり地の位置を Fig. 1 に、またそれら地すべり地の地質的・岩石的諸要素の概略を Table 1 に示す。

水溶液中で炭酸物質はつぎのいずれかの状態で存在し、これらの各状態への配分は H^+ 濃度により決まる。

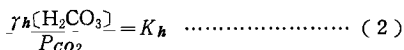
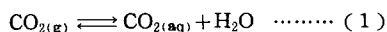
Table 1. Rocks of investigated areas

Investigated Areas	Rocks
1. Higashi-Nomyō	Dark gray mudstone, Liparitic tuff
2. Yumoto	Decitic tuff, Tuff breccia, Tuff mudstone
3. Kozuchiyama	Andisite, Tuff breccia, Sandstone mudstone
4. Miyagami	Conglomerate, Andisitic lava, Mudstone, Tuff, Tuff breccia
5. Maruyama	Lutaceous schist, Basic schist
6. Minami-Kaminaka	Mudstone, Conglomerate
7. Yoshiike	Mudstone, Sandstone
8. Kushibayashi	Silty clay
9. Kamenose	Granite, Andisite, Tuff, Conglomerate
10. Nagoro	Green rock
11. Shigetō	Slate
12. Chiyōja	Slate, Serpentine magma



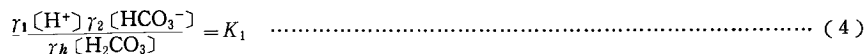
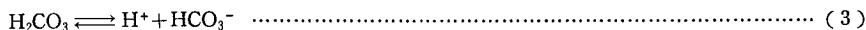
水溶液中の全 CO_2 濃度は $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ と H_2CO_3 との濃度の和であるが、 $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ と H_2CO_3 との濃度比は約670⁸⁾となり、全溶存 CO_2 濃度は $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ の濃度とほとんど等しく、慣例として $(\text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{CO}_3)$ の濃度を $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ として表わす。ここで〔〕はモル濃度。

一定の CO_2 分圧を示す気相と接触している水溶液中の CO_2 はその気相中の CO_2 と平衡を保っている。



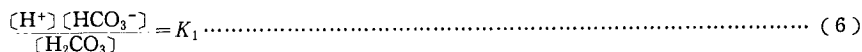
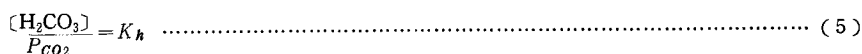
ここで、 P_{CO_2} は気相中の CO_2 の分圧、 r_h は $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ の活動度係数、 K_h は Henry 法則の係数で水温と電解質成分の濃度によって変化する。

また、 H_2CO_3 と HCO_3^- の間にはつぎの平衡が保たれる。



ここで、 r_1 と r_2 はそれぞれ H^+ と HCO_3^- の活動度係数、 K_1 は H_2CO_3 の第一次解離平衡定数で水温と電解質成分の濃度によって変化する。

非常に希薄な電解質溶液と考えられる淡水中では、(2)式と(4)式中の活動度係数はすべて1と考えてよい。従って(2)式と(4)式はそれぞれ次のようになる。



両式より $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ を消去し、対数をとると次のようになる。

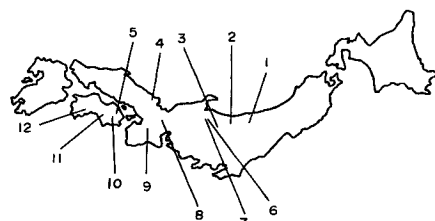


Fig. 1 Index map in landslide area

1. Higashi-Nomyō⁷⁾, 2. Yumoto⁷⁾,
3. Kozuchiyama, 4. Miyagami,
5. Maruyama²⁾, 6. Minami-Kaminaka⁸⁾,
7. Yoshiike⁸⁾, 8. Kushibayashi⁵⁾
9. Kamenose¹⁾, 10. Nagoro²⁾,
11. Shigeto²⁾ and 12. Chiyōja²⁾

$$\log P_{CO_2} = \log [HCO_3^-] - pH + pK_h + pK_1 \dots\dots\dots (7)$$

ここでの pK_h と pK_1 は水温にのみ依存する。

Harned と Davis¹⁰⁾ によると pK_h , pK_1 と水温 T (絶対温度) との関係はそれぞれ次のとおりである。

$$pK_h = \frac{2385.73}{T} + 0.015264T - 14.0184 \dots\dots\dots (8)$$

$$pK_1 = \frac{3404.71}{T} + 0.032786T - 14.8435 \dots\dots\dots (9)$$

(8)式および(9)式を用いて計算した pK_h , pK_1 と $(pK_h + pK_1)$ の値を **Table 2** に示す。

Table 2. Hydration equilibrium of carbon dioxide and first dissociation equilibrium of carbonic acid

t (°C)	0	5	10	15	20	25	30
pK_h	1.11	1.19	1.27	1.34	1.40	1.45	1.52
pK_1	6.57	6.51	6.46	6.41	6.38	6.35	6.32
$pK_h + pK_1$	7.68	7.70	7.73	7.75	7.78	7.80	7.84

