土壤中CO₂ガスが鉛直浸透過程の水質形成に与える影響

—カラム実験による検討—

The Effects of Soil CO₂ on Water Chemistry of Vertical Infiltration Process

—Using Column-experiment—

福永奈緒*・鈴木雅一*・太田猛彦* (東京大学農学生命科学研究科)

Nao FUKUNAGA・Masakazu SUZUKI・Takehiko OHTA Graduate School of Agriculture and Life Sciences, The University of Tokyo

The effects of carbon dioxide concentration in soil pore generated by soil respiration on water chemistry in the vertical infiltration process were examined using a column experiment with gas circulation and a steady rainfall supply system. The differences in percolated water quality between 10 percent (100,000ppm) and atmospheric (400ppm) concentration columns which percolated through Toyora standard sand of 30cm in depth were observed in five chemical species: 1) EC, 2) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, 3) SiO₂, 4) RpH, and 5) HCO₃⁻ at measuring RpH. The interrelations of these changes are as follows:

- a) Cations (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺), SiO₂ and HCO₃⁻ are released with increase of concentrations of soil CO₂.
- b) Cations (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺) and HCO₃⁻ increase and raise EC, and
- c) H⁺ decreases with increase of HCO₃⁻, and RpH increases.

Cations, SiO₂ and HCO₃⁻, whose release are promoted by high CO₂ concentration at the same time, correspond to products of chemical weathering of silicate rock.

Key words: Column-experiment, Soil carbon dioxide, Water chemistry, Chemical weathering, Silica

降雨浸透システムとCO₂循環システムを組み合わせたカラム実験を通して、土壤中CO₂ガスが水質形成に与える影響を検討した。CO₂濃度を大気濃度に保つカラムと10%に制御したカラムからの浸透水の水質を比較する実験の結果、豊浦標準砂について高CO₂濃度下で変化の表れる水質項目は1) EC, 2) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, 3) SiO₂, 4) RpH, 5) RpH測定時のHCO₃⁻の5つであることが分かった。このような変化の起こる相互関係は、a) 標準砂中のCO₂濃度が高まることで、Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺の3カチオン、SiO₂, HCO₃⁻の溶出が進むb) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺の3カチオン、HCO₃⁻の増加で、ECが増加するc) HCO₃⁻濃度が大きくなると水素イオン濃度が小さくなり、RpHは高くなる。高CO₂濃度により時間的に同じタイミングで流出が増減するカチオン、SiO₂, HCO₃⁻は、ケイ酸塩岩石の化学的風化にともなって生成される成分に対応する。

キーワード: カラム浸透実験, 土壤中CO₂ガス, 水質形成, 化学的風化, SiO₂

I. はじめに

森林土壤中の浸透過程における水質形成機構は、近年の研究で、土壌表層付近でのイオン交換作用による現象とその下層における土壌鉱物の化学的風化が関係する現象に分けて考えられるようになった(例えば、大手・徳地, 1997)。土壌表層付近のイオン交換作用については、酸性雨の浸透過程でのpH緩衝作用の研究など浸透プロセスを踏まえた実験的研究が進められている(例えば、石塚ら, 1990, 八木ら, 1991)。また、有機物が分解してアンモニア態

と硝酸態の窒素が流出するプロセスについても実験的研究の蓄積が進んでいる(Ohte *et al.*, 1997)。土壌鉱物の化学的風化については、地球化学の分野で、岩石またはそれを砕いた粒子からの溶出物質に関する実験的研究が多くなされている(例えば、廣瀬ら, 1995)。化学的風化は、「岩石を構成する元素間の結合が切れ、岩石が物理化学的変質を起こし、最終的に粘土に変わる過程」と定義され(吉岡, 1988)、風化にともなって起こる反応は、風化残留物あるいは風化帯から流出する水の組成から推定することが出来る(一國, 1989)。そのため、森林水文学の立場

*東京大学農学生命科学研究科 〒113-8657 東京都文京区弥生1-1-1

Graduate School of Agriculture and Life Sciences, The University of Tokyo, 1-1-1, Yayoi, Bunkyo, Tokyo 113-8657, Japan

