

第 4 章

4

山地流域の酸性化予測

第4章 山地流域の酸性化予測 目次

我孫子研究所環境科学部長 上席研究員 宮永 洋一
我孫子研究所環境科学部 主任研究員 池田 英史

4 - 1 鉱物風化による酸中和作用の評価手法	47
4 - 2 酸中和作用の流域比較	48
4 - 3 酸性化の長期予測	52
コラム3：世界の陸水影響予測モデル	54



宮永 洋一（1976年入所）
ダム貯水池の水質予測と対策，酸性雨の陸水影響予測，湖沼底泥の有効利用などの研究に従事してきた。現在は河川・貯水池環境保全や土砂管理などの課題に取り組んでいる。



池田 英史（1985年入所）
これまで，山地流域における水文，水質，鉱物に関するデータを基に酸性雨が陸水水質に及ぼす影響に関する研究に従事してきた。現在は，廃棄物処分施設が周辺に及ぼす環境影響，森林土壌による二酸化炭素固定に関する研究に従事している。

4 - 1 鉱物風化による酸中和作用の評価手法

4-1-1 はじめに

前章では土壌 - 植生系における酸の収支について述べた。本章では視野を流域全体に広げて、鉱物風化による酸中和作用と流域の酸性化予測に関する当研究所の研究結果を紹介する。

欧米のいくつかの流域では土壌や陸水が酸性化しており、その原因として酸性雨が指摘されている⁽¹⁾。わが国でも長期的にみて酸性化は起り得るのか。この問いに答えるため、当研究所では鉱物の化学的風化による酸中和作用を定量的に評価する手法を開発し、いくつかの流域に適用した。本節では手法の概要について述べる。

4-1-2 中和作用の概要

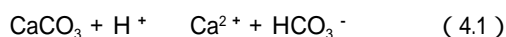
湿性沈着および乾性沈着の形で森林にもたらされた酸(H⁺)は、流域内で種々の物理・化学・生物学的作用を受ける。ここでは、山地流域における酸の中和反応を概観する。

(a) 樹冠での中和

樹木の葉の表面からはK⁺などの塩基が滲出する⁽²⁾。これらの塩基と酸性雨中のH⁺がイオン交換し、H⁺が吸収除去される(3-2-5参照)。

(b) 炭酸塩の溶解

土壌や地層中にCaCO₃などの炭酸塩鉱物が存在することがある。これが以下の反応によりH⁺を中和する。



(c) 陽イオン交換

土壌粒子の表面は一般にマイナスに荷電している。その部分に吸着しているCa²⁺などの塩基と土壌水中の

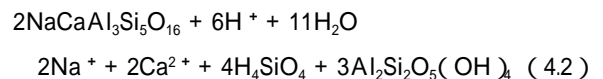
H⁺とがイオン交換し、H⁺が土壌に吸着される。

(d) 陰イオンの吸着

黒ボク土などに含まれるアロフェンの表面にはOH⁻が吸着している。このOH⁻と土壌水中のSO₄²⁻とが交換反応を起こし、土壌水中に放出されたOH⁻がH⁺を中和する。

(e) 鉱物の化学的風化

土壌や岩盤に含まれる鉱物は、土壌水中のH⁺との反応により塩基を放出し、H⁺を消費する。広範囲の地層に含まれ、風化作用を受けやすい斜長石がカオリナイトに変化する例を以下に示す。



鉱物の風化は、H⁺を消費し、塩基を放出するという点で陽イオン交換による中和作用と同じである。しかし、酸の中和容量を決定する塩基の総量は、土壌中の交換性塩基に比べてはるかに多い。また、鉱物は交換性塩基と異なり、土壌化の進んでいない深部にも分布しており、それらの層でも酸を中和し得る。したがって、陽イオン交換よりも長期間にわたって酸を中和できる。

4-1-3 流域における鉱物の風化速度と中和作用の評価手法

上記の中和反応のうち、山地流域で普遍的にみられる反応は陽イオン交換と鉱物風化である。当研究所では、この両者の作用を定量的に分別する方法を考案した⁽³⁾。

流域内の土壌水や地下水に溶解している物質のうち、HCO₃⁻のように気相との交換があるもの以外は、以下に示す物質収支式が成立する⁽⁴⁾。

$$\text{Out} - \text{In} = W \pm \text{Ex} \pm \text{Bio} \quad (4.3)$$

ここで、Out：地下水や河川水に溶解して流域から流出する量、In：大気から降下する量、W：鉱物風化により供給される量、Ex：土壌とのイオン交換による供給量、Bio：樹木による供給量（吸収量）である。このうち、Wは以下の式から求められる。