水温 0°C における $(pK_h + pK_1)$ の値と 30°C におけるその値との差は 0.15 であり、野外での比色管による pH 測定の誤差 ± 0.1 とほとんど等しいので、通常の表流水・湧水では $(pK_h + pK_1)$ の値は水温とは無関係に一定とみなすことができる。ここでは水温 15°C における $(pK_h + pK_1)$ の値 7.8 を採用すると(7)式は次のように表わせる。

$$\log P_{CO_2} = \log [HCO_3^-] - pH + 7.8 \dots\dots(10)$$

すなわち、 HCO_3^- 含量と pH から簡単にその水溶液中の CO_2 分圧が計算できる。**Fig. 2** に(10)式を用いて計算した結果を示す。

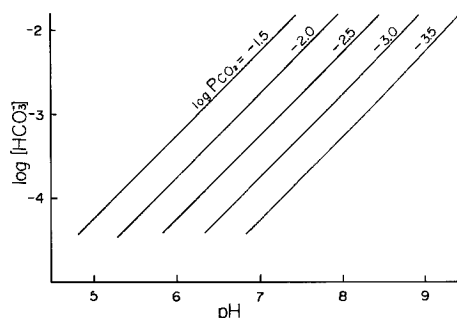
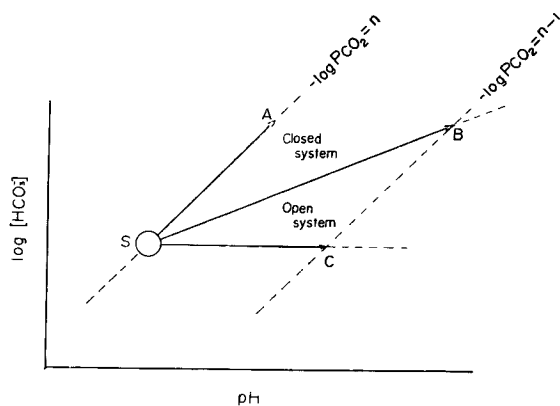
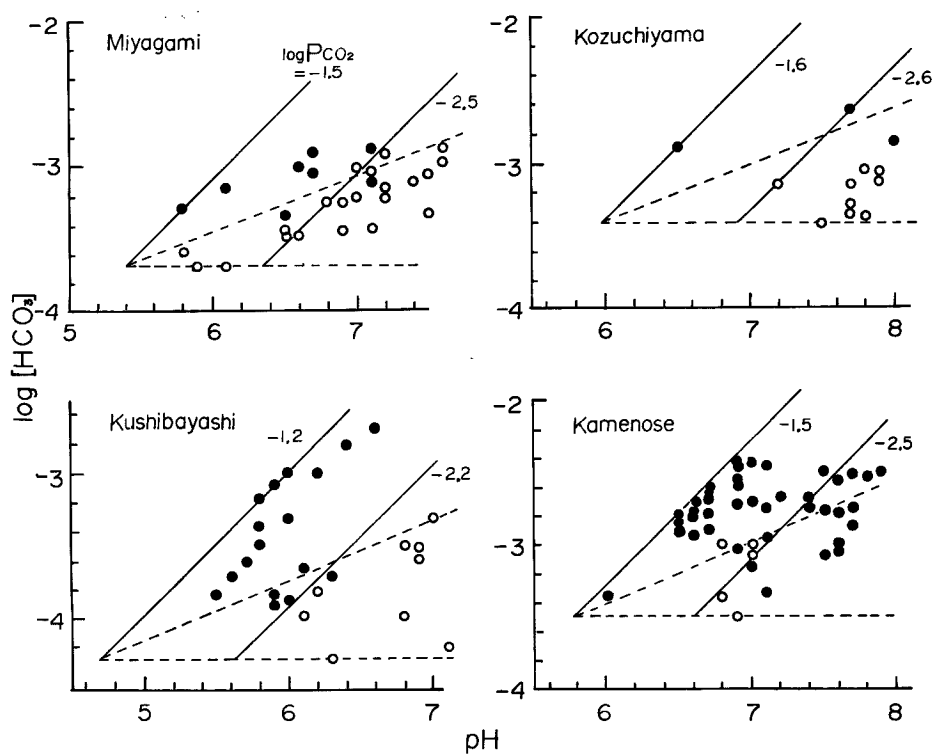


Fig. 2 P_{CO_2} lines calculated by using pH and HCO_3^- content.

