

平成 24 年度 修士論文

岩石起源の窒素が
河川中の硝酸態窒素濃度を与える影響

三重大学

生物資源学研究科 共生環境学専攻

自然システム学講座 水域環境学研究室

511M226 藤井健太

指導教員 葛葉 泰久 教授

— 目次 —

第 1 章 序論	4
第 2 章 研究背景	5
2-1. 岩石起源の窒素	
2-1-1. 岩石起源の窒素の定義	
2-1-2. 流出過程	
2-2. 化学的風化作用	
2-2-1. 溶脱	
2-2-2. 酸化	
2-2-3. 加水分解	
2-2-4. 岩石の化学的分解過程	
2-3. 森林土壌	
2-3-1. 土壌の鉛直構造	
2-4. 日本の地質構造	
2-5. 火成岩	
2-6. 堆積岩	
第 3 章 過去の研究	12
3-1. 岩石起源の窒素に関する研究	
3-1-1. J. M. Holloway <i>et al.</i> (1998)	
: Contribution of bedrock nitrogen to high nitrate concentrations in stream water	
3-1-2. J. M. Holloway <i>et al.</i> (2001)	
: Nitrogen release from rock and soil under simulated field conditions	
3-1-3. R. A. Dahlgren <i>et al.</i> (1994)	
: Soil acidification and nitrogen saturation from weathering of ammonium-bearing rock	
3-1-4. R. A. Dahlgren <i>et al.</i> (2005)	
: Geologic Nitrogen as a Source of Sol Acidity	
3-1-5. S. L. Morford <i>et al.</i> (2011)	
: Increased forest ecosystem carbon and nitrogen storage from nitrogen rich bedrock	

3-1-6. J. M. Holloway *et al.* (2002)

: Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications

3-2. 森林土壌と渓流水に関する研究

3-2-1. 大類清和ら(1993)

: 森林集水域での土壌から溪流への水質変化

3-2-2. 生原喜久雄ら(1994)

: 渓流水の水質形成に及ぼすプロトン(H^+)の影響

3-2-3. 五名美江ら(2007)

: 東京大学 5 演習林 8 試験流域における渓流水の特性

第 4 章 研究手法・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16

4-1. 研究対象地

4-1-1. 研究対象地の環境

4-1-2. 観測ポイント

4-2. 現地の調査方法及び研究手法

4-2-1. 渓流水

4-2-1-1. 渓流水の濃度

4-2-1-2. 渓流水の流量

4-2-2. 土壌

4-2-2-1. 土壌の測定

4-3. 岩石の溶出実験

4-3-1. 岩石サンプル

4-3-2. 実験方法

4-3-3. 現地を想定したデータ

4-3-3-1. 土壌密度

4-3-3-2. 流域面積

第 5 章 結果・考察・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 25

5-1. 測定結果

5-2. 渓流水

5-2-1. 渓流水の季節変動

5-2-2. 渓流水中の各イオン濃度

5-2-3. 渓流水の NO_3-N フラックス

5-3. 土壤

5-3-1. 土壤中の

5-3-2. 土壤中の各元素量

5-3-3. 土壤と溪流水

5-4. 岩石の溶出実験

第6章 結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47

謝辞

引用文献・参考文献

質疑応答

第1章 序論

近年、環境問題が世界的に注目を浴びるようになってきている。中でも、流域における河川水質の汚染に伴う水環境の悪化は、長年、重要な問題として取り上げられてきた。

河川水質の汚染問題のひとつに、高濃度の硝酸態窒素による汚染問題がある。高濃度の硝酸態窒素は、閉鎖系水域において富栄養化を引き起こす要因になることが報告されている(田沼ら(2005))。富栄養化は植物プランクトンの大量増殖によって起こる現象で、異臭や浄水処理のろ過障害を引き起こす。また、硝酸態窒素は人体に対しても有害であるという報告もある。硝酸態窒素は体内で亜硝酸態窒素となり、乳児がメトヘモグロビン血症を発症し死亡するという報告がされている。また、硝酸態窒素は体内で発がん性のあるといわれるニトロソアミンに変化する可能性があるとも考えられている(千田ら(2009))。

このため、河川における硝酸態窒素は管理される必要があり、硝酸態窒素の流出源や形態や変動、処理するための技術についてなど、多くの研究が進められてきた。

硝酸態窒素が河川に含まれる原因として、主に生活排水や工業排水、農耕地からの肥料の流出といった人間活動によるものと、生物による有機物の分解によって生成されるものが考えられる。

硝酸態窒素のソースとして主なものは先に述べたが、他に新しいソースとして、岩石中の窒素が河川中の硝酸態窒素の原因になりうると指摘した論文が1998年にNatureで報告された(Holloway ら(1998))。その報告によると岩石の風化に伴い、岩石中に含まれる窒素が河川中の硝酸態窒素の流出源になる可能性がある。これまでに岩石からの流出は考慮されていなかったため、今後この原因に対する研究が行われることが望まれる。

そこで本研究では、中央構造線をはさんで異なる地質の隣接する三重県の櫛田川を対象とし、河川における硝酸態窒素のソースとして、地質別に調査し、岩石からの窒素流出の影響を確認するため調査を行った。

第 2 章 研究背景

2-1. 岩石起源の窒素

この章では、本研究内で用いる岩石起源の窒素の定義をし、その流出過程とその際に関わる化学的風化について述べる。

2-1-1. 岩石起源の窒素の定義

本研究で用いる岩石起源の窒素とは、続成作用や変成作用を通して岩石に含まれる窒素が、流出過程を通して陸水中に流出した窒素のことであり、岩石の基となる堆積物に含まれていた有機物を起源とするものである。続成作用とは、堆積物が沈積してから固結して堆積岩となるまでの一連の過程で生じる諸変化の総称であり、変成作用とは、既存の岩石が、それらが最初できたときとは異なる温度・圧力・化学的な条件のもとで、固体のまま再結晶作用を行い、新しい条件に応じた別の鉱物組成、岩石組織をもつ岩石に変化する作用である。貫入火成岩の熱的影響による接触変成作用と、造山活動に伴って広範囲の岩石が変成される広域変成作用とに大別される。

堆積物に含まれる有機物が、続成作用を経て堆積岩中に含まれる。その岩石が変成作用や熱水鉱床作用を受けるとき、窒素は有機物からアンモニウム態窒素として揮発する。揮発したアンモニウム態窒素は、雲母や正長石などの造岩鉱物ができる過程で組み込まれ、アンモニウム態窒素として定着し、岩石中に含まれることになる。

高い窒素濃度は、有機物に富む堆積岩で多く報告され、マグマを起源とする火成岩では比較的低濃度である。火成岩に含まれる窒素はマグマが貫入する際に、堆積岩を吸収したものであるといわれている。地表の岩石の 75%は堆積岩起源であり、岩石中に含まれる窒素は、地球上に存在する窒素の 20%に相当する推定されている(楊ら(2004))。

2-1-2. 流出過程

岩石中に含まれる窒素は、主に、アンモニウム態窒素として含まれているが、岩石が化学的風化作用を受けることで土壤中へ溶出する。土壤は負に帯電しているためアンモニウム態窒素は流出しにくい、土壤中の硝化菌によって硝化されることにより硝酸態窒素となり、降雨や地下水などの水と共に移動し、渓流水中へと流出する。

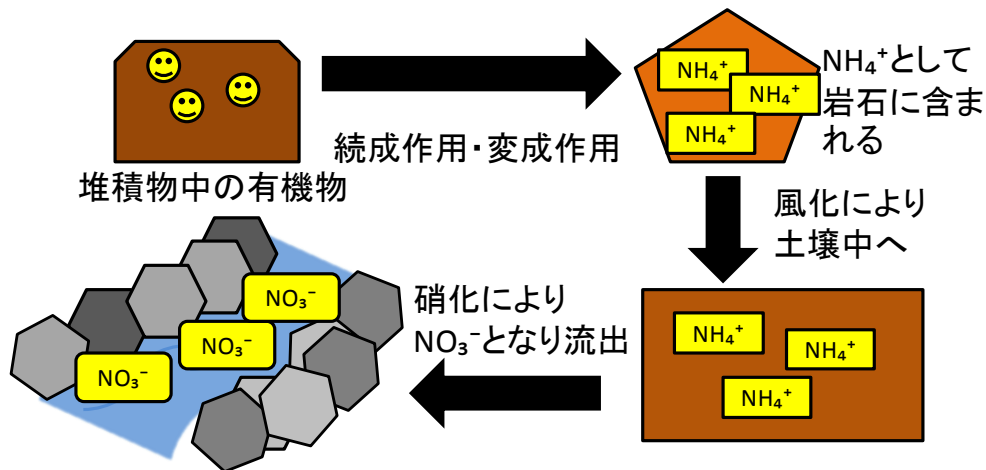


Fig.2-1 岩石起源の窒素の流出過程(参考：市原(1992), Holloway(2001))

2-2. 化学的風化作用

岩石中の窒素が土壤中へ流出する過程で重要となるのが化学的風化作用である。岩石の風化とは、地表付近で大気や水と接触することで、岩石が粉砕・変質されることでその状況での安定した状態に向かっていくことをいう。

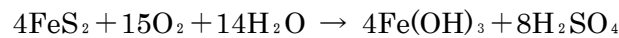
風化作用は主に、物理的風化作用と化学的風化作用に分けられる。物理的風化作用とは、気温の変化による物質の熱膨張率の違いや、水が凍結することによる体積の膨張などの物理的な力が働くことで、岩石が破壊・細粒化していく作用である。この作用によって岩石の性質が変化することはほとんどないが、表面積の増加により化学的風化が促進される。化学的風化は、岩石を構成する鉱物が、空気や水と接触することで、水和・加水分解・溶出・酸化・還元・脱水といった様々な化学反応を起こすことにより、より安定した化合物に変化する作用である。この作用によって、溶解度の高い元素は溶脱されていき、溶解度の低い元素は残留して粘土鉱物が生成されていく。元素によって溶解度が異なるため、鉱物によっても風化しやすさは異なる。以下、主要な化学的風化作用である溶脱・酸化・加水分解の反応について解説をする。

2-2-1. 溶脱

岩石を構成する鉱物中の原子がイオンとなって水に溶けだす作用を溶脱という Si は pH が高いアルカリ性の水によって溶脱するが、Na や Mg などのアルカリ及びアルカリ土類金属は酸性の水によって溶脱される。地殻を構成する主要な元素の溶脱のしやすさは、Na, Ca > Mg, K > Si > Al, Fe となっており、Al と Fe が最も難溶性である。

2-2-2. 酸化

金属や硫化物などは大気中の酸素によって酸化され、酸化物や水酸化物に変化していく。Fe の硫化物である黄鉄鉱(FeS₂)は酸化され、Fe(OH)₃となる。一方、硫黄は酸化され硫酸となる。

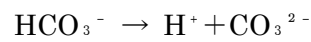


2-2-3. 加水分解

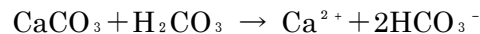
雨水には CO₂ が溶け込み、H⁺ と重炭素イオン(HCO₃⁻)が形成されている。



HCO₃⁻ はさらに分解して、炭酸イオン(CO₃²⁻)を生じている。そのため雨水は pH が 5~7 の弱酸性の溶液となる。



石灰岩(CaCO₃)と弱酸性の溶液が接すると、以下の反応が起こる。この反応を炭酸風化と言う。



溶液中の CO₂ 濃度が上昇すると、反応は右に進み CaCO₃ の溶出が進むが、CO₂ 濃度が低下すると反応は左に進み CaCO₃ が沈殿する。CaCO₃ が溶解した地下水から CO₂ が失われてできたのが鍾乳石である。

2-2-4. 岩石の化学的分解過程

地殻を構成するケイ酸塩鉱物は、化学的風化により不溶性の残留物である粘土と、可溶性の成分に分解される。可溶性の成分の一部は水和・酸化されて沈殿するが、残りは河川により運搬され海へと流れ出る。岩石の風化過程は次のように分けることができる。

①岩石と弱酸性の溶液または有機酸が反応し、溶脱しやすいアルカリ・アルカリ土類金属が溶脱される。

②アルカリ・アルカリ土類金属が溶解された結果、中性からアルカリ性になった水に Si が溶脱される。

③岩石と有機酸が反応し Fe や Al も溶脱される。

④Fe は水と結合し水酸化鉄を形成する。

⑤溶脱した Si, Al および Na, Ca, Mg イオンが結合し、粘土鉱物が形成される。

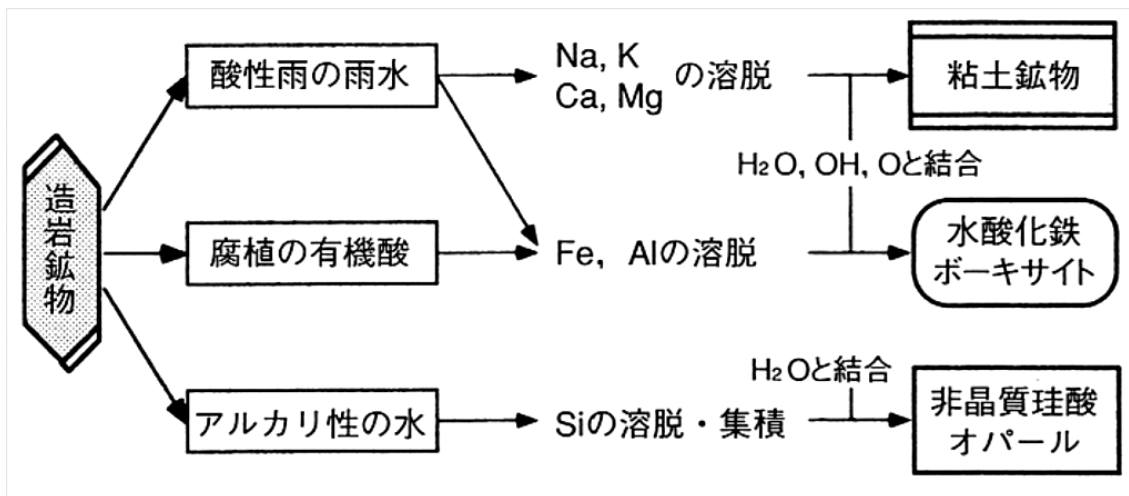


Fig.2-2 造岩鉱物の化学的風化過程(地球学入門, 酒井治孝, 東海大学出版会より)

花崗岩質の地殻の化学的風化を, 正長石を例にすると次のようになる.



K^+ は重炭素イオンと結びつき, 土壤中に固定される. また SiO_2 は水分子を持つコロイド状となり河川により運搬され, 残りは粘土として残留する. 粘土は加水分解され, 難溶性の Al の水酸化物(ボーキサイト)とコロイド状の SiO_2 となる.

2-3. 森林土壌

2-3-1. 土壌の鉛直構造

土壌で起きているプロセスの理解には, まず土壌を構成する物質の空間的スケールをイメージすることが重要となる. ここでは, 森林土壌の鉛直構造について解説を行う.

①有機物層

土壌はまず有機物層と鉱物層に分けられる. 有機物層は O 層(A₀層)と呼ばれ, 落葉や植物遺骸(リター)によって構成される. O 層はさらにその分解速度によって 3 層に分類される.

O_i 層(L 層): 最上部に存在するリターのうち, 形態が明確なものの層.

O_e 層(F 層): リターの分解が中程度進んだ層.

O_a 層(H 層): リターの形態が肉眼では認識できないほど分解が進んだ層.

②鉱物層

鉱物層は, 有機炭素含量が 15%以下, 有機物含量 30%以下の層と定義され, 一般に 3 層が存在する.

