

40. 鉱物の化学的風化による酸中和能の流域比較

COMPARISON OF ACID-NEUTRALIZATION BY CHEMICAL WEATHERING BETWEEN WATERSHEDS

池田英史^{*}・宮永洋一^{*}

Hideshi IKEDA^{*}, Yoichi MIYANAGA^{*}

ABSTRACT: Acid deposition in eastern Asia will increase and exceed those encountered in northern Europe and north-eastern USA. Consequently, freshwater in Japan is likely to become acidified. In order to predict the long-term acidification of freshwater, it is necessary to evaluate acid neutralization mechanisms operative in Japanese watersheds.

In this report, an estimation method for acid-neutralization by chemical weathering is proposed. This method is composed by quantifying input - output budgets, and estimation of chemical weathering reactions of minerals in watershed. Using this estimation method, acid-neutralization mechanism is compared between acidified and non-acidified watersheds.

By this comparison, acid deposition is neutralized in Japanese non-acidified watersheds by chemical weathering reactions of primary minerals. On the other hand, in acidified watershed in U.S.A., chemical weathering rates of primary minerals are much smaller than those in Japanese non-acidified watersheds, consequently acid deposition is not neutralized in this watershed. On the basis of comparison for chemical weathering rates and site descriptions of watersheds, it is estimated that chemical weathering rates in watersheds are effected by the depth of weathering layer and acid deposition.

KEYWORDS: Acid Deposition, Watershed, Chemical Weathering, Input-output

1. はじめに

北欧やアメリカ北東部では、1960年代より酸性降下物が原因と考えられる湖沼、河川の酸性化が報告されているが、わが国の河川の大部分では顕著な酸性化は認められていない^{1,2)}。本研究では、流域の物質収支と鉱物の化学的風化反応式を用いて、鉱物の化学的風化による酸性降下物の中和作用を定量的に評価する手法を提案し³⁾、酸性化した流域と酸性化していない流域について化学的風化による中和作用を比較・検討した。なお本研究のうち日本国内の流域調査については、通商産業省資源エネルギー庁からの受託研究として行ったものである。

2. 鉱物の化学的風化による中和作用の評価法

2.1 流域の物質収支と風化反応

鉱物は本来、その種類に特有な風化速度があるが⁴⁾、実際の流域では気温、降水量や固液の接触面積などの条件により風化速度は変化する。ここでは、流域内の物質収支を基に、流域内での鉱物の風化速度と中和作用を評価する方法について述べる。

流域内の土壌水、地下水に溶解している物質のうち、気相との反応がないものについては、以下に示す流域内での物質収支式⁵⁾が成立すると考えられる。

$$(\text{Output}) - (\text{Input}) = (\text{Weathering}) \pm \Delta \text{ exchange pool} \pm \Delta \text{ biomass} \quad (1)$$

ここに、Output：河川水に溶解して流域から流出する量、Input：大気から降下する量、Weathering：鉱

^{*} (財)電力中央研究所我孫子研究所環境科学部 Environmental Science Department, Abiko Research Laboratory,
Central Research Institute of Electric Power Industry

物の風化により供給される量, Δ exchange pool: 土壌とのイオン交換反応による供給量, Δ biomass: 樹木による供給量, である。このうち, 鉱物の風化については鉱物種 i から風化によって放出される化学種 x の量 F_{xi} は次式で与えられる。

$$F_{xi} = -a_{xi} \frac{dM_i}{dt} \quad (2)$$

ここに, a_{xi} : 鉱物種 i の風化反応式におけるイオン x の当量比, M_i : 鉱物種 i の流域内含有量, である。この場合, 鉱物種 i の流域内における風化速度は, 流域内含有量の減少率 $-dM_i/dt$ であらわされる。よって流域内に含まれる主要な鉱物について式(2)を合計すれば, 風化により供給される化学種 x の総量が求められる。したがって, 式(1)において樹木の項を無視すると化学種 x についての物質収支は下記の(3)式で示される。

$$\text{Output}(x) - \text{Input}(x) = -\sum_i \left(a_{xi} \frac{dM_i}{dt} \right) \pm \Delta \text{exchange pool} \quad (3)$$