鉱物*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。

$$F_{xi} = - a_{xi} dM_i/dt \quad (4.4)$$

ここで、 a_{xi} ：鉱物*i*の風化反応におけるイオン*x*の当量比、 M_i ：鉱物*i*の流域内含有量、 t ：時間である。この式において、鉱物*i*の風化速度は、流域内含有量の減少率 $- dM_i/dt$ で表される。したがって、流域内に含まれ

る主要鉱物について式(4.4)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。式(4.3)において樹木の項を無視すると化学種*x*についての収支式は次式となる。

$$\text{Out}(x) - \text{In}(x) = - (a_{xi} dM_i/dt) \pm \text{Ex} \quad (4.5)$$

ここで、 $\text{Out}(x)$ 、 $\text{In}(x)$ 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 およびEx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、鉱物の風化速度と陽イオン交換量を同時に求める。 H_4SiO_4 はイオン交換によっては供給されず、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。

4 - 2 酸中和作用の流域比較

4-2-1 はじめに

前節で述べた評価手法を、酸性化したアメリカの流域と酸性化していないわが国の流域に適用し、各流域の中和作用の比較を行った⁽⁵⁾。

4-2-2 比較対象とした流域

比較を行った各流域の位置、地質、河川水質を図4-2-1に示す。河川水質はpH、pH 4.8アルカリ度 ($\mu\text{eq L}^{-1}$)の年平均値を示した。対象とした流域は、わが国

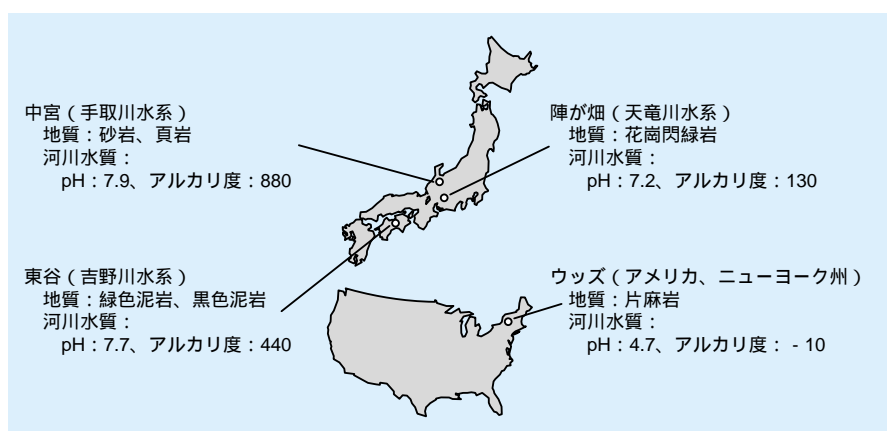


図4-2-1 試験流域の位置、地質、河川水質

の手取川水系中宮流域（石川県吉野谷村）、吉野川水系東谷流域（高知県本川村）、天竜川水系陣が畑流域（長野県浪合村）、アメリカのウッズ（Woods）第2流域（ニューヨーク州アディロンダック公園内、ウッズ流域と略記）の4流域である。いずれの流域も工場や鉱山などの人為汚染源はない。

各流域の河川水質を比較すると、ウッズ流域ではpHが4.7と低く、アディロンダック地域の他の湖沼と同様、酸性化が進んでいる。それに対し、わが国の3流域はいずれもpH 7以上であり、酸性化は生じていない。筆者らは以前、日本全国の約200地点の河川を対象に、酸中和能力の指標であるアルカリ度の調査を行った⁽⁶⁾。その結果と比較すると、中宮流域のアルカリ度は平均よりも高く、東谷流域はほぼ平均であるのに対し、陣が畑流域は下位10%の範囲に含まれる。