A 層：有機物に富んだ層であり，強い黒色，多くの細根，高い空隙率などの特徴を持つ層。
 B 層：風化の進んだ微細鉱物が卓越し，橙色・赤色・褐色を帯びた層．A 層から溶脱した微細鉱物，Fe，Al，および分解の進んだ有機物などが集積する．
 C 層：母材が卓越する層．化学的な風化により砕けた岩石などが主体である．
 R 層：土壌の下にある固い基岩の層．

A 層に存在する土壌鉱物は，母材とその風化過程で再結晶化された微細な二次鉱物で構成される．土壌粒子は，一般に大きさにより分類され，直径 $2\mu\text{m}$ 以下を粘土， $2\sim 20\mu\text{m}$ をシルト， $20\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ を砂，それ以上は礫と呼ばれる．微細な粒子ほど重量当たりの表面積が大きく，土壌溶液中の有機及び無機イオンと反応しやすいため，土壌の養分環境に影響する．これらの鉱物粒子と分解途中の有機物が混ざることによって団粒構造が形成され，様々な孔隙が生じる．この構造が土壌中の多様な環境の形成や水分保持を可能にしている．

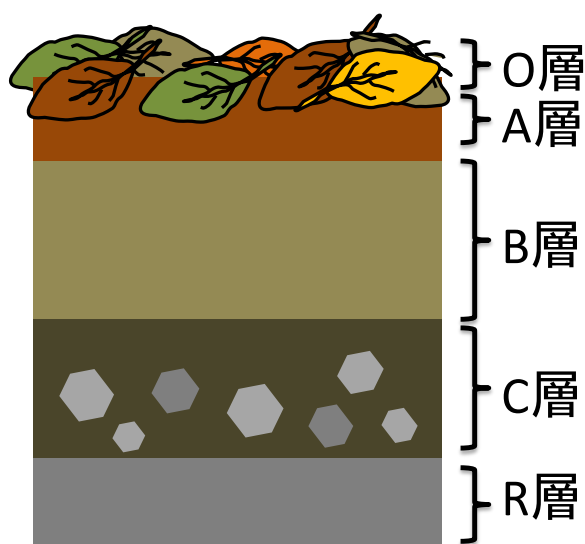


Fig.2-3 土壌の鉛直分布(参考：森林生態学(正木隆，相場慎一郎)日本生態学会編)

2-4. 日本の地質構造

日本列島はアジア大陸の縁辺にあつて，太平洋プレートを始めとする海洋プレートの沈み込みと島弧や小大陸の衝突によって成長してきた．その典型が西日本弧である．その骨格を構成する地質体は，付加体，変成帯，花崗岩類，火山岩類に大別される．付加体とはプレートの沈み込みの過程で，変成作用を受けないまま，あるいは軽微な変成作用地下浅所で受けて島弧に付け加わった地質体である．

変成帯は付加体を構成しているような岩石が地下最大 35km 程度まで沈み込み，高温($\sim 700^{\circ}\text{C}$)，高压($\sim 11\text{kb}$)の条件下で安定な鉱物に変化すると同時に，強く変形した変成岩から構成されている．変成帯は結晶片岩を主体とする高压・低温型と片麻岩を主体とする低压・高温型の地質帯が対をなしている．南西日本では中央構造線を挟んで，三波川変成帯と領

家変成帯が接しており、内帯では三郡変成帯と飛騨変成帯が対をなしている。三波川変成帯と領家変成帯は非火山性外弧の地下 20~35km で、三郡変成帯と飛騨変成帯は火山性内弧の地下 10~15km で形成されたものと考えられている。三郡変成帯の中には古生代ペルム紀末期の付加体で、海山玄武岩とその上堆積した大石灰帯(平尾台、秋吉台、帝釈台)を伴う秋吉帯を挟んでいる。一方、領家変成帯と三郡変成帯の間には美濃帯、丹波帯、中国帯と呼ばれるジュラ紀の付加帯(多くの付加体が複合した地質帯)が広く分布している。

南西日本ではこれらの変成帯と付加帯に、白亜紀の花崗岩が貫入している。この花崗岩類は北部九州から静岡の天竜峡地域まで分布する広大なもので、底盤(バリソス)と呼ばれており、西から東へと年代が若くなる。白亜紀に日本列島の下に沈み込んでいたクラプレート(かつて太平洋に存在した海洋プレート)の中央海嶺が、斜めに沈み込みをしながら北上したために広大な花崗岩類が形成されたものと考えられている。

この花崗岩類と同時期の火山岩類が西南日本内帯には広く分布している。この火山岩類は、マグマが地下深所で固結し、花崗岩底盤を形成すると同時に、地表に噴出し、激しい火山活動を引き起こした産物である。

三波川変成帯の南には主にジュラ紀の付加帯からなる秩父帯が分布している。その中軸部には周囲の付加帯とは異質の 4 億年岩石として知られている高度変成岩(ざくろ石グラニュライトや藍閃石片岩などを含む)や圧砕された花崗岩類、古生代前期の石灰岩体、火砕岩類などが断続的に分布する黒瀬川構造帯が分布している。これらの異質な岩石は、マントルかんらん岩が変質・せん断されてできた蛇紋岩メランジュによって取り囲まれており、アジア大陸に衝突・付加した小大陸と考えられている。

秩父帯の南側には、白亜紀から第三紀の付加体からなる四万十帯が、房総半島から沖縄まで延長 1800km にわたって分布している。主に砂岩・泥岩からなるタービダイトからなり、少量の枕状玄武岩類や放散虫チャートを伴う。白亜紀の地層からなる北帯と第三紀の地層からなる南帯にわけられている。

西南日本の帯状構造は関東方向で直角に折れ曲がっているが、筑波山付近まで続いている。東北地方では、阿武隈山地の西縁をほぼ南北に走る棚倉構造線を境に、西日本の帯状構造は第三紀以降の火山岩類におおわれ分からなくなる。

2-5. 火成岩

火成岩は冷却速度の違いによって火山岩と深成岩に分けられる。火山岩は地上あるは地下浅い所で急速に冷却した岩石であり、噴出前に結晶化していた斑晶と冷却してできたガラス質基質からなる。一方、深成岩は地下深くでゆっくり冷却されて結晶化した粗粒の鉱物の集合体からなる。同じ化学組成のマグマであっても、冷却速度の違いにより異なる化学組成を持った火成岩となる。火成岩は化学組成の違いにより玄武岩(はんれい岩)、安山岩(閃緑岩)、流紋岩(花崗岩)の三つに分けられる。分類はそれぞれ、主成分である SiO_2 の量比によって、約 52%以下の玄武岩、約 52~66%の安山岩、66%以上の流紋岩となる。また、

SiO₂の量に対応して、マグマから晶出する鉱物の組み合わせも図-●のように変化する．鉱物の組み合わせにより、有色鉱物の多い玄武岩質なものは黒っぽくて比重が大きく、ほぼ無色鉱物からなる流紋岩質のものは白っぽく比重が小さい．

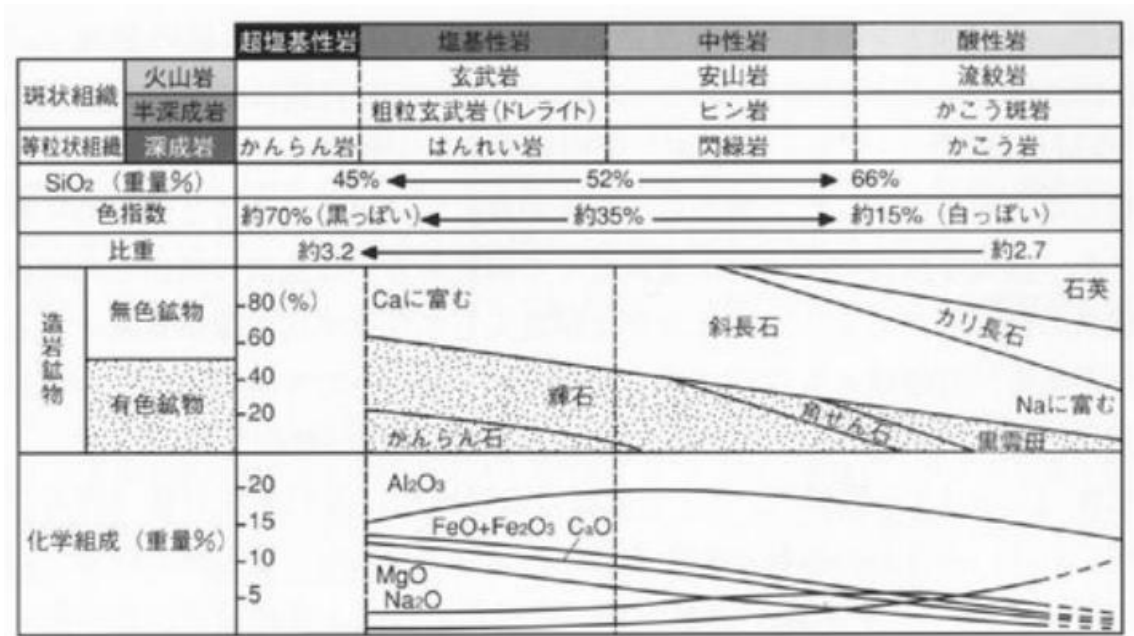


Fig.2-4 火成岩の分類と鉱物・化学組成(地球学入門, 酒井治孝, 東海大学出版会より)

2-6. 堆積岩

地殻の大部分は玄武岩質や花崗岩質の岩石で構成されているが、大陸表層の 75%以上、全地球表層の 90%以上は堆積岩あるいは堆積岩で覆われている．堆積物が堆積岩となる作用を成成作用という．具体的には、さらに上に堆積した堆積物による圧力で押しつぶされる圧密、粒子と粒子の間を別の鉱物が充填する膠結、新しい鉱物が生成される再結晶がある．

堆積岩はその起源や粒子の大きさと分類される．石灰岩やチャートには、生物の遺骸が集積してできたものと、化学的に沈殿してできたものがある．

粉屑岩は、もとになる堆積物による分類で、礫からできる礫岩・角礫岩、砂からできる砂岩、シルトからできるシルト岩、粘土からできる泥岩に分けられる．シルト岩や泥岩には、薄い層状になったもので頁岩や粘板岩と呼ばれるものがある．火山性の堆積物からできたものを火山砕屑岩といい、主に火山灰が集積してできた岩石を凝灰岩、火山礫などが多く混じっていれば火山角礫岩という．

第3章 過去の研究

3-1. 岩石起源の窒素に関する研究

岩石起源の窒素に初めて着目した研究は、Holloway ら(1998)である。Holloway ら(1998)は高濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ が検出される溪流水の調査を行い、その原因を岩石起源の窒素であると指摘した。その後、Randy ら(2005)によって、岩石起源の窒素が土壌の酸性化を引き起こす原因となることが示され、Scott ら(2011)は、岩石起源の窒素がその土地の植生に与える影響について研究している。本研究は、これらの研究を参考にして行った。ここでは、本研究で参考にした岩石起源の窒素に関する論文について、その概略を紹介する。

3-1-1. Holloway ら(1998)

: Contribution of bedrock nitrogen to high nitrate concentrations in stream water

Holloway ら(1998)の報告によると、アメリカのカリフォルニア州東部・中央シエラネバダ・Mokemumne River の上流と下流で構成する基岩が異なる集水域では、高濃度の $\text{NO}_3\text{-N}$ が、変成作用を受けた堆積岩(変成堆積岩)が分布する下流域で観測されている。この流域の降雨によるインプットは 2.0kg/ha/yr で、上流からの窒素フラックスは 0.12kg/ha/yr であった。しかし、下流では 20kg/ha/yr ほどの窒素フラックスが観測されている。この原因として、Holloway ら(1998)では、基岩の違いによる影響を指摘している。また、岩石の風化が進行するにつれて、その窒素含有量が減少していくことを確認している。

3-1-2. Holloway ら(2001)

: Nitrogen release from rock and soil under simulated field conditions

Holloway ら(2001)は、Holloway(1998)から続く研究である。Holloway(1998)と同様の対象地で、現地に分布する岩石を用いて模擬的な風化実験を行い、現地の窒素流出のフラックスと、風化によって岩石から溶出する窒素の量が、同程度の速度を持ちうるということを確認している。この実験によって得られた岩石の流出率は $10^{-19} \sim 10^{-20} \text{molN/cm}^2/\text{s}$ であり、これは $4 \sim 37\text{kgN/ha/yr}$ に相当する量で、現地の溪流水の窒素濃度に大きな影響を与えうる量が溶出している可能性があることを示した。

3-1-3. Randy(1994)

: Soil acidification and nitrogen saturation from weathering of ammonium-bearing rock

Randy ら(1994)は、北カリフォルニアのクラマスマウンテンで、針葉樹伐採後、土壌が強酸($\text{pH}4.5$)を示し、植物が再生しない現象について原因を特定するために、現地の土壌溶液・基岩の構成成分の調査を行っている。現地の基岩は雲母片岩と言われる弱変成の堆積岩(窒素含有量: $2,700\text{mgN/kg}$)である。調査の結果、強酸性の土壌中は多量の NO_3^- と Al^{3+} , H^+ で占められていることが分かった。また、隣接する森林土壌中の構成と比較したとこ

ろ、強酸性の土壌中からは多くの陽イオンが失われていることが判明した。この論文では、この土壌の酸性化は基岩から溶出する NH_4^+ が硝化されることで引き起こされることを示し、硝化の結果として生じる H^+ が岩石の風化を加速させ、強酸性の条件下で溶出する Al^{3+} の溶出を引き起こすことで、 Al^{3+} の毒性が植物の再生を阻害していると指摘している。

3-1-4. Randy ら(2005)

: Geologic Nitrogen as a Source of Soil Acidity

Randy ら(2005)は Randy ら(2005)から続く研究である。Randy ら(2005)と同様のエリアを対象に、現地から土壌と岩石を採取し、現地の状況を再現した風化実験を行っている。現地の土壌調査によると、乾季である 6 月から 9 月にかけて $\text{NO}_3\text{-N}$ の貯蓄量は 6.4kg/ha 増加しており、この $\text{NO}_3\text{-N}$ が硝化により生成されたと仮定すると $0.91\text{kmolH}^+/\text{ha/yr}$ が生成されていたと考えられる。一方、風化実験によって計算された流出率は $0.0163\sim 0.0465\text{mgN/kg/day}$ であった。この流出率から推定される現地での窒素流出量は 38.2kgN/ha/yr であり、これが消化されると想定すると $5.5\text{kmolH}^+/\text{ha/yr}$ の H^+ が生成されることが考えられる。この実験で得られた値を現地の値と比較すると、現地の値の方が低いものとなる。この原因としては、現地の土壌温度や、一時的な降雨による流出等が挙げられているが、岩石から現地の土壌に影響を与えうるほどの溶出があり、その結果土壌の酸性化を引き起こす可能性があることが確認された。

3-1-5. Scott ら(2011)

: Increased forest ecosystem carbon and nitrogen storage from nitrogen rich bedrock

Scott ら(2011)では、これまでの陸上生態系の中に新たに流入する窒素は大気中からのみと考えられていたことに対して、岩石起源の窒素が森林の生態学的に利用可能な窒素の供給源であり、樹木のバイオマス形成にも影響を与えることを報告している。Scott(2011)の調査によると、温帯林において、窒素を多く含む変成堆積岩($350\sim 950\text{mgN/kg}$)上の土壌と森林の葉の窒素含有量は、窒素量の少ない火成岩($30\sim 70\text{mgN/kg}$)上のそれと比較すると、50%以上多いことが分かった。また、窒素同位体の存在比は、この差が岩石起源の窒素によるものであることを示しており、変成堆積岩上の岩石、土壌、植物の $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ 比は火成岩上のものより近い値を示す傾向が確認された。さらに、変成堆積岩上の森林では樹木の地上部に含まれる炭素量が、火成岩上にある森林と比べて平均 42%多く、地表から深さ 30cm までの土壌に含まれる炭素量も 60%多いと報告している。この結果は、基岩からの窒素の流入は森林生態系や炭素循環にも影響を与えていることを示している。

3-1-6. Holloway(2002)

: Nitrogen in rock: Occurrences and biogeochemical implications

Holloway(2002)は、土壌水、溪流水の窒素濃度が高くなる現象には基岩の風化に伴う溶出が関係していること、しかし、岩石中の窒素を測定する技術が発達したのは近年になってからであるため、これまでの地上の窒素循環には基岩からの影響が考慮されていないことを指摘する。

窒素は、堆積物中の有機物としてや、火山活動を通してマントルからの揮発によってリソスフェア(地表から深さ 100km 程度までの岩石圏)に含まれる。取り込まれた窒素は、ケロゲンと言われる有機物として岩石中に含まれるか、続成作用の過程でアンモニアとして揮発し、ケイ酸塩鉱物に組み込まれる。または、熱水と共に移動をする。その結果、岩石中に含まれる窒素は堆積岩や花崗岩、変成岩の中に数 mg~10,000mg/l の範囲で含まれる。岩石中の窒素濃度と $\delta^{15}\text{N}$ の量は続成作用と変成作用によって劇的に変化をするため、同一岩石内の少しの位置の違いで大きく異なる。

乾燥地において、大気からの湿性降下物、乾性降下物が土壌に蓄積することは、岩石からの窒素の溶出を加速させるということが確認されている。そして、岩石から溶出したアンモニア態窒素の硝化は、土壌の酸性化を引き起こし、植物群落に影響を与えたという報告がある。このように、岩石起源の窒素は、窒素飽和を引き起こし、土壌や河川中での硝酸態窒素の高濃度化をもたらす可能性がある。

3-2. 森林土壌と溪流水に関する研究

岩石から溶出した元素は、土壌中に含まれ、水と共に移動することによって溪流水へと流出する。ここでは、森林土壌と溪流水の関係や、溪流水へと流出する過程で生じる変化について述べた論文の紹介を行う。

3-2-1. 大類清和(1993)