ここで, $\text{Output}(x)$, $\text{Input}(x)$ は流域全体の物質収支から, a_{xi} は推定した風化反応式から求められ, 未知数は, dM_i/dt , $\Delta \text{exchange pool}$ となる。

ここでは, 流域内で供給されているイオンおよび H_4SiO_4 について求めた収支式を連立させることにより, 鉱物の風化速度とイオン交換反応による供給量を同時に求める。この際に, H_4SiO_4 はイオン交換によって供給されず, 風化に対して極めて安定である石英を除く鉱物の風化によってのみ供給されるので, 風化速度を評価するうえで有効な指標となる。

2.2 流域の物質収支の算定

流域に流入する物質には, 降水に溶解する湿性降下物と, 降下塵やガスの形で林冠に捕集される乾性降下物がある。湿性降下物量は降水量と降水水質の積より求められる。また, 乾性降下物量は, 大気中の粒子状物質濃度と空気力学的手法により求められた沈着速度との積より求める。一方, 流域から流出する量は, 河川水質と流出高の積で求められる。

2.3 流域内での風化反応式の推定

母岩中に含まれる鉱物の化学的風化反応式を以下に示す。



ここでは, 一次鉱物, 二次鉱物の種類を同定し, 風化反応式を推定する。また一次鉱物の組成をもとに, 全岩分析結果の再現を行い, 同定結果を検証すると同時に鉱物の含有量を求める。一次鉱物の種類は, 流域内で採取したコアサンプル, もしくは露頭から採取された母岩試料の分析により決定する。分析方法は, 偏光顕微鏡による観察, 不定方位法による X 線回折である。また方解石 ($CaCO_3$) については, 1N-HCl を用いて同定する。一次鉱物の化学組成については 波長分散分析型の Electron Probe Micro Analyzer を用いて, 元素組成分析 (ZAF 法) により決定する。二次鉱物の種類は, 母岩試料の $2\mu m$ 以下の画分についての X 線回折 (定方位法無処理, エチレングリコール処理, HCl 処理), および土壌水, 地下水の水質を鉱物の風化安定図上にプロットすることにより決定する。以上で得られた流域全体の物質収支式と, 一次鉱物の風化反応式を用いて水質の再現計算を行い, (3)式の $-dM_i/dt$ にあたる流域内の鉱物の風化速度を求める。

3. 酸中和作用の流域比較

3.1 対象とした流域

上記の方法を用いて, 流域内における鉱物の化学的風化による中和作用を比較した。比較の対象とした流域は, 日本国内の手取川水系中宮流域 (石川県吉野谷村), 天竜川水系陣が畑流域 (長野県浪合村)⁶⁾, 吉野川水系東谷流域 (高知県本川村)⁷⁾ と, アメリカ国内の Woods#2 流域 (NewYork 州 Adirondack 公園内)^{8,9)} の 4 流域である。各流域の位置と地形を図-1 に, 流域の特性を表-1 に示す。いずれの流域についても工場

や鉱山などの人為汚染はなく、地下水、河川水の水質に影響を与える外部因子は酸性降下物のみであると考えられる。

3.2 流域の物質収支と河川水質

4 流域における年間の H^+ 、塩基、 HCO_3^- 、 H_4SiO_4 の Input を図-2 に、Output を図-3 に示す。また観測を実施した1年間の河川水質の平均を表-1 に示す。ここで日本国内の3流域の乾性降下物量についてはTakahashi et al. (1995)¹⁰⁾による降下速度および電力中央研究所による観測結果¹¹⁾を用いて算出した。Woods#2 流域についてはShepard (1989)¹²⁾の観測結果を用いた。