では、流域の物質収支から岩石と土壌鉱物の風化量を評価する研究(例えば, Johnson, 1971, Johnson and Reynolds, 1972, Mast *et al.*, 1990)が主流であり, 実験的研究はほとんど行われていない。それは, 「炭酸塩岩石が比較的溶解しやすい一方, ケイ酸塩岩石は反応が遅いために役立つ情報を取り出せる可能性は少ない」(一國, 1992)とされているためと考えられる。

森林土壌中では樹木根系・微生物による呼吸・分解の影響で, CO_2 濃度が大気中より著しく高くなっており(浜田ら, 1996), 多くの森林流域で, 土壌中 CO_2 ガスが渓流水質に与える影響を示唆した報告がなされている。例えば, 大類ら(1995)は森林小集水域の SiO_2 濃度が夏季に高い傾向を示し, 地温の季節変化と対応することから, 土壌呼吸の増加にともなう風化促進が考えられるとしている。しかし, 先述したようにケイ酸塩岩石に由来する土壌について浸透実験による検討は全くなされておらず, 浸透過程における水質形成への高 CO_2 濃度の影響は明らかにされていないのである。

そこで本研究では, 土壌中の CO_2 濃度を変えて浸透実験を行い, 浸透水の水質にどのような影響が現れるかを調べることにした。土壌中 CO_2 濃度が水質に与える影響は, 濃度変化に直ちに反応する短期的に生じる現象と長期にわたる現象があると考えられるが, 本研究では, 高濃度の状態を作成して以降数ヶ月間の現象を対象としている。

II. 実験方法

実験装置は, 人工降雨装置(降雨浸透システム)と CO_2 濃度制御装置(CO_2 循環システム)を組み合わせたものである。実験装置を図-1に示す。

1. 人工降雨装置(降雨浸透システム)

まず, 降雨浸透システムを説明する。降雨装置に

図-1 実験装置図

表-1 豊浦標準砂の化学成分(%)*

ig.loss	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO
0.5	92.6	3.7	0.7	0.5	0.2

* 社団法人セメント協会の分析による

はマイクロチューブポンプを使用する。人工降雨にはイオン交換樹脂を通した脱イオン水を使う。なお, 脱イオン水について, EC(電気伝導度)は約 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ で, SiO_2 濃度はモリブデン黄法による検出限界以下なので $0 \text{ mg}/\text{l}$ として扱う。内径 19.4 cm , 高さ 30 cm の塩ビ製の円筒2本に, 25 cm の高さまで豊浦標準砂(化学成分を表-1に示す)をそれぞれ詰める。標準砂を用いるのは, 交換性イオンの吸着が少ない試料を用いることで条件の単純化をはかるためである。ビニールチューブ(針で数箇所穴を開けてある)を渦巻き状に取り付けたステンレス金網を, 詰めた砂の表面から約 2 cm 上に設置する。ビニールチューブはマイクロチューブポンプとつながっていて, カラムに一定強度の人工降雨が与えられることになる。そして, 水はカラム中を浸透し, カラム最下部のチューブから排水された流出水がポリエチレンボトルに貯留される。

2. CO_2 濃度制御装置(CO_2 循環システム)

次に, CO_2 循環システムについて述べる。このシステムに関しては, 北宅ら(1984)の根圏ガス環境の制御に関する研究を参考にした。

大気中の CO_2 濃度は約 0.04% (400 ppm)であるのに対し, 森林土壌中の CO_2 濃度の最大値は 10% ($100,000 \text{ ppm}$)近くになることが示されている(熊谷, 1998)。そこで, 20% ($200,000 \text{ ppm}$)の CO_2 標準ガスと大気を $42 \times 60 \times 28 \text{ cm}$ のプラスチックボックス内で混合して 10% に設定した。そして, プラスチックボックスとカラムをビニールチューブでつないで CO_2 閉鎖循環システムとした。 CO_2 は流出水に溶解したり実験装置から漏れたりするので, CO_2 濃度が約 7% 以下になると空気穴の栓を外して古い空気を逃がし, ガスボンベから新しい CO_2 を送り込む。また, バッファゾーンとなるプラスチックボックス内部でファンを断続的に作動させ, 気体が十分に混合されるようにした。

