

化学的風化作用による大気からの CO₂ の除去フラックス 推定上の問題点

珪酸塩と炭酸塩風化フラックス

鹿 園 直 建*

Removal of CO₂ from the Atmosphere by Chemical Weathering: Fluxes due to the Weathering of Silicates and Carbonates

Naotatsu SHIKAZONO *

Abstract

Previous studies such as that of Meybeck (1987) estimated the CO₂ flux from atmosphere to riverwater due to chemical weathering by assuming that the rate of weathering of silicate rocks and carbonate rocks is proportional to the surface areas of rocks (silicate rocks: carbonate rocks = 7:3). However, the dissolution rate of carbonates (calcite and dolomite) is in two to four orders of magnitude higher than silicate (feldspar). This may imply that Meybeck's and other previous approaches lead to a large uncertainty in the estimate of CO₂ flux. However, their estimates are nearly similar to that of Gaillardet *et al.* (1999), who estimated the contribution of the weathering of silicates and carbonates to riverwater chemistry based on a large volume of analytical and runoff data of the world's 60 major rivers.

The thermochemical calculation in the present study indicates that the chemistry of riverwater having a small runoff is controlled by the solubilities of calcite and Na·Ca-feldspar (Na:Ca = 1:1) at atmospheric P_{CO₂} (10^{-3.5} atm) and the world-wide average riverwater chemistry plot is close to the Na·Ca feldspar-calcite-riverwater equilibrium point. This result reasonably explains the similar estimated values of CO₂ flux obtained by Meybeck (1987) and others and Gaillardet *et al.* (1999).

The conditions for riverwater saturated with Na·Ca feldspar and calcite were derived based on a dissolution kinetics-fluid flow coupling model and were expressed as functions of (residence time of groundwater) and A/M (A: surface area of mineral, M: mass of water).

Key words : chemical weathering, climate change, carbon dioxide, silicates, carbonates, water-rock interaction

キーワード : 化学的風化作用, 気候変動, 二酸化炭素, 珪酸塩, 炭酸塩, 水 岩石相互作用

* 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, Keio University

I. はじめに

大気中の CO₂ が温室効果を持ち、この CO₂ 濃度が変化をすることにより、過去の地球において気候変動がもたらされたことはよく知られている (Berner *et al.*, 1983; プディコほか, 1985)。過去の大気中の CO₂ 濃度を直接的に推定することは難しいために、間接的に推定をする様々な方法が提案されてきた。その方法の中でもグローバルな炭素循環のマスバランスをコンピュータシミュレーションにより推定する方法がもっとも有力な方法として提案されてきた (Berner *et al.*, 1983 など)。このコンピュータシミュレーションより得られた大気中の CO₂ 濃度と、それより推定される大気温と他の間接的な方法 (例えば、有孔虫殻の ¹⁸O による温度の推定、化石種による温度の推定など) により推定される大気温を比較することにより、この方法の妥当性が評価され、大まかには有効な方法であることが確認されている (Berner *et al.*, 1983; Tajika, 1998)。しかしながら、このグローバル炭素循環についてのコンピュータシミュレーションにおいて大きな問題点が残されている。例えば、各フラックスの推定値が大きな幅を持っていることや、十分に検討されていないフラックス (例えば、熱水フラックス) がある点である。

大気への CO₂ 濃度は、大気への CO₂ 流入フラックス (熱水、火山ガス、変成作用) と、化学的風化作用による流出フラックスのバランスにより決められる。これらのフラックスに関する多くの研究が今までになされている (例えば、Berner *et al.*, 1983; Volk, 1989)。特に、化学的風化作用による大気からの CO₂ 除去についての研究は数多い (Walker *et al.*, 1981)。ところが、この化学的風化作用によるフラックスについて今回検討したところ、水-岩石反応についての理論的考察が今までは非常に不十分であり、定性的考察にとどまっていることが判明したので、ここにその検討結果についての報告をする。

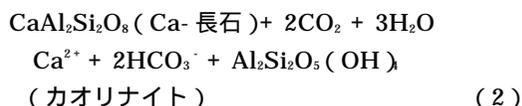
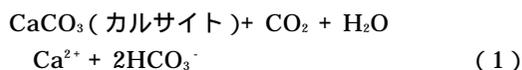
大気の CO₂ 濃度の長期的変動は、地球システムを構成するサブシステム (大気、水、岩石、生物)

間の炭素のフラックス (単位時間あたりの流入量と流出量) により決められる。長期的変動では、特に流体地球 (大気、水) と固体地球 (岩石) 間の CO₂ のフラックスが問題となる (Berner *et al.*, 1983)。ここでは、岩石の化学的風化による大気から河川への CO₂ フラックス、及び、河川から海洋への炭素流入フラックスに議論の焦点を絞る。特に、従来ほとんど検討されてこなかったこの流入フラックスについての理論的 (熱力学的、速度論的) 考察を行う。

II. 化学的風化作用による大気からの CO₂ の除去に関する従来の研究と問題点

1) 化学的風化作用による CO₂ の除去メカニズム

まず、化学的風化作用による大気からの CO₂ の除去メカニズムについての概略を以下にまとめる。岩石を構成する鉱物として、珪酸塩、炭酸塩が量的に多い。珪酸塩の中では長石、炭酸塩の中ではカルサイトが多いので、これらの鉱物と大気中の CO₂ との反応を考える。これらの反応は以下で表せる。



(1)、(2) の反応により大気中の CO₂ が河川中で HCO₃⁻ となり、この HCO₃⁻ が河川により海洋へと運搬される。ここでは、この河川による海洋への炭素の流入フラックスについて考える。

(1) により生成された HCO₃⁻ を 2 モルとすると、1 モルは大気起源炭素 (AC)、もう 1 モルは、炭酸塩起源炭素 (CC) である。

(2) の場合は、生成された 2 モルの HCO₃⁻ の炭素は AC であり、CC はない。もしも 1 モルの CaCO₃、1 モルの Ca-長石が反応をした時にこの反応速度が同じであると、4 モルの HCO₃⁻ が生成し、このうち 3 モルが AC で 1 モルが CC である。

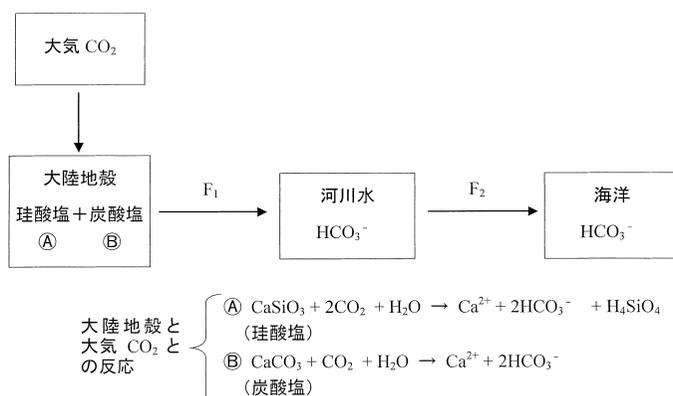


図 1 河川を通しての大気からの CO₂ 除去フラックス (F₁) と、河川による海洋への炭素流入によるフラックス (F₂).

