酸素及び水素同位体比ならびに塩化物及び硫酸イオン濃度による 河川源流域流出成分の識別に関する考察 秋田市太平川を例として

Identification of discharge components by means of oxygen and hydrogen isotopic ratios and chloride and sulfate ion concentrations in a river source region.

- A case study of Taihei river, Akita, Japan -

川原谷 浩¹⁾ 松田英裕¹⁾ 松葉谷 治¹⁾
Hiroshi KAWARAYA Hidehiro MATSUDA Osamu MATSUBAYA

¹⁾ 秋田大学工学資源学部附属素材資源システム研究施設

Research Institute of Materials and Resources, Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University

河川源流域における降水の河川への流出過程を理解することを目的として、降水と河川水の酸素及び水素同位体比ならびに Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度を測定した結果、次のことが判明した。降水については、林内では林外よりも同位体比、化学成分濃度の両方が高くなり、樹葉上での蒸発あるいは付着した乾性降下物の溶出によると考えられる。河川水については、同位体比及び化学成分濃度が年間を通してほぼ一定であり、流出する地下水の貯留量は十分に大きく均一であることを示す。しかし、融雪期や短期間に著しく多量の降水があった時は、それらの影響が河川水に現れ、特に化学成分濃度に強く影響する。降水の直接流出成分の割合を河川水の同位体比あるいは化学成分濃度の変化から推定する場合、基底流出する地下水成分について降水開始前の河川水の値、また直接流出する降水成分について降水（林外）の平均値を用いると、同位体比による値と化学成分濃度による値に差が生じ、2つの流出成分の濃度設定が適当でないことを示す。また、降水の流出割合が最高に達した後の減少期には Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度による推定値に差が生じ、第3成分の流出が示唆される。

キーワード：酸素・水素同位体比、 Cl^- ・ SO_4^{2-} 濃度、降水直接流出、河川流出成分

Oxygen and hydrogen isotopic ratios and Cl^- and SO_4^{2-} concentrations of rain and river water were measured for the purpose of understanding the discharge process in a river source region, and the following observation results were obtained. The isotopic ratios and the chemical concentrations are higher in forest than out of forest, implying evaporation on leaves and wash out the chemicals sticking to leaves. River water keeps fairly constant isotopic ratios and chemical concentrations. This means that a reservoir of groundwater discharging the river is large and homogeneous. Exceptionally, during snow melting as well as continuous heavy rainfall, the river water is affected, especially in the chemical concentration, by discharge of the snow melt water, or those rain water. In estimation of the direct runoff rate of rain water based on variations in the isotopic ratios and the chemical concentration of river water, the estimate rates are different between bases of the isotopic ratio and the chemical concentration, and beside between Cl^- and SO_4^{2-} concentration during a decreasing of the rate after the highest rate. These imply that the isotopic ratios and the chemical concentration of base flow groundwater or direct runoff rain water are not always the same as the values of river water before the beginning or the average value of rain water out of forest.

Key words : Oxygen and hydrogen isotopic ratios, Cl^- and SO_4^{2-} concentrations, Rain water direct runoff, River discharge components

．はじめに

河川流域内の水循環の研究の中で降水の河川への流出過程の解明、いわゆる流出解析は水文学の中心的研究課題であり、古くから多くの研究が行われてきた。地下水の圧力、温度、河川水の流量などの

物理的な観測を手がかりとする物理水文学的研究や溶存化学成分濃度を手がかりとする地球化学的研究が多数行われており、その中でも水の水素と酸素の同位体比を手がかりとする方法は、起源の異なる水そのものを識別することが可能であり、流出解析にとって大変有効な方法である。例えば、河川水の同

1) 〒010-8502 秋田市手形学園町1-1 1-1 Tegata Gakuen-machi, Akita 010-8502, Japan

位体比について、一般には降水に見られるような大きな季節変動は見られず(例えば, Tanaka *et al.*, 1985; 松葉谷・越中, 1987), 地下水の平均滞留時間が浸透する降水の同位体比の季節変動を平均するだけ十分に長い, 換言すると, 降水の年間浸透量と比較して地下水の貯留量が十分に大きく, しかも均一に混合されていると判断される. 山岳地域の急峻な斜面上の小さな集水域でも地下水の平均滞留時間が少なくとも数年以上である例が報告されている(Kusakabe *et al.*, 1970), ところが, 石灰岩地域では, 降水の同位体比の季節変動がある程度平均化されながらも河川水に現われ, 降水が2, 3ヶ月で河川に流出する例も報告されている(Frederickson and Criss, 1999). あるいは, 頁岩の露頭から浸透した降水が頁岩に沿って地下に流動する場合, 150 m程度の流動の間に降水の同位体比の季節変動幅が半分程度になるような混合が起こる例も観測されている(川原谷ほか, 2000).

強い降水により増水した河川水中に含まれるその時の降水の割合, すなわち直接流出の割合の推定に関しても, 同位体は有効なトレーサーとなりうる(例えば, Fritz *et al.*, 1976; Matsubaya *et al.*, 1990). このような直接流出成分の推定には, しばしば流出成分が基底流出にあたる地下水とその時の降水の2成分であるという単純なモデルが用いられる. しかし, 実際には, 流出する水として上記の2成分以外の成分が含まれる可能性が示唆されている(例えば, Matsubaya *et al.*, 1990; Bazemore *et al.*, 1994; Katsuyama *et al.*, 2001). さらに各流出成分の同位体比や溶存化学成分濃度が時間的, 空間的に変化することも当然起こると考えられる(McDonnell *et al.*, 1990; Tsujimura and Tanaka, 1998). このような研究成果は, 各地域の観測結果を解釈するには非常に有効であるが, それらの差異を十分説明出来ているとは言い難い. そこで本研究では, 河川に流出する水の同位体比や溶存化学成分についての観測結果を少しずつでも蓄積していくことが降水の河川流出の解明にさらに必要であると考え, 狭い山地源流域内で降水と河川水の酸素及び水素同位体比ならびに塩化物イオン(Cl^-)及び硫酸イオン(SO_4^{2-})濃度を観測し, 流出する水の特徴を明らかにすることを試みた.

