

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

鹿 園 直 建*

Influence of Chemical Weathering on Dissolved Silica Concentration in Riverwater

Naotatsu SHIKAZONO *

Abstract

Chemical weathering of silicate minerals in rocks controls the dissolved silica concentration of riverwater. This means that the dissolution rate of silicate minerals is an important factor for dissolved silica concentration. In addition to the dissolution rate, runoff (f) is also an important factor controlling riverwater chemistry. Therefore, the relationship of the dissolved silica concentration, runoff, and dissolution rate of silicate mineral (feldspar) were theoretically derived on the basis of a dissolution kinetics-fluid flow coupling model. This theoretical consideration indicates that the parameter, $hk(A/M)$, in which ϕ : porosity, h : thickness of reservoir of groundwater, k : dissolution rate constant, together with f , affects the dissolved silica concentration. If f is low compared to $hk(A/M)$, the concentration (C) is equal to the equilibrium concentration. If f is high, C negatively correlates with f . This theoretical curve showing the relationship between the dissolved silica concentration and runoff is consistent with the dissolved silica concentration and runoff data of a major global riverwater.

Key words : chemical weathering , riverwater chemistry , water-rock interaction , runoff

キーワード : 化学的風化作用 , 河川水質 , 水 岩石相互作用 , 流出量

I. 序 論

近年、河川水質の汚染問題、それに伴う生態系の変化などの環境問題が大きな問題となってきた。これらの問題と河川水質との関係について考える時、まず人為的影響のない自然状態での河川水質がどのようなものであり、これがどのような要因により決められているのかを明らかにすることが大変に重要なことである。得られる河川水

質データは人為的要因によるものと、自然的要因を足し合わせたものである。

この河川水水質を決める自然的要因は様々あるが、本論ではその中でも化学的風化作用が河川水質に与える影響について考える。ここで、化学的風化作用というのは、水 岩石反応による岩石の化学的变化（溶解、溶脱、沈殿など）を起こす作用をいう。近年、理論的、実験的及びフィールドでの水 岩石反応に関する研究（分析的研究）が大い

* 慶應義塾大学理工学部応用化学科地球環境化学研究室

* Department of Applied Chemistry (Earth's Environmental Geochemistry) Faculty of Science and Technology

に進歩した。例えば、岩石を構成する鉱物の溶解度、鉱物水系の熱力学的研究は数多くなされている。また、各鉱物の溶解速度、沈殿速度といったカイネティクス（反応速度論）の研究もさかになされている。このカイネティクスのメカニズム、反応に関する熱水系への応用的研究は数多いものの、低温の水 岩石系への研究例は非常に少ない。特に、河川水の水質に対する応用例は筆者の知る限り見当たらない。そこで、本論文では、鉱物の溶解カイネティクスに焦点を当て、河川水水質の解釈を行ってみたい。

まず、河川水質のデータをまとめ、次にこのデータについて水 岩石反応（化学的風化作用）に関する理論から導かれる関係と河川水水質データの比較・検討をし、化学的風化作用の影響を定量的に考える。

II. 化学的風化作用、及び流出量により 決められる水質

Gibbs (1970) は古典的論文の中で世界の重要な河川水的全溶存濃度と Na (Na+Ca) をプロットして、溶存成分を蒸発、沈殿、大気からの風塵、塩類の降下、風化作用に支配される3つの成分に分けた。世界の主要な河川（リオグランデ、コロラド、ミシシッピーバレー、ユコン、コロンビア、ガンジス、ボルガなど）は、化学風化の卓越する領域にプロットされる。この化学的風化作用は、岩石種によって非常に異なる（Davis, 1964; Walling, 1980; Peters, 1984; Meybeck, 1986; Stallard and Edmond, 1987; Bluth and Kump, 1994）。すなわち、珪酸塩の卓越する岩石（火成岩など）、炭酸塩の卓越する岩石（石灰岩、ドロマイト岩）、蒸発岩によって河川水の水質が非常に変化する。

近年では、それぞれの水質を決める要因についての詳しい研究がなされている。例えば、生物作用（Cawley *et al.*, 1969; Jackson and Keller, 1970; Likens *et al.*, 1987, 1997）、土壌水（Likens *et al.*, 1987; Holland, 1978）、地形（Drever, 1988）などに関する研究がなされている。このように多くの支配因子があるが、それぞれは独立因子では

なく、お互いに関連しており、河川水の水質は複雑な要因によって決められているといえる。しかし、上に述べたように、世界の主要河川の水質は化学風化の卓越する領域にプロットされ、河川水水質を決める要因として化学的風化作用は非常に重要であるので、ここでは以上の多くの因子の中で、まず化学的風化作用と水質との関係を取り上げる。

Gaillardet *et al.* (1999) は、世界の主要な河川水のストロンチウム同位体組成、Na に対する元素の濃度比、流量から各元素の風化による寄与率を求めた。これによると、この寄与率は、SiO₂ は 100%、K が 60% である。他の Na、Ca、HCO₃⁻、Sr は半分以下である。このように元素によって、寄与率は大きく異なる。Si の寄与率がもっとも大きく、他の要因の影響をほとんど受けないので、この Si 濃度を主としてここでは取り上げる。