: 森林集水域での土壌から溪流への水質変化

大類ら(1993)は、群馬県の渡良瀬川上流に位置するスギ・ヒノキからなる 5 つの小集水域において、土壌水や溪流水の水質調査を行い、土壌から溪流への水質変化の過程について検討している。この調査では、土壌水から溪流水へと流出する過程でイオン組成が大きく変化し、特に Na^+ と HCO_3^- の顕著な濃度上昇が確認された。pH は土壌水で 4~7、溪流水では 7 前後であった。また、pH4.8 を境に 4.8 以下で Al^{3+} が溶出していることが確認された。さらに、pH4.8 以上では、 SiO_2 濃度は HCO_3^- 濃度、pH と正の相関関係がみられ、特に溪流水はこれらの濃度が高く、岩石の風化による影響を強く受けていることが示された。pH4.8 未満では、反対に SiO_2 濃度は pH と負の相関関係がみられ、硝化作用等による H^+ の著しい増加で粘土鉱物の破壊が促進されている可能性が示された。

3-2-2. 生原喜久雄(1994)

： 溪流水の水質形成に及ぼすプロトン(H^+)の影響

生原(1994)では、土壤水や溪流水中の陽イオン、特に H^+ の挙動について概説をしている。 H^+ は、土壤中の有機態窒素が無機化、酸性雨による陰イオンの生成、微生物の呼吸による CO_2 の生成によって生じる。この H^+ とその他の陽イオンの関係について、粘土に吸着する力は陽イオンで異なり、 $Al^{3+} > H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > NH_4^+ > Na^+$ のようになる。土壤水のモル濃度が同じであれば、原子価の大きいもの、同じ原子価では原子量の大きいものの吸着力が強い。しかし、 H^+ は例外で Ca^{2+} や Mg^{2+} より吸着力が強く、 H^+ によって粘土粒子表層の Ca^{2+} や Mg^{2+} が交換されて土壤水中に溶出される。また、粘土粒子に H^+ が多く吸着されると粘土の一部が破壊され、 Al^{3+} の溶出がおこる。この溶出は土壤水の pH5.5 を境に生じることが確認されている。さらに、土壤水が溪流水へと変わる過程で、 H^+ は化学的風化と密接な関係にある。土壤の pH が 5.0 以上の場合、土壤中では CO_2 と H_2O が反応して生成される炭酸によって炭酸風化が生じる。この炭酸風化の結果、 Na^+ や HCO_3^- 、 SiO_2 が生じる。土壤水より溪流水の pH が高くなるのはここで生じる HCO_3^- の影響であると考えられる。pH が 5.0 以下の場合、炭酸風化は抑制され、 H^+ による粘土鉱物の破壊が生じる。このため、 SiO_2 、 Al^{3+} の濃度が上昇する。生原(1994)によって、土壤水から溪流水への陽イオンの水質変化の概要が示された。

3-2-3. 五名美江(2007)

： 東京大学 5 演習林 8 試験流域における溪流水の特性

五名美江ら(2007)では、東京大学の 5 つの演習林を対象として約 3 年間溪流水の水質を測定し、合計 8 か所それぞれの流域の溪流水の濃度について、季節変動を含めて考察を行った。各演習林の溪流水の水質を比較したところ、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 H^+ について顕著な違いがみられた。これらの濃度の違いについて検討したところ、 Cl^- の多くは海塩を起源とするものであり、海からの距離によって決定されることが示された。 SO_4^{2-} の特に濃度の高かった地点に関しては、流域の基岩や土壤の造岩鉱物中の硫黄化合物を起源とする SO_4^{2-} が他の流域と比べて多く流出していると推測された。 SO_4^{2-} が多く流出しているような流域では、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} などの塩基性陽イオンの濃度が高くなり、pH は低くなる傾向があることが示された。同じ演習林内で隣接する異なる流域間の溪流水の水質を比較した結果、隣接する流域にもかかわらず Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 H^+ 濃度に明確な違いがみられた。これらのイオン濃度に違いが生じる要因として、局所的な地質、土壤の理化学性の違いが作用している可能性が推察される。

第4章 研究手法

4-1. 研究対象地

4-1-1. 研究対象地の環境

櫛田川は、三重県中部に位置し、その源流は、三重県松阪市飯高町と奈良県吉野郡東の村の県境に位置する高見山(1,249m)にあり、多くの支流と合流しながら東方に流れ、途中に松阪市法田で祓川と分流し、伊勢湾につながる。流路延長 87km、流域面積 436km²の一级河川である。櫛田川の流域は、流路延長と比べて幅は狭く、細長い流域形状をしており、上流部の山地部と中流部の河岸段丘、下流部の松阪市を中心とする平野部からなる。上流部は渓谷が発達し、急な傾斜のある地形で、中流部の北側には三峰山、局ヶ岳などがあり、これらの連なる急な崖となっており、蛇行を繰り返している。下流部は両郡橋を過ぎて平野部に入り、北流して扇状地、三角州を形成して伊勢湾に流れる。

櫛田川本流の上流部の南部は、日本の最多雨地帯である大台ヶ原に隣接しており、上流部は年間降水量 2,500mm を超える多雨地帯となっている。また、中流部のそれは約 2,200mm、下流部では約 2,000mm であり、どのエリアも日本の全国平均降水量 1,690mm(昭和 51～平成 17 年(平成 22 年度版日本の水資源))を上回っている。櫛田川流域の市町村人口は、約 17 万人(平成 12 年)であり、上流域・中流域に約 2 万人、下流域に約 15 万人が生活している。櫛田川流域の土地利用状況は、山林が 63%、農用地が 31%、市街地が 6%であり、自然公園区域は流域面積の 24%を占めている。櫛田川流域の上流部は、1,000m 級の山々が連なる山間地域で、スギ・ヒノキの人工林の間にブナの原生林やモミ・シデなどの樹木群が存在しており、中流部の沿川には、スギ・ヒノキの植生やシイ・カシの萌芽林などの樹木群が連続している。

櫛田川流域の地質は、東西に走る中央構造線を境に全く異なった地質となっている。この中央構造線に沿って幅 100～1,000m のミロナイトが分布している。中央構造線の北側が領家変成帯、南側が三波川変成帯に分かれており、北側の領家変成帯は白亜紀に高温の広域変成作用を受けた地帯で、各種の花崗岩や領家変成岩が分布している。南側の三波川帯は白亜紀に高圧の広域変成作用を受けた地帯で、主に、三波川結晶片岩と呼ばれる黒色片岩・砂質片岩・緑色片岩などが分布している。

この二つの変成帯の関係は、対の変成帯と呼ばれる構造で、海溝から一定の距離に並走してつくられることが知られている(丸山ら(2004))。この対の変成帯は、岩石起源の窒素の報告のあった Holloway(1998)の対象地である中央シエラネバダにも見られる構造であり、岩石の変成の様式が似ている。そこで、本研究では櫛田川を対象に観測を行った。

4-1-2. 観測ポイント

本研究における観測ポイントを Fig.4-3 と Fig.4-4 に示す.

三波川帯

S1 : N 34° 24' 53" E 136° 6' 17"
 S2 : N 34° 22' 43" E 136° 8' 30"
 S3 : N 34° 24' 40" E 136° 10' 51"

秩父帯

T1 : N 34° 22' 43" E 136° 8' 32"
 T2 : N 34° 22' 43" E 136° 8' 30"

領家帯

R1 : N 34° 29' 83" E 136° 20' 34"
 R2 : N 34° 29' 32" E 136° 22' 19"
 R3 : N 34° 29' 44" E 136° 20' 48"
 R4 : N 34° 29' 50" E 136° 21' 13"
 R5 : N 34° 28' 30" E 136° 20' 44"



Fig.4-3 三波川帯と領家帯の観測ポイント

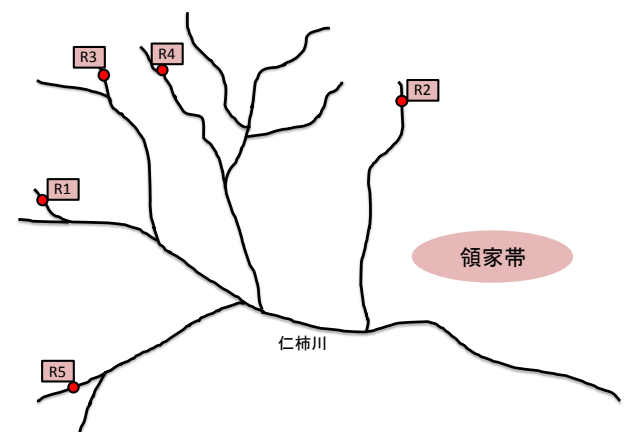


Fig.4-4 領家帯の観測ポイント

4-2. 現地の調査方法及び測定手法

4-2-1. 渓流水

4-2-1-1. 渓流水の濃度

調査は、櫛田川本流の上流部と、中央構造線をはさんで北側の櫛田川の支流の上流部対象に、2010年の7月24日、11月13日、11月21日、12月12日、2011年の1月26日、2月6日、10月9日、10月23日、2012年の7月22日、10月21日、11月24日、2013年1月26日に行った。

本研究では、河川水中に含まれる岩石起源の硝酸態窒素濃度を測定するために、水サンプルの採取は、主に、人為的影響のないと思われる河川上流部の渓流水で行い、1つの観測点につき2つのサンプルを採取した。また、電気伝導度(EC)や水温は、現地において、電気伝導度計(東亜 DKK: ポータブル電気伝導度計 CM-31P)を用いて測定した。

採取したサンプルは、クーラーボックスに入れ、研究室に持ち帰り、冷蔵庫で保存した。採集してから1週間以内に測定を行った。試料は、メンブランフィルター(0.2 μ m)でろ過し、ろ液を分析に用いた。

採取したサンプルから、NO₃-N、NO₂-N、NH₄-N、F⁻、Cl⁻、Br⁻、PO₄³⁻、SO₄²⁻、Li⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺をそれぞれ測定した。窒素成分の測定には、イオンクロマトグラフィー(島津製作所製: Prominence HIC-SP/NS)を用いて測定をした。

イオンクロマトグラフィーの分析条件は以下の通りである。

Table.4-1 イオンクロマトグラフィーの分析条件

	カラム	移動相	温度	流量
陰イオン分析	IC-SA2	12mM NaHCO ₃ 0.6mM NaCO ₃	30℃	1ml/min
陽イオン分析	IC-C4	2.5mM (COOH) ₂ · 2H ₂ O	30℃	1ml/min



Fig.4-5 イオンクロマトグラフィー



Fig.4-5 電気伝導度計

4-2-1-2. 渓流水の流量

1月26日の観測で、渓流の川幅・水深・流速の測定を行い、流量を求めた。
川幅・水深は5か所ずつ測定を行い、その平均値から川の断面積を求めた。流速は、表層流速を1mの距離を浮子が流れる時間を測ることで求め、その表層流速に更生係数(Table.4-2)を乗じて求めた。流量は、断面積と流速を乗じたものとした。

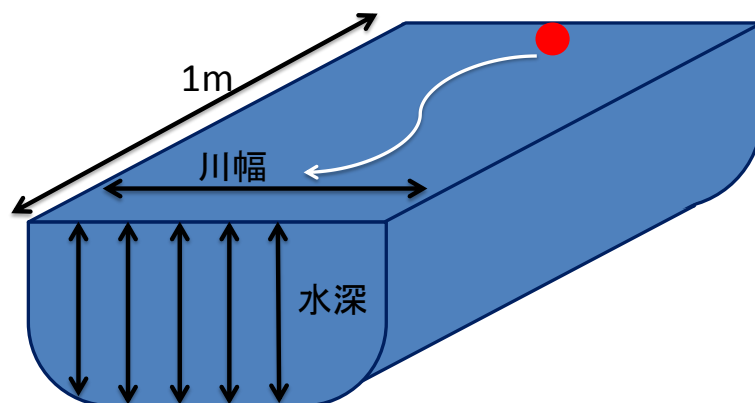


Fig.4-7 流量の測定法

Table.4-2 浮子法による流速の更生係数(二瓶ら(2010)より)

水深(m)	浮子の喫水(m)	更生係数
<0.7	水面	0.85
0.7-1.3	0.5	0.88
1.3-2.6	1.0	0.91
2.6-5.2	2.0	0.94
5.2<	4.0	0.96

4-2-2. 土壌

土壌の採取は、2012 年の 7 月 22 日、10 月 21 日、11 月 24 日に行った。このうち、10 月 21 日と 11 月 24 日の観測では土壌を上層と下層に分けて採集を行った。採集は、溪流近傍の土壌で行った。上層は、土壌表面から 10cm までの A 層であり、下層は、観測ポイントによって異なるため、明確な深さをもうけてはいないが、主に鉱物によって構成されており、有機物があまり含まれていない B C 層を対象に採集を行った。

4-2-2-1. 土壌の測定

採集した土壌はポリエチレン製の容器に入れて持ち帰り、2mm のふるいにかけた後、研究ですぐに重量を測定した。その後、130℃の乾燥機で 1 日乾燥した後、重量を再度測定し、乾燥前後の重量差から含水比を求めた。

乾燥させた土壌を土壌サンプルとして、土壌サンプルと超純水の比を重量比 1:10 で混合、1 日攪拌機にかけ放置した後、その上澄み液をメンブランフィルター(0.2μm)でろ過して土壌溶液を得た。この土壌溶液からはイオンクロマトグラフィーにて、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NH}_4\text{-N}$ と、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} を測定した。これにより求めた濃度から、1kg 当たりの元素量を計算し求めた。

また、土壌サンプルと超純水を重量比 1:2.5 で混合し、pH の測定を行った。

4-3. 岩石の溶出実験

現地の岩石を用いて、岩石から溶出する窒素の量を測定し、その溶出量から量出速度を求める実験を行った。

4-3-1. 岩石サンプル

実験に用いた岩石を Fig.8 に示す。三波川帯からは2つ(S1 と S2), 領家帯からは3つ(R1, R2, R4), 秩父帯からは1つ(T1)のサンプルを用意した。なお、三波川帯の岩石は、表層と内側で様相が異なっていたので両者を分けて1つずつサンプルを用意した。

岩石は、初めに表層を5%の過酸化水素水で処理し、表面の有機物を取り除いた。その後、金槌と乳鉢を用いて粉碎、400 μm のふるいにかけて岩石サンプルとした。



S1



S2



R2



R4



R1



T1

Fig.4-8 実験に用いた岩石サンプル

4-3-2. 実験方法

実験は、三波川帯のサンプルとして、三波川帯①(S1)の岩石内部、三波川帯①(S1)の岩石外部、三波川帯②(S2)の 3 つ、領家帯のサンプルとして、領家帯①(R1)、領家帯②(R4)、領家帯③(R2)の 3 つ、秩父帯のサンプルとして、秩父帯(T1)の 1 つ、合計 7 つのサンプルで実験を行った。岩石サンプル 7 つをそれぞれ 10g ずつ用意し、2MKCl により岩石表面の NH_4^+ を洗浄、その後、岩石サンプルを窒素濃度が測定されなくなるまで超純水で洗浄し、130℃の乾燥機で乾燥させた。乾燥させた岩石サンプル 10g をポリプロピレン製の容器に取り、超純水 95ml と現地の渓流水 5ml を入れて実験装置とした。現地の渓流水は、現地の土壌微生物を入れる目的であり、その濃度による影響は、超純水と渓流水を実験装置と同じ比率で調節した岩石を入れていない装置をブランクとして準備し、測定結果から引くことによりその影響をなくした。

実験装置は、室温約 15℃に設定し、光合成が起きないように暗所に置き、嫌気的環境にならないよう蓋をあけておき、定期的に攪拌を行った。また、水の蒸発分は装置設置時から水面が減少した分だけ超純水を追加した。実験装置は測定を行う度に 2MKCl と超純水による洗浄をし直した。

実験装置から設置後 2 週間目から 1 週間に 1 度の頻度で採集を行った。初めの 2 週間は岩石サンプルからの溶出速度を安定させる意味で測定せず、2 週間目に測定した窒素量を基準として、その後装置内で増加した窒素量を岩石からの溶出量と考えた。溶出量を時系列で積算し、その傾きから岩石からの溶出速度を計算した。また、その溶出速度に、現地を想定したデータを用いて、 1km^2 当たりの溶出フラックスを計算し求めた。

4-3-3. 現地を想定したデータ

溶出フラックスを求めるにあたり用いた現地を想定したデータについて説明を行う。

4-3-3-1. 土壌密度

土壌密度は、現地で土壌を 50ml の容器に採取し、研究室に持ち帰り、その重量を測定。その後 130℃の乾燥機で 1 日乾燥させ、再度、重量を測定。この作業により、50ml 当たりの乾燥重量から密度を求めた。