3. pH , HCO_3^- と CO_2 分圧による表流水と湧水との分類

ある CO_2 分圧を有する水が岩石・土壤中を通過する段階であらたに CO_2 が供給されないとするならば、その水中の CO_2 は岩石・土壤と反応しながら HCO_3^- 濃度・ pH を高める。例えば、**Fig. 3** で初期の分圧 S は $\angle ASC$ の範囲内で減少するはずである。ベクトル SB は SA と SC のベクトル和であり、今、仮りに $\angle BSC$ 内を open system と呼び、 $\angle ASB$ 内を closed system と呼ぶことにすると、 S なる CO_2 分圧が一定の速度で減少して、より小さな分圧を示す線 BC に達するには open system を通る方が当然速くなる。

これらの関係を各地すべり地の水についてみたのが **Fig. 4A, 4B** である。**Fig. 4C** は参考のために崩壊の激しい六甲山系の水についてみたものである。図中の○印は表流水、●印は湧水・水平ボーリング孔水である。これらの図から表流水は宮神の2例、亀の瀬の1例を除くとすべて open system の範囲内に分布していることがわかる。また湧水・水平ボーリング孔水はほとんど closed system 内に分布していることがわかる。従って水中の HCO_3^- 濃度、 pH , CO_2 分圧から湧水と表流水の分離が可能である。

Fig. 3 pH-HCO₃⁻-Pco₂ diagramFig. 4A pH-HCO₃⁻-Pco₂ diagrams; ○: ground water and ●: stream

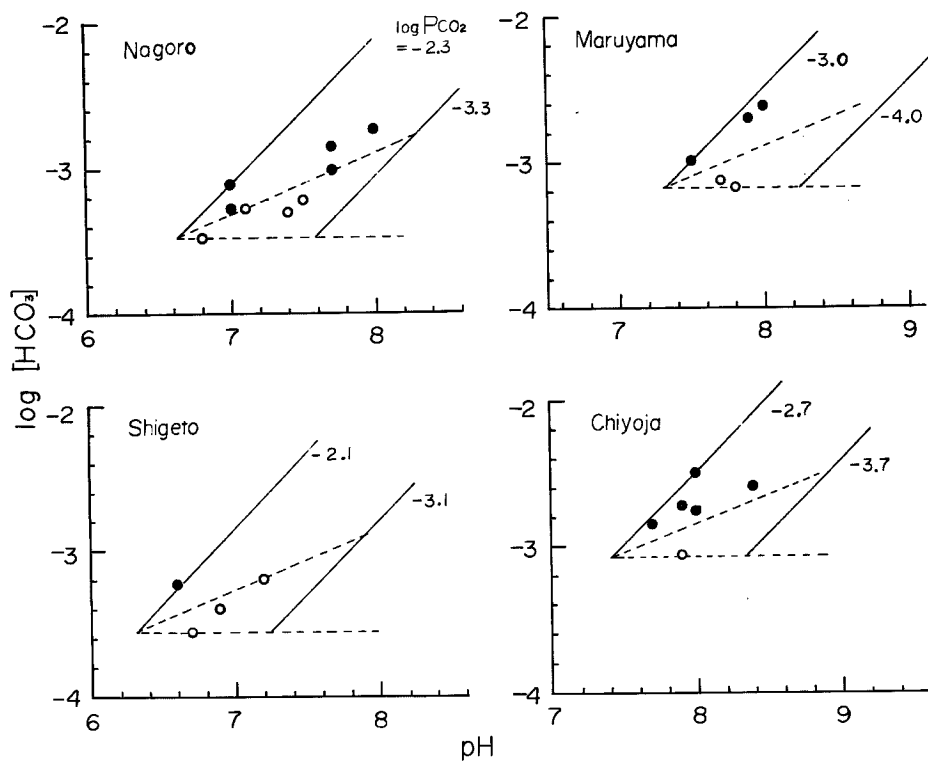


Fig. 4B Same as Fig. 3

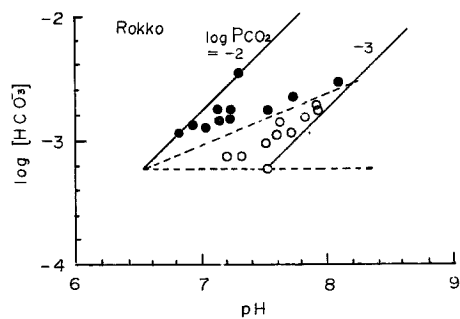


Fig. 4C Same as Fig. 3

4. 地すべり地域と風化花崗岩地域の CO_2 分圧の比較

Fig. 5 に分析試料数10点以上の地すべり地を対象に pH と HCO_3^- 濃度から計算した水中の CO_2 分圧の頻度分布を示す。 CO_2 分圧の分布範囲は $10^{-3.8} \sim 10^{-0.6}$ atm. であり、最大頻度は $10^{-2.4} \sim 10^{-2.2}$ atm. の間に出現し、全体の15.3%にあたる。出現頻度10%以上を示す分圧範囲は $10^{-3.0} \sim 10^{-2.2}$ atm. であり、全試料数(235)の49.3%となっている。また Fig. 6 に風化花崗岩地域の水中の CO_2 分圧の頻度分布を示す (Fig. 7 参照)。分圧の最大頻度は $10^{-3.2} \sim 10^{-3.0}$ atm. の範囲にあり全体の27%にあたる。出現頻度10%以上示す分圧は $10^{-3.6} \sim 10^{-2.6}$ atm. の間にあり、全試料数(414)の76.8%にも達する。