・調査地域の概要ならびに調査・分析方法

調査は生活排水などの人為的な影響を避けるため,

秋田市北東部の太平洋源流域の太平山南斜面で実施した. 調査地域の集水域は11.4 km², 標高差は約800 m, 中流域で深木沢, 下流域で無知志沢がそれぞれ合流する(Fig. 1). 本地域の地質は上流域が白亜系太平山深成変成岩類, 古第三系萩形層輝石安山岩質溶岩及びその火砕岩類, 中流域が新第三紀砂子淵層玄武岩質火砕岩, 下流域が同じく新第三紀女川層硬質泥岩よりそれぞれなり(大沢ほか, 1981), 基盤地質を反映し上流域が急峻, 中～下流域が緩やかな勾配の地形を示す. 自然環境保全基礎調査分布図(環境省自然環境局, 2004)によると, 上流域がブナクラス域自然植生, ブナクラス域代償植生, 中～下流域が概ねスギ植林地と伐採に伴う背の低い二次草原から成る.

河川へ流出する水の特徴を解明するための調査として, 本研究では2種類の調査を行った. 第1は, 河川水及び降水をほぼ半月間隔で採取し, その同位体比や溶存成分濃度の変動の様子を解析する方法で

図 - 1 調査位置図. P-U 及び P-L は降水及び河川水の試料採取地点を示す.

Fig.1 Locality map of studied area at Taihei River source region. P-U and P-L show sampling sites of rain and river water.

ある．河川水の採取は Fig. 1 に示す 2 地点で行った．上流の P-U は、集水域の上流約半分 (5.5 km²) が集まる地点であり、下流の P-L はこの集水域の出口地点である．また降水の採取は P-U 地点近傍で林外及び林内の 2 ヶ所において行った．調査期間は 1993 年 5 月から 1994 年 11 月までであるが、降水については、冬季は降雪となるので採取を行わなかった．第 2 の調査方法は降水時の流出解析である．1993 年 7 月と 1994 年 9 月の 2 回、降水時に降水は P-U 地点で、河川水は P-U と P-L の 2 地点で 2 ～ 3 時間間隔で採取した．降水の採取方法は上記と同じである．P-L 地点では、河川水の流量を堰で流速を測定する方法で測定した．

採取した水試料について、酸素及び水素同位体比ならびに Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度を測定した．水試料の酸素及び水素同位体比は、通常の質量分析法で測定し、標準平均海水 (SMOW) からの千分偏差 (‰) として、 ^{18}O または δ で表す．測定精度は、 ^{18}O で $\pm 0.1\text{‰}$ 、 δ で $\pm 2\text{‰}$ である． Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度はイオンクロマト法で測定した．

・経時変動調査

1. 降水に見られる経時変動

林外及び林内で採取した試料 (以下では林外雨、林内雨と呼ぶ) の差異については次節で議論することとし、初めに林外で採取した降水について考察する．まず林外雨の酸素及び水素同位体比は、観測期間中に $^{18}\text{O} = -6.2 \sim -11.5\text{‰}$ 、 $\delta = -24 \sim -81\text{‰}$ の範囲で変動する． ^{18}O の変化は Fig. 2(a) に示すとおりであり、特に明確な傾向は見られない．しかし、これらの測定結果は、参考として図中に示した調査地域より約 15 km 西南西に位置する秋田大学構内 (以下では P-A とする) で観測されている月毎に採取された降水の ^{18}O の季節変化とほぼ一致する．幾つか大きくはずれる値があるが、これらは今回の降水が半月間隔で採取されているため、その間の個々の降水の特徴が平均化されずにあらわれるものと考えられる．例えば 1993 年の 8 月と 9 月の 2 点は 8 月 2 日～19 日の期間が -6.3‰ 、8 月 19 日～9 月 2 日の期間が -11.5‰ であり大きく異なるが、両者の降水量が後者の方が約 30% 多いことを考慮して平均化すると -9.2‰ となり、P-A の 8 月の値、 -10.0‰ に近くなる．

降水の同位体比の季節変化は、日本では 値そのものより d 値 ($d = \delta - 8 \cdot ^{18}\text{O}$) の方により明確に

図 - 2 P-U における林外雨 () ならびに P-A (本文参照) における月毎の降水 () の酸素同位体比、 ^{18}O (a) 及び d 値 (b) の経時変化．

Fig. 2 Temporal variations in oxygen isotopic ratio, ^{18}O (a) and d -value (b) of rain water () collected at outside of forest at P-U and of rain water monthly collected () at P-A located at ca. 15 km south west by west of P-U.