4-3-3-2. 流域面積

流域面積は、GIS により集水域を表示し、その面積を計算することで求めた。

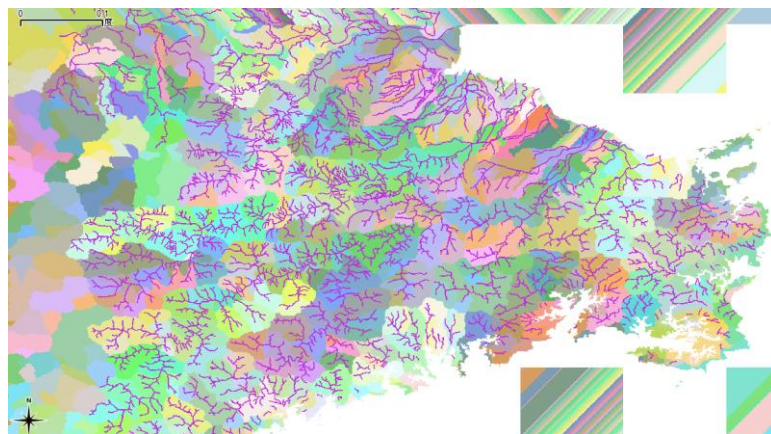


Fig.4-9 GIS により表示した集水域

第5章 結果・考察

5-1. 測定結果

渓流水の測定結果を Table.5-1~5-3 に記す。各濃度の単位は mg/l。－は欠測値。I-N(無機態窒素)は NO₂-N, NO₃-N, NH₄-N の合計として求めた。*の付いている観測ポイントは、*の付いている観測ポイントの付近の観測ポイントである。

Table.5-1 三波川帯の渓流水のデータ

観測日	観測地	NO ₂ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	I-N	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	水温(℃)	EC(mS/m)
2013年7月24日	S4	0	0.01	0.01	0.02	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2013年11月13日	S1	0.1	0	0.49	0.58	-	-	-	-	12.87	-	-	-	-	-	-	11.8	7.29
2013年11月21日	S1	0	0.15	0.08	0.21	-	-	-	-	8.53	-	2.79	0.17	0.86	7.6	-	-	-
	S2	0	0.27	0.01	0.28	-	-	-	-	7.85	-	2.8	0.25	0.72	10.23	-	9.5	9.1
2013年1月26日	S1	0.16	0.33	0	0.49	-	-	-	-	-	-	1.87	0.19	-	-	-	-	-
	S2	0.12	0.3	0.03	0.45	-	-	-	-	-	-	2.08	0.24	-	-	-	2.3	10.24
	S2*	0.11	0.32	0	0.43	-	-	-	-	-	-	2.42	0.17	-	-	-	-	-
	S2**	0.12	0.15	0	0.27	-	-	-	-	-	-	2.57	0.13	-	-	-	2.2	9.49
2011年10月9日	S1	0.00	0.21	0.0	0.21	0.02	2.21	0	0	-	0	2.55	0.24	1.03	7.74	7.95	7.95	-
2012年7月22日	S1	0	0.26	0	0.26	0.03	2.85	0	0	5.80	0	2.39	0.27	0.84	8.12	7.28	7.28	-
2013年10月21日	S1	0	0.28	0	0.28	0.03	1.97	0	0	6.74	0	2.52	0.27	0.81	7.23	7.45	17	18.56
	S2	0	0.38	0	0.38	0.02	1.70	0	0	4.55	0	2.54	0.38	0.82	10.74	7.84	14	10.19
2013年11月24日	S1	0	0.22	0	0.22	0.03	2.50	0	0	7.58	0	2.57	0.30	0.89	8.01	7.35	12.4	12.38
	S2	0	0.26	0	0.26	0.02	1.90	0	0	4.05	0	2.33	0.40	0.75	9.54	7.47	10.9	7.14
2013年1月26日	S1	0	0.25	0	0.25	0.03	2.45	0	0	8.53	0	2.99	0.18	0.87	7.90	7.92	5.8	20.2

Table.5-2 領家帯の渓流水のデータ

観測日	観測地	NO ₂ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	I-N	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	水温(℃)	EC(mS/m)
2010年12月12日	R1	0	0.37	0.03	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.6	13.54
	R2	0	0.48	0.03	0.51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.9	14.89
	R3	0	0.41	0.04	0.45	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	R3*	0	0.45	0.03	0.48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.6	9.99
	R3**	0	0.17	0.03	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.8	11.53
	R4	0	0.4	0.03	0.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8	10.33
	R5	0	0.73	0.04	0.77	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.7	11.8
2011年2月6日	R1	0	0.42	0	0.42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.9	14.74
	R3	0	0.29	0	0.29	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.9	12.11
	R3*	0	0.49	0	0.49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.8	10.35
	R3**	0	0.32	0	0.32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4.5	12.74
	R5	0	0.87	0	0.87	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.5	12.63
2012年10月9日	R1	0.02	0.25	0.04	0.31	0.05	4.78	0	0	-	0	4.25	0.96	2.04	15	7.8	-	-
	R1	0	0.37	0	0.37	0.05	4.91	0	0	3.75	0	3.94	1.02	3.02	14.93	7.3	-	5.62
2012年7月22日	R2	0	0.49	0	0.49	0.05	5.22	0	0	3.75	0	5.73	1.63	3.27	15.51	7.63	-	-
	R3	0	0.32	0	0.32	0.1	5.33	0	0	4.06	0	4.77	1.17	1.51	10.12	7.64	-	4.62
2012年10月21日	R1	0	0.43	0	0.43	0.05	3.79	0	0	4.66	0	4.39	0.91	2.03	16.32	8.00	13.8	12.23
	R2	0	0.56	0	0.56	0.05	3.95	0	0	4.21	0	6.09	1.65	3.59	16.21	7.98	14.4	14.22
2012年11月24日	R1	0	0.33	0	0.33	0.04	3.98	0	0	5.17	0	4.5	0.95	2.29	18.58	7.84	8.9	13.23
	R2	0	0.48	0	0.48	0.05	3.83	0	0	4.36	0	6.27	1.66	3.69	17.42	7.87	8.4	14.87
2013年1月26日	R2	0	0.40	0	0.40	0.05	4.61	0	0	5.49	0	8.32	1.47	3.99	17.86	8.30	2.2	15.43

Table.5-3 秩父帯の渓流水のデータ

観測日	観測地	NO ₂ -N	NO ₃ -N	NH ₄ -N	I-N	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH	水温(℃)	EC(mS/m)
2010年7月24日	T1	0	0.29	0.01	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2010年11月21日	T1	0	0.23	0.01	0.24	-	-	-	-	8.12	-	3.02	0.22	0.83	14.3	-	-	-
	T2	0	0.33	0.02	0.35	-	-	-	-	1.17	-	2.2	0.31	0.83	14.3	-	11.3	11.55
2011年2月6日	T2	0	0.5	0	0.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.4	11.7
2011年10月9日	T1	0	0.2	0	0.2	0.03	1.83	0	0	-	0	2.25	0.48	1.09	18.01	8.43	8.43	-
2012年7月22日	T1	0	0.15	0.01	0.016	0.04	2.96	0	0	5.68	0	3.07	0.45	1.02	19.38	7.57	7.28	-
2012年10月21日	T1	0	0.36	0	0.36	0.03	1.45	0	0	9.51	0	2.17	0.42	0.89	15.53	7.98	14	10.19
	T2	0	0.24	0	0.24	0.06	1.99	0	0	6.26	0	3.13	0.38	0.99	15.65	7.84	13.5	8.15
2012年11月24日	T1	0	0.23	0	0.23	0.03	1.68	0	0	9.36	0	2.17	0.39	0.86	15.11	7.7	10.5	11.25
	T2	0	0.16	0	0.16	0.04	1.94	0	0	6.8	0	3.12	0.45	1.03	17.05	7.69	9.9	9.85
2013年1月26日	T1	0	0.13	0	0.13	0.03	2.71	0	0	7.86	0	2.91	1.01	1.07	17.51	8.02	3.4	12.16
	T2	0	0.32	0	0.32	0.02	1.79	0	0	12.10	0	2.83	0.24	1.02	16.93	7.99	3.9	11.8

5-2. 溪流水

5-2-1. 溪流水の季節変動

Fig.5-1~5-3 に各地質帯ごとの溪流水の平均 I-N (無機態窒素), 平均 $\text{NO}_3\text{-N}$, 水温の推移を示す. また, 各地質帯の 10 月~3 月の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の比較を Fig.5-4 に示す. 10 月~3 月に限定したのは, 現地の降水量(Fig.5-5)は夏季に集中し, 冬季は降水量が少ない. そのため, 降水やそれに伴う土壌表層からの流出の影響が少なく, 流量や濃度の比較的安定していると考えたからある.

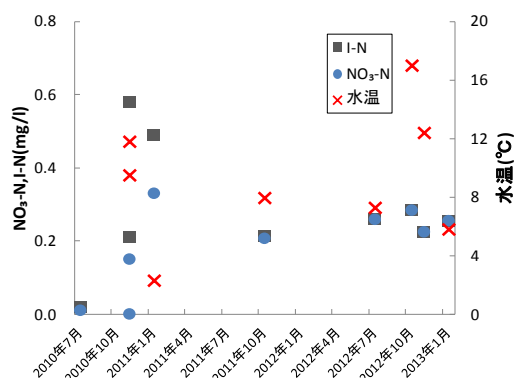


Fig.5-1 三波川帯の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と水温の季節変化

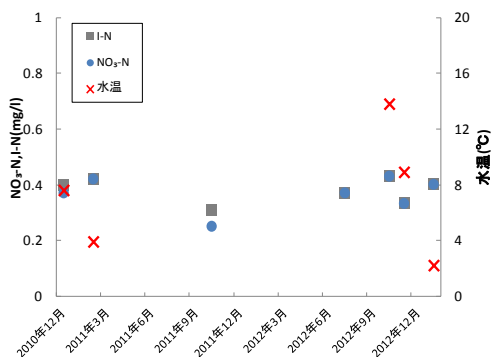


Fig.5-2 領家帯の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と水温の季節変化

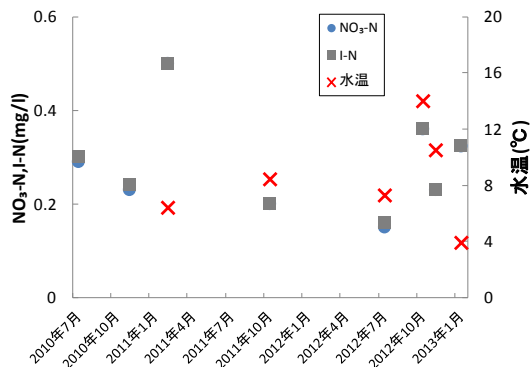


Fig.5-3 秩父帯の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度と水温の季節変化

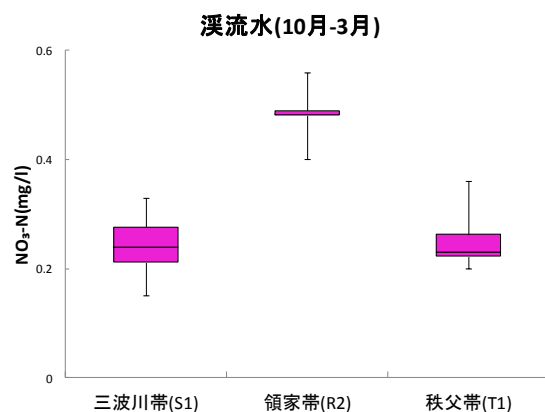


Fig.5-4 各地質帯の渓流水中の 10 月～3 月の平均 NO₃-N 濃度

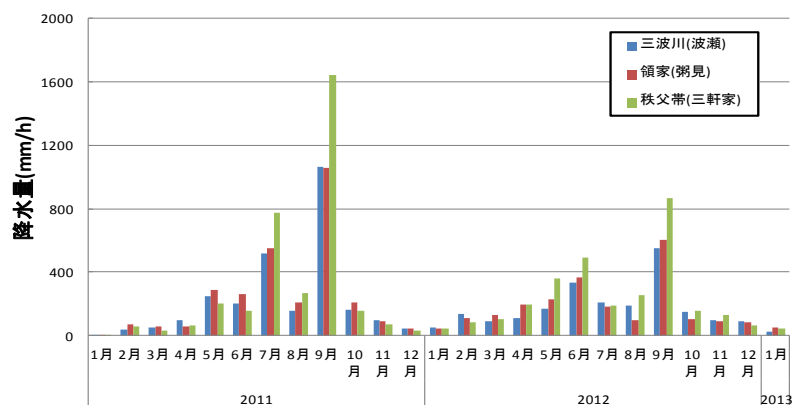


Fig.5-5 各地質帯の降水量の月変化

三波川帯の渓流水の濃度はおよそ 0.2~0.3mg/l で、時折非常に低い濃度(ほぼ 0mg/kg)を示すことがあった。水温の変動は大きく、今回の調査では約 3~17℃の変動の幅がみられた。この三波川帯の調査地では冬季に雪が積もることがあり、その雪解け水が混ざることによって水温が低くなった可能性が考えられる。また、ほとんどの場合 I-N は NO₃-N であったが、稀に NO₂-N や NH₄-N が含まれることがあった。これは、土中の温度の低下により微生物の硝化が十分に行われなかったということや、雪解け水にそれらが含まれていた等の影響と考えられる。領家帯の渓流水の NO₃-N 濃度は、非常に幅が広く、0.2~0.9mg/l の濃度を示した。I-N はほぼ NO₃-N であり、水温による濃度の変化はあまり見られなかった。秩父帯の渓流水の NO₃-N 濃度は 0.2~0.5mg/l で、NO₃-N 以外の形態の窒素は検出されなかった。

各地質帯の 10 月～3 月の平均 NO₃-N 濃度は、三波川帯で 0.24mg/l、領家帯で 0.48mg/l、秩父帯で 0.23mg/l であった。比較を行うと、領家帯の濃度が最も高く、三波川帯と領家帯は低かった。領家帯の濃度は、他の地質帯の渓流水と比べて倍近くあり、明確な差がみられる結果となった。

Fig.5-6 に各地質帯の渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ の変動をまとめた.

どの渓流水でも, 2011 年の冬から春にかけて濃度は高くなる傾向があり, また, 2012 年の末の 3 回の観測では, ほぼ同様の変動を見せた. これは, 各地質帯の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変動は, 各地質帯の要因によるものではなく, 気温や降水などの全域にわたる環境の変動によるものであることを示していると考えられる.

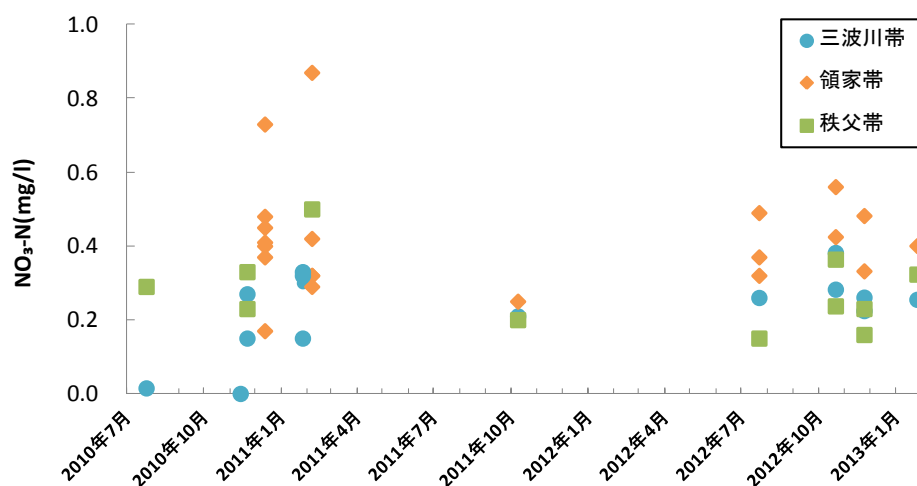


Fig.5-6 各地質帯の渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度の変動

5-2-2. 渓流水中の各イオン濃度

各地質帯の渓流水の各イオン濃度を Fig.5-7(A~F)に示す.