地質については、中宮流域では地表より順に、褐色森林土、崖錐堆積物、砂岩・頁岩互層が分布する。東谷流域は黒色片岩、緑色片岩が分布し、表土は1 m未満である。陣が畑流域では表層より、残積性未熟土、崖錐堆積物、花崗閃緑岩が分布し、中和作用は小さいと考えられる。ウッズ流域の地質は先カンブリア代（約6億年以前）に形成された片麻岩であり⁽⁷⁾、地表には漂礫土（glacier till）と呼ばれる層が存在するが厚さは2.5 mと薄い⁽⁸⁾。

4-2-3 流域調査の方法

(a) 流域の物質収支

湿性沈着量は降水量と降水中の濃度の積から求め、乾性沈着量は大気中の粒子状物質濃度と沈着速度⁽⁹⁾との積から求めた。H⁺の沈着量については陰イオンの沈着量の総和と陽イオンの沈着量の総和との差から求めた。一方、流域からの流出量は、河川水中の濃度と流出高の積から求めた。河川水質は流域下端で月に1～2回調査した。河川流量は連続観測し、両者から月間のOutを求め、最後に年間のOutを求めた。

(b) 鉱物の同定

土壤に含まれる一次鉱物、二次鉱物を同定し、風化反応式を決定した。一次鉱物については含有率も求めた。一次鉱物の同定は、ボーリングコアサンプルや露

頭から採取した母岩試料の分析により行った。分析方法は偏光顕微鏡による観察、および不定方位法によるX線回折とした。方解石（CaCO₃）については、1N-HClを添加して同定した。二次鉱物の同定は、母岩試料の2 μm以下の画分の分析により行った。

4-2-4 流域調査の結果

(a) 流域の物質収支

4流域の物質収支を図4-2-2に示す。大気からのH⁺の沈着量は流域間で大きな差はなかった。流域からのH⁺の流出量は、わが国の3流域では沈着量に比べて無視し得る量であり、流域内でほぼ完全に中和されているのに対し、ウッズ流域では十分に中和されず、河川へ流出していた。つぎに塩基（Ca²⁺、Mg²⁺、Na⁺、K⁺）とアルカリ度の主成分であるHCO₃⁻の流出量は、中宮流域や東谷流域で多く、陣が畑流域やウッズ流域に比べて流域の中和作用が大きいことがわかる。またH₄SiO₄の流出量から、東谷流域およびウッズ流域ではケイ酸塩鉱物の風化速度が小さいことがわかる。なお、今回対象とした流域では塩基、HCO₃⁻、H₄SiO₄の沈着量は流出量に比べて少なかったため図示を省略した。

(b) 鉱物の風化反応式

流域内で観察された一次鉱物の種類と含有率を表4-2-1に示す。東谷流域の方解石は深度14.9～15.1 m付近に脈状に存在していたため、その範囲の含有率を示した。これらの鉱物のうち、石英は風化に対して極めて安定であるので、考察から除外した。二次鉱物についてはX線回折の結果および土壌水、地下水の水質から