化学的風化作用を支配する重要な因子として、流出量（runoff：ここでは、ある集水域の単位面積、単位時間当たりの総河川流量とする）、降水量、気温が重要である。流出量と降水量は密接な関係にあるので、ここでは流出量と水質との関係について考える。この他に気温も化学的風化に影響を与えるが、気温について考えると定量的考察が難しくなるので、ここでは考えない。

Holland (1978) は、世界の主要な河川水の分析データをまとめ、流出量が河川水組成と関係していることを示した（図 1A, B）。例えば、Si、Ca など水 岩石反応（溶解、沈殿、イオン交換反応）により決まる元素の濃度は、流出量の小さい領域では流出量と関係しないが、流出量の大きい領域では流出量とともに減少する（図 1）。しかし、データはかなりばらついている。このばらつきは、例えば岩質による。Walling (1980) は、流出量とともに岩質が河川水濃度を決める要因であることを濃度 流出量図で示している。しかし、それぞれの岩質でなぜ濃度 流出量の関係が異なるのかは明らかになっていない。

以上のように、流出量と濃度との関係は明らかにされている。しかし、その原因ははっきりしていない。そこで、ここでは流出量と水質との関係

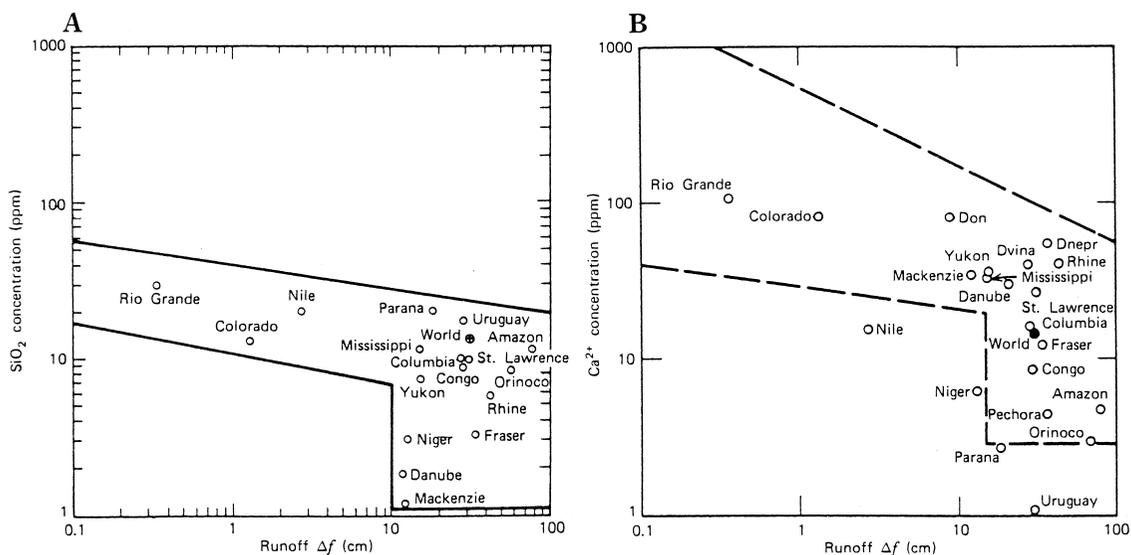


図 1 A : 主要河川水中の溶存シリカ濃度と流出量の関係 (Holland, 1978).
 B : 主要河川水中のカルシウム濃度と流出量の関係 (Holland, 1978).

Fig. 1 A : The relationship between dissolved silica concentration in some major rivers and runoff (Holland, 1978).
 B : The relationship between calcium concentration in some major rivers and runoff (Holland, 1978).

について考える。

III. 岩石 水反応カインेटックス 流動モデル による濃度 出量関係式の導入

そこで、以上の化学的風化作用、流出量と水質との関係を理論的に導く。

流出量と濃度に関してある関係があることは明らかであるが、これについて定量的議論は今までに、ほとんどなされていない。化学的風化作用は、雨水を起源とする水(土壌水、地下水)が岩石(鉱物)と反応し、岩石から元素を溶解していくプロセスが主たる作用である。この鉱物の溶解速度は、鉱物により大きく異なる。したがって、水の組成はこの溶解速度(カインेटックス)により大きな影響を受ける。一方、水の流動も水の濃度に大きな影響を与える。例えば、溶解速度が一定の場合、流動速度が大きい程水の濃度は小さくなる。そこで以下では、この水 岩石反応カイン

ティックスと水の流動を考慮した解析をする。そして、この理論式と河川水の分析値、流出量データとの比較・検討を行い、この理論式によって説明できないデータについては他の要因の影響について考える。

この水 岩石反応カインेटックスと水の流動を組み合わせた研究は、近年大いに進歩し、地下水系、熱水系などへの応用がなされている(鹿園・藤本, 1996; 鹿園, 1997, 1999, 2001, 2002; Steefel and Lasaga, 1990)。しかし、河川水水質への応用は、Lasaga *et al.* (1994) 以外見当たらない。