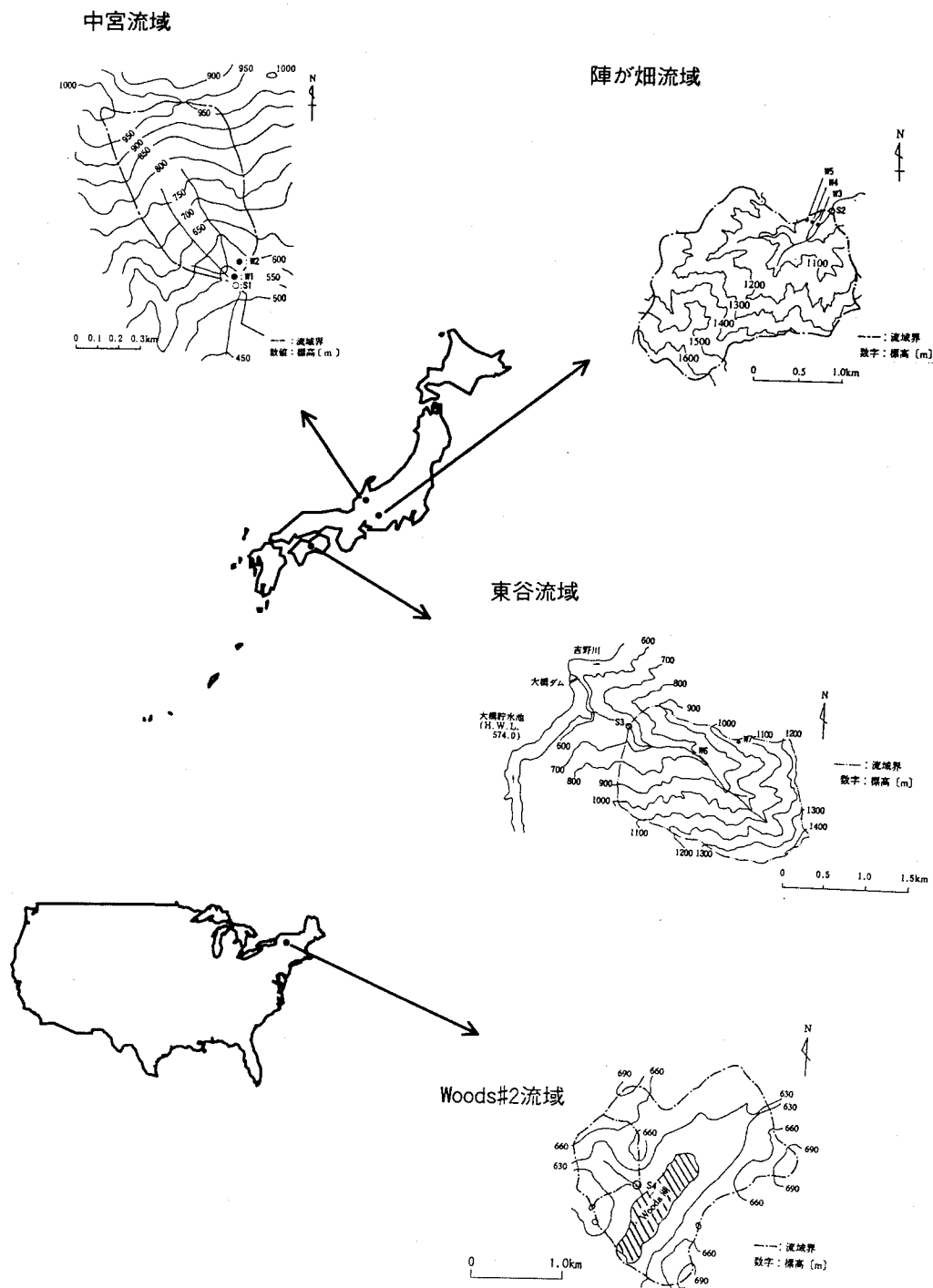


図-1 比較対象とした流域の位置と地形

この結果を流域別にみると、中宮流域は河川水の pH が 7.9、アルカリ度が 880 μ eq/l と 4 流域のなかで最も大きい。また、塩基イオン、 HCO_3^- の流域からの供給量 (= Output-Input) も大きい。それに対して、陣が畑流域は pH 7.2、アルカリ度 130 μ eq/l と日本国内の 3 流域の中では最も酸緩衝能が小さいと考えられる。これは流域の母岩が花崗閃緑岩であり、表層土壌が残積未熟土という地質、土壌条件によるものと考えられる。したがって、アルカリ度の主要な成分である HCO_3^- や塩基イオンの供給量は少ないが、風化の指標となる H_4SiO_4 の供給量は大きい。東谷流域は同じく 7.7, 440 μ eq/l と中宮流域について大きく、塩基イオンと HCO_3^- が流域内で多く供給されている。以上の日本国内の 3 流域では、図-3 に示すように H^+ は流域からはほとんど流出しておらず、いずれの流域においても酸性降下物は中和されていることがわかる。一方、Woods#2 流域では、pH が 4.7、アルカリ度が -10 μ eq/l であり、酸性化が進んでいる。図-2, 3 に示すように H^+ の Input は酸性化していない日本の流域と大差はないが、その一部は中和されることなく河川へ流出している。また、塩基、 H_4SiO_4 の供給量は日本の流域に比べて小さく、風化による中和が小さいと考えられる。