3. 実験手順

1997年11月6日の開始から継続している実験のうち, 1998年1月26日までの結果を検討の対象とする。

図-2 (a)気温、(b)10%カラムのCO₂濃度、(c)積算流出量*

*破線：対照カラム、実線：10%カラム

基礎データとして、実験室内の気温を図-2(a)に示す。

実験開始後15日間(積算流出量265mmまで)は両カラムともCO₂濃度を制御せず、その後一方のカラムに濃度10%のCO₂を循環させた。プラスチックボックス内部のCO₂濃度は、CO₂濃度制御以降炭酸ガス濃度計(TOA CGP-1)で測定して自記記録を行い、実験期間を通して10%前後の安定した濃度に保つ(図-2(b))。CO₂ガスを補充する際に一時的な濃度低下が記録されているが、ほぼ7~10%の濃度に制御された。なお、もう一方のカラムは対照実験として実験期間を通して濃度制御は行わず、大気と同じ濃度下で測定を続けた。

実験開始後10日間は24mm/dayで人工降雨を連続して与え、それ以降は同じ降雨強度で15分与えて45分休止するというサイクルで平均6mm/dayになるようにした。6mm/dayは2,200mm/yearに相当し、野外で実際に生じる浸透速度に対応した強度として

設定された。流出水は、実験開始後10日間は1日に2回、その後は1日に1回採水し、12月24日以降は3日に1回採水した。CO₂濃度10%のカラムからの流出量は、電子天秤で測定して自記記録する。対照カラムからの流出量は、採水時に測定する。両カラムの積算流出量を図-2(c)に示す。

試料水は、採水時にECをHORIBA ES-14で、pHをHORIBA D-22(ガラス電極法)で測定し、その後SiO₂分析を行う。SiO₂の化学分析法はモリブデン黄法で行い、比色には分光光度計(HITACHI U-2000)を用いた。そして、EC、SiO₂濃度の分析結果からイオン分析の必要な試料水を選出し、主要なカチオン(K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺)を原子吸光計(HITACHI 180-30型)で、アニオン(Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)をイオンクロマトグラフィー(DIONEX QIC ANALYZER)で分析し、RpH(試料水を大気に対して平衡状態とした場合に示されるpH)を小型pH計(SHINDENGEN pH BOY-P2半導体方式)で測定した。また、RpH測定時の溶存CO₂分圧を炭酸ガス濃度計(TOA CGP-1)で測定した。なお、測定方法はOhte *et al.*(1995)を参考にした。

III. 実験結果

1. EC(電気伝導度)の測定結果

図-3はEC(電気伝導度)の変化を示したものである。なお、積算流出量265mmの時点でCO₂濃度の制御を開始した。

図-3より、対照カラムにおけるECの変化は、実験開始から積算流出量が300mmあたりまでのECが低下する期間、積算流出量400mmあたりの緩やかに増加する期間、その後再び緩やかに低下する期間の3つの段階に分けられる。実験初期のEC低下期間は、カラムに充填された標準砂から実験開始時に保持していた水分と付着していた物質が洗い流さ

図-3 ECの変化

れる期間に対応する。その後のECの緩やかな上昇は、実験開始後10日目(積算流出量約245mm)で降雨強度を24mm/dayから6mm/dayに変更し、浸透速度が遅くなったことの影響と考えられる。

次に、10%カラムでは、積算流出量265mmのCO₂濃度コントロール開始まで対照カラムとほぼ同様な変化が見られた。しかし、濃度コントロール開始以降は約180 μ S/cmまで急激に増加し、その後減少傾向に転じた。この減少傾向は、対照カラムでも緩やかではあるが同じ時期に現れている。

2. pH, RpH, 溶存CO₂分圧の測定結果

図-4(a)に採水時に測定した試料水のpHの変化を示す。pHはECと比較するとカラム間の違いがあまり見られず、両カラムともほぼ同様な変化を示していた。このpH測定データは、重力排水された浸透水が大気と連続したボトルに貯留された試料水のものであるため、ボトル貯留中にCO₂が脱気することの影響が含まれる。そこで、イオン分析に用いた試料水についてRpHを測定し、その結果を図-4(b)に示した。CO₂濃度コントロール開始以降、10%カラムの方が大きい値を示している。以下の解析にはpHではなく、RpHの値を用いた。また、RpH測定時の溶存CO₂分圧の変化も合わせて示す(図-4(c))。図中に、大気中のCO₂分圧(約 3.14×10^{-4} atm)を目安として書き入れた。RpH測定時の溶存CO₂分圧は、両カラム中の試料とも 4.0×10^{-4} atm程度で両者に差は見られず、RpH測定が大気とはほぼ平衡した状態でなされていることを示している。