水 岩石反応の起こっているシステムが完全混合システム、一成分システムの場合、水溶液中の濃度の時間依存性は以下で表される(鹿園・藤本, 1996)。

なお、ここでいう完全混合システムとは、水が混合され、均一な濃度を持つシステムをいう。

$$dC/dt = k(A/M)(C_e - C)C_e + q/V(C_i - C) \quad (1)$$

ここで、 C ：濃度 (モル/kg・H₂O), t ：時間 (秒),
 k ：溶解反応速度定数 (モル/m²・秒), A/M ：反
 応比表面積 (m²/kg・H₂O), ここで、 A ：岩石 (鉱
 物) の反応表面積 (m²), M ：水溶液の質量 (kg),
 C_e ：平衡濃度 (モル/kg・H₂O), q ：河川水の体積
 流量 (m³/秒), V ：帯水層中の水溶液の体積 (m³),
 C_i ：初期 ($t = 0$) 濃度 (モル/kg・H₂O)

定常状態、及び C_i が C に比べて非常に小さい
 ($C_i \ll C$) ので、 $C_i = 0$ と仮定すると、

$$k(A/M)(C_e - C)C_e - (q/V)C = 0 \quad (2)$$

単位面積 (1 m²) あたりの流出量 (f) は、以
 下で表される。

$$f = q/A' \quad (3)$$

ここで、 A' ：集水域の面積。

次に、集水域の面積を以下で近似する。

$$A' = V'/h \quad (4)$$

ここで、 h ：リザーバーの厚さ、 V' ：リザーバーの
 体積。

V' は V (帯水層中の水溶液の体積) と以下の関
 係にある。

$$V' = \alpha V \quad (5)$$

ここで、 α ：空隙率。

以上より、

$$f = q/A' = qh/V' = \alpha q/hV \quad (6)$$

これを (2) 式に入れると

$$k(A/M)(C_e - C)C_e - (\alpha q/hV)C = 0$$

これより、

$$C = C_e/[1 + fC_e\{hk(A/M)\}] \quad (7)$$

ここで、 $(fC_e\{hk(A/M)\}) \ll 1$ の時、
 $C = C_e$ となり、

$$\log C = \log C_e \quad (8)$$

この時、濃度は平衡濃度である。このことは、
 例えば、溶解速度定数 k が非常に大きく、 k 以外の
 パラメータ値が一定の時、平衡濃度となることを
 意味している。また、流出量 f が非常に小さくても
 平衡濃度となる。他のパラメータについても同様
 である。

$(fC_e\{hk(A/M)\}) \ll 1$ の時
 $C = C_e\{hk(A/M)\}^{-1} f^{-1}$ となり、

$$\log C = -\log f + \log\{hk(A/M)\}^{-1} \quad (9)$$

(8),(9)式より、 $\log f$ の違いで、2つの領域
 に分けて考えることができる。すなわち、 $\log f$
 の小さい領域、大きい領域に分けられる。小さい
 領域では、 $\log C$ は $\log C_e$ であり、これは一定で
 ある。これを平衡領域とここで呼ぶ。 $\log C$ の大きい
 領域では、 $\log C$ は (9) 式で表され、 α ($\alpha = hk$
 (A/M) とおく) が一定の場合、 $\log C - \log f$ 図で、
 -1 の傾きを持つ。 α は地域により異なるので、
 この値により f 一定の時 C は変動をする。この
 領域では、 α が一定の時、 f が大きくなると C は
 小さくなる。 α は空隙率 (), 帯水層の厚さ (h),
 溶解速度定数 (k), 反応比表面積 (A/M) により、
 α , k , h , A/M は、岩石の化学的・物理的性質
 (構成鉱物種、鉱物量比、割れ目幅、割れ目形状、
 透水性など) によっている。 h は、降水量、蒸発
 量、涵養量、地形、岩石の物理的性質 (割れ目、
 空隙など) などによっている。

以上の議論を定量的に行うために、各パラメー
 タに値を入れ、 $\log C$ と $\log f$ の関係を導く。

まず、河川水中の Si 濃度について考える。この
 Si 濃度は、岩石中の珪酸塩鉱物の溶解、沈殿によ
 り決められる。珪酸塩鉱物の中でも、長石は岩石
 中で、一般的にもっとも普遍的な鉱物である。長

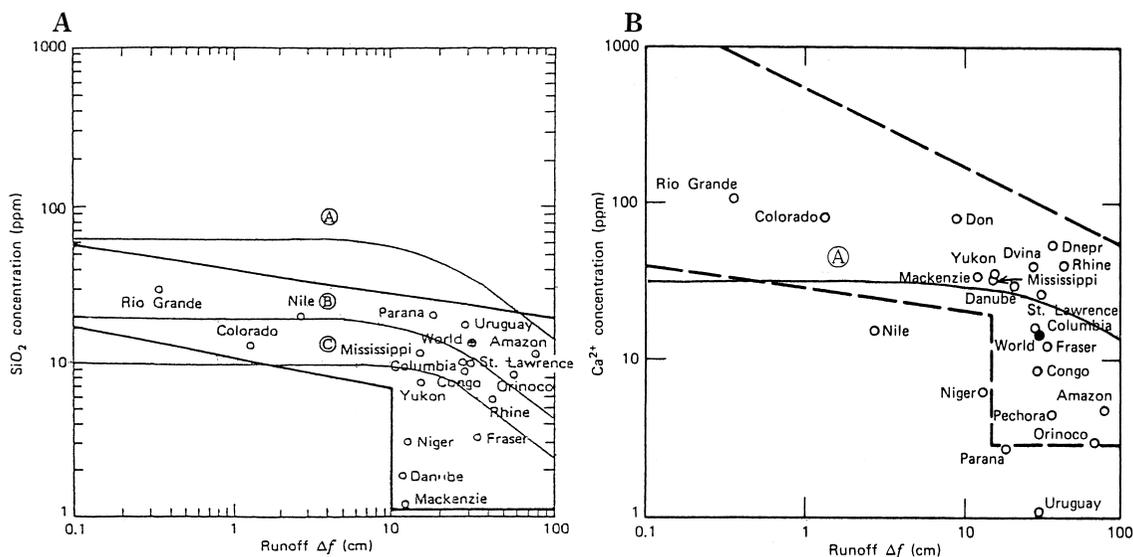
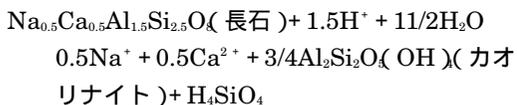