現れる (早稲田・中井, 1983; 松葉谷・越中, 1987; Mizota and Kusakabe, 1994)．Fig. 2 (b) に今回の降水の d 値及び P-A における降水の d 値の 1993 年及び 1994 年の季節変化を示す．P-A では冬季の 20～29 の高い値と夏季の 6～10 の低い値の周期的変化が見られる．この変化は P-A における 20 年以上の観測期間を通してほぼ同様である．今回の観測結果は P-A の季節変化とほぼ一致する．これら ^{18}O 及び d 値がほぼ同じであること、また当然 δ もほぼ同じであることから判断して、今回の調査地域内の降水の同位体比について数ヶ月、1 年あるいはそれ以上長期間の平均値としては、P-A の値を用いても問題ないと考えられる．年間平均値としては、P-A の 1993 年が $^{18}\text{O} = -8.9\text{‰}$ 、 $\delta = -57\text{‰}$ 、また 1994 年が $^{18}\text{O} = -7.9\text{‰}$ 、 $\delta = -47\text{‰}$ であり、両年の間で ^{18}O で 1.0‰ 、 δ で 10‰ の差がある．このような年平均値の変動は、P-A の観測では普通であり、

例えば今回の調査の前5年間では ^{18}O が $-8.4 \sim -9.0\text{‰}$, D が $-51 \sim -59\text{‰}$ の範囲で変動し, 5年間の平均は $^{18}\text{O} = -8.6\text{‰}$, $\text{D} = -54\text{‰}$ である.

2. 林外雨と林内雨の同位体比の比較

調査期間中に採取した林外雨と林内雨のうち採取期間が一致している11試料について ^{18}O と D の関係を見ると, Fig. 3 に示すように8例について林内雨の方が ^{18}O が $0.5 \sim 1\text{‰}$, また D がわずかに高い. 林内雨は, 樹冠直上までは林外雨と同じ同位体比であったものが, 林内を通過する間にその同位体比に変化が生じたものであるとすると, この ^{18}O と D の変化は, 水が蒸発しながら同時に大気水蒸気との同位体交換を起こす際の同位体分別, いわゆるキネティック蒸発同位体効果 (例えば, Sakai and Matsubaya, 1977; Matsubaya *et al.*, 1979) と判断される. 今回の調査の林内雨は林中の地面に設置した採水器で採水したものであり, 林中の降水を樹冠通過雨と樹幹流に分けると, 樹冠通過雨に相当する. しかし, この樹冠通過雨が言葉通りに樹冠の空間を落下した雨だけであるとすると, 林外雨と比較して林内雨にキネティック蒸発の同位体分別が生じ

るとは考え難い. もし, 雨滴が一度葉の上に落下し, ある時間葉の表面を濡らす状態で留まり, その後しずくとして地表に落下すると, 葉の上に留まっている間にキネティック蒸発同位体分別が生じることは十分に可能である. したがって今回のような林内の地表で採取した林内雨には, 雨滴が一度葉の上に落下し, しばらく滞留した後にしずくとして地表に落下したものが相当含まれていると考えられる.

樹幹流については今回試料採取を行わなかった. しかし, 樹幹流は一度葉の上に降った降水が枝をつたわり樹幹に到達するものであることを考慮すると, 今回の林内雨と同程度あるいはそれ以上のキネティック蒸発による同位体分別を受けていると推定される.

降水量に関しては, 林内雨の量は林外雨の60~90%であり, 大半は70%程度である. 樹幹流の量が多くても樹冠通過雨の30%程度 (Taniguchi *et al.*, 1993) であることを考えると, 林内の降水が降水期間及びその直後に蒸発する割合は10%程度,あるいは多くても20%程度と推定される. このことから, 今回の調査地域のような林地において, 降水が蒸発・蒸散により大気に戻される割合が30~50% (国土交通省土地・水資源局, 2002) であるとする, その半分以上は一度地表に降下した降水が, 土壤中に浸透した後に, 再び蒸発・蒸散するものと推定される. 降水が土壤中に浸透した後に蒸発・蒸散する際の同位体分別については, 現在のところ未だほとんど何も明らかにされていない. しかし, そのような同位体分別には, 個々の降水について, 降水量, 降水強度, 気象条件などを反映した差があるのではないかと予想される. したがって, 林内雨と林外雨の間で同位体比に差があるに加えて, 土壤水の蒸発・蒸散の際の同位体分別を考え合わせると, この調査地域内で河川に流出する地下水 (基底流出) の酸素及び水素同位体比は降水の平均値とは同じでないと考えの方が妥当であろう.

図 - 3 P-U における同時に採取された林外雨と林内雨間の酸素及び水素同位体比の比較. 直線で結んだ2点が同時に採取されたもの.

Fig. 3 Comparison of hydrogen and oxygen isotopic ratios of rain water between outside and inside of forest at P-U. A pair tied by a line are collected at the same time.

3. 降水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度

降水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度の経時変化については, Fig. 4 に示した P-A の1993~1994年の月毎の測定結果を見ると, Cl^- 濃度も SO_4^{2-} 濃度も春から夏にかけて低く, 秋から冬にかけて高い. 春から夏の期間 Cl^- 濃度も SO_4^{2-} 濃度も $1 \sim 3 \text{ ppm}$ であり, 秋から冬にかけては Cl^- 濃度が $10 \sim 20 \text{ ppm}$, SO_4^{2-} 濃度が $4 \sim 8 \text{ ppm}$ である. 今回の調査地域の降水について

図 - 4 P-U における林外雨(○)及び林内雨(□), ならびに P-A における月毎の降水(●)の Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度の経時変化。

Fig. 4 Temporal variations in Cl^- concentrations and SO_4^{2-} concentrations of rain water at outside and inside of forest at P-U, and monthly collected at P-A.