従来の研究では、と によるフラックスは珪酸塩、炭酸塩の地表面積比という仮定をおいて求めている。しかし、このフラックスは、必ずしも地表面積に比例するとはいえない (詳細は、本文中の議論参照のこと) 。

Fig. 1 CO₂ fluxes from atmosphere to riverwater (F₁) and from riverwater to ocean (F₂).

Fluxes through and are estimated by assuming that they are proportional to the surface areas of silicates and carbonates (More details can be found in the text).

しかし、実際には岩石中のカルサイトと Ca- 長石の量比は 1:1 ではなく、同じ量のカルサイト、Ca-長石は反応をしないであろう。

この他の炭酸塩として、カルサイトだけでなくドロマイト (CaMg (CO₃)₂) も考慮する必要がある。また、この他の珪酸塩 (Na- 長石、K- 長石、Mg・Fe- 輝石、オリピン等) と CO₂ との反応を考えないといけない。

以上は、化学的風化による大気からの CO₂ 除去である。こうして除去された CO₂ は、HCO₃⁻ として河川水に溶けて海洋に運ばれ、以下の反応で大気に放出される。



上の (1)、(2) では、カルサイト 1 モル、Ca-長石 1 モルが全て反応すると、4 モルの HCO₃⁻ ができ、3 モルの CO₂ が大気からとられ、1 モルは CC である場合を考えた。4 モルの HCO₃⁻ のうち 3 モルは AC であり、1 モルは CC であった。(3) より、4 モルのうち 2 モルは CaCO₃ となり、2 モルは CO₂ となり大気へ行く。すなわち大気に行く

CO₂ のうちもとの大気に含まれていた分は 1.5 モルであり、0.5 モルは CC である。CaCO₃ へ行く CO₂ のうち AC は 1.5 モルであり、0.5 モルは CC である。上の議論は、CaCO₃ と長石のモル比が 1:1 の反応において成り立つ。このモル比が変化すれば、CaCO₃ へ行く CO₂ の AC と CC の割合は変化する。

よく、CaCO₃ + CO₂ → Ca²⁺ + 2HCO₃⁻ という反応により大気から CO₂ が河川へ行き、これが海へ入り Ca²⁺ + 2HCO₃⁻ → CaCO₃ + CO₂ という反応が起こり、両反応を足せば CaCO₃ → CaCO₃ となり、炭酸塩は大気からの CO₂ の除去に効かないという議論があるが、これは正確ではない。

従来の研究では、珪酸塩の化学的風化による CO₂ 除去 (すなわち反応 (2)) に関する研究は多いが、炭酸塩風化についてはあまり考慮されていない。しかし、上の議論から明らかのように、珪酸塩風化と共に炭酸塩風化による CO₂ 除去フラックスについての詳しい検討が必要である (図 1) ので、ここでは両風化についての考察を行う。図 1 では、上で述べた大陸地殻中の珪酸塩と炭酸塩が大気 CO₂ と反応し (図 1 中の (A)、(B) の反応)、

表 1 河川水により運ばれる溶存炭素種の起源 (全フラックスの%) (Meybeck, 1987)。

Table 1 Origin of dissolved bicarbonates carried by rivers (in % of total fluxes) (Meybeck, 1987)

	Holland (1978)	Berner <i>et al.</i> (1983)	Meybeck (1987)
(a) Fluxes from continental crust to ocean			
dolomite	27.7	11.3	12.8
calcite		22.3	19.9
total	27.7%	33.6%	32.7%
(b) Fluxes from atmosphere to oceans			
dolomite	27.7	11.3	12.8
calcite		22.3	19.9
silicate minerals	44.6	32.8	34.6
total	72.3%	66.4%	67.3%
total amount of HCO_3^- transported (10^{12} eq year $^{-1}$)	50.5	35.08	36.6

河川水中に HCO_3^- としてとられ、河川水によって HCO_3^- が海洋へ運搬される様子を模式的に示した。大気中の CO_2 が河川水により HCO_3^- としてとられるフラックスを F_1 とし、河川水から海洋へ流入する HCO_3^- のフラックスを F_2 とする。河川が流れる間に大気と河川間の CO_2 の移動もあるので厳密にいうと F_1 と F_2 は異なるが、多くの場合この移動量は小さいので、以下の議論では $F_1 = F_2$ として、これらのフラックスについての考察を行う。

2) マスバランスをもとにした従来の推定法とその問題点

以上は、珪酸塩と炭酸塩の反応速度を考慮しないマスバランスの単純な計算であるが、今までは珪酸塩、炭酸塩が河川にどれだけで速度で溶けるのか(反応速度)、どれだけで速度で運搬されるのか(流動速度)といった物質移動論に関する議論がなされていない。そこではじめに、これまでマスバランスをもとになされてきた今までの研究についてまとめ、問題点を指摘する。

河川水による海洋への HCO_3^- のフラックスに関して今までに多くの研究がある (Holland,

1978; Meybeck, 1979, 1987; Wollast and Mackenzie, 1983; Berner *et al.*, 1983; Gaillardet *et al.*, 1999)。

Holland (1978) は、世界の堆積岩地域、火成岩地域、変成岩地域の河川水、地下水の $m_{\text{Ca}^{2+}}/m_{\text{Mg}^{2+}}$ 比 (ここで、 m : モル濃度)、及び堆積岩中の炭酸塩含有量をまとめ、これらのデータをもとに世界の平均的な河川水中のカルシウム、マグネシウムの起源の割合(炭酸塩起源、珪酸塩起源)を求めた。カルシウムの $74 \pm 10\%$ 、マグネシウムの $40 \pm 20\%$ を炭酸塩起源とし、残りを珪酸塩起源とした。世界の堆積岩と珪酸塩岩(火成岩、変成岩)の占める地表面積比、全流出量、世界の全河川による炭酸塩起源と珪酸塩起源のカルシウムとマグネシウムの海洋への流入フラックスを求めた。これらのフラックスを求め、(1)、(2)の式をもとに炭酸塩、珪酸塩の風化により大気から除かれる CO_2 のフラックスを求めた(表1)。

Holland (1978) の推定法の問題として、岩石種を細かく分類し、それぞれによる CO_2 除去フラックスを求めている点、堆積岩、珪酸塩岩の地表面積比に応じて、炭酸塩、珪酸塩が溶解する

表 2 炭酸塩，珪酸塩の風化による CO₂ 除去フラックス（モル C/年）(Gaillardet *et al.*, 1999).

Table 2 CO₂ consumption fluxes by carbonate and silicate weathering in mol C yr⁻¹ (Gaillardet *et al.*, 1999).