地すべり地の CO_2 分圧の最大頻度は風化花崗岩地域のそれより約1桁大きい所に出現しており、さらに風化花崗岩地域の方がきれいな分布状態を示している。

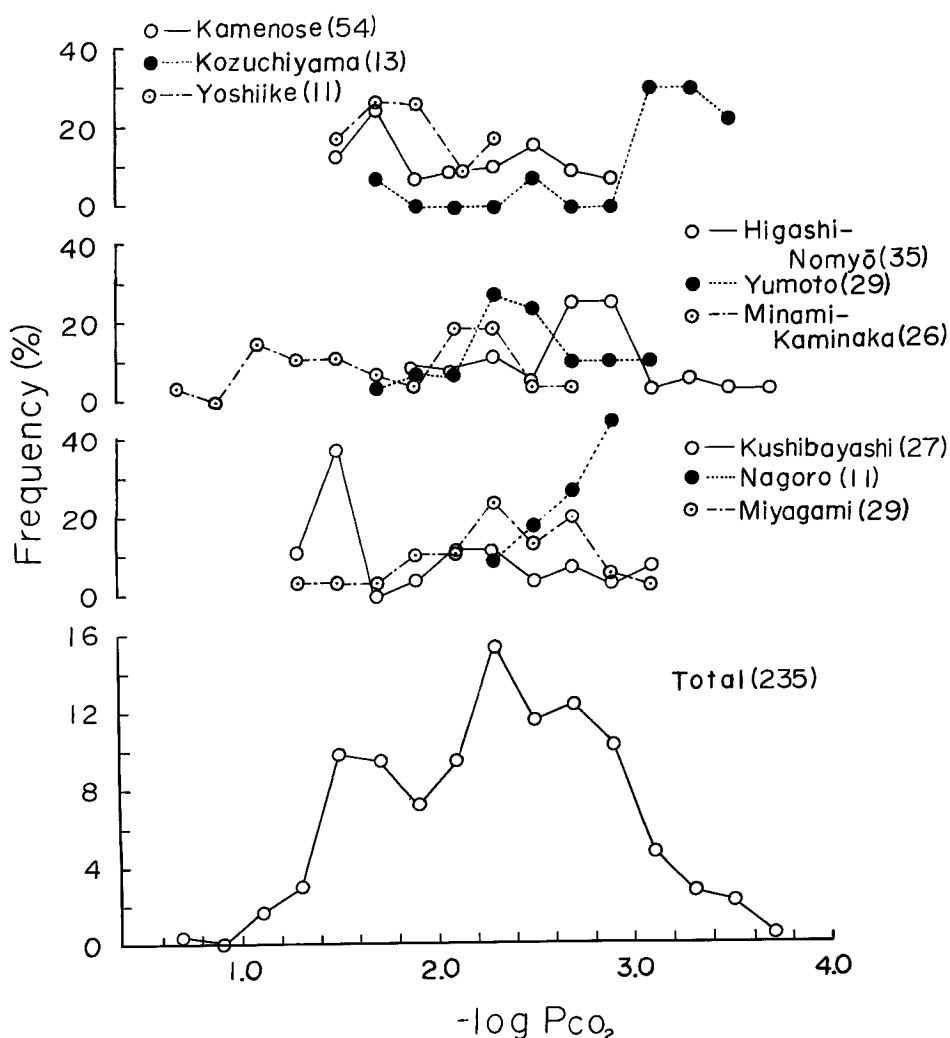


Fig. 5 Frequency of Pco_2 in landslide areas.