表-1 流域の諸元・水質

	中宮	陣が畑	東谷	Woods#2
位置	N 36° 16' E 136° 41' (石川県)	N 35° 21' E 137° 43' (長野県)	N 33° 45' E 133° 20' (高知県)	N 43° 52' W 74° 58' (米国 N. Y. 州)
流域面積 (km ²)	0.6	3.6	3.6	0.306
標高 (m)	470~1010	940~1660	600~1400	600~670
標高差 (m)	540	720	800	70
年間降水量 (mm)	2723	2363	2147	1230
降水 pH	4.7	4.8	5.0	4.3
酸降下量 (eq/ha/y)*	780	489	507	750
地質	砂岩・頁岩	花崗閃緑岩	緑色片岩 黒色片岩	片麻岩
表層土壌	褐色森林土	残積未熟土	褐色森林土	ポドゾル
植生	針葉樹50% 広葉樹30%	針葉樹40% 広葉樹60%	針葉樹50% 広葉樹30%	針葉樹 Hardwood
河川水 pH (年平均)	7.9	7.2	7.7	4.7
河川水アルカリ度 (μ eq/l, 年平均)	880	130	440	-10
観測期間	'87.12.1 -'88.11.30	'89.10.1 -'90.9.30	'93.10.1 -'94.9.30	'88.10.1 -'89.9.30