3. SiO₂の分析結果

SiO₂の変化を図-5に示す。SiO₂に関しては試料水間で多少のばらつきがあるが、大まかな傾向としてはCO₂濃度制御開始前はカラム間で差が見られず、開始以後は確実に10%カラムの測定値が高くなっている。大気CO₂濃度のカラムでは、実験期間を通じて約11mg/lであり、最後は緩やかな減少傾向にある。CO₂濃度を制御したカラムでは、高CO₂濃度下で約17mg/l程度となっており、やはり最後は緩やかな減少傾向に転じる。

4. 各イオンの分析結果

水溶液のECは溶存イオン量が増すと増大し、特に溶存物質が少量の場合、ECはその量にほぼ比例するとされている。そこで、ECの測定結果に基づ

図-4 (a)採水時のpHの変化、(b)RpHの変化、(c) RpH測定時の溶存CO₂分圧の変化

図-5 SiO₂の変化

いてイオン分析を行うサンプルを選出した。それぞれのカラムにおける各イオンの濃度変化を図-6に示す。アニオンについて、NO₃⁻、SO₄²⁻はほとんど検出されなかったため、Cl⁻のみ示した。濃度変化の傾向として1) Na⁺、Cl⁻、2) Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺のように2つに分けられる。

まず、Na⁺、Cl⁻の変化から述べる。Na⁺は、両カラムとも実験開始直後に急激な減少傾向が見られるが、積算流出量235mm以降は緩やかになっている。

図-6 各イオン濃度の変化 (a)Na⁺, (b)Cl⁻, (c)Ca²⁺, (d)Mg²⁺, (e) K⁺

CO₂濃度制御の影響をあまり受けず、両カラムとも約5 μeq/l程度である(図-6(a)). ECの測定結果と照合すると、ECの実験開始直後の急激な減少傾向は、主にNa⁺、Cl⁻の変化によるものと考えられる。また、Na⁺の変化はCl⁻の変化とほぼ連動している(図-6(b)). しかし、積算流出量265mm以

降Cl⁻は流出水にほとんど含まれないのに対し、Na⁺は少量ではあるが含まれるという違いがある。

次に、高CO₂濃度下で高濃度となるCa²⁺、Mg²⁺、K⁺の変化について見る。Ca²⁺、Mg²⁺は同様な濃度変化を見せており、さらに、全実験期間を通してECの変化とも合致する(図-6(c), (d)). 両カラムで積算流出量235mmまでは減少傾向にある。しかし、CO₂濃度制御開始後はCa²⁺、Mg²⁺ともに、明らかに10%カラムで高濃度となっている。K⁺も積算流出量235mmまでは減少し、CO₂濃度制御開始後、10%カラムで高濃度となる(図-6(e)). K⁺は標準砂自体の主要成分ではないため、Ca²⁺、Mg²⁺に比べると全体的に濃度が低い。

IV. 考 察

1. 各カチオンの流出特性

イオン分析する試料水はECの測定結果に基づいて選びだしたが、実際、図-7に示されるように、ECとカチオン合計は対照カラム、10%カラムともに高い相関をもつ。そこで、未分析の試料水についても前後の分析値から直線補完して、カチオン濃度を推定した。そして、推定した濃度と流出量からカチオン流出量を算出してその積算量を図-8(a)~(d)に示す。

Na⁺は、はじめだけ急激な溶出が見られる。Cl⁻と連動した変化を示したことから、標準砂に付着していた汚れの成分であったと考えられる。しかし、積算流出量265mm以降、流出水にCl⁻がほとんど含まれないのに対し、Na⁺は少量ながら流出しているため、Na⁺については若干の溶出も考えられる。

Na⁺以外のカチオンは、高CO₂濃度下でカラム間

図-7 ECと[Na⁺]+2[Ca²⁺]+2[Mg²⁺]+[K⁺]の関係 ○: 対照カラム, ●: 10%カラム

図-8 各カチオンの積算流出量 (a)Na⁺, (b)Ca²⁺, (c)Mg²⁺, (d)K⁺ 破線: 対照カラム, 実線: 10%カラム

の違いが明らかである。つまり、Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ は土壤中CO₂ガスの影響で溶出量が増加したことが分かる。これら3イオンについては4節で詳しく述べる。