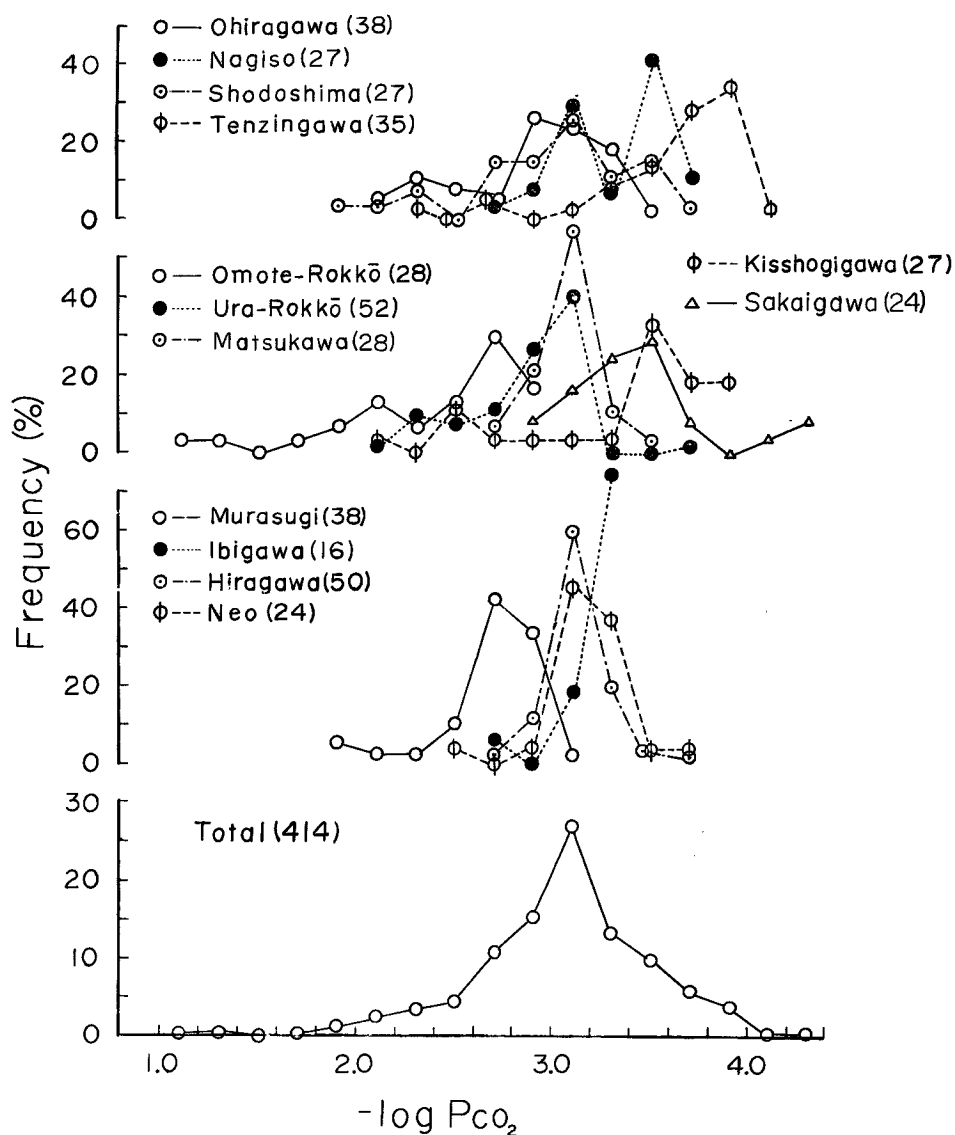
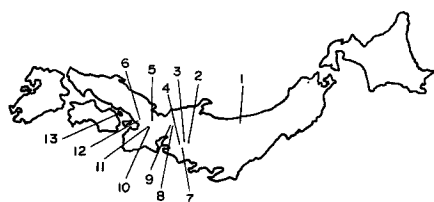
Fig. 6 Frequency of P_{CO_2} in weathered granitic areas.

Fig. 7 Index map in weathered granitic areas;

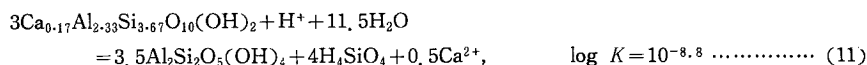
1. Murasugi, 2. Matsukawa¹⁴⁾,
3. Nagiso, 4. Ohiragawa¹⁵⁾,
5. Hiragawa, 6. Ura-Rokkō,
7. Sakaigawa¹⁴⁾, 8. Neogawa¹⁶⁾,
9. Ibigawa¹⁶⁾, 10. Tenzingawa,
11. Kissyō zigigawa, 12. Omote-Rokkō,
- and 13. Shōdoshima.

このように地すべり地域と風化花崗岩地域で CO_2 分圧が顕著にことなるのは、破碎帯・断層などを通して地下深所から CO_2 が供給される場合を除くと、 CO_2 の源になる有機物の存在量とその腐朽・分解速度に依存するものと考えられる。一般に地すべり地域は池・沼・湿地帯が多く存在し、また田畑はよく手入れされ、その土地の肥沃度がよい。従って施肥あるいは草本類による分解されやすい形態の有機物の土中への供給は多いと考えられる。しかるに風化花崗岩地域は地すべり地域に比べて水の浸透性がよく湿度は相対的に低く、樹木およびその落葉・枯枝の腐朽・分解速度は草本類よりもおそい。それ故、地すべり地域の土壌空気中の CO_2 分圧は風化花崗岩地域のそれより相対的に大きい。従って水中の CO_2 分圧も地すべり地域の方が大きくなるものと解釈される。

5. CO_2 分圧による鉱物の溶解度

各種鉱物の平衡溶解度が CO_2 分圧にどれだけ依存するかをみるためには、各溶存成分を HCO_3^- として表わした平衡溶解度を CO_2 の分圧として表わすことができる^{(11)・(12)・(13)}。

例えば、水溶液中に Ca—モンモリロナイトとカオリンが共存する場合の反応式と平衡定数は次のようになる。



(11)式の H^+ は CO_2 の溶解によって供給されるから

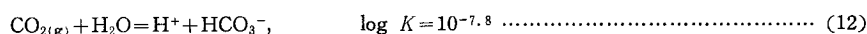


Table 3. Standard free energy of formation used in calculations (25°C and 1 atmosphere)