図 2 A : 岩石 水反応カINETICクス 流動モデルによる河川水の Si 濃度と流出量の関係。
 A : Ca・Na 長石の溶解度 (低 f 領域), $hk(A/M) = 10^{-11.5}$ (高 f 領域), $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$, B : カルセドニーの溶解度 (低 f 領域), $hk(A/M) = 10^{-12.0}$ (高 f 領域), C : 石英の溶解度 (低 f 領域), $hk(A/M) = 10^{-12.5}$ (高 f 領域)。
 B : 岩石 水反応カINETICクス 流動モデルによる河川水の Ca 濃度と流出量の関係。
 A : Ca・Na 長石の溶解度 (低 f 領域), $hk(A/M) = 10^{-11.5}$ (高 f 領域)。

Fig. 2 A : Relationship between H_4SiO_4 concentration and runoff obtained on the basis of a rock-water reaction kinetics-fluid flow model.
 A : Solubility of Ca・Na feldspar (low f region), $hk(A/M) = 10^{-11.5}$ (high f region), $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm, B : Solubility of calcedony (low f region), $hk(A/M) = 10^{-12.0}$ (high f region), C : Solubility of quartz (low f region), $hk(A/M) = 10^{-12.5}$ (high f region).
 B : Relationship between Ca^{2+} concentration and runoff obtained on the basis of a rock-water reaction kinetics-fluid flow model.
 A : Solubility of Ca・Na feldspar (low f region), $hk(A/M) = 10^{-11.5}$ (high f region), $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm.

石には, Na-長石, K-長石, Ca-長石があり, これらは固溶体をつくっている。ここでは, Na:Ca = 1:1 の長石を平均的な長石とする。この長石は, 以下の反応で溶解する



この反応による水溶液中の H_4SiO_4 濃度と流出量との関係を上で導いた(7)式より求める。ここでパラメータ値として, $k = 10^{-11.5}$ (Na:Ca = 1:1 の長石に対する 25 での溶解速度定数: Sverdrup, 1990) を入れる。この結果を図 2 の

A, B, C のカーブとして示した。なお, A, B, C は, 低 f 領域で, Ca・Na-長石, カルセドニー, 石英の溶解度に対応するカーブである。

なお, 図 1, 2 の流出量は, GCM モデル (グローバル気候モデル) より求められている (例えば, Ramanathan *et al.*, 1983; Williamson *et al.*, 1987)。

図 2A より, 河川水の Si 濃度について大まかには, 今回の理論式で解釈できるといえる。すなわち, f の小さい領域では, Si 濃度は流出量によらず大きい領域で負の関係になる。ただし, データはかなりばらついており, また理論式も各パラ

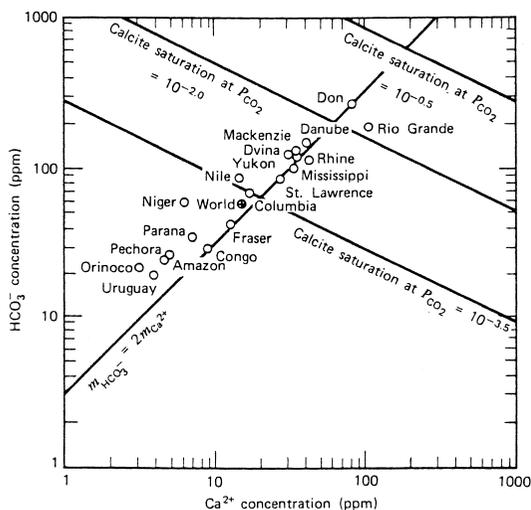


図 3 主要河川水の HCO_3^- 濃度と Ca^{2+} 濃度の関係 (Holland, 1978) .

Fig. 3 The relationship between bicarbonate and calcium concentration in some major river and runoff (Holland, 1978) .