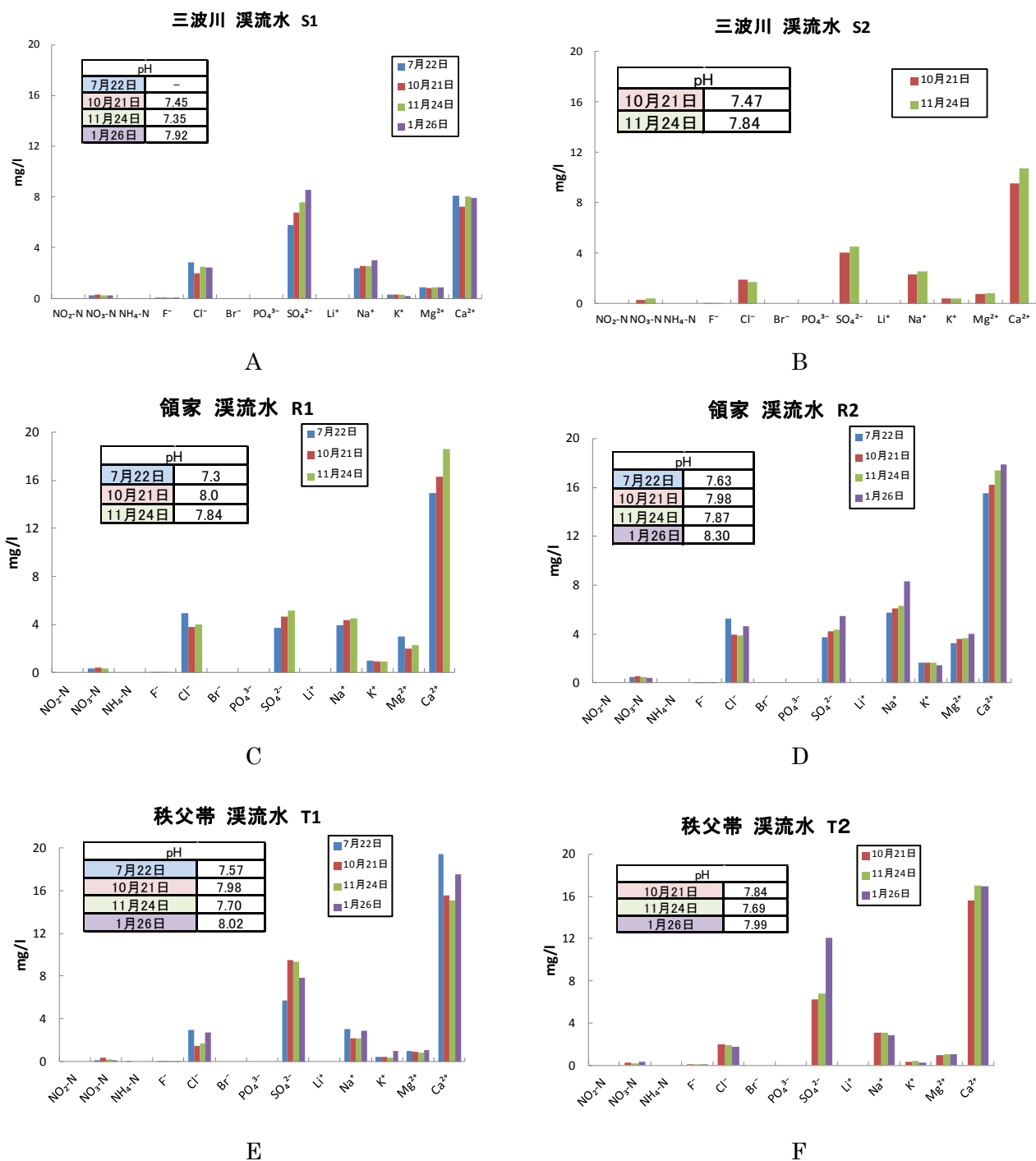


Fig.5-7 各地質帯の渓流水の各イオン濃度

Fig.5-7 より，どの溪流水も，類似した水質組成をしていることが分かる．最も多いイオンは Ca^{2+} であり，次に SO_4^{2-} が多く， Cl^- と Na^+ は同程度の濃度であることが多かった．溪流水の pH が中性～弱アルカリ性であるのは，多量に存在する Ca^{2+} が原因であろうと考えられる．

全体として水質の組成は類似しているが，詳しくみるとその濃度の傾向は地質により異なることが分かる．Table.5-4 に各溪流水の元素の合計量を示す．三波川帯の溪流水では，他の地質帯に比べて合計濃度が低く，これは他の地質帯に比べて Ca^{2+} の濃度が低いことが原因と分かる．また，領家帯の合計濃度は他の地質帯と比べて多く， SO_4^{2-} を除く全ての濃度が高い値を示している．秩父帯は，ほぼ三波川帯と類似しているが， Ca^{2+} のみ三波川帯より高い値であった．

Table.5-4 各溪流水の元素の合計量

	合計濃度(mg/l)
S1	20.85
S2	20.20
R1	33.47
R2	36.57
T1	30.98
T2	28.65

5-2-3. 渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックス

2013 年 1 月 26 日の観測で測定した流量と、各地質帯の 3 月～10 月の平均 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度を現地の定常的な濃度と仮定して、現地の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスを求めた(Table.5-5).

三波川帯の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスは他の地質帯の 10 分の 1 程度と非常に小さい値であった。このことは、流域面積の大きさに関係なく、三波川帯の流域から流出する窒素量は他の地質帯の流域と比べて非常に少ない量であるということを意味する。

今回の調査では流量の調査を 1 度しか行っておらず、正確な流量の把握は出来ていない。しかし、この流量に大きな変動がないとすれば、三波川帯と他の地質帯では $\text{NO}_3\text{-N}$ の流出過程で大きな違いがあるということが考えられる。

Table.5-5 渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックス

	流量(m^3/s)	$\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度(mg/l)	流域面積(km^2)	$\text{NO}_3\text{-N}$ フラックス($\text{kg}/\text{km}^2/\text{yr}$)
三波川帯(S1)	0.0002	0.24	0.02	49.97
領家帯(R2)	0.0047	0.48	0.15	480.19
秩父帯(T1)	0.0171	0.23	0.22	572.24

5-3. 土壌

土壌の測定結果を Table.5-6～5-8 に示す．各元素量の単位は mg/kg.

Table.5-6 三波川帯の土壌中の各元素量

観測日	観測地	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH
2012年7月22日	S1下層	0	0.24	0.10	0.40	1.73	0	0	72.35	0	1.88	9.63	4.11	39.67	6.23
2012年10月21日	S1上層	0	0.70	37.95	0	35.80	7.56	0	162.73	0	14.82	9.48	97.43	208.51	5.22
	S1下層	0	0.59	22.97	18.48	19.18	6.59	0	112.76	0	18.03	4.96	70.00	187.27	5.35
2012年11月24日	S1上層	0.26	1.85	36.77	42.42	36.26	6.09	0	227.82	0	15.51	27.68	101.09	259.89	5.04
	S1下層	0	0.36	6.28	0	7.76	0.64	0	0	0	6.52	5.52	7.61	33.62	5.84
	S2上層	0	0.77	5.59	9.88	7.29	1.58	0	42.97	0	8.16	4.65	12.85	105.01	5.88
	S2下層	0	0.34	6.48	12.67	7.14	1.97	0	45.74	0	11.59	8.74	15.13	172.11	5.68

Table.5-7 領家帯の土壌中の各元素量

観測日	観測地	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH
2012年7月22日	R3下層	0	0.10	0.17	0.15	1.16	0.00	0.00	0.95	0.00	2.36	10.79	2.12	21.05	6.40
2012年10月21日	R1上層	1.11	2.65	31.92	0	23.62	2.94	0	77.47	0	11.33	31.42	44.13	282.67	5.61
	R1下層	0	0.07	0.22	0.60	7.92	0.00	0	4.44	0	5.25	5.30	6.75	49.52	7.25
	R2上層	0.07	0.26	5.36	0	21.33	0.62	0	10.74	0	6.81	7.80	8.05	94.66	6.39
	R2下層	0	0	2.75	1.10	8.67	0.78	0	9.37	0	8.37	7.49	11.57	73.19	6.02
2012年11月24日	R1上層	0	1.91	17.70	24.41	23.85	2.03	0	78.48	0	16.65	41.78	38.58	283.93	5.55
	R1下層	0	0.16	1.12	0	4.31	0	0	0	0	5.07	3.78	3.62	32.81	6.67
	R2上層	0	0.58	4.29	8.40	11.30	0.76	0	0	0	10.57	12.23	9.12	117.52	5.89
	R2下層	0	0.14	2.65	0	9.12	0.49	0	0	0	11.57	4.48	4.24	40.24	5.89

Table.5-8 秩父帯の土壌中の各元素量

観測日	観測地	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	pH
2012年7月22日	T1下層	0	0	0	0.32	3.43	0.00	0.00	1.56	0.00	3.74	3.16	1.09	13.66	6.03
2012年10月21日	T1上層	0	0.18	32.13	0	15.77	1.57	0	62.19	0	8.53	15.52	20.51	72.45	4.73
	T1下層	0.05	1.93	13.01	0	15.31	0	0	7.30	0.06	6.90	10.53	5.37	59.36	5.77
2012年11月24日	T1上層	0	0.26	9.34	11.13	18.70	0.75	0	41.81	0	10.40	16.07	22.75	90.68	5.36
	T1下層	0	0.11	2.06	0	7.76	0.19	0	0	0	11.80	3.51	2.98	31.82	6.08

5-3-1. 土壌中の窒素量

土壌中の窒素量を Table.5-9, Fig.8(A~E)に示す. 単位は mg/kg である.

Table.5-9 各地質帯の土壌中の窒素量

(mg/Kg)		S1		S2	R1		R2		T1	
上層	NO ₂ -N	0	0.26	0	0.07	0	0.07	0	0	0
	NO ₃ -N	0.70	1.85	0.77	0.26	0.58	0.26	0.58	0.18	0.26
	NH ₄ -N	37.95	36.77	5.59	5.36	4.29	5.36	4.29	32.13	9.34
	I-N	38.65	38.88	6.36	5.68	4.87	5.68	4.87	32.31	9.60
下層	NO ₂ -N	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0
	NO ₃ -N	0.59	0.36	0.34	0	0.14	0	0.14	1.93	0.11
	NH ₄ -N	22.97	6.28	6.48	2.75	2.65	2.75	2.65	13.01	2.06
	I-N	23.56	6.64	6.81	2.75	2.78	2.75	2.78	14.99	2.16

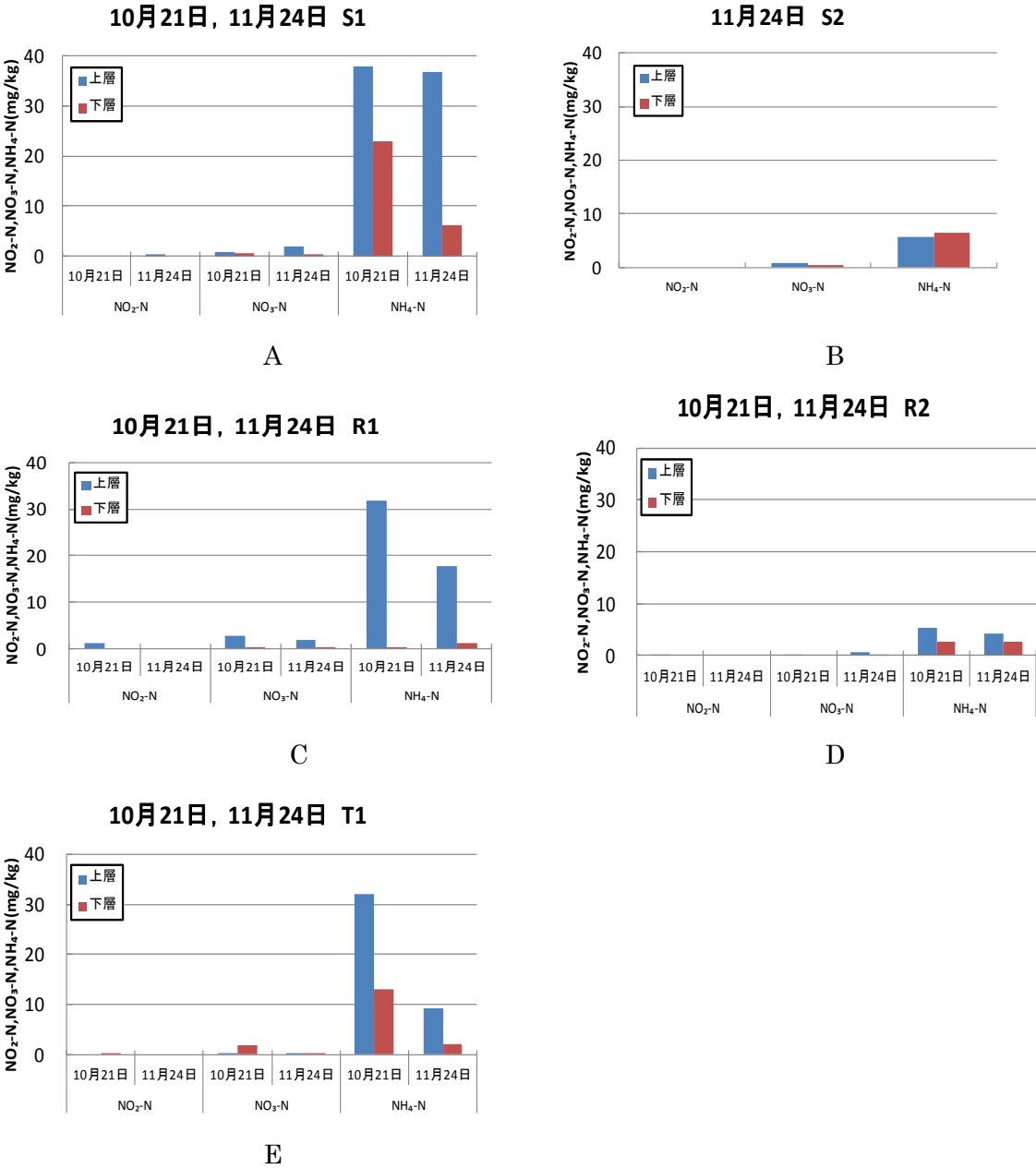


Fig.5-8 各地質帯の土壌中の窒素量

全体の傾向として、土壌中に存在する窒素の形態はほぼ $\text{NH}_4\text{-N}$ であった。これは、土壌が負に帯電していることによって、 NH_4^+ が流出しにくい性質によるものである。さらに $\text{NH}_4\text{-N}$ は下層より上層で多く存在していた。上層では、有機物の分解によって $\text{NH}_4\text{-N}$ が生成されるため、多く存在するものと考えられる。

地質帯による違いに着目すると、S1, R1, T1 の観測地での上層土壌中の窒素量は同程度であった。しかし、領家帯では土壌下層の窒素量が他の地質帯に比べて少ない。一方、土壌下層の窒素量が最も多かったのは三波川帯であった。しかし、同じ地質帯であっても S1 と S2, R1 と R2 のようにその窒素量は大きく異なり、地質による明確な違いを見ることはできなかった。

10月21日と11月24日の観測日による違いに着目すると、10月21日に観測した量に比べ11月24日に観測した量は全体的に少なくなっている。Fig.5-9に10月21日と11月24日の観測日前の降水量と平均気温を示す。Fig.5-9から、10月21日の観測と11月24日の観測の間には数回の降雨があったことが分かる。また、10月21日と11月24日では、気温が 5°C 低い。このことから、11月24日までの降雨により土壌中の窒素が流出した可能性、または気温の低下により微生物の有機物の分解速度が低下した可能性が考えられる。