Species	Free Energy of Formation (Kcal/mol)	Reference
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-56.7	Garrels & Christ (1965) ⁽¹⁷⁾
H^+	0.0	"
Na^+	-62.6	"
K^+	-67.5	"
Mg^{2+}	-109.0	"
Ca^{2+}	-132.2	"
$\text{CO}_{2(g)}$	-94.3	"
HCO_3^-	-140.3	"
CO_3^{2-}	-126.2	"
H_4SiO_4	-312.7	Gardner (1970) ⁽¹⁸⁾
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albite)	-884.6	Robie (1962) ⁽¹⁹⁾
KAlSi_3O_8 (Microcline)	-892.6	Huang & Keller (1972) ⁽²⁰⁾
$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Anorthite)	-955.6	Richard et al. (1968) ⁽²¹⁾
$\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$ (Labradorite)	-931.1	Huang & Keller (1972) ⁽²⁰⁾
$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (K—Mica)	-1330.1	Huang (1973) ⁽²²⁾
$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Biotite)	-1362.5	Yariv (1971) ⁽²³⁾
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Kaolinite)	-903.1	Kittrick (1966) ⁽²⁴⁾
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Halloysite)	-898.4	Huang (1973) ⁽²²⁾
$\text{Na}_{0.33}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Na—Montmorillonite)	-1277.8	Helgeson (1969) ⁽²⁵⁾
$\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (Ca—Montmorillonite)	-1279.2	Helgeson (1969) ⁽²⁵⁾
$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (Chlorite)	-1954.8	Helgeson (1969) ⁽²⁵⁾
$\text{K}_{1.36}\text{Na}_{0.055}\text{Al}_{4.76}\text{Si}_{7.07}\text{O}_{19}(\text{OH})_6$ (Illite)	-2672.0	Kramer (1968) ⁽¹²⁾

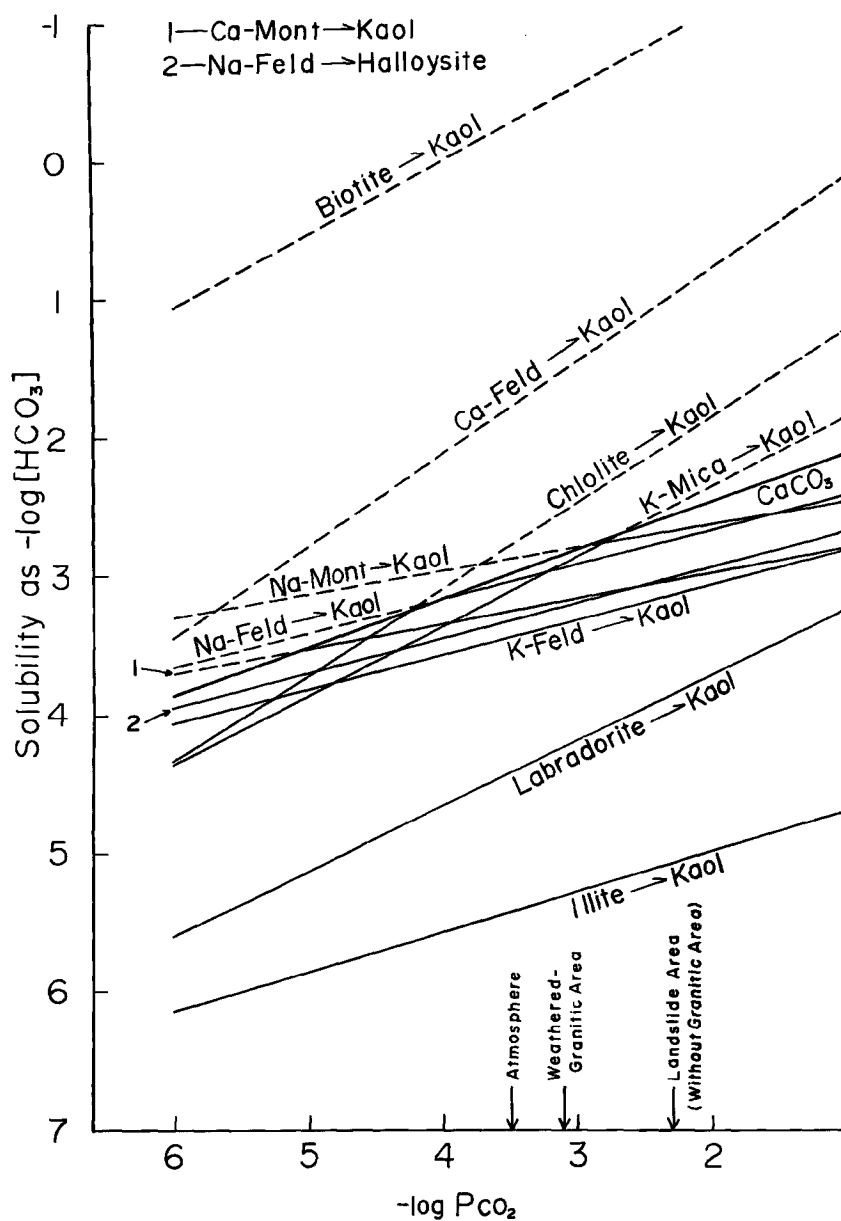


Fig. 8 Solubility of minerals

(11), (12)式から

$$\begin{aligned}
 & 3\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + 12.5\text{H}_2\text{O} \\
 & = 3.5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 4\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.5\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \\
 & \log K = \frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{Ca}^{2+}]^{\frac{1}{2}} [\text{HCO}_3^-]}{\text{Pco}_2} = 10^{-16.6} \dots\dots\dots (13)
 \end{aligned}$$