*: 湿性降下物、乾性降下物中のカチオン総量からアニオン総量を差し引いた値

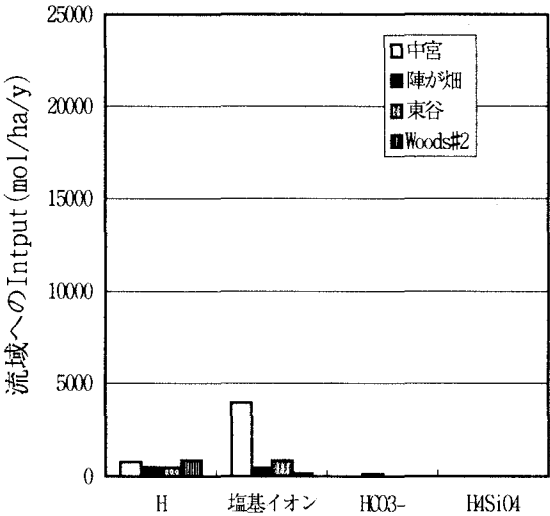


図-2 比較対象とした流域の年間の Input

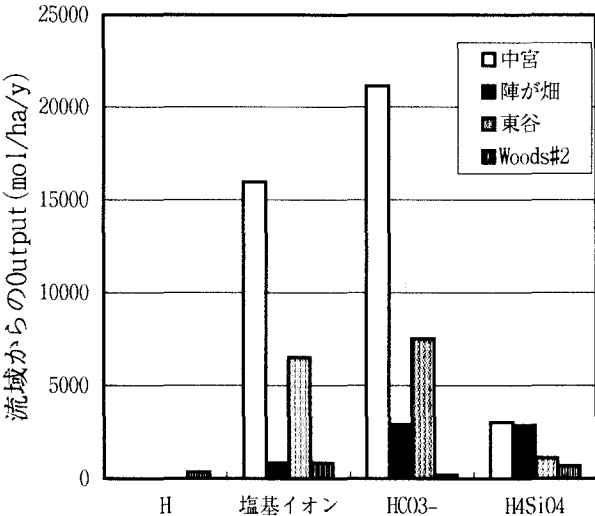


図-3 比較対象とした流域の年間の Output

3.3 流域内の風化反応式

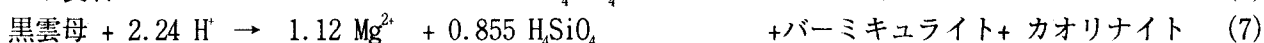
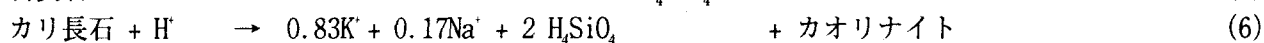
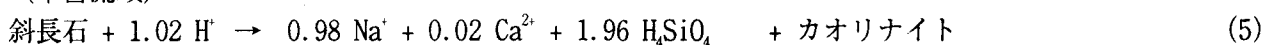
偏光顕微鏡観察と全岩についての X 線回折より
 同定された一次鉱物の種類および、全岩化学組成
 と鉱物別の化学組成より算出した含有量を表-2 に
 示す。表に示すように、全ての流域において石英
 と斜長石は含まれている。また、カリ長石は東谷
 を除く 3 流域に、黒雲母は中宮、陣が畑流域に含
 まれている。一方、角閃石は Woods#2 流域のみで、
 白雲母、緑泥石、方解石は東谷流域のみで観察さ
 れた。以上の検討と 2 次鉱物に関する検討に基づ
 き、各流域で生じていると考えられる風化反応式
 のうち物質収支に関わる部分を以下に示す。なお、
 石英については化学的風化に対して極めて安定であると考えられるため、以下の考察には含めなかった。

表-2 各鉱物の含有量 (重量%)

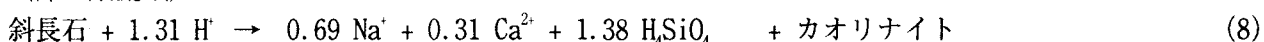
流域	中宮	陣が畑	東谷	Woods#2
石英	29.4	34.8	32.5	19.0
斜長石	26.8	28.4	21.3	32.9
カリ長石	8.6	20.6		34.4
黒雲母	27.8	10.2		
角閃石				6.5
白雲母			27.1	
緑泥石			9.0	
方解石			18.6	

*: 方解石は深度14.9-15.1mのコア中の値

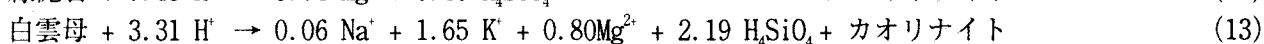
(中宮流域)



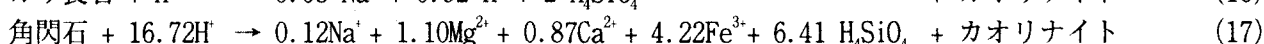
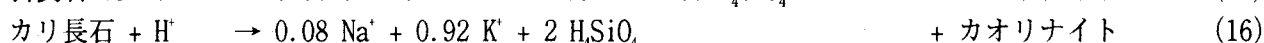
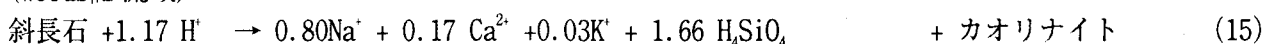
(陣が畑流域)



(東谷流域)



(Woods#2 流域)



3.4 各流域の風化速度の算出

以上で検討した各流域の物質収支および、鉱物の風化反応式に基づき対象流域の中和作用を検討した。3.3
 で示した各流域内の鉱物の化学的風化反応式と流域全体の物質収支により算出した、各鉱物の風化速度と交
 換性イオンの供給量を表-3 に示す。表では単位面積において風化される鉱物の量および、土壌から供給さ
 れる交換性イオンの量を示している。表中の鉱物のうち、方解石については(14)式に示したように H_4SiO_4 を
 放出しないため、交換性 Ca^{2+} との分離が行えない。よって土壌中の交換性 Ca^{2+} を分析し、交換性 Ca^{2+} を含ま
 ず、かつ方解石を含む層で Ca^{2+} が供給された場合は“方解石の風化による Ca^{2+} ”とし、交換性 Ca^{2+} を含む層
 で Ca^{2+} が供給されている場合は、“方解石の風化 and/or 交換性 Ca^{2+} の供給”とした。表-3 に示すように、
 全ての流域に存在する斜長石の風化速度を比較すると、(陣が畑)>(中宮)>(東谷)>(Woods#2)の順となる。
 また、流域内で風化される鉱物の量全体を比較すると、(東谷)>(中宮)>(陣が畑)>(Woods#2)の順序と
 なり、日本国内の 3 流域に比べて Woods#2 流域における鉱物の風化速度が小さいことがわかる。