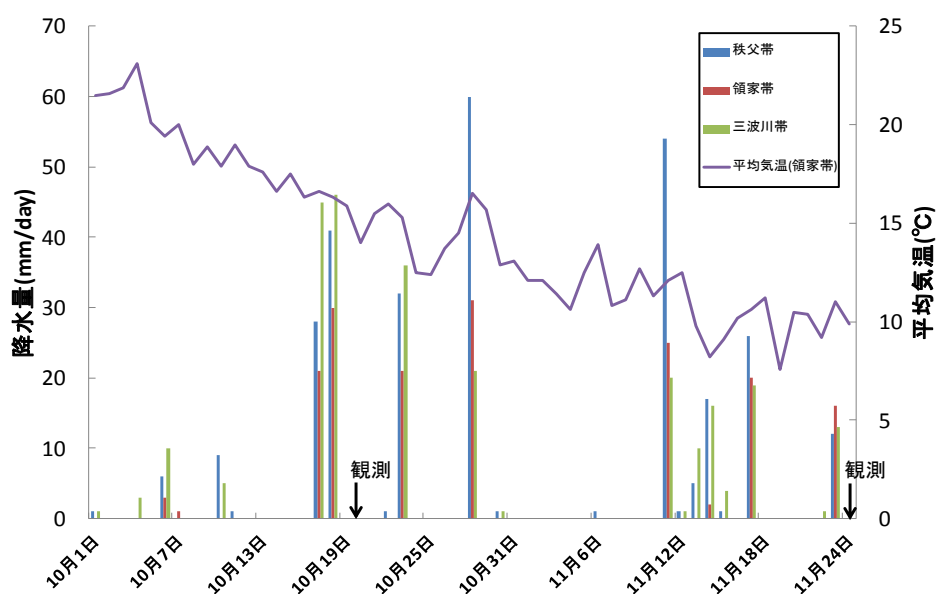
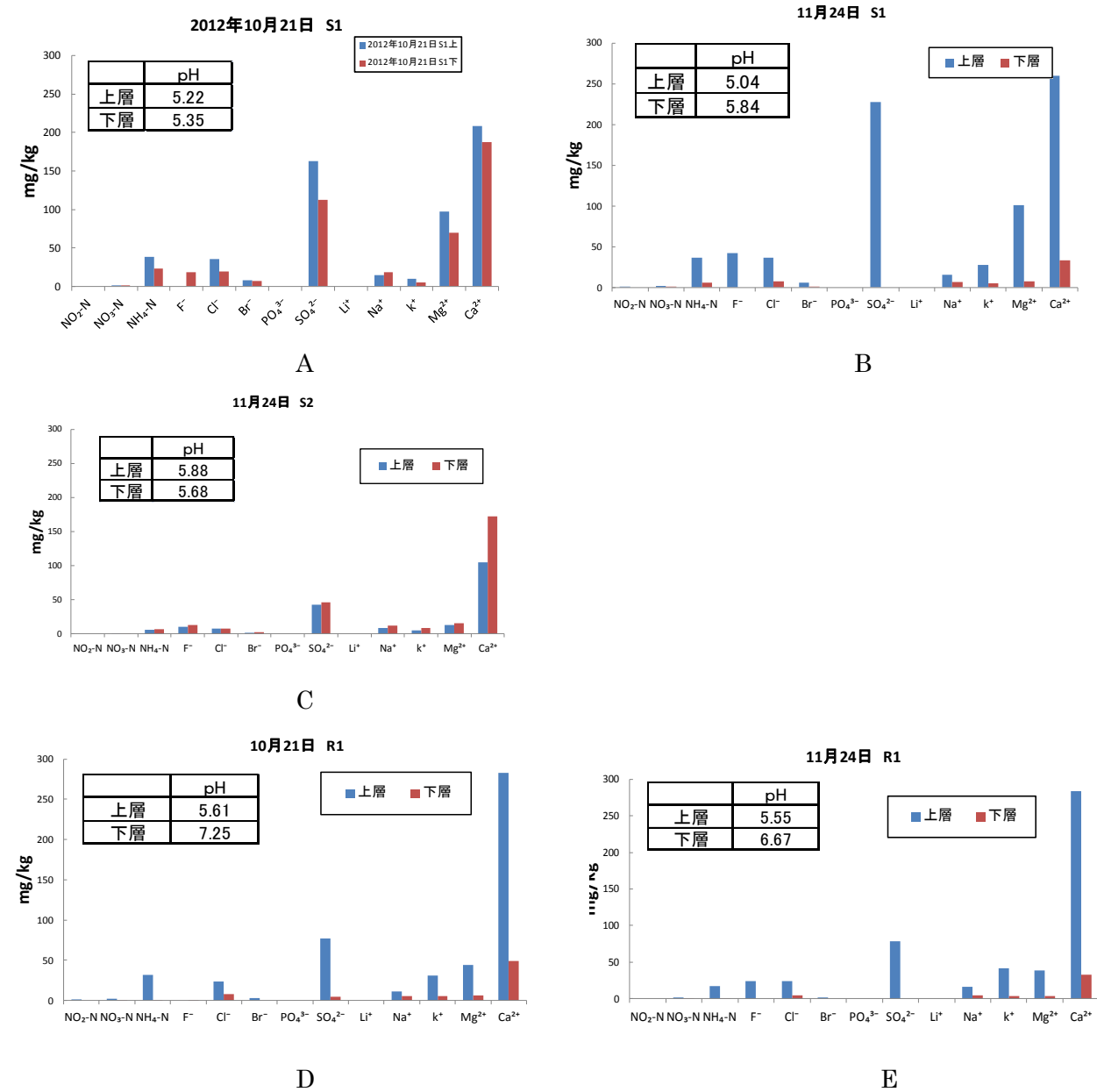


Fig.5-9 観測地の気温と降水量の推移

降水量は、国土交通省水質水文データベースより、三軒家(秩父帯)、大石(領家帯)、波瀬(三波川帯)のデータを使用。気温は、気象庁 AMeDAS より、粥見(領家帯)のデータを使用した。

5-3-2. 土壌中の各元素量

Fig.5-10(A~H)に土壌中の各元素量を示す．前節では窒素量のみに着目したのに対し，本節では土壌中の各元素量について考察を行う．



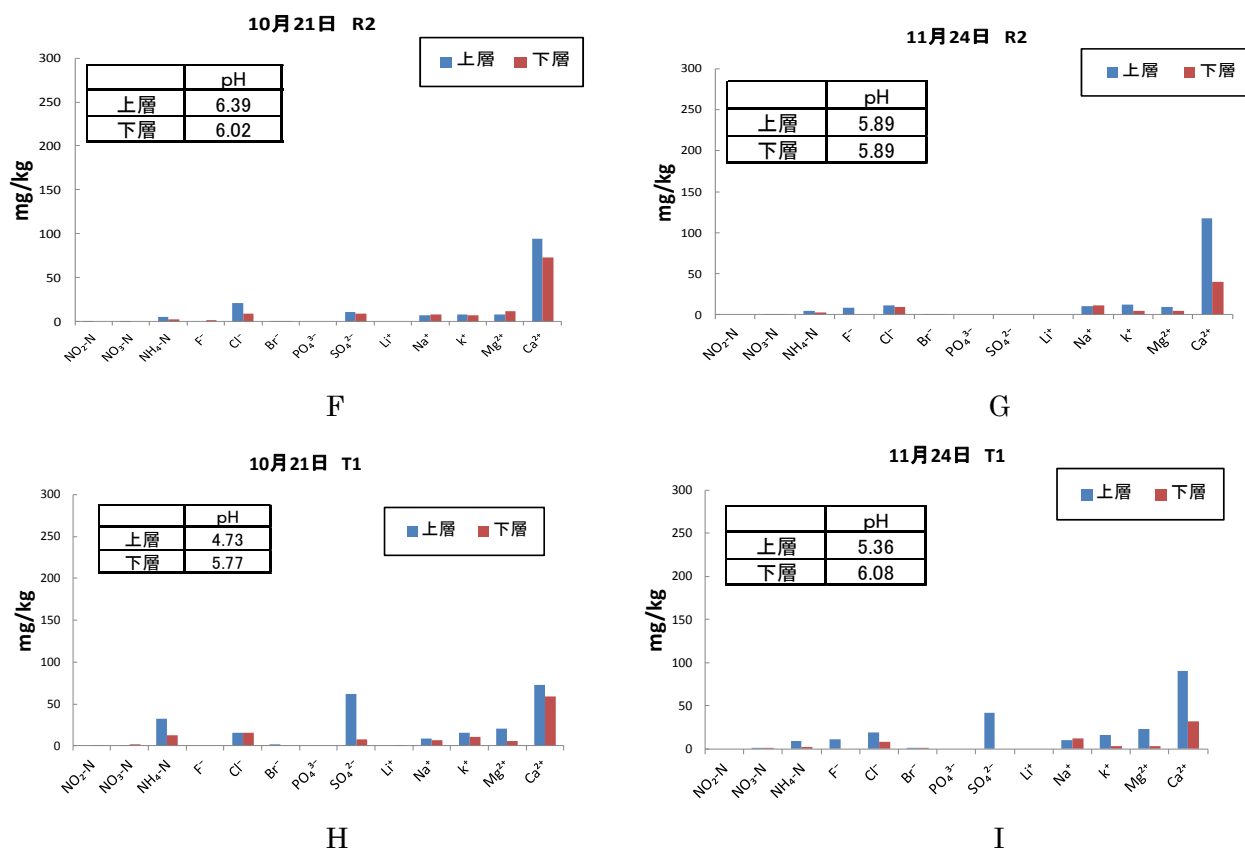


Fig.10 各地質帯の土壌中の各元素量

各元素量全体の傾向も窒素量と同様に上層の存在量が下層の存在量より多かった。また、最も多い元素は、渓流水の水質と同様に Ca^{2+} であった。おそらく渓流水中の Ca^{2+} の濃度はこの土壌中の濃度を反映したものであろうと推測される。また、観測日による違いについて、窒素量は10月21日から11月24日にかけて減少したのに対し、領家帯、秩父帯におけるその他の元素ではほとんど減少がなかった。

地質帯による違いに着目すると、三波川帯の土壌中の元素量が多く、秩父帯で少ない。一方、pHに着目すると、土壌のpHは上層で三波川帯と秩父帯のpHが5-6と低いのにに対し、領家帯の土壌中のpHは6-7であった。

土壌中の各元素とpHの関係をFig.11(A~J)~Fig.13に示す。全ての地質帯の傾向として、全ての元素がpHと負の相関を示している。この相関について、まず、 NO_3^- や SO_4^{2-} は多いほどpHを低下させるイオンであるということ、また、pHが低いと土粒子表層では H^+ と陽イオンの交換が起きやすくなり、陽イオンが土壌溶液中に放出されるということが関係していると思われる。しかし、陽イオンの交換が引き起こされる前提としてのpHの低下が起きる原因については、微生物の硝化によるものか、降雨の影響によるものかについては特定することはできなかった。

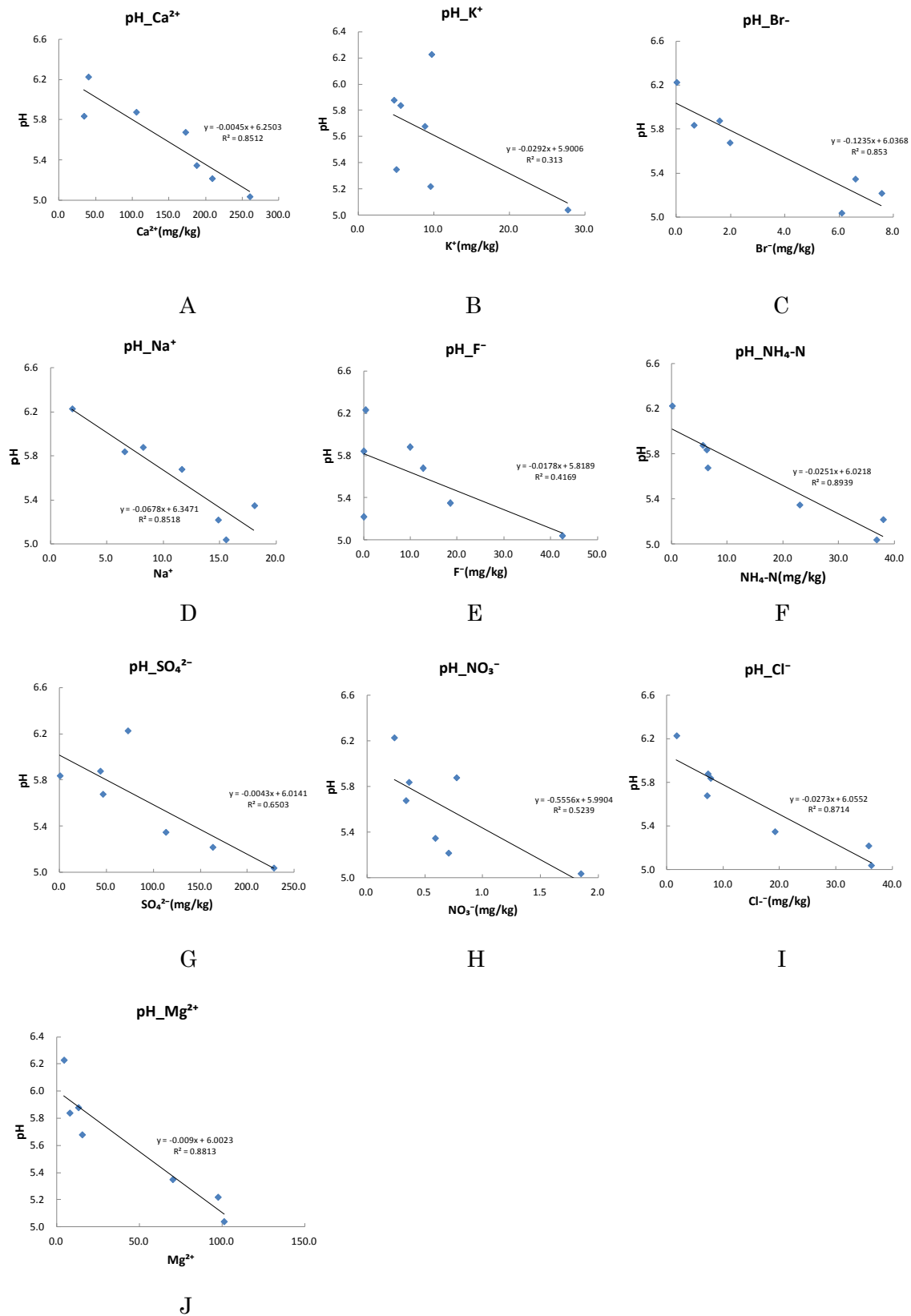


Fig.5-11 三波川帯の pH と各元素

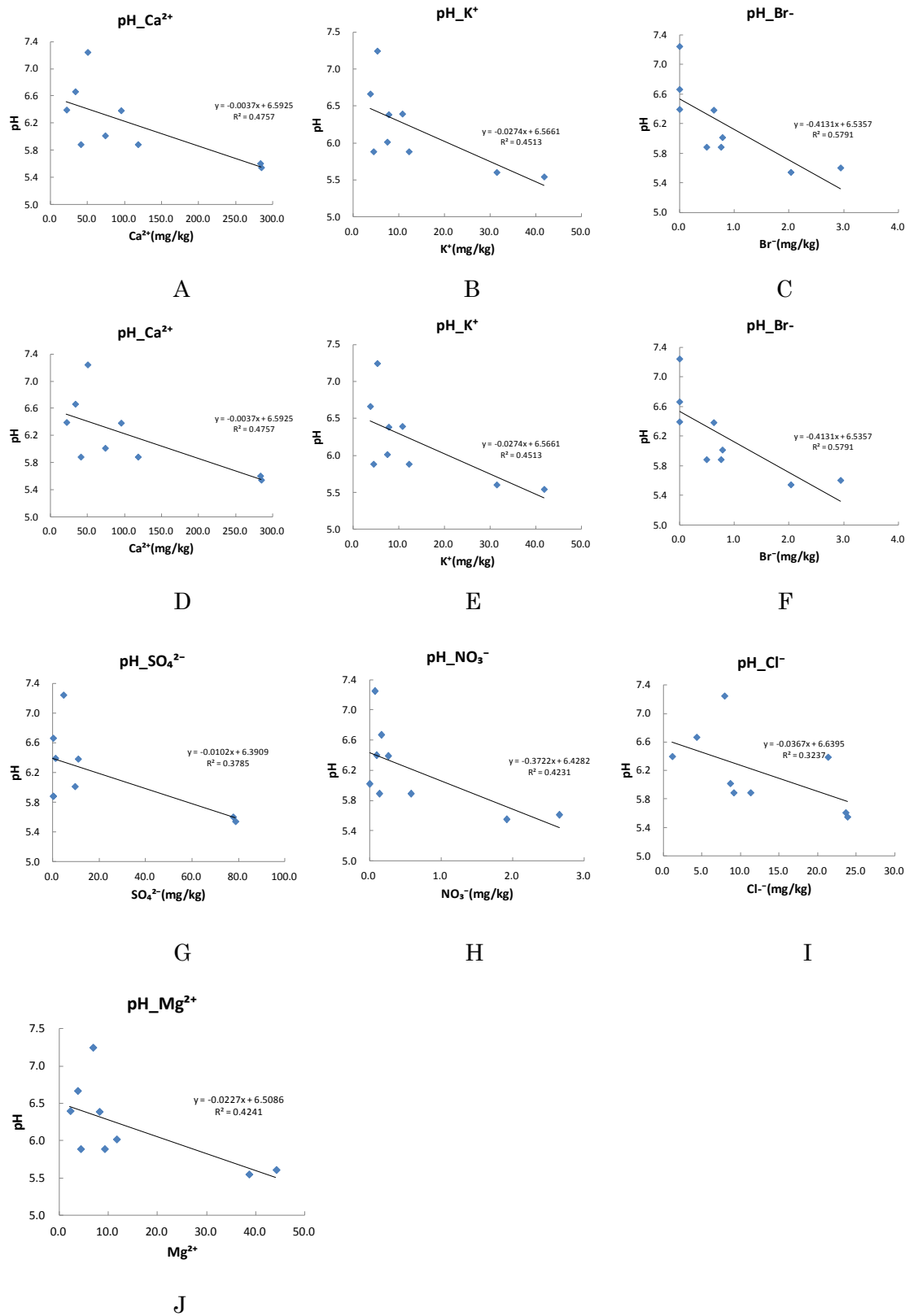
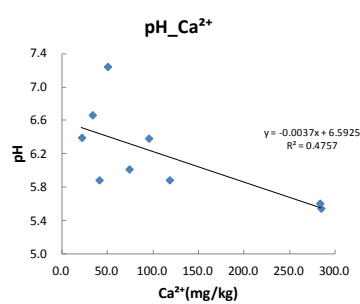
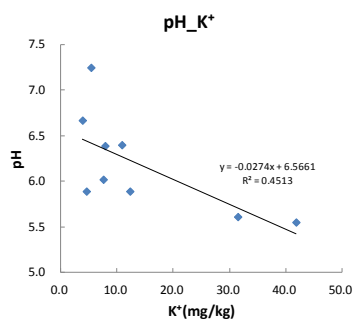