	Gaillardet <i>et al.</i> (1999)	Meybeck (1987)	Berner <i>et al.</i> (1983)	Holland (1978)
Carbonate weathering	12.3 × 10 ¹²	12 × 10 ¹²	11.8 × 10 ¹²	14 × 10 ¹²
Silicate weathering	11.7 × 10 ¹²	12.6 × 10 ¹²	11.5 × 10 ¹²	23 × 10 ¹²
Total	24 × 10 ¹² 0.288GtCyr ⁻¹	24.6 × 10 ¹² 0.29GtCyr ⁻¹	23.3 × 10 ¹² 0.28GtCyr ⁻¹	37 × 10 ¹² 0.44GtCyr ⁻¹

かどうかといった点，扱われた世界河川データが少ない点（約 20 河川）があげられる。Holland (1978) の CO₂ フラックスに対する珪酸塩，炭酸塩の寄与は，それぞれ 14 × 10¹²Gt/Cyr⁻¹，23 × 10¹²Gt/Cyr⁻¹ で，珪酸塩によるフラックスが大きい。この点が後で述べる Meybeck (1987)，Berner *et al.* (1983)，Gaillardet *et al.* (1999) とは異なっており，これはおそらくデータが少ない点によるものと思われる。

Berner ほか (1983) は，主として Holland (1978) のデータと以下の仮定をもとに珪酸塩，炭酸塩の風化による CO₂ の除去フラックスを求めた。

1. 大陸の 75% は堆積岩，25% が火成岩と変成岩で占められている (Holland, 1978)。
2. 堆積岩地域の河川水中の全溶存種濃度 (TDS) は，火成岩・変成岩地域の TDS の 2 倍である (Holland, 1978)。
3. 堆積岩地域と火成岩・変成岩地域の河川水中の Ca/TDS 比は等しい。
4. 堆積岩中のカルシウムの 85% は，炭酸塩鉱物 (カルサイト，ドロマイト)，15% がカルシウム珪酸塩鉱物として存在している (Holland, 1978)。
5. 堆積岩中の炭酸塩鉱物中のカルシウムは，堆積岩中の珪酸塩鉱物中のカルシウムより 2 倍速く溶出される。

ここでの問題は，Holland (1978) と同様に岩種の区分が粗い点等と，堆積岩中の炭酸塩が珪酸

塩の 2 倍速く溶解される保証はない点等があげられる。

Wollast and Mackenzie (1983) は，次のようにして，珪酸塩による風化量を求めた。

ナトリウムイオン，塩素イオンが蒸発岩の溶解によるとする。

硫黄は黄鉄鉱の酸化によるとし，これによる珪酸塩からのカルシウムイオン，マグネシウムイオン，ナトリウムイオン，カリウムイオンの溶解量を求める。

残りの硫酸イオンは，蒸発岩によるとし，この分カルシウム，マグネシウムが蒸発岩から出てくるとする。

炭酸塩からのカルシウムイオン，マグネシウムイオンの溶解量を求める。

残りのカルシウムイオン，マグネシウムイオンは，カルシウム 長石，緑泥石の風化によるとする。

残りのナトリウムイオン，カリウムイオンは，長石からの風化によるとする。

しかしながら，この方法では珪酸塩の風化が終わりのステップで求められているので，誤差が大きくなるという問題がある。他の研究者によるそれまでの方法 (Garrels and Mackenzie, 1971; Holland, 1978; Meybeck, 1979; Berner *et al.*, 1983) も上とほぼ同じ方法なので，同様の問題がある。

Meybeck (1987) は世界における主な岩石種を 16 種類に分け，それぞれの占める地表面積を求め

各岩石種地域の河川水の分析値をまとめ、風化が面積に比例して起こるとし、各元素のフラックスを求めた。そのフラックスをもとに HCO_3^- のフラックスを求め、風化により大気からとられる CO_2 のフラックスを推定した(表1, 2)。この方法では今までの方法と違い岩石種を細かく分けてはいるが、それぞれの岩石種の面積を求める際に大きな誤差が伴うという問題がある。すなわち、ある地域がある1つの岩石種から構成される場合はほとんどないと思われる。

さらに、後で詳しく述べるが、例えば火成岩地域の河川水であっても、その水質(カルシウム, 珪素等)が珪酸塩の溶解により支配されるとは限らない。量的には少なくとも反応速度の大きい炭酸塩により支配されるかもしれない。すなわち、河川水中の溶存元素の起源の見積りが明らかでないという問題点がある。この他に、河川水の水質データをフランスの河川水のデータのみを用いている点が問題である。

Gaillardet *et al.* (1999) は、炭酸塩岩よりなる集水域、珪酸塩岩よりなる集水域の世界主要60河川水の水質データ、流出率データをまとめた。これらを端成分として各河川水のCa/Na比をプロットしたところこれら端成分の間にくることがわかった(図2)。これより、珪酸塩による風化で除去される各河川水による CO_2 フラックスを求めた(表2)。また、化学分析値だけではなく、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比をもとにして世界主要河川の溶存成分起源(例えば、炭酸塩起源、珪酸塩起源)の割合を求めた。この方法は、実際の60もの主要河川の分析データをもとにして起源を求めている点、及び、珪酸塩岩と炭酸塩岩の地表面積比に応じてこれらが風化されるという仮定をおいていない点より、現段階でもっとも信頼のおける推定値であると思われる。

しかしながら、この推定値と誤差の大きいと思われるそれ以前の推定値、例えばMeybeck (1987)の岩石種の地表面積比より求めた結果(表1)とはほとんど等しいといえる。

したがって、今までに推定された風化によって除去される大気から海洋への CO_2 フラックスは大

まかには一致しているといえる。しかしながら、Gaillardet *et al.* (1999) 以前の、地表を占める面積に応じて風化される、という仮定にもとづいた推定(Meybeck, 1987; Berner *et al.*, 1983)については以下の二つの理由より十分な検討が必要である。すなわち、

(1) 炭酸塩の溶解速度は珪酸塩(長石)の溶解速度より2桁~4桁位大きい(Bidoglio and Stumm, 1994)。鉱物の溶解速度はpHによる(図3)。河川水のpHはふつう中性付近($\text{pH} = 7 \pm 1$)である。このpH範囲では、カルサイト、ドロマイトの溶解速度は長石($\text{Na}:\text{Ca} = 1:1$)の溶解速度より2桁~4桁位大きい(図3)。このこと、及び世界平均の炭酸塩岩(石灰岩+ドロマイト岩)と珪酸塩の多い岩石の比率が30:70(Meybeck, 1987)であることより、単純に考えると圧倒的に炭酸塩起源が大きいと考えられる。