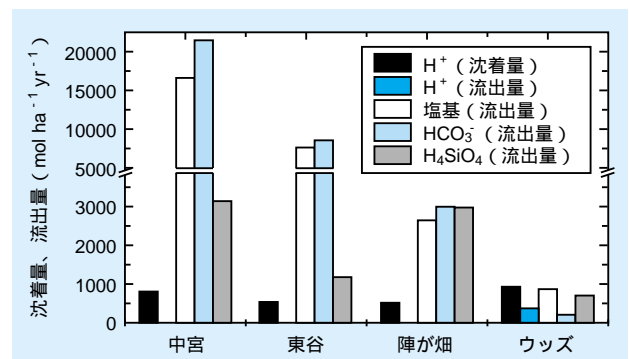


図4-2-2 試験流域への沈着量と流出量（年間積算値）

表4-2-2 試験流域内で観察された一次鉱物の化学組成と風化反応式（一例）

中宮流域	斜長石 : $\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{2.98}\text{O}_8 + 1.02\text{H}^+ + 4.43\text{H}_2\text{O}$ $0.98\text{Na}^+ + 0.02\text{Ca}^{2+} + 1.96\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.51\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
東谷流域	緑泥石 : $\text{Mg}_{3.7405}\text{Fe}^{\text{II}}_{5.24}\text{Al}_{5.205}\text{Si}_{5.606}\text{O}_{20}(\text{OH})_{16} + 7.481\text{H}^+ + 2.1265\text{H}_2\text{O} + 1.31\text{O}_2$ $3.7405\text{Mg}^{2+} + 0.401\text{H}_4\text{SiO}_4 + 5.24\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2.6025\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
陣が畑流域	黒雲母 : $\text{K}_{0.69}\text{Mg}_{1.31}\text{Fe}^{\text{III}}_{3.38}\text{Al}_{2.97}\text{Si}_{5.41}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 + 3.31\text{H}^+ + 9.265\text{H}_2\text{O}$ $0.69\text{K}^+ + 1.31\text{Mg}^{2+} + 2.44\text{H}_4\text{SiO}_4 + 3.38\text{Fe}(\text{OH})_3 + 1.485\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
ウッズ流域	角閃石 : $\text{Na}_{0.12}\text{Mg}_{1.10}\text{Ca}_{0.87}\text{Al}_{0.52}\text{Fe}^{\text{III}}_{4.22}\text{Si}_{6.93}\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 16.72\text{H}^+ + 3.98\text{H}_2\text{O}$ $0.12\text{Na}^+ + 1.10\text{Mg}^{2+} + 0.87\text{Ca}^{2+} + 4.22\text{Fe}^{3+} + 6.41\text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.26\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

表4-2-1 各鉱物の含有量（重量%）

流域	中宮	陣が畑	東谷	ウッズ
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

表4-2-3 各流域の風化速度、交換性イオン供給量（mol ha⁻¹ yr⁻¹）

	中宮	陣が畑	東谷	ウッズ
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	
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	
風化層厚さ (m)	30	17	8	2.5
H沈着量 (mol ha ⁻¹ yr ⁻¹)	780	489	507	898

カオリナイトが考えられた。以上の検討に基づき、各流域で生じていると考えられる風化反応式の一例を表4-2-2に示す。

(c) 中和作用の検討

以上に示した物質収支および鉱物の風化反応式に基づいて、各流域の中和作用を検討した。各流域における鉱物の風化速度、陽イオン交換による供給量を表4-2-3に、各流域へのH⁺の沈着量と鉱物風化による中和量を図4-2-3に示す。カリ長石と白雲母は、他の鉱物に比べて風化による塩基供給量が少ないため図には含めていない。

中宮流域では、H₄SiO₄濃度が深度にかかわらず一定であること、土壌水と地下水の水質の鉛直分布をみると土壌化がほとんど進んでいない深度10 m付近でもCa²⁺が供給されていることから^{(3)、(10)}、主要な中和反応は方解石の風化と考えられる。

東谷流域では、土壌水と地下水の水質は崖錐堆積物から砂岩・頁岩（風化層）に変化する深度5 m付近でpH、アルカリ度ともに上昇しており、この層の中和作用が大きいと考えられる。一方、H₄SiO₄濃度は深度に

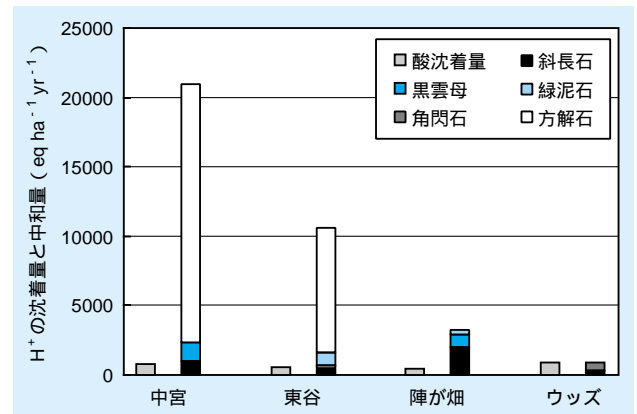


図4-2-3 各流域におけるH⁺の沈着量（左側）と鉱物風化による中和量（右側）

かかわらず低い値であった。以上より、この深度付近で方解石の風化もしくは交換性Ca²⁺によるCa²⁺の供給による中和作用が大きいと考えられるが、この深度は土壌化がほとんど進んでおらず、陽イオン交換容量(CEC)、交換性Ca²⁺ともに小さい。それに対して表4-2-1に示したように、方解石が含まれている深度15 m付