は、林外雨は Cl^- 濃度も SO_4^{2-} 濃度も P-A の降水と経時変化のグラフがほぼ重なるので、調査地域内の降水の Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度は P-A の降水と同じとみなしてよいと考えられる。ところが林内雨については、11月及び12月の測定結果しかないが冬季に Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度の両方とも林外雨よりも2～5倍高くなる。林外雨、林内雨及びP-Aにおける降水の採取については、いずれも無降水時でも採水器を地表に放置するので、降水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度は降水に含まれるものと乾性降下物を合わせたものを表す。冬季に Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が高くなるのは、秋田市が日本海沿岸に位置するので、冬季に季節風により乾性降下物がほかの季節よりも多く運ばれて来ることによると推定される。

林外雨と林内雨の差については、2.で考察したように蒸発の程度は高くても20%程度であり、蒸発による濃縮では説明することは出来ない。可能な説明として、強い季節風により水平方向に移動する

乾性降下物が樹木に補足され、それが降水により洗い落とされることにより、地表の単位面積当たりの乾性降下物の量に同じ面積内の樹木から洗い落とされるものの量が加わることが考えられる。

4. 河川水の酸素及び水素同位体比

1993年5月から1994年11月の期間中、河川水については、Fig. 5に ^{18}O , d 値及び河川流量を示すが、酸素同位体比が $-8.8 \sim -9.4\text{‰}$, 水素同位体比が $-53 \sim -57\text{‰}$ とほぼ一定であり、降水に見られる大きな季節変化 (Fig. 2) はほぼ平均化されている。また、P-U と P-L の間には、有意な差は見られず、上流域と下流域の間で河川に流出する水の同位体比には差がないと判断される。このことは、河川へ流出する地下水は地下水での貯留量が十分に大きく、しかも均質なものであることを意味する。

わずかに見られる季節変動について、傾向がはっきりしている ^{18}O を d 値及び河川流量と対比すると、Fig. 5に示すように、1994年4月から6月に見られる ^{18}O の低下は、河川流量の急激な増加に対応し、またその間は d 値が高くなる。1993年は観測

図 - 5 P-U 及び P-L における河川水の酸素同位体比 (a), d 値 (b) 及び流量 (c) の経年変化。

Fig. 5 Temporal variations in oxygen isotopic ratios (a) d -value (b) and flow rate (c) of river water collected at P-U and P-L.

が十分ではないが、5月から6月にかけて、同様に ^{18}O が低く、 d 値が高い。 d 値が高いということは冬季の降水の特徴であること、ならびに3月下旬から始まる急激な河川の増水から判断して、この変化は融雪水が河川に流出したことによると判断される。この4月から6月の期間の河川水の d 値が19~20であり、冬季降水の値である20~25 (Fig. 2)よりは低いので、この時期の増水分には融雪水が直接河川へ流出したものとそれが地下に浸透し、地下水を被圧し、地下水の流出を増大させたものの両方が含まれると考えられる。今回の測定結果から両者の寄与の割合を推定することは出来ないが、 d 値が明らかに増大していることから判断して、融雪水の相当量が河川に直接流出するものと判断される。

1993年及び1994年の両年とも11月あるいは12月に ^{18}O が高いことについては、特に明確な理由は見つかからないが、これらの年には、9月から11月の期間に1993年に700 mm、1994年に500 mmの年間降水量の3分の1程度の降水があり、その結果1993年は河川流量が急激に増加している。しかもその期間の降水の ^{18}O が加重平均で1993年が -7.8‰ 、1994年が -7.0‰ と高い。このことが、河川へ流出する水に影響を与えたのではないかと推定される。例えば、集水域にある限度以上の降水があった場合、その降水の一部が地下水の貯留域に達する以前に河川に流出するという、早い流出が起こる可能性が示唆される。

上記の変動を含めて、測定期間中の河川水の同位体比の単純平均はDが -55‰ 、 ^{18}O が -9.1‰ となる。Dの平均値、 -55‰ は上述のP-Aの降水の加重平均値と一致するが、 ^{18}O の平均値、 -9.1‰ はP-Aの降水の加重平均値 -8.6‰ よりも 0.5‰ 低い。

2.で考察したように、キネティック蒸発同位体効果を受けた林内雨が河川へ流出すると考えると、その流出する水の ^{18}O は降水の平均値よりも高くなるはずであり、今回観測された河川水の ^{18}O が降水の平均値よりも低いということは変化の方向が逆である。したがって、河川水の ^{18}O が低いことを説明するためには、林内雨が地下に浸透し、河川へ流出するまでの間でその酸素同位体比が変化したと考えるのが妥当であろう。

1つの可能性として、降水強度・降水量の多少により河川へ流出する割合に差があることが考えられる。一般に、降水強度が強く、降水量の大きい降水のほうが同位体比が低くなる傾向がある。もし、地

下に浸透した降水が蒸発・蒸散で大気に戻される割合と河川へ流出する割合について、降水強度・降水量が大きいほうが地下水となり、河川へ流出する割合が相対的に大きくなるとすると、河川水の同位体比が降水の平均値よりも低くなることを説明できる。他の可能性としては、降水が土壤中を浸透する過程で蒸発・蒸散する部分と飽和水帯に混入する部分の間で同位体分別が生じることである(例えば、Kawaraya and Matsubaya, 2001)。しかし、この浸透中の同位体分別については未解明なことが多く今後の研究を待たねばならない。

5. 河川水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度

河川水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度は季節によりFig. 6に示すように変化する。P-UとP-Lの間では、P-Lのほうが Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度の両方とも若干高いが、全体としてはほぼ同じ傾向であり、上流域と下流域の間で河川へ流出する水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度に大きな差はないと判断される。季節変化の傾向は Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度で類似しており、6月から11月までは、 Cl^- 濃度の6~8 ppm、 SO_4^{2-} 濃度が5~7 ppm

図 - 6 P-U 及び P-L における河川水の Cl^- (a), SO_4^{2-} 濃度 (b) 及び流量 (c) の経年変化。

Fig. 6 Temporal variations of Cl^- concentrations (a) SO_4^{2-} concentrations (b) and flow rate (c) of river water collected P-U and P-L.