(2) フィールドで、炭酸塩の方が珪酸塩よりも速く溶解している例が多く報告されている(White *et al.*, 1999等)。実際に炭酸塩岩の溶解速度が珪酸塩岩の溶解速度に比べて速いことは、個々の地域の研究より明らかにされている。例えばWhite *et al.* (1999)は、新鮮な花崗岩類(アメリカ合衆国ヨセミテ、ロッキー山脈、シエラネバダ)中に微量存在する($300\text{--}3000\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)カルサイトが、氷河期とテクトニック運動の激しい時期の珪酸塩岩の風化(カルシウム, アルカリフラックス)に対して大きな影響を与えることを示した。このことは、河川水中のCa/Na比が長石のCa/Na比よりかなり大きいことよりいえる。地下水、表層水に対してもこのことがいわれており(Stauffer, 1990)、これがカルサイトの溶解によると考えられている(Mast *et al.*, 1990; Clow *et al.*, 1997)。カルサイトは、変成岩、片麻岩、片岩、熱水変質を受けた花崗岩に伴われ、河川水によるカルシウムフラックスに対して重要な寄与を与えていると考えられている(Drever and Hurcomb, 1986; Axtmann and Stallard, 1995; Anderson *et al.*, 1997; Blum *et al.*, 1998)。ヒマラヤ地域の河川水(ガンジス川、ブラマプトラ川等)についても、露出面積は珪酸塩の方が炭酸塩より圧倒的

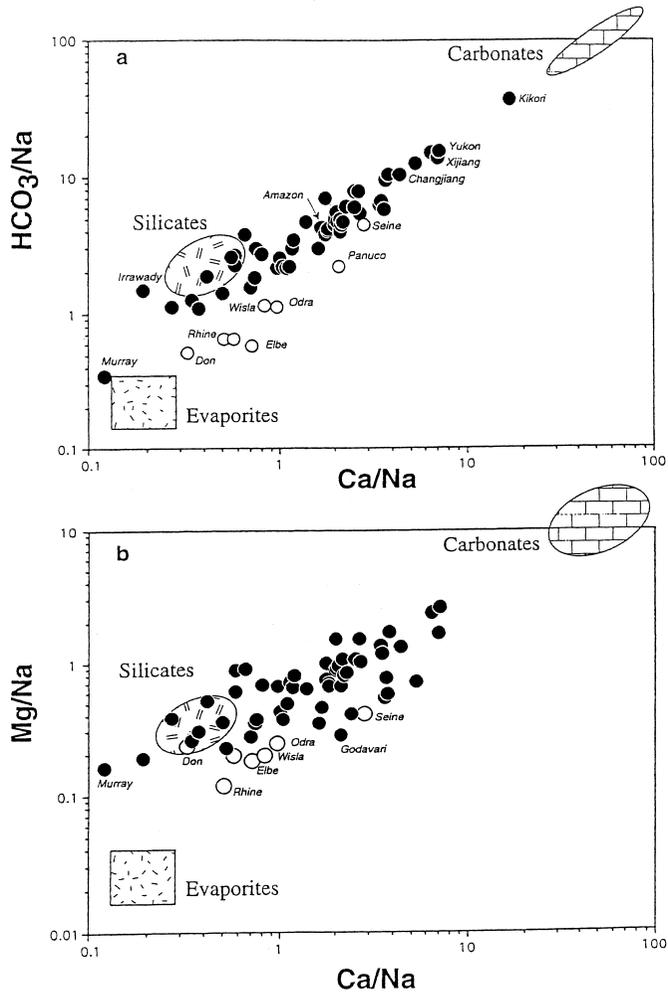


図 2 世界主要 60 河川水の溶存種 (Ca, Mg) 濃度 (Na 規格値) に関する混合ダイヤグラム (Gaillardet *et al.*, 1999). a : $\text{HCO}_3^-/\text{Na}-\text{Ca}/\text{Na}$ 図, b : $\text{Mg}/\text{Na}-\text{Ca}/\text{Na}$ 図.

Fig. 2 Mixing diagrams using Na-normalized molar ratios in the dissolved phases (Mg, Ca, HCO_3^-) of the 60 largest rivers (Gaillardet *et al.*, 1999). a : $\text{HCO}_3^-/\text{Na}-\text{Ca}/\text{Na}$ diagram, b : $\text{Mg}/\text{Na}-\text{Ca}/\text{Na}$ diagram.

に広いのにもかかわらず、河川水中のカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムの多くは炭酸塩起源といわれている (Blum *et al.*, 1998; English *et al.*, 2000; Jacobsen and Bluss, 2000)。

以上の (1), (2) からは、炭酸塩岩の溶解が珪酸塩の溶解よりカルシウムフラックス、 HCO_3^- フラックスに対して大きな影響を持つことが予想さ

れる。ところが、溶解速度を考慮しないで求められた Gaillardet *et al.* (1999), Meybeck (1987), Berner *et al.* (1983) 等により推定されたカルシウムフラックス、 HCO_3^- フラックス、 CO_2 除去フラックスの珪酸塩、炭酸塩の風化寄与の割合はほぼ等しい (表 1, 2)。

それぞれの推定法は異なり、結果がほぼ等しく

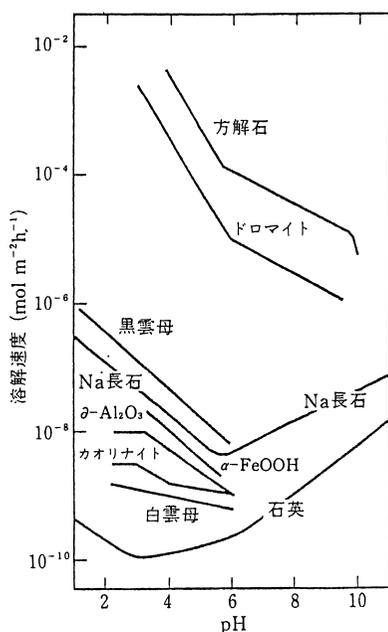


図 3 炭酸塩、珪酸塩の溶解速度の pH 依存性 (Bidoglio and Stumm, 1994) .

Fig. 3 pH dependence of dissolution rates of carbonates and silicates (Bidoglio and Stumm, 1994).

なる理由について、今までは検討が全くなされていない。そこで以下では、この問題について水 岩石反応の熱力学、及び物質移動論による考察をもとに考えてみたい。また、従来の CO₂ フラックスの推定に関する研究では、水 岩石反応についての詳しい検討がなされていないので、以下ではこの点についての考察も行う。

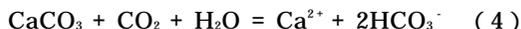
III. 化学平衡論、物質移動論にもとづくフラックスの推定

上で述べた Holland (1978), Berner *et al.* (1983), Wollast and Mackenzie (1983), Meybeck (1987), Gaillardet *et al.* (1999) の大気からの CO₂ 除去フラックスが大体一致していることについて、今まで理論的考察がなされていない。そこで以下では、化学平衡論にもとづく解釈、及びカイネティクス 流動カップリングモデルに

もとづく解釈を行う。フラックスは濃度 × 流量なので、フラックスについて考えるということは濃度について考えることにもなる。流量についての考察はここではあまり行わない。