メータ値には大きな幅があるので、ある一定の関係にあるというのではなく、ある範囲に入っているといえる。このばらつきの主な原因としては、Si 濃度を定める鉱物種、鉱物組成の違いが考えられる。図 2A の長石の溶解度 (Si 濃度) は、実際の河川水の Si 濃度よりかなり大きいものとなっている。この原因としては、長石の溶解により SiO_2 (石英, カルセドニー) に関し過飽和となり、 SiO_2 鉱物が沈殿し、 SiO_2 鉱物と化学平衡になったことが考えやすい。しかし、 $\log C_{\text{Ca}^{2+}} - \log f$ 図で分析データと上の理論 (図 2B) を比較してみると、傾向はほぼ一致しているといえる。すなわち、流出量の小さい領域で Ca^{2+} 濃度はかなりばらつき、一定にあるとはいいいにくい。これは、Si 濃度よりもむしろ一致しているといえる。この場合は、Si とは異なり、Ca- 鉱物の沈殿があまりみられなかったためであろう。このばらつきの原因として、Ca- 鉱物には長石だけでなく、他の珪酸塩鉱物、炭酸塩鉱物が存在する点があげられる。炭酸塩は珪酸塩に比べて量的に少ないが、溶解速度は珪酸塩鉱物に比べて圧倒的に大きいので、炭酸塩の溶

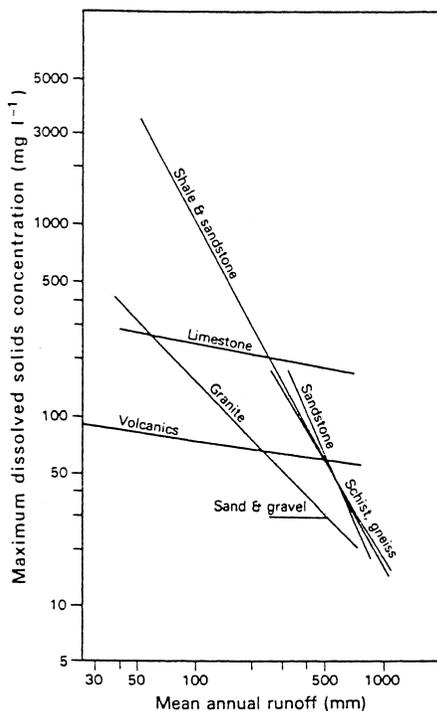


図 4 岩相による河川水流出量の相違 (Walling, 1980) .

Fig. 4 Difference in concentration of surface runoff dependent on rock type and annual runoff (Walling, 1980) .

解が Ca 濃度に影響を与えているかもしれない。Holland (1978) は、 $\log C - \log f$ 図で f の小さい領域の河川水の組成を図にプロットした (図 3)。世界平均の河川水の組成は大気 PCO_2 ($10^{3.5}$ 気圧) とした時、 CaCO_3 の溶解平衡の点にプロットされることを図 3 に示した。すなわち、 $\log f$ の小さい河川水の多くは CaCO_3 と化学平衡になっており、珪酸塩と化学平衡になっているのではないといえる。

f の小さい領域でなくても炭酸塩の多い岩石地域と少ない地域では、河川水の組成 (pH, CSi , $\text{C}_{\text{Ca}^{2+}}$ など) が異なり、 $\log C - \log f$ 関係が異なることが予想される。

このような岩質、鉱物の違いによる河川水の濃度の違いは、Walling (1980) の図 (図 4) より明

僚である。この図によれば、流出量により濃度が変わるが、流出量が 300 mm/年では、頁岩、砂岩、石灰岩、花崗岩、火山岩の順序で濃度が減少する。流出量が 700 mm/年では、石灰岩、火山岩、砂岩、片岩、片麻岩、花崗岩の順序で濃度が下がる。このような相違をもたらす原因として、石灰岩、火山岩は溶解反応速度が大きく平衡濃度に近いために、図の傾きがゆるやかであるが、頁岩、砂岩、片岩、花崗岩では構成鉱物が珪酸塩であるので、溶解反応速度が小さく、平衡濃度に達していないで反応速度に効いていることが考えられる。しかし、濃度と流出量の関係は(9)式からも明らかかなように反応速度定数だけでなく、反応比表面積、空隙率、リザーバーの厚さも効くのではっきりしたことはいえない。例えば八田(1990)は、石灰岩は割れ目が発達し、水の通過する速度が速いために風化されにくく、地形的に高くなりやすいと述べている。また、ゴールドィッチの風化系列(Goldich, 1938)、珪酸塩鉱物の溶解度(Stumm and Morgan, 1981)からは、花崗岩類は超塩基性岩類に比べて化学的風化を受けにくいといえる。しかし、超塩基性岩類の方が化学的風化がされにくいこともある(八田, 1990)。図2では、流出量の大きい領域においては、濃度は流出量に対してある負の傾きを持っている。しかし実際のデータは、Holland(1978)が示したように、ある一定の傾きではない(図1)。(7)式でも示したように理論的にもある一定の傾きではないといえる。すなわち、 $\log f$ の大きい領域と $\log f$ の小さい領域の中間の領域では、負の傾き(一定でない)を持つので、広い $\log f$ の範囲にこのような中間的領域が広がっていれば、岩質により様々な傾きを持つという説明がつくであろう。

Si 濃度や Ca 濃度は、以上述べてきたように水岩反応カインेटックス 流動モデルによる説明が可能である。しかし、元素によっては上の関係(図1, 2)が成り立たないものがある。例えば Cl の場合は、データはかなりばらつくが、 $\log C$ - $\log f$ で単純な逆相関となっている(Drever, 1988)(図5)。この場合は、地下での水岩反応が重要なのではなく、雨水、表面水中の Cl 濃度が

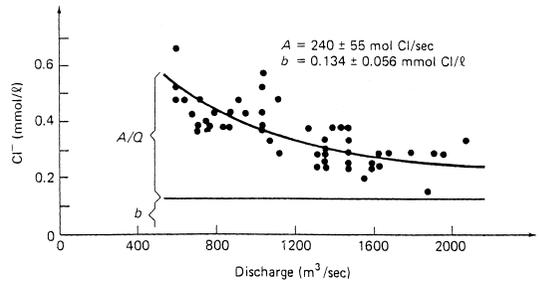


図 5 Cl⁻ 濃度 流出量図 (Drever, 1988) .