でほぼ一定である．ところが，12月あるいは1月から Cl^- 濃度も SO_4^{2-} 濃度も上昇し始め，2～3月に最高となり，その後3月下旬に始まる融雪水による増水とともに急激に減少し，6月以後の濃度となる．ただ， SO_4^{2-} 濃度については，3月下旬に減少し始めたものが一度6月以後の値よりも低くなり，その後6月以後の値に戻る．また，濃度上昇の始まりが SO_4^{2-} 濃度のほうが Cl^- 濃度よりも1ヶ月ほど早い．

この Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度の上昇が，冬季に起こることから融雪水の流出と関係があるのか，それとも河川へ流出する地下水の濃度がこの時期に高くなるのかについては今回の観測結果からは判断できない．しかし，4.で河川水の同位体比について議論したように，河川へ流出する地下水は降水の同位体比が示す大きな季節変動が十分に平均化されるような均質な大きな貯留量のものであることを考えると，この冬季の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度の上昇も積雪の融解によると考えるのが妥当のように思われる．その場合，濃度の上昇が融雪水の増水よりも2～3ヶ月早く始まることについては次のような可能性が考えられる．調査地域では，冬季に気温が 0°C を超えることもしばしばあり，そのような時に雪粒子の表面が一部融解し，融雪水が下方へと沈降する．その際に，雪粒子の表面に付着した乾性降下物と同質なものに含まれる水に可溶性成分は融雪水のほうに濃縮される．そのような融雪水が河川へ流出することにより，河川の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が上昇するのではないかと考えられる (Suzuki, 1982; Jones and Deblois, 1987)．その後，融雪水の量が急激に増加するとともに Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度は急激に減少する． Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度の変化に上記のような差があることは，塩化物塩と硫酸塩の溶解の選択性の差異と推定される．

冬季の高濃度が融雪水によるものとする，河川へ流出する地下水は Cl^- 濃度が6～8 ppm， SO_4^{2-} 濃度が5～7 ppm程度であると考えられる．この濃度をP-Aの降水の年平均値と比較すると，1993年及び1994年の2年について Cl^- 濃度が7.7及び5.9 ppm， SO_4^{2-} 濃度が3.3及び4.0 ppmであるので， Cl^- 濃度はほぼ等しく， SO_4^{2-} 濃度は河川水が1.6倍ほど高い．このような河川水の Cl^- 濃度あるいは SO_4^{2-} 濃度が降水の年平均値と一致したか，異なったかは，河川水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が複数の要因の影響を受けると考えられるので，必然的な意味はないと考えられる．河川水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度に影響を与える

要因としては，2.で考察した林外雨と林内雨の差，4.で述べた個々の降水の強度や量の差による河川流出の割合の違い，土壌水の蒸発・蒸散による溶存成分の濃縮，地層中での岩石・鉱物との反応，微生物の影響など多様であり，今後各々解明しなければならない問題である．

・流出解析

1. トレーサーを用いた流出解析

河川水の酸素及び水素同位体比や各種溶存イオン濃度をトレーサーとした流出解析は多くの研究者により行われている．特に，降水時及びそれ以後にその時の降水が直接河川へ流出する割合を推定するために，このトレーサー法が利用される．一般にその原理は，ある時点での河川水がその時の降水が直接河川へ流出する降水成分と降水以前に流域内に貯留されていた地下水が基底流出として流出する地下水成分の2成分が混合したものであると仮定すると，水及びトレーサーについて次の質量保存則が成立するというものである (Fritz *et al.*, 1976; Sklash and Farvolden, 1979)．

$$Q_0 = Q_1 + Q_2 \quad (1)$$

$$Q_0 C_0 = Q_1 C_1 + Q_2 C_2 \quad (2)$$

ここで， Q は水の流出量， C はトレーサー濃度であり，添字0, 1, 2は河川水，降水成分及び地下水成分を表す．この2つの式を連立させて，河川水中の降水成分の割合を次の式で表すことができる．

$$Q_1/Q_0 = (C_0 - C_2)/(C_1 - C_2) \quad (3)$$

ここで， C_0 は河川水についての実測値であるが， C_1 及び C_2 は各々降水成分と地下水成分のトレーサー濃度であり，これらに何の値を用いるかが重要な問題である．従来の研究では， C_1 及び C_2 は時間変化を示さない一定値であると仮定し， C_1 としては降水の平均値を，また C_2 としては降水開始直前の河川水の値を用いることが多い．以下に，1993年及び1994年の2回の観測について，上記の流出する降水成分と地下水成分のトレーサー濃度をどう考えたらよいかを議論する．

2. 1993年7月の観測

1993年7月14日に約8時間に約30 mmの降水があったときに，降り始めから約30時間について，P-Lで河川水について，またP-Uで降水について，降水量，河川流量，河川水及び降水（林外雨及び林内雨）の酸素及び水素同位体比ならびに Cl^- 及び SO_4^{2-}

濃度の経時変化を観測し、Fig. 7 に示す結果が得られた。観測開始から400分後に降水強度が林外雨について5 mm/hr 程度になり、約460分間続き、これは降水量として約28 mm である。降水が強くなるとともに河川流量が増加し始め、強い降水が終わる頃に最大となり、その後徐々に減少し続けた。観測期間中の総降水量は、林外雨で30 mm であり、集水域全体では $3.4 \times 10^6 \text{ m}^3$ になる。P-Lで観測した河川流出量は $1.7 \times 10^6 \text{ m}^3$ でこの集水域内の降水量の約50%であるが、観測終了時にはまだ増水状態にあり、その後の流量の減少を流量変化から予測すると、この降水量に見合う量が観測終了後1～2日の間で流出したものと推定される。