1) 化学平衡モデル

まずカルサイトの溶解度を求める。カルサイトの CO₂ による溶解反応は以下で表される。



この反応の平衡定数 (K_4) は、以下で表される。

$$K_4 = m_{\text{Ca}^{2+}} m_{\text{HCO}_3^-}^2 / P_{\text{CO}_2} \quad (5)$$

ここで、 m : モル濃度、 P_{CO_2} : CO₂ 分圧。

電気的中性の条件は、近似的に、

$$2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} \quad (6)$$

と表される。

(5), (6) の関係を $\log m_{\text{Ca}^{2+}} - \log m_{\text{HCO}_3^-}$ 図 (図 4) に示した。(5), (6) より、

$$m_{\text{Ca}^{2+}} = K_4^{1/3} P_{\text{CO}_2}^{1/3} / 4^{1/3} \text{ であり、} \\ \log m_{\text{Ca}^{2+}} = 1/3 \log K_4^2 + 1/3 \log P_{\text{CO}_2} - 1/3 \log 4 \quad (7)$$

この関係も図 4 に示した。

(7) よりカルサイトの溶解度 ($m_{\text{Ca}^{2+}}$) が求まる。

この図 4 には流出率の小さい河川水の組成がプロットされてある。

図 5 には、河川水のカルシウム濃度と流出率の関係を示した。世界平均河川水の水質 ($m_{\text{Ca}^{2+}}$, $m_{\text{HCO}_3^-}$) は、大気の大気 P_{CO₂} (10^{-3.5} 気圧) のカルサイト飽和線と電気的中性の線の交差点とほぼ一致している。このことは、流出率の小さい河川水は、大気、カルサイトとほぼ化学平衡にあるといえる。しかしながら流出率の大きい河川水の組成は、これとは異なる。しかし、平均河川水組成は平衡組成に近いところにプロットされる。

ここでは、濃度 流出率図 (図 5, 6) で濃度が流出率によらない領域を流出率の小さい領域と呼

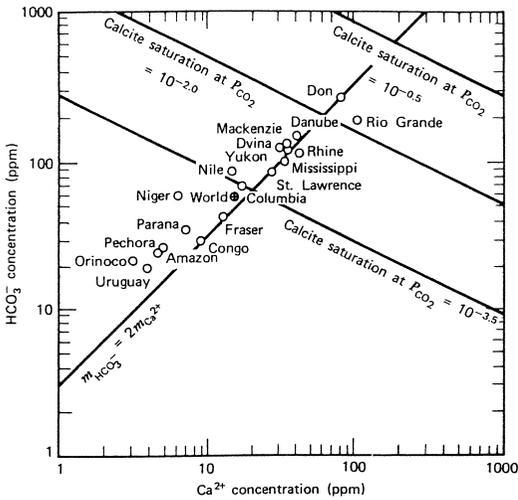


図 4 世界主要河川水の HCO_3^- 濃度と Ca^{2+} 濃度の関係 (Holland, 1978).
World : 世界平均河川水 .

Fig. 4 The relationship between bicarbonate and calcium concentrations in some major rivers (Holland, 1978).
World : world average river.

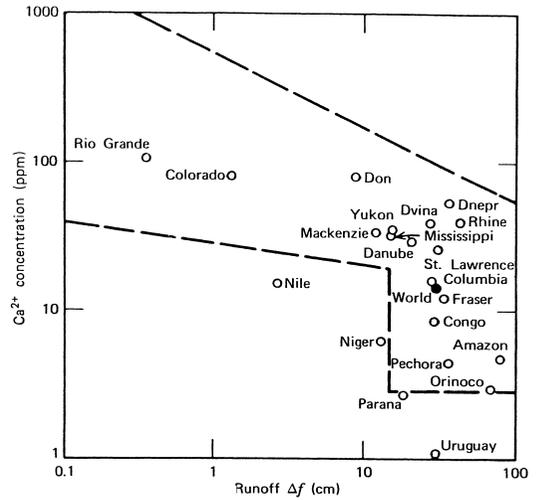


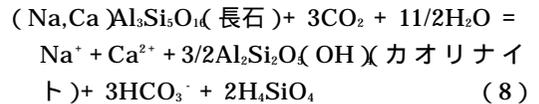
図 5 世界主要河川水の Ca^{2+} 濃度と流出率の関係 (Holland, 1987).

Fig. 5 The relationship between the Ca^{2+} concentration in major rivers and runoff (Holland, 1978).

び、濃度が流出率の増加とともに減少する領域を流出率の大きい領域と呼ぶ (Holland, 1978)。

一方、鹿園 (2001, 2002) は、次に述べるダイナミックモデルにより、地下水、河川水の濃度 流出率図を理論的に導いた。鹿園 (2002) は、流出率の小さい領域は鉱物と化学平衡にあり、流出率の大きい領域では非平衡であると求めた。図 5 に示すように、世界平均濃度は、平衡領域と非平衡領域の境界付近ではあるが非平衡領域にプロットされている。すなわち、世界平均濃度は平衡濃度に近いが、やはずれているといえる。

次に長石の溶解度を Stumm and Morgan (1981) の方法に従って求める。地殻の平均組成は、 $\text{Na}:\text{Ca} = 1:1$ の長石の溶解度を求める。雨水、地下水に対して安定な珪酸塩鉱物はカオリナイトであるので、この長石がカオリナイトに変わる反応を考える。



この反応より、長石から溶出される Na^+ と Ca^{2+} 量は等しく、 H_4SiO_4 量は Na^+ 量の 2 倍であるので、

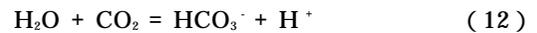
$$m_{\text{Na}^+} = m_{\text{Ca}^{2+}} \quad (9)$$

$$2m_{\text{Na}^+} = m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (10)$$

である。

水溶液の電気的中性条件は、近似的に以下で表される。

$$m_{\text{Na}^+} + 2m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} \quad (11)$$



この反応の平衡定数 (K_{12}) は、以下で表される。

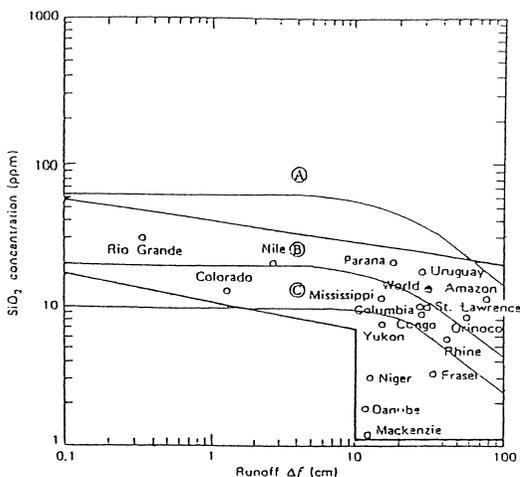


図 6 主要河川水の溶存シリカ濃度と流出率の関係 (Holland, 1978; 鹿園, 2002).
 : Na・Ca-長石の溶解度 (低 f 領域)
 : カルセドニーの溶解度 (低 f 領域)
 : 石英の溶解度 (低 f 領域)