電荷バランス ($[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-]$) と化学量論的關係 ($[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1}{8} [\text{H}_4\text{SiO}_4]$) から, (13)式は次のようになる。

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \frac{1}{5.5} \log \text{Pco}_2 - 2.6 \dots\dots\dots (14)$$

このようにして各鉱物について計算した平衡溶解度を Fig. 8 に示す。なお Table 3 に平衡定数の計算に使用した最近の標準生成自由エネルギーの値を, また Table 4 に各種鉱物の平衡式と平衡定数とを示した。

Fig. 8 から黒雲母と Ca—長石はいずれの CO_2 分圧においても CaCO_3 に対して過飽和になっていることがわかる。また大気と風化花崗岩地域の CO_2 分圧では黒雲母, Ca—長石, Na—モンモリロナイト, 緑泥石が, 地すべり地域では黒雲母, Ca—長石, 緑泥石, カリ雲母が CaCO_3 に対して過飽和になっている。さらに Ca—長石, 黒雲母, 緑泥石の溶解度は CO_2 分圧によって顕著に影響をこうむることがわかる。平衡定数が大きく, かつ溶存種の化学量論的係数が大きいときには, HCO_3^- として表わした平衡溶解度は当然大きくなることもわかる (Table 4 参照)。

Table 4. Equilibrium constants used to calculate solubility of minerals

Reactions	log K (25°C)
Na—Feld. + H^+ + 4.5 H_2O = 0.5 Kaolinite + 2 H_4SiO_4 + Na^+	-0.15
Na—Feld. + H^+ + 4.5 H_2O = 0.5 Halloysite + 2 H_4SiO_4 + Na^+	-1.9
K—Feld. + H^+ + 4.5 H_2O = 0.5 Kaolinite + 2 H_4SiO_4 + K^+	-2.4
0.5Ca—Feld. + H^+ + 0.5 H_2O = 0.5 Kaolinite + 0.5 Ca^{2+}	+8.5
K—Mica + H^+ + 1.5 H_2O = 1.5 Kaolinite + K^+	+5.1
3Na—Mont. + H^+ + 11.5 H_2O = 3.5 Kaolinite + 4 H_4SiO_4 + Na^+	-8.2
3Ca—Mont. + H^+ + 11.5 H_2O = 3.5 Kaolinite + 4 H_4SiO_4 + 0.5 Ca^{2+}	-8.8
0.1 Chlorite + H^+ = 0.1 Kaolinite + 0.1 H_4SiO_4 + 0.5 Mg^{2+} + 0.5 H_2O	+6.6
0.69 Illite + H^+ + 3.93 H_2O = 1.65 Kaolinite + 1.6 H_4SiO_4 + 0.038 Na^+ + 0.94 K^+	-7.5
0.14 Biotite + H^+ + 0.07 H_2O = 0.07 Kaolinite + 0.29 H_4SiO_4 + 0.14 K^+ + 0.43 Mg^{2+}	+11.4
0.63 Labradorite + H^+ + 1.5 H_2O = 0.5 Kaolinite + 0.5 H_4SiO_4 + 0.25 Na^+ + 0.38 Ca^{2+}	+1.6
$\text{CO}_{2(gas)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	-7.8

6. む す び

炭酸ガスの水和平衡と炭酸の第一次解離平衡から溶存炭酸ガス分圧の計算をおこなう近似式を誘導し, その式を用いて, 第三紀層および破砕帯地すべり地域 9 箇所対象に, それらの地域における陸水中の溶存炭酸ガス分圧の計算をおこない次の事柄がわかった:

(1) 地すべり地域の溶存炭酸ガス分圧の最大頻度は $10^{-2.4} \sim 10^{-2.2}$ atm. の間に出現し, 全資料数 (235) の 15.3%にあたる。また, 風化花崗岩地域のそれは $10^{-3.2} \sim 10^{-3.0}$ atm. で全試料数 (414) の 27%であった。

(2) 黒雲母, Ca—長石はいずれの炭酸ガス分圧においても方解石に対して過飽和になっている。また大気と風化花崗岩地域の炭酸ガス分圧では黒雲母, Ca—長石, Na—モンモリロナイト, 緑泥石が, 地すべり地域で