D, ^{18}O , Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度の経時変化は、いずれも河川流量の増加に伴い減少し、河川流量が元に戻り始めると増加し、元に戻りだす。この変化は D と ^{18}O が低く、 Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度の低い降水成分が流出したことを示す。そこで、地下水成分の値として観測直前の河川水の値を、また降水成分として林外雨の平均値を用いることとして、Table 1 に示す値を式(3)の C_1 と C_2 に入れ、また C_0 を河川水の値

表 - 1 1993年7月の流出解析に用いた各流出成分のトレーサー濃度。

Table 1 Tracer concentration of runoff components used in runoff analysis of July, '93 event.

runoff component	$\delta \text{D} (\text{‰})$	$\delta ^{18}\text{O} (\text{‰})$	$\text{Cl}^- (\text{ppm})$	$\text{SO}_4^{2-} (\text{ppm})$
groundwater	-55	-8.8	7.1	5.4
rain	-116	-16.6	1.1	0.6

図 - 8 1993年7月の降水による増水中の降水の直接流出割合の経時変化。D, ^{18}O , Cl^- 濃度及び SO_4^{2-} 濃度による推定値の対比。

Fig. 8 Temporal variations of direct runoff rate of rain water estimated from D, ^{18}O , Cl^- concentration and SO_4^{2-} concentration.

図 - 7 1993年7月の降水時における河川水の酸素及び水素同位体比(a), Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度(b)ならびに河川流量及び降水量(c)の経時変化。

Fig. 7 Temporal variations of isotopic ratios (a) and Cl^- and SO_4^{2-} concentrations (b) of river water, and flow rate and rainfall (c) during a rainfall in July, 1993.

とすると、降水成分の流出の割合の経時変化は、Fig. 8 に示すように求められる。この結果で注目すべきことは、D あるいは ^{18}O で求めた降水成分の割合は一致するが、 Cl^- あるいは SO_4^{2-} 濃度で求めた割合は同位体比によるものよりも大きくなることであり、割合が最大になるときで同位体比からは25%程度となるのに対して、 SO_4^{2-} 濃度で42%、 Cl^- 濃度で50%となる。また、降水成分の割合が最大となった後、徐々に減少していく段階で Cl^- 濃度の結果と SO_4^{2-} 濃度の結果が一致しなくなり、特に SO_4^{2-} 濃度による割合は1100分経過後はほぼ20%で一定となる。

まず初めに、同位体比に基づく割合と Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度に基づく割合の差について考えてみると、式(3)より明らかなように降水成分のトレーサー濃度 (C_1) として、あるいは地下水成分の値 (C_2) として実際よりも低い値を採用すると、降水の流出の割合としては低い値が求められる。Table 1 に示した降水成分の値のうち Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度はゼロに近い

値であり、これ以上低い値を用いても Fig. 8 に示した Cl^- あるいは SO_4^{2-} 濃度に基づく割合を大幅に低くすることはできない。ところが、逆に同位体比の値を高くすることにより、Fig. 8 に示された割合を高くすることができる。Table 1 に示した降水成分の同位体比は林外雨の値であり、実際には林内雨の値は、2. で示したようにこれよりも高いことが十分に予測される。今回の観測でも林内雨の採集を行ったが、その降水量は林外雨の40%程度であり、同位体比も例えば ^{18}O が -10.2‰と林外雨よりも著しく高く、試料採集に何か不備があったのではないかと考えられる。そこで、仮に同位体比を用いて計算する降水流出の割合が Cl^- や SO_4^{2-} 濃度の結果と同程度になるとして、40%になるように降水の値を逆に求めると ^{18}O が -13.8‰であればよい。これは林外雨よりも2.8‰も高い値であり、2. で議論したキネティック蒸発同位体効果としては少々大きすぎるように思われる。したがって、Fig. 8 に見られる同位体比に基づく割合と Cl^- あるいは SO_4^{2-} 濃度に基づく割合の差すべてが Fig. 8 の値を求めるのに採用した降水の値 (C_1) が適当でなかったことに起因すると考えるのは無理であろう。

逆に地下水成分の値が実際よりも高く見積もられている点に関しては、地下水成分の同位体比については、河川水の経時変化が小さいことから判断して、Table 1 の値よりも大幅に低い値を考えることは出来ない。 Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度について、逆に降水流出の割合が同位体比による値、25%になるように地下水成分の値を計算すると Cl^- 濃度が5.2 ppm、 SO_4^{2-} 濃度が4.3 ppm であればよいことになる。 Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度に関しては、次に1994年の観測と合わせて考察する。

3. 1994年9月の観測

1994年9月6日から7日にわたり約18時間に92 mmの降水があった時に、降り始めから約50時間について、河川流量、河川水の酸素及び水素同位体比及び Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度の経時変化を観測し、Fig. 9 に示す結果が得られた。河川流量は降水の開始とともに急激に増加し、降水が最高に達するとほぼ同時に最高となり、その後降水の停止とともに減少する。92 mmの降水量は集水域全体では $1.0 \times 10^6 \text{ m}^3$ となるが、P-Lで測定した約2800分(47時間)後までの流出量は $3.3 \times 10^6 \text{ m}^3$ であり、降水量に対して30%程度である。2800分後でもまだ増水状態にあるので、

図 - 9 1994年9月の降水時における河川水の酸素及び水素同位体比 (a), Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度 (b) ならびに河川流量及び降水量の経時変化 (c)。

Fig. 9 Temporal variations of isotopic ratios (a) and Cl^- and SO_4^{2-} concentrations (b) of river water, and flow rate and rainfall (c) during a rainfall in September, 1994.