Fig. 6 The relationship between the dissolved silica concentration in major rivers and runoff (Holland, 1978; Shikazono, 2002).
 : solubility of Na・Ca feldspar (low f (runoff) region)
 : solubility of chalcedony (low f region)
 : solubility of quartz (low f region)

$$K_{12} = m_{\text{HCO}_3^-} \cdot m_{\text{H}^+} / P_{\text{CO}_2} \quad (13)$$

(9), (11) より,

$$3m_{\text{Ca}^{2+}} = m_{\text{HCO}_3^-} \quad (14)$$

これより,

$$\log m_{\text{Ca}^{2+}} = \log m_{\text{HCO}_3^-} - \log 3 \quad (15)$$

(8) の化学平衡より,

$$K_8 = m_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Ca}^{2+}} \cdot m_{\text{HCO}_3^-}^3 \cdot m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^2} / P_{\text{CO}_2}^3 = 4m_{\text{Ca}^{2+}}^4 \cdot m_{\text{HCO}_3^-}^3 / P_{\text{CO}_2}^3 \quad (16)$$

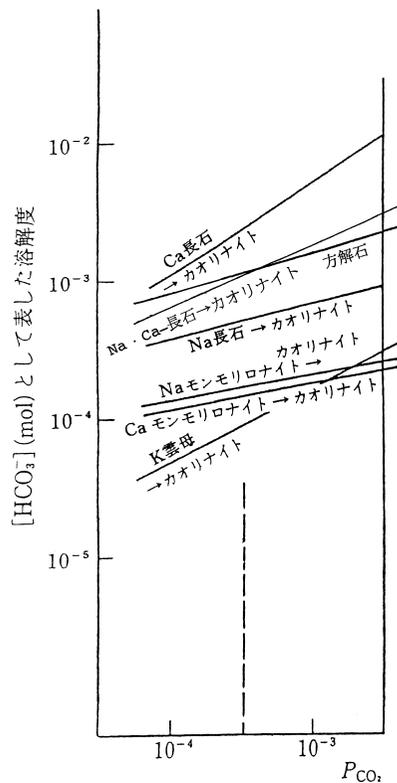


図 7 カルサイト、長石の溶解度の P_{CO_2} 依存性 (スタム・モーガン, 1974 を改訂).

Fig. 7 Solubilities of calcite and feldspars as a function of P_{CO_2} (modified after Stumm and Morgan, 1974).

$$\log K_8 = \log 4 - 3 \log P_{\text{CO}_2} + 4 \log m_{\text{Ca}^{2+}} + 3 \log m_{\text{HCO}_3^-} \quad (17)$$

$$\log m_{\text{Ca}^{2+}} = 1/2 (\log K_8 - \log 4 + 3 \log P_{\text{CO}_2} - 3 \log m_{\text{HCO}_3^-}) \quad (18)$$

以上のようにして求めた Na・Ca-長石の溶解度 ($m_{\text{HCO}_3^-}$) を P_{CO_2} の関数として表す (図 7)。世界平均河川水は、カルサイトの溶解度の議論より大気の P_{CO_2} ($= 10^{-3.5}$ 気圧) と化学平衡に近いといえるので、この P_{CO_2} に相当する Na・Ca-長石の溶解度を図 7 にプロットした。図 7 の $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ 気圧 ($=$ 大気の P_{CO_2}) のカルサイトと Na・Ca-長

石の溶解度をみると、ほぼ等しいといえる。若干、Na・Ca-長石の溶解度の方がカルサイトの溶解度より低いように見える。しかし、熱力学データの精度、溶解度を求める時の仮定を考えると、このことは、はっきりとはいえないであろう。以上より、世界平均河川水はカルサイト、Na・Ca-長石と化学平衡に近いといえる。しかしながら、化学平衡から若干ずれている(図5,6)。図6には、Na・Ca-長石の溶解度(シリカ濃度)と世界の主要河川水のシリカ濃度が示されているが、これより明らかなように、シリカ濃度は長石とは平衡にはなく、平衡濃度よりかなり低い。これは、長石の溶解により水溶液に溶けてきた溶存シリカは、シリカ鉱物(カルセドニー等)として沈殿するためであろう。しかしながら、カルシウム濃度については図5に示すように、カルサイトとの平衡に近い。このことは、カルシウムはシリカとは異なり、カルシウム鉱物としてほとんど沈殿しないことを意味している。(8)の反応式より、 HCO_3^- についてもカルシウム同様、沈殿による影響はなく、 HCO_3^- 濃度は平衡値に近いといえる。ただし、上からの議論で明らかなように、ここでの平衡値というのは桁が等しいという意味であり、分析値が理論平衡値の数分の1以内であるということである。

従来の研究では、世界平均河川水がカルサイトの化学平衡に近いことは明らかにされていたが(Holland, 1978)、Na・Ca-長石と化学平衡に近いことは示されておらず、今回の研究で初めて指摘されたといえる。

上で求めたように、大気の P_{CO_2} 下でNa・Ca-長石(Na:Ca = 1:1)とカルサイトの溶解度がほぼ一致することより、Gaillardet *et al.* (1999)とMeybeck (1987)のフラックスの一致を説明することが可能であるといえる。すなわち、河川水フラックスは濃度×流量であり、カルシウム濃度は炭酸塩岩地域と珪酸塩岩地域でほぼ等しく、また流量が両地域の面積に比例するならば、Meybeck (1987)等による方法が正しいといえる。しかしながら、厳密に言えば両地域の流量は面積に比例しないであろう。

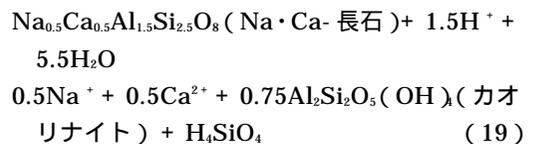
また、カインेटックスが水質に大きな影響を与えているとしたら、炭酸塩岩と珪酸塩岩の地表面積比をもとにしたMeybeck (1987)の方法は正しくない。この場合は、炭酸塩鉱物と珪酸塩鉱物の溶解速度比を考慮しないとイケない。しかし、溶解度がほぼ同じであれば地表面積比通りでよいことになる。この点については、Meybeck (1987)では指摘されていない。

2) ダイナミックモデル(カインेटックス 流動カップリングモデル)にもとづく化学平衡条件の推定

それでは、次にNa・Ca-長石、カルサイトと河川水が化学平衡に近い条件を満たす条件を求める。カルサイトは溶解速度、沈殿速度は短く(鹿園・白木, 1994)、化学平衡に達する時間が速く、Na・Ca-長石は長いので、ここではNa・Ca-長石のみについて考えれば十分であろう。