Fig. 5 Cl⁻ concentration-discharge diagram (Drever, 1988) .

重要であるためであろう。このことについて、Drever(1988)はバックグラウンド値(これはここで考えた水岩反応によることが多い)を一定に考えた時に、流水量の小さいほど大気からの塩類の降下(これを一定としている)、水質に対する影響が大きいことにより、このような関係がみられると考えた。しかし、集水域において蒸発岩が多い場合には、蒸発岩(NaCl, KCl)からの Cl の寄与が大きいこともある。

Cl の場合は、一般的には水岩反応があまり重要ではなく、バックグラウンド値を一定と考えてもよいかもしれないが、水岩反応が効く元素についてはこのようにバックグラウンド値を一定と考えることはできず、流出量の小さい領域で濃度の上がる現象は大気からの降下の影響ではなく、上で示したモデルによる解釈をする必要がある。水岩反応と降下の両方の影響がある元素については(9)式に大気から降下フラックスを加えた解析をしなくてはならない。

実際のシステムは完全混合システムではなく、むしろ押し出し流れ(ピストン流れ)に近い場合もあるであろう。

押し出し流れ(ピストン流)システム・一成分システムの溶解による濃度の時間変化は、以下で表される。

$$dC/dt = k(A/M)(C_0 - C)C_0 - v dC/dX \quad (10)$$

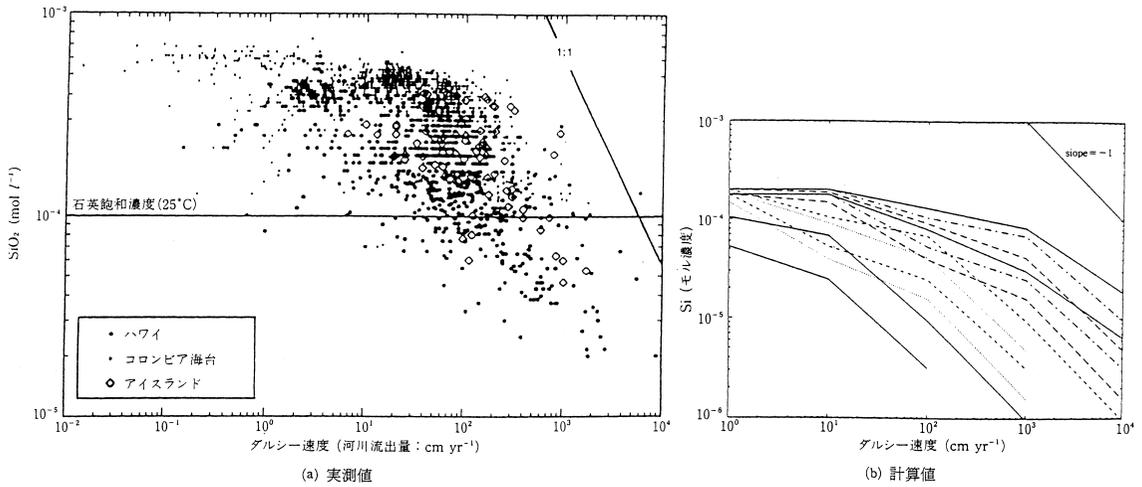


図 6 溶存シリカ濃度と流出量との関係 (ハワイ, コロンビア台地, アイスランド) (Lasaga *et al.*, 1994).

Fig. 6 Concentration of silica vs. runoff for rivers draining basaltic terrains in Hawaii, the Columbia Plateau and Iceland (Lasaga *et al.*, 1994).

ここで, v : 流速, X : 流れ方向の距離。なお, 押し出し流れ (ピストン流) システムは, システムへの流入量だけ, システムにもともとあった分がシステムから流出していき, 流入分ともとの分の混合が一切起こらないシステムである。

定常状態の場合,

$$k(A/M)(C_0 - C)C_0 - v dC/dX = 0 \quad (11)$$

$$C = C_0 [1 - \exp\{-k(A/M)(C_0 v)X\}] + C_0 \quad (12)$$

$C_0 = C_0$ の時,

$$C = C_0 [1 - \exp\{-k(A/M)(C_0 v)X\}] \quad (13)$$

$k(A/M)X/v \ll 1$ であると, $C = C_0$, すなわち $k(A/M)X/v \ll 1$ である場合や, v が非常に小さい場合は平衡濃度となる。一方, $k(A/M)X/v \gg 1$ であると, $C = C_0 \exp\{-k(A/M)(C_0 v)X\}$ となる。 v は流動速度であるが, これは集水域での河川水濃度が一定の場合は, 流出量にほぼ相当する。以上, 求められた関係は各パラメータが C と f との関係に与える影響に関して定性的には変わらない。

しかし, C と f の各パラメータ依存度は異なる。

ところで (10) 式は少し複雑であるので, もっと簡単な場合を考え, 次の式が成り立つとする (Lasaga *et al.*, 1994)

$$dC/dt = k(A/M) - v(dC/dX) = 0 \quad (14)$$

ここで, A/M : 岩石の反応比表面積, k : 溶解速度定数, v : 流速, X_{reg} : レゴリス (硬岩を被う地表付近の岩石を指す) を通過する水の平均移動距離。