その後の流出も考慮すると30%よりもかなり多い量が流出したはずであるが、降水量に相当するような量が流出したとは考え難い。

河川水の同位体比の変化については、降水の同位体比が河川水と類似していたため ($^{18}\text{O} = 0.7\text{‰}$, $\text{D} = 4\text{‰}$, Table 2 参照), 流出成分の分離を行うことが困難であった。それに対して、 Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度に関しては、河川流量の増加に対応して濃度が低下し、その後河川流量の減少に応じて元の河川水の値に戻っていく。このことより、 Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が河川水より低い降水成分の流出を確認することができる。1993年7月の観測と同様に、式(3)の降水

表 - 2 1994年9月の流出解析に用いた各流出成分のトレーサー濃度。

Table 2 Tracer concentration of runoff components used in runoff analysis of September, '94 event.

runoff component	δD (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Cl^- (ppm)	SO_4^{2-} (ppm)
groundwater	-55	-9.5	7.4	7.2
rain	-59	-8.8	2.6	1.9

図 - 10 1994年9月の降水による増水中の降水の直接流出割合の経時変化。D, ^{18}O , Cl^- 濃度及び SO_4^{2-} 濃度による推定値の対比。

Fig. 10 Temporal variations of direct runoff rate of rain water estimated from D, ^{18}O , Cl^- concentration and SO_4^{2-} concentration.

成分 (C_1) として降水 (林外雨) の平均値, また地下水成分 (C_2) として観測開始直前の河川水の値を用いることとし, Table 2 に示す値を用いて Cl^- 濃度及び SO_4^{2-} 濃度について流出水中の降水成分の割合を求めてみると, Fig. 10 に示す結果が得られる。この結果を見ると, 河川流量の増加, その後の減少に対応して降水成分の割合も増加, 減少する。降水成分が最高値に達するまでは, SO_4^{2-} 濃度に基づく割合が Cl^- 濃度に基づく割合より30~40%高いが, 最高値に達した後は Cl^- 濃度に基づく割合が急激に減少するのに対して, SO_4^{2-} 濃度に基づく割合は20~40%の高い値を保つ。最高値に達した後の減少期間で SO_4^{2-} 濃度に基づく割合が大きいことは1993年7月の結果 (Fig. 8) と類似する。

Cl^- 濃度と SO_4^{2-} 濃度に基づき求めた降水成分の流出の割合が一致しないということは, 降水成分あるいは地下水成分の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が計算に使用した値とは異なる変化であったことを意味する。降水成分については, 降水期間が短時間であり, またその大部分が流出割合が最高に達する以前に降ったこと, ならびに降水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が河川水の濃度の $1/4 \sim 1/3$ と低いことを考え合わせると, 降水成分の濃度変化は考慮しなくてよいと考えられる。また, 地下水成分については, 前述のように地下水成分は地下で十分に大きな貯留量の均一なものであるため, 流出過程でその Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が変化したとは考え難い。したがって, 可能性として

考えられることは, 降水成分の流出割合が最高値から減少する期間に第3の流出成分が付加されたことである。この第3の流出成分は地下水成分よりも Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が1~3 ppm程度低い範囲で変化し, 同位体比には有意な差はないものである。この種の水が何であるかは今回の観測からは明らかにすることはできない。1つの可能性として次のようなことが考えられる。

以上の考察では降水の直接流出という表現を用いてきたが, その具体的な現象に関しては何も言及していない。今回の観測のように降水量が30~90 mm, 降雨時間が10時間程度の場合, 林地で表面流出, すなわち降水が本当に地表を流れて河川へ流出するという現象はある限られた特定の場所以外では起こらないと考えられる。したがって, 直接流出と称する過程は, 表面流出よりも, 主に地表の極浅いところに浸透した降水が短時間のうちに流出するものではないかと考えられる。もし, それが事実であるとする, 地表の比較的浅い部分にはその時以前の降水が様々に混合し, 残留している可能性が考えられる。そのような水は, 同位体比に関しては変動の大きい個々の降水の値が平均化され, 地下水と類似した値になるが, Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度にかんしては降水の特徴が残っており, 地下水よりも若干低い濃度であることはあり得ることである。今回の調査地域に隣接する大きな集水域 (約100 km²) における降水時の流出解析では, 今回と同様に降水成分の流出割合が最高に達した後の減少期間に河川水の酸素と酸素の同位体比の変化に不一致が観測され, それ以前の降水が選択的に流出した可能性が指摘されている (Matsubaya *et al.*, 1990)。このような類似が何か共通の要因によるのではないかと考えられる。

・まとめ

山地源流域における降水の河川への流出過程を理解することを目的として, 降水と河川水の酸素及び水素同位体比ならびに Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度を観測したところ, 林外雨と林内雨の特徴, さらに河川へ流出する水の特徴に関して以下の結果を得た。

1. 林外雨と林内雨の酸素及び水素同位体比に関して, 林内雨の多くはキネティック蒸発同位体効果を受け酸素同位体比が林外雨よりも0.5~1%程度高くなる。しかし, 水素同位体比に対するその効果は小さい。
2. 河川水の酸素及び水素同位体比は年間を通して

ほぼ一定の値を示し、河川へ流出する地下水は大きく変動する降水の同位体比を均一にするだけ大きな貯留量をもつことを意味する。しかしながら、融雪期あるいは著しく多量の降水の後のような場合、その一部が地下水に涵養されず河川へ直接流出するため、それに起因する同位体比の変動が河川水に現れる。