3.5 風化作用と水質との関係

以上で算出した各流域における風化速度と中和作用、水質との関係について考察する。日本の3流域のうち中和作用が最も小さいと考えられる陣が畑流域と、酸性化が進んでいる Woods#2 流域について、酸性物質の中和作用を比較した。陣が畑流域では図-4 に示すように、斜長石、黒雲母の化学的風化により酸性物質の90%以上が中和されている。また残りの4%についても方解石の風化 and/or イオン交換反応で中和されており、図-3 に示すように河川へのHの流出は極めて小さい。それに対して、Woods#2 流域では表-3 に示したように流域内での風化速度が小さい。そのため図-5 に示すように酸性物質の45%しか鉱物の化学的風化により中和されていない。残りの55%のうち、33%はイオン交換反応により中和されているが残りの22%は中和できず、図-3 に示すように河川へ流出していると考えられる。以上より、日本国内の流域と Woods#2 流域との水質の差は、流域内の土壌・岩石中に含まれる鉱物の風化速度の差によると考えられる。また日本国内の3流域の風化層の重量、各鉱物の含有比より求めた単位面積あたりの鉱物含有量と鉱物の風化速度を比較した結果、現在の風化速度が継続すると仮定した場合、土壌・母岩中に含まれる鉱物が消失するまでは10万年オーダーの時間が必要であり、その期間は鉱物の化学的風化による中和作用は継続すると考えられる。

表-3 各流域における風化速度、交換性イオン供給量および流域の特性

	中宮	陣が畑	東谷	Woods#2
鉱物の風化速度(mol/ha/y)				
斜長石	1016	1562	487	288
カリ長石	25	0		10
黒雲母	1183	330		
角閃石				31
緑泥石			115	
白雲母			59	
方解石			4485	
交換性イオンの供給量(mol/ha/y)				
方解石 and/or 交換性Ca ²⁺	8902	277		239
交換性Mg ²⁺		-213		44
交換性Na ⁺	736		99	
流域の特性				
風化層厚さ(m)	30	17	8	2.5
風化層の重量(kg/m ²)	4.67E+04	3.12E+04	1.83E+04	1.25E+03
H降下量(eq/ha/y)	780	489	507	898
降水の滞留時間(y)	0.227	0.019	0.016	0.019
年平均気温(℃)	7.0	4.5	7.6	5.1

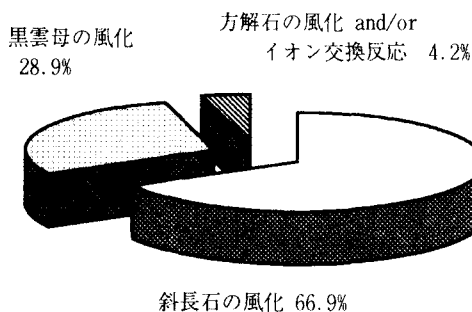


図-4 陣が畑流域における酸の中和作用
(比率は中和されたHの当量比)

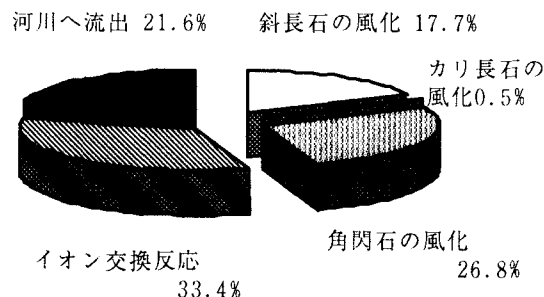


図-5 Woods#2 流域における酸の中和作用
(比率は中和されたHの当量比)