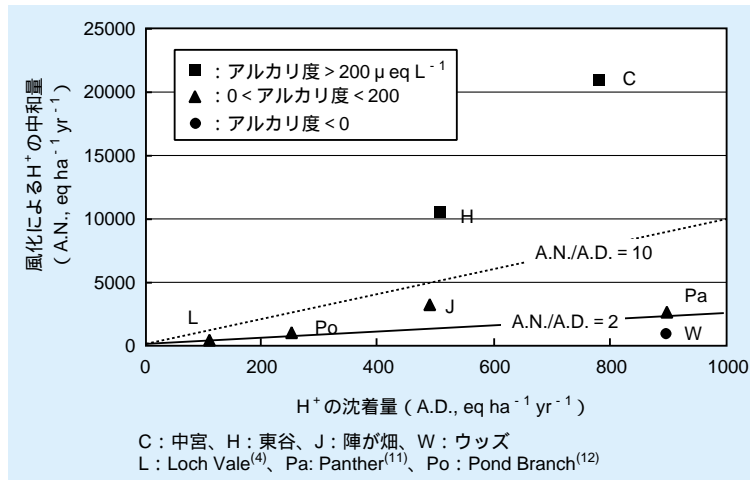


図 4-2-4 各流域におけるH⁺の沈着量、風化による中和量と陸水アルカリ度の関係

近の層で中和作用が大きい。以上より、Ca²⁺の供給は方解石の風化によるものと考えられる。

陣が畑流域では、7 m より深部の風化花崗閃緑岩層で土壌水、地下水のpH、アルカリ度、H₄SiO₄濃度が高いことから、ケイ酸塩鉱物、特に斜長石の風化による中和作用が働いていると考えられる⁽³⁾。しかし、図4-2-3に示すように前記2流域に比べて中和作用は小さい。これは、風化されやすい方解石の寄与が小さいことや、花崗閃緑岩が風化した残積性未熟土が流域に分布しており、降水の流域内滞留時間が短いためと考えられる。

ウッズ流域では他の流域と異なり、河川水が酸性であるためFe³⁺が河川に流出している。このためFe³⁺の収支を含めて検討した。この流域は、塩基、HCO₃⁻、H₄SiO₄のOutがいずれも小さい。したがって、わが国の流域に比べて鉱物の風化速度が小さく、風化および陽イオン交換により中和しきれないH⁺が河川へ流出していると考えられる(図4-2-2参照)。

4-2-5 風化作用と陸水水質との関係

以上の考察により明らかになった各流域、および既

往の研究^{(4), (11), (12)}におけるH⁺の沈着量、鉱物風化による中和量と河川水のアルカリ度との関係を図4-2-4に示す。ウッズ流域のように、風化によるH⁺の中和量(A.N.)とH⁺の沈着量(A.D.)の比(A.N./A.D.)が2~3を下回る流域では、河川水のアルカリ度がマイナスとなり酸性化している。一方、中宮流域や東谷流域のように、この比が10~15を上回る流域では河川水のアルカリ度は酸性雨に対する感受性なしとされる200 μeq L⁻¹以上⁽¹³⁾であった。

わが国の3流域のうち最も中和作用の小さい陣が畑流域の場合、H⁺の沈着量が現在の2~3倍に増加した場合にはアルカリ度がマイナスとなり、酸性化が生じるおそれがある。しかし、H⁺の沈着量が増大した場合には鉱物の風化速度も増大することや、風化で中和しきれないH⁺は陽イオン交換で中和されるため、河川水質への影響は小さいと考えられる。また、全国河川水質調査の結果⁽⁶⁾から、全体の90%が陣が畑流域よりもアルカリ度が高い流域であり、H⁺の沈着量が増大した場合でも酸性化は生じる可能性は小さいと考えられる。

4 - 3 酸性化の長期予測

4-3-1 はじめに

酸性雨の陸水への影響は、1960年代頃からヨーロッパ北部やアメリカ北東部、カナダなどで顕在化し、河川・湖沼の酸性化に伴う魚類の減少などの生態系影響が発生している^{(14)、(15)}。一方わが国では、1980年代から環境庁や当研究所などによる全国規模の調査が始められ^{(16)、(17)}、欧米に近いレベルの酸沈着量が観測されている。しかし、20年経った現在でも土壌や陸水への顕著な影響は現れていない。