このモデルでは, 溶解速度が濃度によらないとし, 定常状態を考えている。

上の式より,

$$(A/M)kX_{reg}/v = c \quad (15)$$

これより,

$$\log C = -\log v + \log\{(A/M)kX_{reg}\} \quad (16)$$

この式に, 様々な距離, 空隙率, 岩石中に長石 (アルバイト), ギブサイト, カオリナイトの占める割

り合いを入れ、 $\log C$ と $\log v$ の関係を求めた (図 6) (Lasaga *et al.*, 1994)。

各パラメータ値の幅があり、また河川水の分析データもかなりばらついているので、はっきりしたことはいえないが、理論式と分析値の傾向はほぼ一致している。すなわち流出量 (ここではダルシー速度) の小さい領域では、理論的關係、分析結果ともに濃度の流出量依存性はあまりない。流出量の大きい領域では、流出量が大きくなると濃度は減少をしていく。

IV. まとめと問題点

本論文で述べたことをまとめると以下の通りとなる。

河川水水質は、化学的風化作用、岩質、流量、降水量、気温、土壌水、生物作用、大気からの風成塵、塩類の降下、人為的作用によって決められる。元素によってそれぞれの影響のされ方が異なる。例えば Si は、化学的風化作用によってほとんど 100% 決められる。化学的風化、流出量の濃度に対する影響をデータより求め、流出量と水質 (Si 濃度) とのデータ間の関係について調べた。また、この関係を流動反応カインेटックスモデル (完全混合、押し出し流れ、一成成分系、定常状態) をもとに理論的に導いた。

このデータと理論の比較・検討をしたところ、今回の岩石水反応カインेटックス流動モデルより導かれる流出量濃度の関係式により、実際のシリカ濃度流出量データを説明することができるといえる。完全混合システム、押し出し流れシステムに対して導いた濃度流出量の関係は、基本的には、河川水の流出量の大きい領域では濃度は流出量に対して負の依存性がある。この流出量の小さい領域では平衡濃度に近い濃度のために比較的一定であり、流出量の大きい領域では流出量以外に他の要因 (反応速度、空隙率、反応比表面積、距離、帯水層の体積、厚さなど) も影響を及ぼすので、データはばらつく。

今後の問題点としては、以下があげられる。

ここでは珪酸塩の溶解について考えたが、炭酸塩の溶解も河川水の水質に大きな影響を与えてい

るであろう。すなわち、炭酸塩の溶解速度は珪酸塩の溶解速度に比べて圧倒的に大きい。したがって、岩石中の炭酸塩の存在量が珪酸塩に比べて非常に小さい場合でも、河川水の水質 (Ca, Mg, Sr, HCO_3^- , pH) に対して影響を与えるであろう (Clow *et al.*, 1997; White *et al.*, 1999)。Stauffer (1990) は、表面水、地下水の Ca は斜長石の溶解のストイキオメトリーよりも過剰であることを示した。これは炭酸塩の溶解によるのであろう。

今後は、このように珪酸塩だけでなく、炭酸塩、硫化物など他の鉱物の溶解も考慮して、河川水水質の解釈を行う必要がある。鉱物により溶解速度が違ふということは、岩石により溶解速度が異なるということである。Meybeck (1986, 1987) は、岩石の占める面積の割り合いをもとに珪酸塩の溶解による世界河川の各元素フラックスの割り合いを求めた。この場合、面積が溶解量に比例しているとしている。しかし、ここで示したように溶解速度、流出量が河川水質 (溶存シリカ濃度) のもっとも大きな決定要因なので、今後はこれらを考慮し、各元素の珪酸塩による河川フラックスの割り合いを求めないといけない。

以上の議論は、化学的風化と河川フラックスとの関係であるが、この問題は物理的風化についても考えなければいけない。例えば、石灰岩は化学的には溶解しやすいが、物理的には割れ目が少ないので風化を受けにくい (八田, 1990)。ここで述べたモデルとの関係でいうと (9) 式の A/M が問題となり、石灰岩の A/M が他の岩石に比べて小さいことが考えられるが、今後は石灰岩の A/M の推定が必要である。また、この A/M は常に岩石中の構成鉱物の占める割り合いだけではないことを考慮しないとけない。

ここでは、河川水質に対して水岩石反応が効く Si 濃度と流出量との関係について理論と分析データの両面より考えた。河川水中の他の主成分元素 (Ca, Na, K, Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} など) などについても同様のモデルで考えれば、風化作用の影響について明らかになる。これからずれた分は他の要因である。このずれた分を考慮することにより、風化作用による河川フラックスの推定が可能

となり、これが地形形成に対する影響、風化によるCO₂除去など他の問題についての考察の基本的データを提供することができる。

ここでは、完全混合モデル、押し出し流れ（ピストン流）モデルによる考察を行った。しかし、実際のシステムはこのような極端なモデルではなく、この中間的なシステムなので、両モデルの比較・検討が必要である。それと同時に、もっと複雑なモデル（多成分・多相系、非定常状態、異なる水質を持つ水の混合）及び、溶解反応だけでなく他の物質移動メカニズム（沈殿反応、イオン交換反応、拡散、収着）による解析も重要である。