は黒雲母，Ca—長石，緑泥石，K—雲母が方解石に対して過飽和になっている。

(3) $pH-HCO_3^- - Pco_2$ ダイアグラムから，湧水と表流水の分離が可能である。

終りに，本研究を遂行するにあたり終始御激励と御指導を賜った本研究所奥田節夫教授および資料整理と図面作製に際し御援助を賜った本研究所研修生大崎安彦氏に対し深甚なる謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 吉岡龍馬・奥田節夫：水質からみた亀の瀬地すべり地帯の粘土鉱物生産量の推定，京都大学防災研究所年報 No. 15—B, 1972, pp. 171—182.
- 2) 吉岡龍馬・古谷尊彦：地質的環境のことなる地すべり地の水質特性について，京都大学防災研究所年報 No. 16—B, 1973, pp. 127—139.
- 3) 吉岡龍馬・奥田節夫：亀の瀬地すべり地における地下水の化学組成と流量について，京都大学防災研究所年報 No. 16—B, 1973, pp. 141—149.
- 4) 奥田節夫・吉岡龍馬：地すべりと地下水の水質，施工技術，Vol. 6, No. 7, 1973, pp. 25—33.
- 5) 吉岡龍馬・竹内篤雄・神山孝吉：串林地すべり地の湧水量と溶存化学成分との関係，京都大学防災研究所年報 No. 17—B, 1974, pp. 279—288.
- 6) Yoshioka, R. : Estimation of Amounts of Weathered Products Through Chemical Composition of Waters in the Kamenose Landslide Area, (in press).
- 7) 中村誠佑・北野康・飯田修・片岡順：地すべり地帯の地下水の水質 I—新潟県東野名および湯本地域—，地球化学，Vol. 6, No. 1, 1973, pp. 10—20.
- 8) 高倉盛安・木村進・藤森一郎：富山県西部丘陵地すべり地帯における陸水の水質，工業用水，No. 163, 1972, pp. 32—43.
- 9) Kern, D. M. : The Hydration of Carbon Dioxide, J. Chem. Ed. Vol. 37, 1960, pp. 14—23.
- 10) Harned, H. S., and R. Davis, Jr. : The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°, J. Amer. Chem. Soc. Vol. 65, 1943, pp. 2030—2037.
- 11) Stumm, W., and J. V. Leckie : Chemistry of Ground Waters—Models for Their Composition, Environmental Sci. and Tech., Vol. 1, 1967, pp. 298—302.
- 12) Kramer, J. R. : Mineral-Water Equilibria in Silicate Weathering, Intern. Geol. Congr., 23rd, Prague, Vol. 6, 1968, pp. 507—525.
- 13) Stumm, W., and J. J. Morgan : Aquatic Chemistry—An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters, 1970, J. Wiley & Sons. Inc. New York. 583p.
- 14) 北野康・加藤喜久雄：昭和44年8月奥三河・天竜水害地域における天然水の水質，昭和44年8月水災害の総合的調査研究報告書，1970, pp. 12—15.
- 15) 中村誠佑・北野康・神谷谷：47.7豪雨による西三河山腹崩壊地域天然水の水質，地球化学，Vol. 6, No. 1, 1973, pp. 21—27.
- 16) 北野康・加藤喜久雄：揖斐川および根尾川流域における天然水の水質，昭和40年9月の豪雨および，24号台風による風水害の調査とその防災研究報告書，1966, pp. 122—125.
- 17) Garrels, R. M., and C. L. Christ : Solutions, Minerals and Equilibria, 1965, Harper and Row, New York, 450p.
- 18) Gardner, L. R. : A Chemical Model for the Origin of Gibbsite from Kaolinite, Amer. Mineral. Vol. 55, 1970, pp. 1380—1389.
- 19) Robie, R. A. : Thermodynamic Properties of Minerals, U. S. Geol. Surv. Open File Rept. TEI-816.
- 20) Huang, W. H., and W. D. Keller : Standard Free Energies of Formation Calculated from Dissolution Data Using Specific Mineral Analyses, Amer. Mineral., Vol. 57, 1972, pp. 1152—1162.
- 21) Robie, R. A., and D. R. Waldbaum : Thermodynamic Properties of Minerals as Related Substances at 298. 15°K (25°C) and One Atmosphere (1013 bars) Pressure and Higher Temperatures, U.

- S. Geol. Surv. Bull., 1259, 1968.
- 22) Huang, W. H. : New Stability Diagrams of Some Clay Minerals in Aqueous Solution, Nat. Phys. Sci. Vol. 243, 1973, pp. 35—37.
- 23) Yariv, S. : Some Calculated Standard Free Energy Changes During Chemical Weathering of Rock-Forming Silicates, Isr. Jour. Chem., Vol. 1971, pp. 695—710.
- 24) Kittrick, J. A. : Free Energy of Formation of Kaolinite from Solubility Measurements, Amer. Mineral., Vol. 51, 1966, pp. 1457—1466.
- 25) Helgeson, H. C. : Thermodynamics of Hydrothermal Systems at Elevated Temperatures and Pressures, Amer. J. Sci. Vol. 267 pp. 729—804.