化学平衡からずれる場合、溶解反応速度 流動モデルをもとに大気から除去される CO_2 フラックスについて考える。

Na・Ca-長石の溶解反応は以下で表される。



このNa・Ca-長石の溶解反応速度は以下で表される。

$$\begin{aligned} \frac{dm_{\text{Ca}^{2+}}}{dt} = & k \left[\frac{A}{M} \{ (m_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{q}} - m_{\text{Ca}^{2+}} \} + \{ (q/V) \right. \\ & \left. (m_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{i}} - m_{\text{Ca}^{2+}} \} \right] \end{aligned} \quad (20)$$

ここで、 k : Na・Ca-長石(Na・Ca = 1:1)の溶解反応速度定数、 A : 長石の反応表面積、 M : 水溶液の質量、 $m_{\text{Ca}^{2+}}$: 水溶液中のカルシウムイオン濃度、 $m_{\text{Ca}^{2+}\text{eq}}$: 水溶液中の平衡カルシウムイオン濃度、 $(m_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{i}}$: 水溶液中の初期カルシウムイオン濃度、 t : 時間、 q : 体積流量、 V : リザーバーの体積。

$$\frac{dm_{\text{Ca}^{2+}}}{dt} = 0 \text{ とおき, } (m_{\text{Ca}^{2+}})_{\text{eq}} = m_{\text{Ca}^{2+}} \text{ とすると,}$$

$$k(A/M)\{ (m_{Ca^{2+}})_{eq} - m_{Ca^{2+}} \} - (q/V) m_{Ca^{2+}} = 0 \quad (21)$$

これより,

$$m_{Ca^{2+}} = 1\{ (q/V)k(A/M) + 1\} (m_{Ca^{2+}})_{eq} \quad (22)$$

もしも $(q/V)k(A/M) \ll 1$ ならば, $m_{Ca^{2+}} = (m_{Ca^{2+}})_{eq}$ となる。これは, 化学平衡の条件である。

したがって, 化学平衡の条件は, $(m_{Ca^{2+}})_{eq} = k(A/M) \{ (q/V) \}$ といえる。

$V/q =$ (滞留時間, 秒) なので,

$$\log \left(\frac{m_{Ca^{2+}}}{(m_{Ca^{2+}})_{eq}} \right) = -\log(A/M) - \log k + \log(m_{Ca^{2+}})_{eq} \quad (23)$$

ここで, $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ (大気の P_{CO_2}) の時, $\log(m_{Ca^{2+}})_{eq} = -3.0$ (図7), $\log k = -11.5$ (Sverdrup, 1990) を入れると,

$$\log \left(\frac{m_{Ca^{2+}}}{(m_{Ca^{2+}})_{eq}} \right) = -\log(A/M) + 8.5 \quad (24)$$

この A/M は, 割れ目幅と関係し (Rimstidt and Barnes, 1980), 水みちの開口幅として $n \text{ mm} \sim n \times 10^{-1} \text{ mm}$ とすると, $A/M = 1 \sim 10$ である (鹿園, 2001)。これを入れると, $\log \left(\frac{m_{Ca^{2+}}}{(m_{Ca^{2+}})_{eq}} \right) = 8.5 \sim 7.5$ となる。すなわち, $\frac{m_{Ca^{2+}}}{(m_{Ca^{2+}})_{eq}}$ は 1 年 ~ 10 年以上である。この計算が正しく, 平均的に滞留時間が 1 年 ~ 10 年以上の地下水が河川水となっていれば, 河川水は $\text{Na} \cdot \text{Ca}$ -長石と化学平衡に近いと考えられる。しかし, この計算はいくつかの仮定をおいているので, 多くの問題がある。例えば, 平均的な A/M 値を求めることが難しい A/M と割れ目幅の関係についてはっきりしていない, 河川水の起源として地下水以外にも雨水等がある, 等の問題がある。従来の地下水の滞留時間に関する研究は数少ないが, それらの研究によれば, わが国の浅層地下水の滞留時間は, ほとんどが 1 年 ~ 10 年以上である (馬原ほか, 1993; 鹿園, 2001)。この点より, (24) はほぼ妥当な式と考えられよう。

なお, ここでは平均的河川水の水質に関する議論に焦点を絞っている。図 4, 5, 6 に示すように,

世界の河川水の水質, 流出率は大きく異なり, カルサイト, $\text{Na} \cdot \text{Ca}$ -長石と化学平衡に近い河川もあるが, 化学平衡から大きくはずれる河川もある。流出率の大きい河川 (例えば, ニジェール, ダニューブ, マッケンジー) は, 化学平衡からかなりはずれている (図 4, 5, 6)。こういう河川流域の降水量は一般的に大きく, 化学平衡に近い河川の流域は乾燥地域では降水量が小さい。このように, 降水量が流出率, 濃度に影響を与え, 化学風化による大気からの CO_2 除去に対しても大きな影響を与える。

今後は, 個々の地域の降水量をはじめ, 他の要因 (岩質, 地形等) が河川の流出率, 各種イオン濃度, CO_2 除去フラックスに与える影響についての考察, カイネティックス 流動モデルにもとづく詳しい検討が必要である。特に, 化学平衡からはずれる河川水に関する研究が必要である。

IV. まとめと今後の問題点

珪酸塩と炭酸塩の化学的風化による大気からの CO_2 の除去フラックスの従来の推定法の多く (Meybeck, 1987 等) は, 大気からの炭酸塩と珪酸塩の地表面積比をもとにしたものである。また, 実験的に求められた炭酸塩の溶解速度は, 珪酸塩の溶解速度よりも 2 ~ 4 桁速い。したがって, Meybeck (1987) 等の従来の CO_2 除去フラックスの推定値は正しくないと予想される。しかしながら, これらの推定値は世界の主要な 60 河川の化学組成, 同位体組成データを用いた Gaillardet ほか (1999) の信頼性の高い推定値とほぼ等しい。

そこで本研究では, 従来は考慮されていない炭酸塩, 珪酸塩の溶解度, 溶解速度, 水の流動速度について, これらの要因が CO_2 除去フラックスに与える影響を検討し, Meybeck (1987) 等と Gaillardet ほか (1999) の推定値がほぼ等しい理由の考察を行った。

本研究の検討結果をまとめると, 以下の通りになる。

- (1) 炭酸塩 (カルサイト), 珪酸塩 ($\text{Na} \cdot \text{Ca}$ -長石) の溶解度を求めたところ世界平均の河川水質は, 流出率の小さい化学平衡値からはず

れるが、 $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ 気圧 (大気の P_{CO_2}) で、カルサイトと Na・Ca-長石 (Na:Ca = 1:1) の化学平衡値に近いといえる。

- (2) 溶解速度 流動カップリングモデルにもとづいて、 $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ 気圧に対するカルサイト、Na・Ca-長石の化学平衡が成り立つ条件を求めた。この条件は、 P_{CO_2} 、A/M、(滞留時間) の関数として表される。 $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ として A/M と の関係を求めた。
- (3) (2) の条件が成り立てば、従来の研究により求められたフラックスが、ほぼ一致していることの説明が可能である。