この他に、ここでは様々なパラメータが河川水水質を決めることを示したが、各パラメータ値を正確に推定していくことも基本的に重要な課題である。パラメータ値の変動幅を考慮した解析が必要である。

文 献

- Bluth, G.J.S. and Kump, L.R. (1994) Lithologic and climatologic controls on river chemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2341-2359.
- Cawley, J.L., Burruss, R.C. and Holland, H.D. (1969) Chemical weathering in central Iceland: An analogy of pre-silurian weathering. *Science*, **165**, 391-392.
- Clow, D.W., Mast, M.A., Bullen, T.D. and Turk, J.J. (1997) Strontium 87/strontium as a tracer of mineral weathering reactions and calcium source in a alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado. *Water Resources Res.*, **33**, 1335-1351.
- Davis, S.N. (1964) Silica in streams and ground water. *Am. J. Sci.*, **262**, 870-891.
- Drever, J.I. (1988) *The geochemistry of natural waters*. Second ed. Prentice Hall, NJ, 437p.
- Gaillardet, J., Dupre, B., Louvat, P. and Allegre, C. J. (1999) Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chem. Geol.*, **159**, 3-30.
- Gibbs, R.J. (1970) Mechanisms controlling world water chemistry. *Science*, **170**, 1088-1090.
- Goldich, S.S. (1938) A study in rock weathering. *J. Geol.*, **46**, 17-58.
- 八田珠郎 (1990) 風化の化学. 化学と工業, **43**, 247-252.
- Holland, H.D. (1978) *The chemistry of the atmosphere and oceans*. Wiley, New York, 351p.
- Jackson, T.A. and Keller, W.D. (1970) A comparative study of the role of lichens and "inorganic" processes in the chemical weathering of recent Hawaiian lava flows. *Am. J. Sci.*, **269**, 446-466.
- Lasaga, A.C., Soler, J.M., Ganor, J., Burch, T.E. and Nagy, K.L. (1994) Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2361-2386.
- Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S. and Eaton, J.S. (1985) The Hubbard Brook Valley. In Likens, G.E. ed.: *An ecosystem approach to aquatic ecology*. Springer-Verlag, New York, 9-39.
- Likens, G.E., Bormann, F.H., Pierce, R.S., Eaton, J.S. and Johnson, N.M. (1977) *Bio-geochemistry of a Forested Ecosystem*. Springer-Verlag, New York, 159p.
- Meybeck, M. (1986) Composition chimique des ruisseaux non pollues de Frasee. *Sci. Geol. Bull.*, **39**, 3-77.
- Meybeck, M. (1987) Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Am. J. Sci.*, **287**, 401-428.
- Peters, N.E. (1984) Evaluation of environmental factors affecting yields of major dissolved ions of streams to the United States. *U.S. Geological Survey Water-Supply Paper*, **2228**.
- Ramanathan, U., Pitcher, E.J., Maline, R.C. and Blackmon, M.L., Puri, K. and Bourke, W. (1983) The response of a spectral general circulation model to refinements in radiative processes. *J. Atmos. Sci.*, **40**, 605-631.
- 鹿園直建 (1997) 地球システムの化学. 東京大学出版会, 319p.
- 鹿園直建 (1999) 鉱物 雨水, 地下水反応による地下水の水質形成と風化作用の解釈. 粘土科学 **38**, 145-152.
- 鹿園直建 (2001) 水 岩石反応による地下水中の主化学成分組成の変化 () 化学平衡とマスバランス. 日本地下水学会誌, **43**, 149-159.
- 鹿園直建 (2002) 水 岩石反応による地下水中の主化学成分組成の変化 () 反応速度と流動の影響. 日本地下水学会誌, **43**, 161-170.
- 鹿園直建・藤本光一郎 (1996) 珪酸塩鉱物の水溶液に対する溶解速度. 地球化学, **30**, 91-97.
- Stallard, R.F. and Edmond, J.M. (1987) Geochemistry of the Amazon 3. Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. *J. Geophys. Res.*, **92**, 8293-8302.
- Stauffer, R.E. (1990) Granite weathering and the sensitivity of alpine lakes to acid deposition. *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 1112-1134.
- Steeffel, C.I. and Lasaga, A.C. (1990) The evolution of dissolution patterns: Permeability change due to coupled flow and reaction. In Melchior, D. and Bassett, R.L. eds.: *Chemical modeling of aqueous systems II*. ACS Symposium Series No. 416, American Chemical Society, Washington, 212-225.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural water*. 2nd ed. Wiley Inter-

- science, New York, 780p.
- Sverdrup, H.V. (1990) *The kinetics of base cation release due to chemical weathering*. Lund Univ. Press, 240p.
- Walling, D.E. (1980) Water in the catchment ecosystem. In Gower, A.M. ed.: *Water quality in catchment ecosystems*. Wiley and Sons, New York, 1-48.
- White, A.F., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schultz, M.S. and Clow, D.W. (1999) The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitic rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 1939-1953.
- Williamson, D.C., Kiel, J.T., Ramanathan, V., Dickinson, R.E. and Hack, J.J. (1987) *Description of NCAR community climate model (CCM1)*. NCAR Tech. Note, NCAR/TN-285 + STR, National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, 112 p.

(2001年1月18日受付, 2001年9月18日受理)