3.6 流域特性と風化速度との関係

以上の検討により求められた各流域における鉱物の風化速度と流域の特性との関係により検討する。本来、各鉱物には固有の風化速度がある。しかし、実際の流域では、気温、降水量、土壌・母岩中の鉱物含有率、不飽和層の含水状態、土壌粒子の表面形状、植生により生産される不飽和層中のCO₂分圧、酸性物質降下量、風化に関わる風化層の厚さ、降水の流域内滞留時間などの因子により、“流域内における”風化速度が決定される。これらの風化速度を左右する因子のうち今回の流域において定量化できる酸性物質降下量、風化層の厚さ、風化層中に含まれる鉱物重量、降水の流域内滞留時間、気温との影響について検討する。各流域の値を表-3に示す。このうち、滞留時間は河川流出高を基にChen et al. (1984)¹³⁾の方法により求めた。図-6にWoods#2流域を1とした各流域における斜長石の風化速度の比を示す。また、各流域の風化層の風化層中に含まれる斜長石の単位重量あたりの風化速度と、単位重量・単位降下量あたりの風化速度の比を合わせて示す。算出の方法および用いる観測結果を以下に示す。

(単位重量あたりの風化速度)

$$= (\text{流域内の風化速度, 表-3}) / \{(\text{風化層の重量, 表-3}) * (\text{鉱物の含有率, 表-2})\} \quad (18)$$

(単位重量、単位降下量あたりの風化速度)

$$= (\text{単位重量あたりの風化速度}) / (\text{酸降下量, 表-1}) \quad (19)$$

図-6の実線に示すように、各流域の斜長石の風化速度(単位面積当たり)そのものを比較すると流域間の差は大きい。しかし破線で示した各鉱物の単位重量・単位沈着量あたりの風化速度は中宮流域を除くとはほぼ同じ値となった。これより各流域における鉱物の風化速度は、式(18)、(19)で用いた風化層の重量(風化層の厚さ)、鉱物の含有率、酸降下量の影響を強く受けると考えられる。一方、他の3流域に比べて中宮流域では、単位重量・単位沈着量あたりの風化速度が小さい結果が得られた。これは、他の流域に比べて中宮流域では崖錐堆積物が約10mと厚いため、鉱物表面の風化反応がかなり進んでおり、反応基密度が小さいためと考えられる。一方、滞留時間や気温の影響については影響の程度は、風化層の厚さや酸降下量に比べて小さいと考えられる。

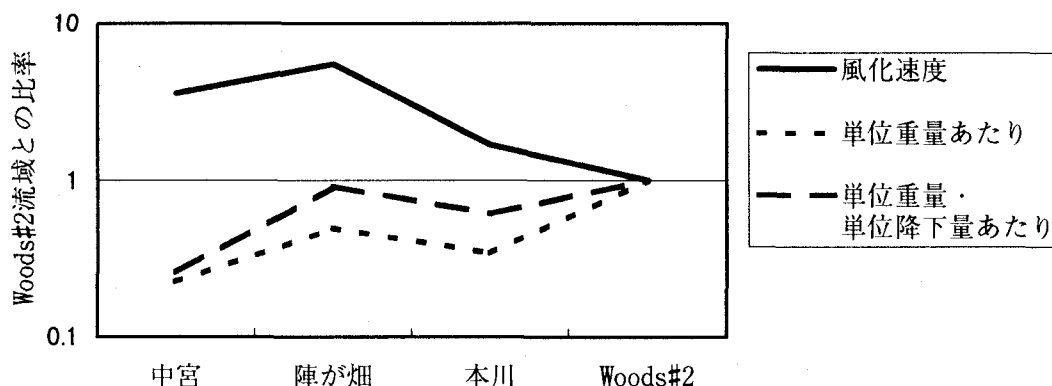


図-6 各流域内における斜長石の風化速度の比較

4. 結論

本報告では、流域全体の物質収支と鉱物の化学的風化反応式に基づいて、流域全体の風化反応による酸中和作用を定量的に評価する手法を提案した。さらにこの手法を用いて、日本国内の酸性化していない流域と、アメリカ国内の酸性化した流域について、酸性降下物を中和する作用について比較した。その結果、流域全体の物質収支を比較すると流域に降下する酸性物質の量には大きな差がないにもかかわらず、アメリカ国内の流域では酸の一部が十分に中和されずに河川へ流出していた。この原因として、酸性化したアメリカの流