3. 河川水の Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度は12月～3月に高くなる時期を除くと、ほぼ一定であり、同位体比が一定なことで整合する。12月～3月に濃度が高くなることは、融雪水の影響と推定される。融雪水の多量な流出が3月に始まる以前に Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度が高くなることは、積雪の極一部が融解する際に可溶性塩類の選択的な洗脱が起こることによると考えられる。
4. 降水後の降水の直接流出の割合の推定について、2回の観測結果に基づき、流出成分として地下水成分と降水成分の2成分を仮定し、それらの同位体比あるいは Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度として各々降水開始直前の河川水の値、ならびに降水の平均値を用いると、同位体比による推定値と Cl^- 及び SO_4^{2-} による推定値の間に大きな差があり、また降水成分の流出割合が最高になった後の減少時期に、 Cl^- 濃度に基づく推定値と SO_4^{2-} 濃度に基づく推定値の間にずれが生じた。これらのことから、地下水成分及び降水成分の同位体比及び Cl^- 及び SO_4^{2-} 濃度として降水直前の河川水の値及び降水の平均値を採用することが必ずしも適当でないこと、また降水成分の流出割合が減少期間には第3成分の流出が起こる可能性が示唆される。

謝辞： 匿名の査読者の方々には、有意義なご指摘ならびにご助言を頂き、この場を借りて深謝致します。また現地の調査にあたり、昼夜問わず試料収集に協力してくれた工学資源学部地球資源学科学学生諸君に感謝致します。

引用文献

- Bezmore, D. E., Eshleman, K. N. and Hollenbeck, K. J. (1994): The role of soil water in stormflow generations in a forested headwater catchment: synthesis of natural tracer and hydrometric evidence, *J. Hydrol.*, **162**, pp. 47-75.
- Frederickson, G. C. and Criss, R. E. (1999): Isotope hydrology and residence times of the unpounded Meramec River Basin, Missouri, *Chem. Geol.*, **157**, pp. 303-317.
- Fritz, P., Cherry, J. A., Weyer, K. U. and Sklash, M. (1976): Storm runoff analyses using environmental isotopes and major ions, In "Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology." IAEA, Vienna, pp. 111-130.
- Jones, H. G. and DeBlois, C. (1987): Chemical dynamics of N-containing ionic species in a boreal snow cover during the spring melt period, *Hydrological Processes*, **1**, pp. 271-282.
- Katsuyama, M., Ohte, N. and Kobashi, S. (2001): A three-component end-member analysis of streamwater hydrochemistry in a small Japanese forested headwater catchment, *Hydrological Processes*, **15**, pp. 249-260.
- 川原谷浩・松田英裕・松葉谷治 (2000): 酸素・水素安定同位体比を利用した秋田県谷地地すべり地の地下水の混合と起源について、地すべり, **36-4**, pp. 48-55.
- Kawaraya, H. and Matsubaya, O. (2001): Stable isotopic study on infiltration and evaporation at soil water zone, *Water-Rock Interaction 2001*, pp. 1533-1536.
- 環境省自然環境局 (2004): 生物多様センター Web site.
- 国土交通省土地・水資源局 (2002): 日本の水資源, 329P, 財務省印刷局.
- Kusakabe, M., Wada, H., Matsuo, S. and Horibe, Y. (1970): Oxygen and hydrogen isotope ratios of monthly collected water from Nasudake Volcanic area, Japan, *J. Geophys. Res.*, **75**, pp. 5941-5951.
- Matsubaya, O., Sakai, H., Torii, T., Burton, H. and Kerry, K. (1979): Antarctic saline lake-stable isotopic ratio, chemical compositions and evolution, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, pp. 7-25.
- 松葉谷治・越中 浩 (1987): 雄物川水系の河川水の水素及び酸素同位体比, 秋田大学鉱山学部資源地学研究施設報告, **52**, pp. 15-23.
- Matsubaya, O., Yoshida, M. and Tanaka-Miyamoto, K. (1990): Runoff Analysis by Means of Multiple Isotope Tracers in Iwami River Drainage, Akita, Japan, *Mass Spectroscopy*, **38-6**, pp. 331-339.

- McDonnell, J. J., Bonell, M., Stewart, M. K. and Pearce, A. J. (1990): Deuterium variations for stream hydrograph separation, *Water Resour. Res.*, **26**, pp. 455-458.
- Mizota, C. and Kusakabe, M. (1994): Spatial distribution of D-¹⁸O value of surface and shallow groundwater from Japan, south Korea and east China, *Geochem. J.*, **28**, pp. 387-410.
- 大沢 稔・加納 博・丸山孝彦・土谷信之・伊藤雅之・平山次郎・品田正一 (1981): 5 万分の 1 地質図幅「太平山」, 同説明書, 地質調査所, 69 P.
- Sakai H. and Matsubaya O. (1977): Stable isotopic studies of Japanese geothermal systems, *Geothermics*, **5**, pp. 97-124.
- Sklash, M. G. and Farvolden, R. N. (1979): The role of groundwater in storm runoff, *J. Hydrol.*, **43**, pp. 45-65.
- Suzuki, K. (1982): Chemical changes of snow cover by melting, *Jpn. J. Limnol.*, **43**, pp. 102-112.
- Tanaka, K., Koizumi, M., Seki, R. and Ikeda, N. (1985): Hydrogen isotope (T, D) study of hot-spring waters from Nasu, Tochigi Prefecture, *Geochem. J.*, **19**, pp. 289-299.
- Taniguchi, M., Tsujimura, M. and Tanaka, T. (1993): Significance of stemflow in groundwater recharge. 1: Evaluation of the stemflow contribution to recharge using a mass balance approach, *Hydrological Processes*, **10**, pp. 71-80.
- Tsujimura, M. and Tanaka, T. (1998): Evaluation of evaporation rate from forested soil surface using stable isotopic composition of soil water in a headwater basin, *Hydrological Processes*, **12**, pp. 2093-2103.
- 早稲田周・中井信之 (1983): 中部日本・東北日本における天然水の同位体組成, 地球化学, **17**, pp. 83-91.
- (受付: 2004年8月2日, 受理: 2004年12月18日)