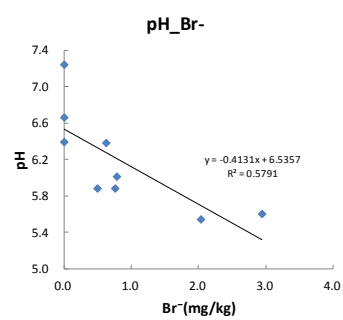
Fig.5-12 三波川帯の pH と各元素



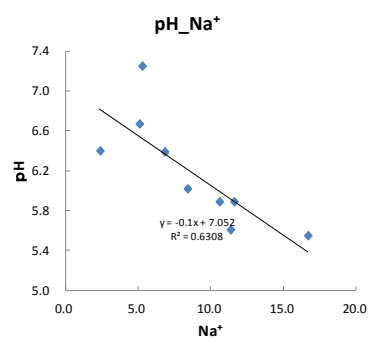
A



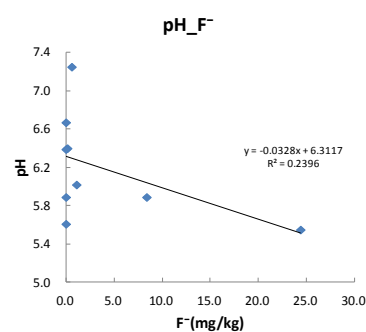
B



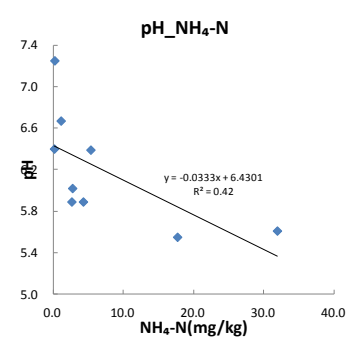
C



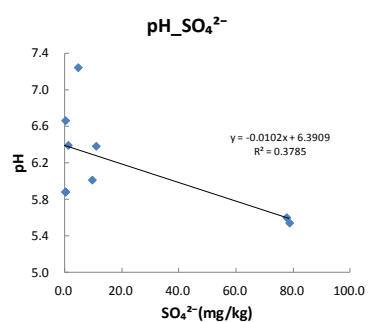
D



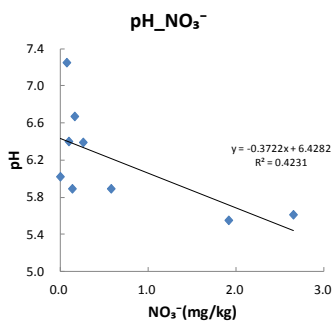
E



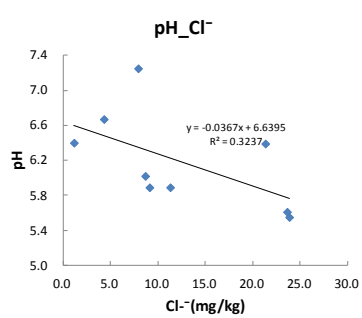
F



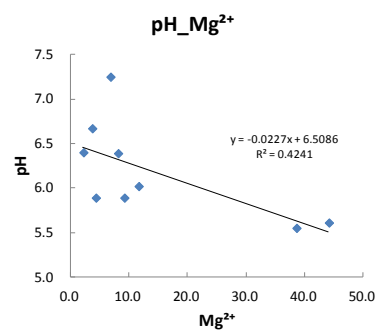
G



H



I



J

Fig.5-13 秩父帯の pH と各元素

5-3-3. 土壌と渓流水

土壌の含水率(Fig.14(A~B))と土壌中の窒素量から、水の重量を 1L=1kg, 土壌中の窒素が全て水に溶けている、と仮定して、土壌溶液中の窒素濃度を計算し、理論濃度を求めた(Fig.15(A~C)). この計算をするにあたって、秩父帯(T1)の下層で異常に高い濃度が検出された(Fig5-15 の C), この濃度は、他の土壌と比べても高すぎると思われるため、恐らく測定の際に何らかの原因で生じた異常値であると思われる。

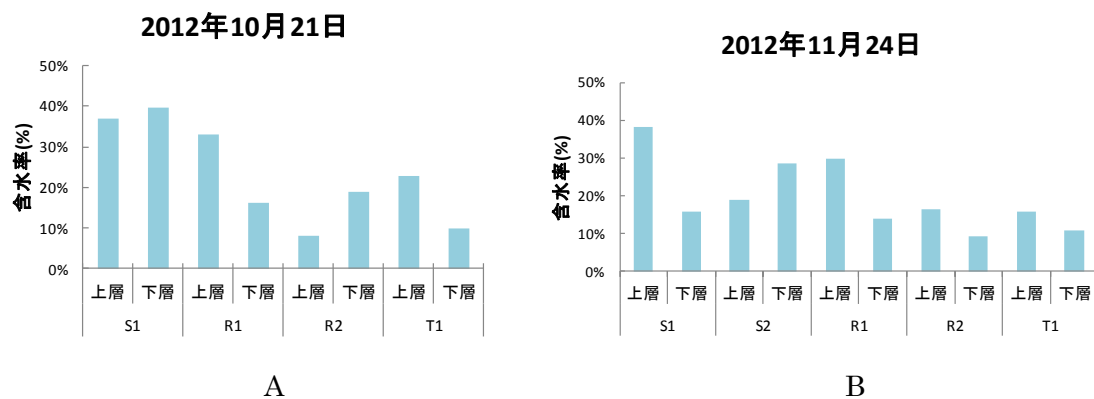


Fig.5-14 各地質帯の含水率

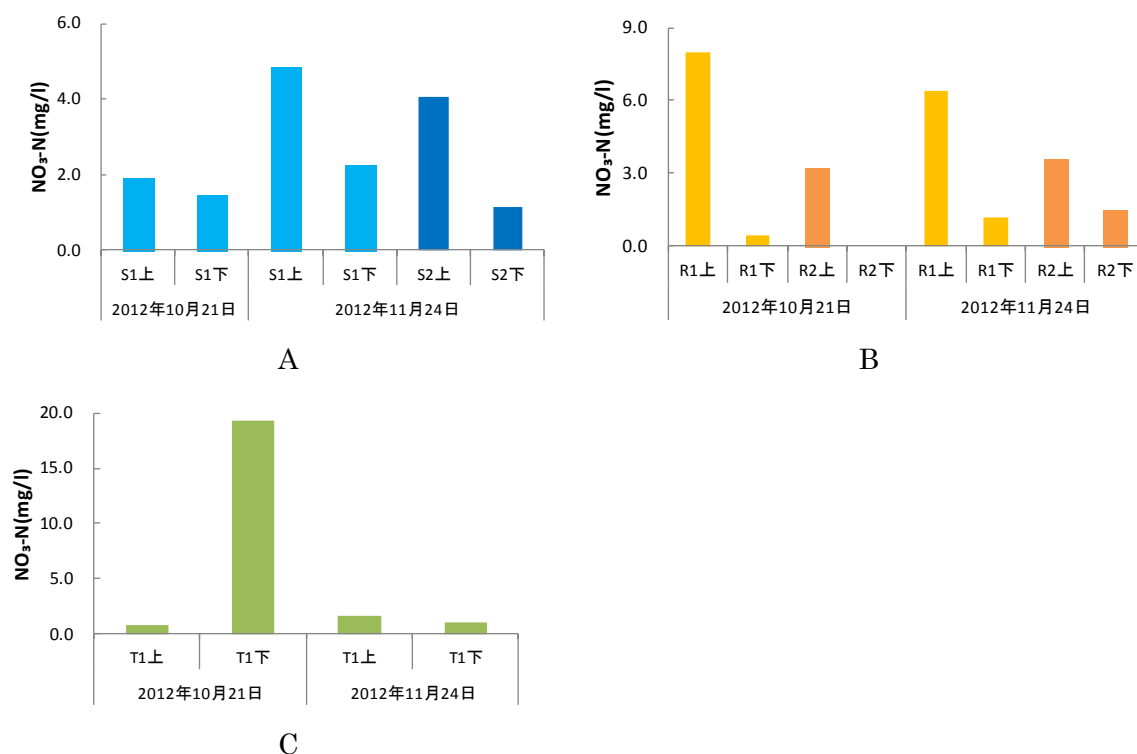


Fig.5-15 各地質帯の土壌中の NO₃-N の理論濃度

渓流水へと流出する水は、土壌の上層から下層を通過して地表に現れるものと考えられる。そこで、算出した土壌の理論濃度と渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度, pH 濃度の推移を Fig.16 に示す。

この推移から、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度は渓流水に流出する過程で 10 分の 1 程度まで低下していることが分かる。逆に pH は 2 程度上昇していた。 $\text{NO}_3\text{-N}$ に関しては、特に土壌の上層から下層にかけての減少幅が大きく、渓流水では下層から渓流水にかけての上昇幅が大きかった。

$\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度については、土壌上層では有機物の存在量が多いため、その分解の結果、生成される窒素量が多いのだろうと考えられる。一方、pH が上昇する減少については、渓流水の濃度と土壌中の元素量を比較しても明確な差は得られず原因は特定できなかった。

生原(1994)によると、土壌下層で炭酸と岩石が反応することによって HCO_3^- が生成されるため、土壌から渓流水に流出する過程で土壌水は、中性~アルカリ性に変化することが示されている。そこで土壌と渓流水の HCO_3^- の濃度の推移を Fig.17 に示す。渓流水の HCO_3^- 濃度は土壌中より高い値を示したが、濃度自体が非常に低く、また pH との明確な関係を見ることはできなかった。

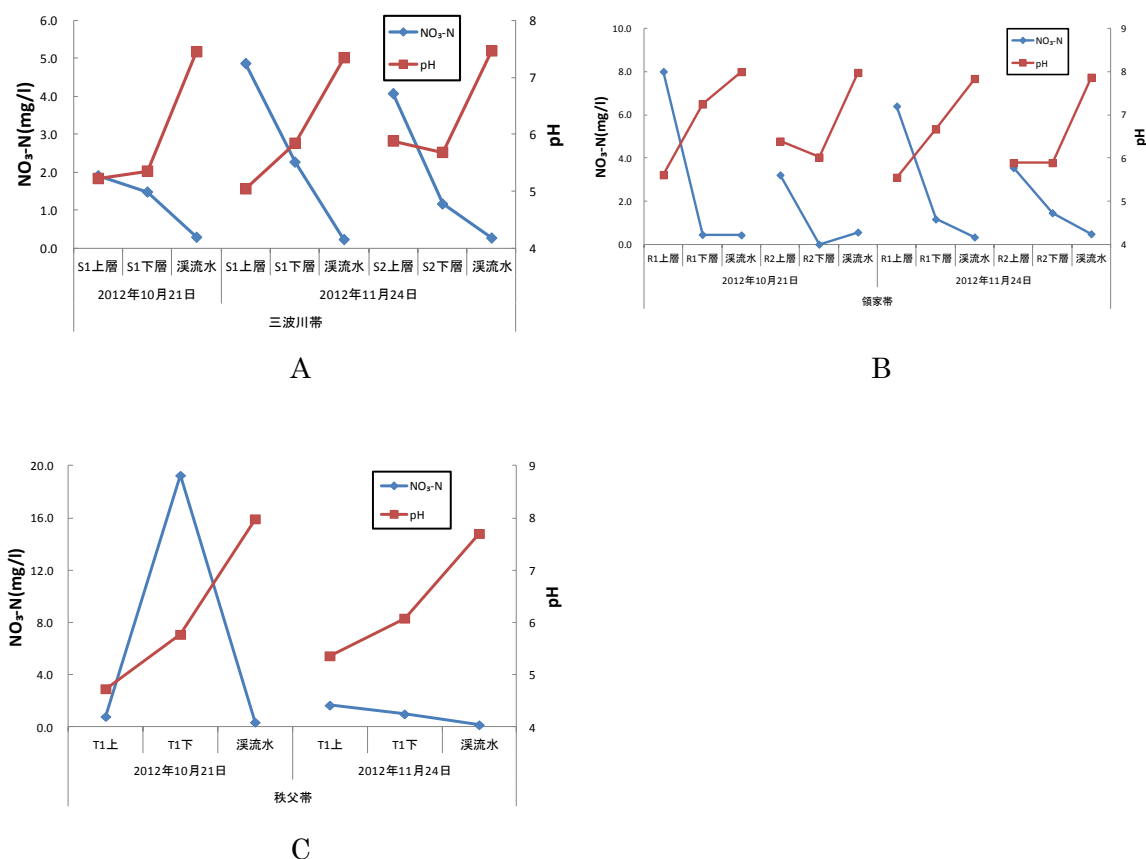


Fig.5-16 土壌中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 理論濃度と渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度

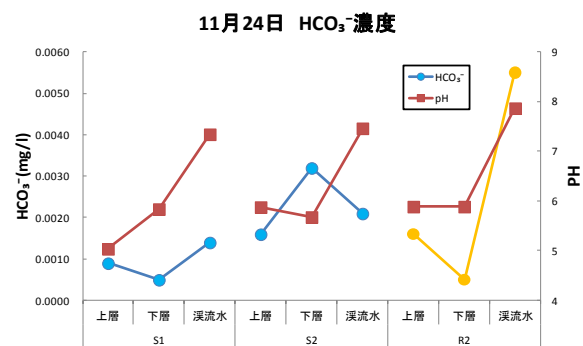


Fig.5-17 土壤溶液と渓流水の HCO_3^- 濃度

5-4. 岩石の溶出実験

岩石の溶出実験を行った結果を Fig.5-18 に示す。グラフは縦軸に I-N(無機態窒素)の積算量を表している。この積算量の傾きから溶出速度を求めた(Fig.5-19)。溶出速度は実験の初期に大きくなる傾向がみられたため、比較的安定した 4~7 週目の積算量から求めた。溶出実験で確認された窒素は $\text{NH}_4\text{-N}$ がほとんどを占めていた。

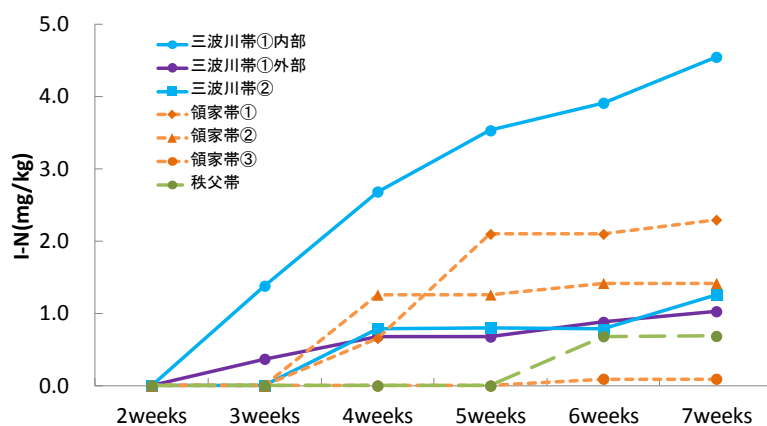


Fig.5-18 溶出実験による I-N(無機態窒素)の積算量

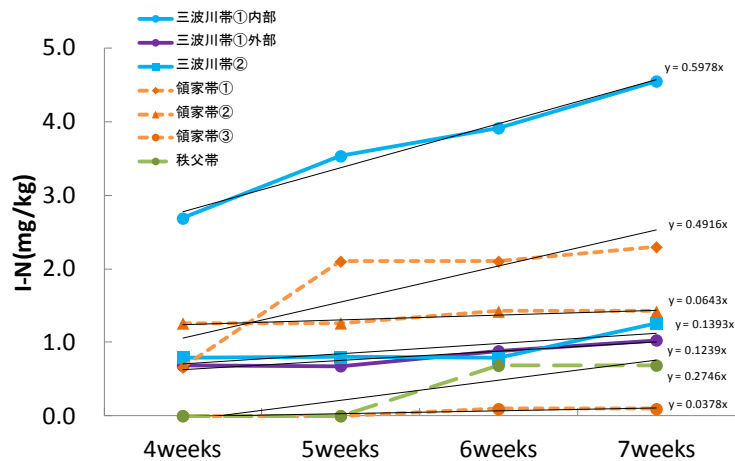


Fig.5-19 I-N の傾きから求めた溶出速度

溶出実験の結果、得られた溶出速度は、三波川帯①の岩石内部で 31.17mg/kg/yr、外部で 6.46 mg/kg/yr、三波川帯②で 7.26 mg/kg/yr、領家帯②で 3.35mg/kg/yr、領家帯③で 1.97mg/kg/yr、秩父帯で 14.32 mg/kg/yr であった。領家帯①に関しては 4 週までに濃度が安定せず溶出速度が大きくなってしまったため、結果から除くものとする。