当研究所では、酸性雨の土壌・陸水への長期的な影響を予測評価するため、流域における酸の中和や水収支・物質収支を考慮した予測手法の構築を行ってきた⁽³⁾。

4-3-2 陸水影響予測モデル

地表に沈着した酸性物質は、森林・土壌系における種々の物理・化学・生物学的作用を受け、主として土壌との陽イオン交換と鉱物の化学的風化によって中和され、地中を浸透して河川へ流出する。

酸性雨の陸水影響予測手法としては、こうした流域における酸の中和作用およびその他の水質変化のメカニズムを数式化した数値モデルを用いて、流域の地形、降水量、酸の沈着量、土壌化学性などの条件を与え、水や各種イオンの場所的、時間的変化を数値計算する方法がある。欧米では、1980年代にILWAS (Integrated Lake and Watershed Acidification Study)⁽¹⁸⁾、MAGIC (Model of Acidification of Groundwater In Catchment)⁽¹⁹⁾などのモデルが開発され実用化されており、これらはわが国の陸水影響予測においても参照すべきモデルと考えられる。

4-3-3 わが国における陸水影響の長期予測

現在のところ、わが国では陸水影響モデルによる解析の報告例は非常に少ない。

当研究所では、1993～94年に年間の物質収支を観測

した吉野川水系の東谷流域を対象に、ILWASモデルによる陸水影響予測のケーススタディを行った。この流域の概要は4-2で述べたように火山・鉱山・温泉や人為汚染源のない山地森林流域である。流域の酸中和能は、全国的には中程度に相当する。

ILWASモデルによる計算では、この流域の深さ16 mまでを深度方向に4層(厚さ0.5, 0.5, 7, 8 m)に分け、気象、 H^+ の沈着量、土壌化学性、透水係数などの条件は実測値を与えた。しかし、鉱物の風化速度は実測が困難である。このため当研究所では4-1で述べたように、流域の土壌・地層中の鉱物組成と年間の物質収支のデータから平均的な風化速度を推定する方法を考案した。この手法で東谷流域の平均的な風化速度を求めると、表4-3-1のようになった。1年間の河川流量と水質の再現計算を行ってモデルのパラメータを決定した上で、100年間の水質の長期予測を行った。結果を図4-3-1に示す。気象条件は過去10年分の観測値を10回繰り返して、 H^+ の沈着量は1年分の観測値を100年間与えた。現状の条件をそのまま延長した「基準ケース」の計算結果では、現状レベルの H^+ の沈着量 $507 \text{ eq ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ (湿性+乾性)が100年間続いても、河川の水質は安定していて酸性化は起こらない。しかし、仮に表4-3-2の鉱物の風化のうち方解石の寄与(87%)がまったくないとした場合の「比較ケース」では、数十年後には河川水の酸性化の兆候が現れ、その後徐々に酸性化が進んでいくという結果になった。この流域の表層0.5 mにおける交換性塩基含有量の実測値は 81 keq ha^{-1} であり、これは現状の H^+ 沈着量の160年分を中和できる容量である。しかし、土壌中では CO_2 の溶解による酸の生成もあるため、風化による中和作用が働かなければ土壌は急速に塩基を失い、河川水のアルカリ度が低下し、酸性雨の影響を受けやすくなるものと考えられる。

表4-3-1 風化速度の推定値 ($\text{mol ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$)