これらの結果は、従来の Meybeck (1987) ほかの方法が正しいと言うことを意味しているものではない。Meybeck (1987) ほかの推定法により、世界の河川による CO_2 除去フラックスを求めることも可能であるが、個々の河川は化学平衡からかなりはずれるものが多い。個々の地域に対しては、反応速度と流動を考慮した本研究法が有効であることが予想される。

今後の問題として以下があげられよう。

- (1) 河川水による CO_2 フラックスを定める要因 (溶解度、溶解速度、A/M、等) に関する個々の地域での詳細な研究を行い、本論文による溶解カインेटックス 流動モデルにもとづく河川水質、河川によるフラックスと分析値の比較検討を行う。
- (2) 風化には化学的風化だけでなく、物理的風化、生物的風化があり、これらを考慮した大気からの CO_2 の除去について検討を行う。炭酸塩岩、珪酸塩岩の風化速度は、これらの岩石への水の浸透速度、空隙率、割れ目系に大きく依存する。石灰岩は、火成岩に比べて、このように物理的風化に強いといわれ、高い地形を形成しやすいことが指摘されている (八田, 1990)。
- (3) 河川水は、地下水だけでなく、土壌水、表面水、降水の混合したものであり、今回の計算で考慮していないこれらの混合、また蒸発の影響について検討を行う。
- (4) 河川水中のストロンチウム濃度等の微量元素

濃度、 $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比、炭素同位体組成等の同位体組成をもとに、今回の研究結果の妥当性の検討を行う。

今回考慮した (滞留時間)、岩相の違いによる溶解速度の違い、溶出量の違いは、テクトニクス、気候変動と関連し、これらは時間とともに変化をする (White *et al.*, 1999)。その時間的変動に関する研究を行う必要がある。さらに、現在の珪酸塩、炭酸塩の風化による大気からの CO_2 除去フラックスを求めると共に、風化フィードバック関数 (Walker *et al.*, 1981) の時間的変化を求め、過去の時代のグローバル炭素循環シミュレーションを行う必要がある。本研究によって、これらの研究の基礎を与えることができたと考えており、今後、本研究をもとに上で述べた研究を発展させるつもりである。

文 献

- Anderson, S.P., Drever, J.I. and Humphrey, N.F. (1997) Chemical weathering in glacial environments. *Geology*, **25**, 399-402.
- Axtmann, E.V. and Stallard, R.F. (1995) Chemical weathering in the South Glacier basin, comparison of subglacial and extra-glacial weathering. In Tonnessen, K.A., Williams, M.W. and Tranter, M. eds.: *Biogeochemistry of Seasonally Snow-covered Catchments*. **228**, 431-437, IAHS.
- Berner, R.A., Lasaga, A.C. and Garrels, R.M. (1983) The carbonate-silicate geochemical cycle and its effects on atmospheric carbon dioxide over the past 100 million years. *Amer. J. Sci.*, **283**, 641-683.
- Bidoglio, G. and Stumm, W. eds. (1994) *Chemistry of Aquatic Systems. Local and Global Perspectives*. Klüwer Academic Publishers.
- Blum, J.D., Gazis, C.A., Jacobsen, A.D. and Chamberlain, C.P. (1998) Carbonate versus silicate weathering in the Raikhot watershed within the High Himalayan Crystalline series. *Geology*, **164**, 411-414.
- ブディコ・ロノフ・ヤンシン著、内嶋善兵衛訳 (1985) 地球大気の歴史。朝倉書店。
- Clow, D.W., Mast, M.A., Bullen, T.D. and Turk, J.J. (1997) Strontium 87/strontium 86 as a tracer of mineral weathering reactions and calcium source in an alpine/subalpine watershed, Loch Vale, Colorado. *Water Resources Res.*, **33**, 1335-1351.
- Drever, J.I. and Hurcomb, D.R. (1986) Neutralization of atmospheric acidity by chemical weathering in an alpine drainage basin in the North

- Cascade Mountains. *Geology*, **14**, 221-224.
- English, N.B., Qnade, J., DeCelles, P.G. and Garzzone, C.N. (2000) Geologic control of Sr and major element chemistry in Himalayan rivers, Nepal. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 2549-2566.
- 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.*, **154**, 3-30.
- Garrels, R.M. and Mackenzie, F.T. (1971) *Evolution of Sedimentary Rocks*. Norton.
- 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.
- Jacobsen, A.D. and Blum, J.S. (2000) Ca/Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr geochemistry of disseminated calcite in Himalaya in silicate rocks from Naya Parbat: Influence on river-water chemistry. *Geology*, **25**, 463-466.
- 馬原保典・五十嵐敏文・田中靖浩 (1993) 三島溶岩流内地下水の年代について. 地下水学会誌, **35**, 201-215.
- Mast, M.A., Drever, J.I. and Barron, J. (1990) Chemical weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado. *Water Resources Res.*, **26**, 2971-2978.
- Meybeck, M. (1979) Concentrations des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Rev. Geol. Dyn. Geogr. Phys.*, **21**, 215-246.
- Meybeck, M. (1987) Global chemical weathering of surficial rocks estimated from river dissolved loads. *Amer. J. Sci.*, **287**, 401-428.
- Rimstidt, J.D. and Barnes, H.L. (1980) The kinetics of silica-water reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1683-1699.
- 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 () 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 (2002) 化学的風化作用の河川水水質, 特に溶解シリカ濃度に与える影響. 地学雑誌, **111**, 55-65.
- 鹿園直建・白木亮司 (1994) 沈殿カイネティックと熱水性鉱床の生成メカニズム. 資源地質, **44**, 379-930.
- Stauffer, R.E. (1990) Granite weathering and the sensitivity of alpine lakes to acid deposition. *Limnol. Oceanogr.*, **35**, 1112-1134.
- スタム・W・モーガン, J. J. 著, 阿部喜也・半谷高久訳 (1974) 一般水質化学, 上, 下. 共立出版.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Water*. 2nd ed. Wiley Interscience.
- Sverdrup, H.V. (1990) *The Kinetics of Base Cation Release due to Chemical Weathering*. Lund Univ. Press.
- Tajika, E. (1998) Climate change during the last 150 million years: Reconstruction from a carbon cycle model. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **160**, 696-707.
- Volk, T. (1989) Rise of angiosperms as a factor in long-term climatic cooling. *Geology*, **17**, 107-110.
- Walker, J.C.G., Hays, P.B. and Kasting, J.F. (1981) A negative feedback mechanism for the long-term stabilization of earth's surface temperature. *J. Geophys. Res.*, **86**, 9776-9782.
- White, A.F., Bullen, T.D., Vivit, D.V., Schulz, M.S. and Clow, D.W. (1999) The role of disseminated calcite in the chemical weathering of granitoid rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 1939-1953.
- Wollast, R. and Mackenzie, F.T. (1983) The global cycle of silica. In Aston, S.E. ed.: *Silicon Geochemistry and Biogeochemistry*. Academic Press, 39-76.

(2001年2月7日受付, 2002年1月21日受理)