域では、日本の流域に比べて鉱物の化学的風化速度が小さく、酸性降下物を十分に中和していないと考えられる。一方、日本国内の流域では風化作用により酸性降下物が中和されており、またこの中和作用は長期間継続すると考えられることより、対象とした日本国内3流域では酸性降下物による将来の水質変化は小さいと考えられる。また、各流域に含まれる斜長石の風化速度と流域特性との関係について検討した結果、流域による風化速度は、流域の風化層の厚さと酸性物質降下量の影響を強く受けていると考えられる。

5. 謝 辞

本研究を行うにあたり、試験流域の設置、計器の保守等については北陸電力株式会社、中部電力株式会社、四国電力株式会社より多大なる協力を得た。アメリカ国内の流域調査については、Syracuse 大学 C. T. Driscoll 教授、Colgate 大学 R. April 教授、NewYork 州立大学 M. Mitchell 教授、大類清和博士より、データの提供や調査の援助を受けた。日本国内の降水水質、大気化学質のデータは、粕江研究所大気科学部藤田慎一上席研究員、高橋章主任研究員より提供していただいた。また鉱物などの分析手法については、我孫子研究所地質部千木良雅弘上席研究員（現京都大学防災研究所教授）、大山隆弘主任研究員、中田英二担当研究員から多大なるご助言、ご指導をいただいた。ここに記して感謝いたします。

6. 参 考 文 献

- 1) 池田英史, 宮永洋一, 1993. 酸性雨の陸水影響とその予測手法: 現状と課題, 電力中央研究所調査報告, U92055.
- 2) 池田英史, 宮永洋一, 1994. 酸性降下物による河川水質への影響の実態調査. 1994 年日本地球化学会年会講演要旨集: 168.
- 3) 池田英史・宮永洋一, 1996. 鉱物の化学的風化による酸性降下物の中和作用の評価法, 電力中央研究所研究報告 U96017
- 4) Goldich, S.S., 1938. A Study of Rock Weathering. *J. Geol.*, **46**:17-58
- 5) Mast M.A., Drever J.I., and Baron J., 1990. Chemical Weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado, *Wat. Resour. Res.*, **26**(12):2971-2978.
- 6) 池田英史, 宮永洋一, 1992. 流域内での酸性降下物中和機構に関する検討—山地流域を対象とした水文・水質調査—, *環境工学研究論文集* **29**:103-114.
- 7) Miyanaga, Y. and Ikeda, H., 1996. Acidification of Surface Water and Its Prediction in Japan. *Proc. Int'l Seminar on Transport and Effects of Acidic Substances. Proc. Int'l Seminar on Transport and Effect of Acidic Substances. (Nov. 28-29, 1996, CRIEPI, Tokyo, Japan)*:137-142
- 8) Electric Power Research Institute, 1984. The Integrated Lake-watershed Acidification Study, Volume 2, Hydrologic Analysis (EA-3221)
- 9) Driscoll C. T., Cirno C. P., Fahey T.J., Blette V.L., Bukaveckas P.A., Burns D.A., Gubala C.P., Leopold D.J., Newton R.M., Raynal D.J., Schofield C.L., Yavitt J.B., and Porcella D.B., 1996. The Experimental Watershed Liming Study: Comparison of Lake and Watershed Neutralization Strategies. *Biogeochemistry*, **32**(3):143-174
- 10) Takahashi A., Sato K., and Fujita S., 1996. Estimation of Dry Deposition of Sulfur to Forests. *Proc. Int'l Seminar on Transport and Effects of Acidic Substances. Proc. Int'l Seminar on Transport and Effect of Acidic Substances. (Nov. 28-29, 1996, CRIEPI, Tokyo, Japan)*:87-96
- 11) CRIEPI Research Group of Acidic Deposition, 1992. Acidic Deposition in Japan. CRIEPI Report, ET91005:31.
- 12) Shepard J.P., Mitchell M.J., Scott T.J., Zhang Y.M., and Raynal D. J., 1989. Measurements of Wet and Dry Deposition in a Northern Hardwood Forest. *Wat. Air and Soil Pollut.*, **48**:225-238
- 13) Chen, C.W., Gherini, S.A., Peters, N.E., Murdoch, P.S., Newton, R.M. and Goldstein, R.A., 1984. Hydrologic Analysis of Acidic and Alkaline Lakes. *Wat. Resour. Res.*, **20**(12):1875-1882