斜長石	緑泥石	白雲母	方解石
487	115	59	4485

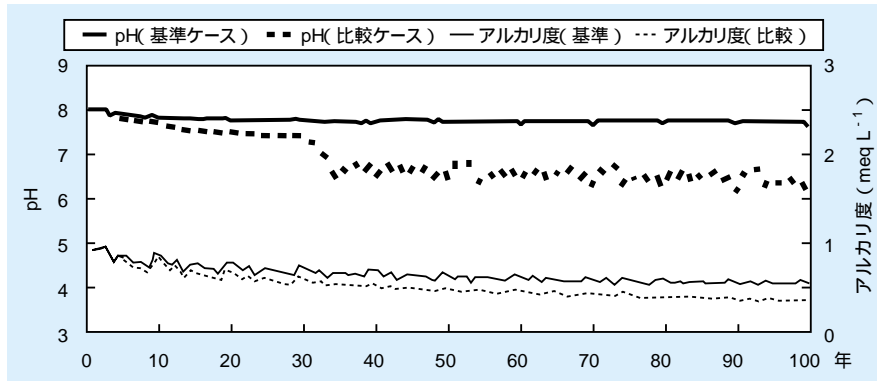


図4-3-1 100年間の水質の予測計算結果

この結果は東谷という特定の流域についての結果であり、しかも1年間の水質の再現計算で決定したパラメータ値をそのまま100年先の予測に使っているため、

陸水影響予測としてはまだ不十分な段階にある。しかし図4-3-1の結果から、予測結果には鉱物の風化速度の評価が大きく影響することが明らかになった。

コラム3 世界の陸水影響予測モデル

1970年代に酸性雨による陸水の酸性化が顕在化した欧米では、陸水水質の将来像を予測し、あるいは有効な対策を練るためのツールとして、様々な陸水影響予測モデルが開発されてきた²⁰⁾。それらのモデルは対象別に、土壌モデル、湖沼モデル、流域モデル、流域・湖沼モデルの4種類に分類される(図1)。メカニズムの扱い方からは集約モデルと素過程複合モデル、時間的には定常モデルと非定常モデルに分類される。集約モデルとは流域内の化学反応を少ないパラメータで代表させるものであり、素過程複合モデルとは4-1-2でも述べた化学反応を別個にモデル化し、組み合わせたものである。

ここでは、流域への適用実績が多いILWASモデルとMAGICモデルの二つを紹介する。ILWASモデルはアメリカ電力研究所(EPRI)が実施したILWASプロジェクトで作成されたモデルである。流域を積雪、土壌層(多層)、河川、湖沼に分け、まず水文モデルで流域内の水流動(降水の移行と河川への流出)を計算する。つぎに化学モデルで

土壌中での鉱物風化や陽イオン交換、降水と樹冠との相互作用、根からの吸収などを計算し、河川水質を予測する(図2)。解析の時間単位は1日である。一方、MAGICモデルは長期の予測を目的として開発されたものであり、解析の時間単位は1年である。水文モデルは、流域全体の降水量と蒸発散量を入力条件として、表面流、浸透流および側方流を経験式で解析する。化学モデルは土壌中の主要な素過程を考慮している。

これらのモデルは、対象地点の条件や解析目的に応じて使い分ける必要がある。例えば、ILWASモデルは融雪に伴う湖沼水pHの低下など短期的な水質変化の予測に適するのに対し、MAGICモデルは数百年という長期的な予測を得意とする。これらのモデルはあらゆる素過程を完全にモデル化しているわけではなく、またわが国の山地流域を対象に開発されたものでもない。このためわが国に適用する際には、モデルの特性を熟知したうえで、流域条件に適合するかどうかを見極める必要がある。

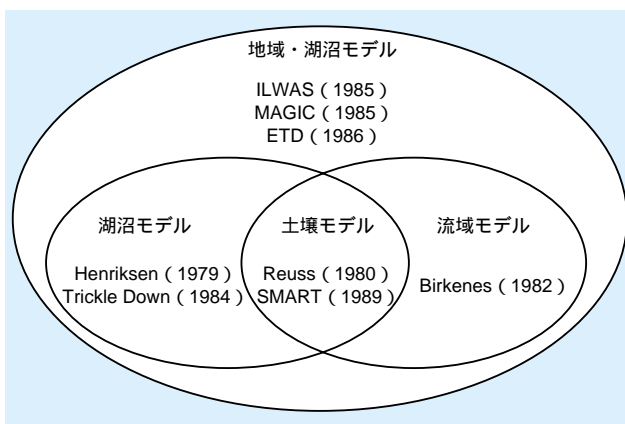


図1 酸性雨陸水影響予測モデルの位置づけ⁽²⁰⁾

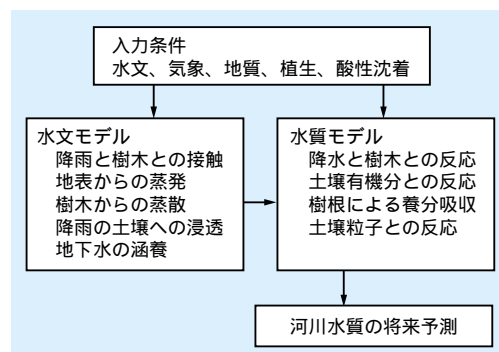


図2 ILWASモデルの構成