この溶出速度の結果を現地の想定(Table.10)に当てはめ、1km²当たりの溶出フラックスを求めた。現地の想定として用いた深さは、本研究中では測定を行うことができなかったが、少なくとも 0.1m 以上は存在するであろうという基準から決定した。

また、現地の渓流水の NO₃-N フラックスと比較を行った結果を Table.5-11 に示す。

Table.5-10 計算に用いた現地の想定

	密度(下層) (kg/m ³)	流域面積 (km ²)	推定深さ (m)
三波川帯(S1)	915.95	0.02	0.10
領家帯(R2)	995.19	0.15	0.10
秩父帯(T1)	914.18	0.22	0.10

Table.5-11 溶出フラックスと現地の渓流水の NO₃-N フラックス

	溶出速度 (mg/kg/yr)	溶出フラックス (kg/km ² /yr)	渓流水のフラックス (kg/km ² /yr)	溶出/渓流水 (%)
三波川帯①(S1)内部	31.17	2855.11	49.97	5713%
三波川帯①(S1)外部	6.46	591.75		1184%
領家帯③(R2)	1.97	196.15	480.19	41%
秩父帯(T1)	1.97	1308.95	572.24	229%

比較を行った結果、渓流水の窒素フラックスに対して溶出フラックスが最も大きかったのは、三波川帯の岩石であり、領家帯の岩石からの溶出フラックスが最も小さかった。また、三波川帯の岩石の内部と外部では流出量に 5 倍近くの差があった。これは、岩石の外部は内部より、風化が進んでいると思われることから、岩石中の窒素量が少なくなっていたということが原因と考えられる。現地で実際に溶出が起きるのは土壤溶液に接する岩石の外部であると考えられるため、現地の流出率に近いものは外部のものであろうと思われる。

三波川帯・秩父帯では渓流水の窒素フラックスより、大きい溶出フラックスが確認された。このことは、岩石から溶出した窒素はそのまま渓流水へと流出するのではなく、現地の土壌中の窒素循環に組み込まれていることを意味しているものと考えられる。

実験で確認された三波川帯(S1)の溶出フラックスの大きさを他の地質帯と比較した値を Table.5-12 に示す。このとき、実際に現地の溶出フラックスに近いのは S1 の岩石外部であると考えられたが、S1 の岩石内部の溶出フラックスを、S1 での溶出フラックスの上限であると考え求めた。

また、同様に三波川帯(S1)の土壌中に存在する無機態窒素量を他の地質帯のものと比較した値を Table.5-13 に示す。

その結果、土壌の S1/R2 の比は上層で 6.8~8.0、下層で 2.4~8.6、S1/T1 の比は上層で 1.2~4.1、下層で 1.6~3.1 であった。一方、溶出フラックスは S1/R2 で 3~14.6、S1/T1 で 0.5~2.2 であった。比の値には多少の幅があるものの、岩石の溶出フラックスの大きさと地質ごとの土壌中の窒素量の大きさの比には重なる範囲があり、近い比率になった。このことは、流域の土壌中の窒素の量を決定する要因に岩石からの窒素の溶出が大きく影響している可能性があることを示しているものと考えることができる。

Table.5-12 地質帯間の溶出フラックスの大きさの比

溶出速度	S1内部	S1外部
S1/R2	14.6	3.0
S1/T1	2.2	0.5

Table.5-13 地質帯間の土壌中の I-N 量の比

I-N	下層		上層	
	10月21日	11月24日	10月21日	11月24日
S1/R2	8.6	2.4	6.8	8.0
S1/T1	1.6	3.1	1.2	4.1

土壌から溶出した窒素の多くは $\text{NH}_4\text{-N}$ の形態であったが、実際に溪流水へと流出するのは $\text{NO}_3\text{-N}$ の形態であり、本研究の溪流水の観測においても溪流水中には $\text{NH}_4\text{-N}$ はほとんど確認されず、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の形態がほぼ全てを占めていた。そこで、土壌中の $\text{NH}_4\text{-N}$ が硝化される割合を、土壌中の I-N に占める $\text{NO}_3\text{-N}$ の割合から硝化率として求めた。その硝化率を Table.5-14 に示す。

Table.5-14 硝化率

	土壌上層での硝化率
S1	2～5%
R2	5～12%
T1	1～3%

岩石から溶出した窒素が土壌中で $\text{NO}_3\text{-N}$ に硝化されて土壌中に流出すると仮定して計算し、溪流水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスと比較した結果を Table.5-15 に示す。

Table.5-15 硝化率を考慮した溶出フラックスと溪流水のフラックス

	硝化率を考慮した溶出フラックス ($\text{kg}/\text{km}^2/\text{yr}$)	溪流水のフラックス ($\text{kg}/\text{km}^2/\text{yr}$)	溶出(硝化)/溪流水 (%)
三波川帯①(S1)内部	57.10～142.76	49.97	114～286
三波川帯①(S1)外部	11.83～29.59		24～59
領家帯③(R2)	9.81～23.54	480.19	2～5
秩父帯(T1)	13.09～39.27	572.24	2～7

この結果得られた比率は、三波川帯の岩石の外部で 24～59%、領家帯で 2～5%、秩父帯で 2～7%であった。領家帯、秩父帯の岩石からの溶出フラックスは現地の溪流水に対してほとんど影響がない程度の値であったのに対し、三波川帯の溶出フラックスは溪流水のおよそ半分程度に達する量の値であった。

このことは変成堆積岩の地質から高濃度の窒素流出が起きることを示した Holloway ら (1998) の結果と矛盾しないものである。

今回の実験では、実験期間が短かったことにより、流出速度が過大に評価された可能性がある。しかし、地質の違いによって岩石起源の窒素が現地の溪流水中の濃度に影響を与える可能性があることが示された。

第 6 章 結論

6-1. 現地の観測のまとめ

現地の渓流水中に存在する窒素は $\text{NO}_3\text{-N}$ がほとんどであり、その年間を通しての平均濃度は、三波川帯で 0.24mg/l 、領家帯で 0.48mg/l 、秩父帯で 0.23mg/l であった。この平均濃度と、2013 年 1 月 26 日の観測で求めた流量から現地の渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスを求めたところ、三波川帯(S1)で $49.97\text{kg/km}^2/\text{yr}$ 、領家帯(R2)で $480.19\text{ kg/km}^2/\text{yr}$ 、秩父帯(T1)で $572.24\text{ kg/km}^2/\text{yr}$ であった。

6-2. 岩石の溶出実験のまとめ

岩石の溶出実験を行った結果得られた溶出速度を現地の想定に当てはめ、溶出フラックスを求めた結果、三波川帯①(S1)の岩石内部で $2855.11\text{kg/km}^2/\text{yr}$ 、外部で $591.75\text{ mg/km}^2/\text{yr}$ 、領家帯②(R4)で $333.67\text{mg/ km}^2/\text{yr}$ 、領家帯③(R2)で $196.15\text{mg/ km}^2/\text{yr}$ 、秩父帯(T1)で $1308.95\text{mg/ km}^2/\text{yr}$ であった。

地質帯間におけるこの大きさの比は、地質帯間における土壌中の I-N 量の比に近いものであった。

また、岩石から溶出した窒素がどの程度 $\text{NO}_3\text{-N}$ に硝化されるかを、現地の土壌中の I-N における $\text{NO}_3\text{-N}$ の存在率から求めて考慮し、現地の渓流水の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスに与える影響を求めた。その結果、三波川帯で 24~59%、領家帯で 2~5%、秩父帯で 2~7%に当たる量の窒素が岩石から溶出しているということが分かった。

6-3. 今後の課題

今回の観測では、流量の測定が 1 度しか行えなかった。また、渓流水の濃度の観測が冬に偏ってしまったため、現地の 1 年当たりのフラックスとして適当でなかった可能性がある。また、溶出実験では期間が短かったために溶出速度が過大に評価された可能性もある。より正確な影響を知るには、より長期に渡って観測と実験を行うことが必要であろう。

謝辞

本研究を進めるにあたり，ご指導いただいた葛葉先生，助言を下された清澤先生，伊藤先生に深く感謝申し上げます。また，観測や分析を手伝ってくださり，本文執筆にあたっての助言等，尽力を賜った千田先生に感謝いたします。

そして，本研究を進めるにあたり有益なコメントをいただきました松尾先生には改めて感謝申し上げます。

最後になりますが，調査や解析，本文執筆に当たりご協力いただいた水域環境学研究室の院生，学部生の皆様に感謝いたします。

引用・参考文献

- ・ 田中恒夫・一場彰久 2005. 群馬県波志江沼における富栄養化の原因解明とその防止策
水環境学会誌, Vol28, No.12, 751-757
- ・ Dahlgren, R. A., 1994. Soil acidification and nitrogen saturation from weathering of
ammonium-bearing rock. NATURE, VOL 368, 28 APRIL 1994, 838-841
- ・ Dahlgren, R. A., 2005. Geologic Nitrogen as a Source of Soil Acidity, Soil sci. plant Nutr.,
51(5), 719-723, 2005
- ・ Lewis, D. J, M. J. Singer, R. A. Dahlgren, K. W. Tate., 2006. Nitrate and Sediment
Fluxes from a California Rangeland Watershed, Journal of Environmental Quality,
35:2202-2211, 2006
- ・ Holloway, J. M, R. A. Dahlgren., 2002. Nitrogen in rock: Occurrences and
biogeochemical implications, GLOBAL BIOCHEMICAL CYCLES, VOL.16, No.4, 1118,
doi:10.1029/2002GB001862, 2002
- ・ Holloway, J. M, R. A. Dahlgren, B. H. Casey., 1998. Contribution of bedrock nitrogen to
high nitrate concentrations in stream water. NATURE, VOL 395, 22 OCTOBER 1998,
pp785-788
- ・ Holloway, J. M, R. A. Dahlgren, W. H. Casey., 2001. Nitrogen release from rock and soil
under simulated field conditions. Chemical Geology, 174, pp403-414
- ・ Morford, S. L, B. Z. Houlton, R. A. Dahlgren., 2011. Increased forest ecosystem carbon
and nitrogen storage from nitrogen rich bedrock, NATURE, VOL 477, 1 September
2011, 78-81
- ・ Marklein, A. R, B. Z. Houlton, 2012. Nitrogen inputs accelerate phosphorus cycling
rates across a wide variety of terrestrial ecosystems, New phytologist, 2012, 193,
696-704
- ・ 山下昇・糸野義夫・糸魚川淳二 日本の地質 5, 中部地方Ⅱ 共立出版株式会社
- ・ 中沢圭二・市川浩一郎・市原実 日本の地質 6, 近畿地方 共立出版株式会社
- ・ 市原優子 1992. 岩石中のアンモニウムに関する最近の研究. 地質学雑誌, 第 98 巻, 第
9 号, pp885-899
- ・ 田結庄良昭・市原優子 1991. 近畿地方領家帯花崗岩類の黒雲母のアンモニウム含有量.
地質学雑誌, 第 97 巻, pp903-908
- ・ 加藤正樹・小野寺真一・小林政弘 1995. 源頭部森林小流域における土壌溶液と湧水の
硝酸態窒素の動態. 日林誌, 77, pp516-526
- ・ 楊宗興・木平英一・武重祐史・杉山浩史・三宅義則 2004. 渓流水の NO₃⁻濃度と森林
の窒素飽和地球環境. Vol.9, No.1, pp29-40
- ・ 駒井幸雄 2004. 山林集水域における窒素汚染源原因の解明と流域水質へのインパクト

に関する研究報告書. 河川整備基金助成事業

- ・伊藤優子・三浦寛・加藤正樹・吉永秀一郎 2004. 関東・中部地方の森林流域における渓流水中の NO_3^- 濃度の分布. 日林誌, 86, pp275-278
- ・正岡邦夫 1982. 近畿地方金剛山地およびその周辺の領家花崗岩類. 地質学雑誌, 第 88 巻, 第 6 号, pp483-497
- ・端山好和ら 1982. 近畿地方東部の領家帯の地質. 地質学雑誌, 第 88 巻, 第 6 号, 451-466
- ・石塚正秀・紺野雅代・井伊博之・平田健正 2004. 溶存ケイ素に着目した紀ノ川流域における水質特性. 水工学論文集, 第 48 巻, pp1483-1488
- ・史秀華・浮田正夫・樋口隆哉・今井剛・関根雅彦 2002. 面源負荷としての土壌の富栄養化ポテンシャルに関する研究. 水環境学会誌, 第 25 巻, 第 2 号, pp112-118
- ・勝山正則・大手信人・小杉健一郎 2004. 風化花崗岩山地源流域 NO_3^- 濃度形成に対する水門過程のコントロール. 日林誌, 86(1), pp27-36
- ・関陽児 1998. 土壌・風化帯の形成と水質変化. 地質調査所月報, 第 48 巻, 第 12 号, pp639-667
- ・駒井幸雄・中島和一 1994. 加古川流域に分布する岩石および河川底質中のリンの濃度と形態. 水環境学会誌, 第 17 巻, pp744-752
- ・鹿園直建 2002. 化学的風化作用の河川水水質, 特に溶存シリカ濃度に与える影響. 地学雑誌, 111(1), pp55-65
- ・手塚公祐・佐藤洋一・中村玄正 2006. 富栄養湖の藻類増殖に及ぼす流入浮遊物質からリン溶出の影響. 水環境学会誌, Vol.29, No.2, pp87-92
- ・酒井治孝 2003. 地球学入門. 東海大学出版: 火成岩 52-53: 日本の地質 132-134: 堆積岩 149-150
- ・正木隆・相場慎一郎 2011. 森林生態学(日本生態学会編). 共立出版; 土壌構造 72-75
- ・大類清和・生原喜久雄・相場芳憲 1993. 森林集水域での土壌から溪流への水質変化. 日林誌, 75(5), pp389-397
- ・五名美江・蔵治光一郎・春田泰次・鴨田重祐・小田智基・堀田紀文・鈴木誠・木村徳志・五十嵐勇治・大村和也・渡邊良広 2007. 東京大学 5 演習林 8 試験流域における渓流水質の特性. 東京大学農学部演習林報告, 118, pp65-83
- ・生原喜久雄 1994. 渓流水の水質形成に及ぼすプロトン(H^+)の影響. 水文・水資源学会誌 7 巻 4 号, pp325-331
- ・岩森光 2008. 海嶺の沈み込みと三波川-領家変成岩および花崗岩の成因-広域ダイナミクス. 物質循環との関連性-. 地学雑誌, 117(1), pp292-298
- ・小野晃 1980. 領家-三波川変成帯の形成モデル. 岩石鉱物鉱床学会誌, 75, pp31-37
- ・ニ瓶泰雄・酒井雄弘 2010. 実河川洪水流における浮子の更生係数. 土木学会論文集 B, Vol.66, No.2, pp104-118
- ・気象庁 AMeDAS <http://www.jma.go.jp/jp/amedas/>

- 「平成 22 年度版 日本の水資源について」
http://www.mlit.go.jp/tochimizushigen/mizsei/tochimizushigen_mizsei_tk1_000030.html
- 対の変成帯-JANIS
<http://www.osk.janis.or.jp/~mtl-muse/subindex03-06pairedmetamorphism.htm>
- 国土交通省中部地域整備局 HP <http://www.cbr.mlit.go.jp/>
- 国土交通省水文水質データベース <http://www1.river.go.jp/>

質疑応答

Q1. 単位が年間当たりになっているが、夏季の降雨・表層流は考慮されていないのはいいか？

A1. 今回は冬季のみのデータに限って考察を行っているため、現地の溪流水の正確な年間 $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスを出せていない。それでも年間当たりとしたのは、実験で求めた溶出フラックスとの比較を容易にするためである。今回の研究によって求められた岩石の影響は、現地の冬季における溪流水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ 濃度に対するものである。

Q2. 現地の硝化率を、土壌中の $\text{NO}_3\text{-N}$ と I-N の比から求めているが正しいのか？

A2. 本研究中では、土壌中の $\text{NO}_3\text{-N}$ は全て硝化によって生じるという仮定をおいている。しかし現実には、降雨に含まれるものや、下層での脱窒などの影響を受けることとなるため、正確なものではない。しかし、降雨・脱窒等の影響を各地質帯で同程度のものとすれば影響は打ち消されて小さいものとみなせるのではないかと考えている。

Q3. 領家帯の岩石起源の窒素の影響は小さいにもかかわらず、溪流水の濃度が高いのはなぜか？

A3. 領家帯の硝酸態窒素濃度が高い理由は、本研究中で特定することはできなかった。しかし、領家帯の岩石起源の影響は秩父帯と同程度であることから、影響が小さいのではなく三波川帯で岩石起源の窒素の影響が大きいために相対的に小さく見えるものと思われる。三波川帯での岩石起源の窒素の影響が大きいのは、溪流水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスが小さいことによるものである。では、なぜ三波川帯の $\text{NO}_3\text{-N}$ フラックスが小さいのかというと、実際の流域面積が計算により求めたものより小さかったという可能性がある。