2. HCO₃⁻濃度の変化

CO₂はpH 8 以下で25℃において式(1), (2)のように溶解・解離する(Sillen and Martell, 1964)。

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{10^{-7.81} [\text{CO}_2]_{\text{gas}}}{[\text{H}^+]} \quad (2)$$

HCO₃⁻濃度は、式(2)(25℃における溶解平衡定数)に

図-9 RpH測定時のHCO₃⁻濃度の変化 ×: 対照カラム, ○: 10%カラム

図-10 RpH測定時のHCO₃⁻濃度と2[Ca²⁺]+2[Mg²⁺]+[K⁺]の関係 ○: 対照カラム, ●: 10%カラム

RpHとRpH測定時の溶存CO₂分圧を代入して算出し、その変化を図-9に示した。RpH測定時のHCO₃⁻濃度は、EC, Ca²⁺, Mg²⁺の変化と類似していることが分かる。

そこで、脱気前後で変化しないカチオン量2[Ca²⁺]+2[Mg²⁺]+[K⁺]との関係について調べた(図-10)。本研究では、HCO₃⁻濃度を直接測定せずにCO₂脱気後のpH, 溶存CO₂分圧から算出したが、RpH測定時のHCO₃⁻濃度は2[Ca²⁺]+2[Mg²⁺]+[K⁺]と良好な比例関係で対応している。

3. SiO₂の流出特性

森林流域において、SiO₂は雨水・林内雨に含まれず、表層土壌層から(鉛直不飽和浸透過程)や表層土と基岩の境界から(一時的飽和側方流の過程)溶出する物質である。そして島田ら(1992)は、表層土壌層からの溶出が全溶出量の半分以上を占めているとしている。本研究で与えた人工降雨(脱イオン水)中にはSiO₂はほとんど含まれておらず、溶出量のすべて

図-11 SiO₂の積算流出量 図-12 (a)RpH測定時のHCO₃⁻濃度とSiO₂濃度の関係(b) 2[Ca²⁺]+2[Mg²⁺]+[K⁺]とSiO₂濃度の関係 ○:対照カラム, ●:10%カラム

が標準砂由来であるため、化学的風化の指標になると考えられる。地球化学の観点からも、風化の程度は易動度の大きい化学種と小さい化学種との比をとるのが一般的で、珪パン比は古くから使用されている(小口ら, 1994)ことから、SiO₂は風化の指標とされている。

図-11に、SiO₂の積算流出量を示す。CO₂濃度制御開始(積算流出量265mm)以後、カラム間でSiO₂の積算量に明瞭な差が出ている。これより、高CO₂濃度下の浸透過程でSiO₂の溶出が促進されることが実験的に示された。

図-12(a)にHCO₃⁻濃度とSiO₂濃度の関係を示した。HCO₃⁻濃度とSiO₂濃度に正の相関がある。これは、大類ら(1993)の渓流水・湧水の結果と合致する。図-12(b)に示したCa²⁺、Mg²⁺、K⁺の合計とSiO₂濃度との関係にも正の相関が見られる。SiO₂はHCO₃⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺の3カチオンと同時にリリースされている可能性が考えられるが、図-12(a)、(b)共に一定の比にはなっていない。豊浦標準砂の化学成分の大部分がSiO₂であり、pH 7付近でのSiO₂の溶解度

が約2.5m mol/l(150mg/l)でpHが大きくなるにつれて溶解度も大きくなることから(Ritter, 1986)、SiO₂自体が溶解して流出水に含まれていることも考えられる。

4. 土壌中CO₂ガスが水質に与える影響

CO₂制御によって同じタイミングで変化が表れた水質項目は、1) EC, 2) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, 3) SiO₂, 4) RpH, 5) RpH測定時のHCO₃⁻の5項目であった。このような変化が生じる相互関係は、次のように考えられる。CO₂濃度制御後、標準砂中のCO₂濃度が高まることで、カチオン(Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺), SiO₂, HCO₃⁻のリリースが進む。カチオン(Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺), HCO₃⁻の増加で、ECが増加する。また、HCO₃⁻濃度が大きくなると(2)式より水素イオン濃度が小さくなり、十分脱気させて測定したRpHは高くなる。以上のように、土壌中CO₂濃度の上昇で先述の5項目に影響が出たと考えられる。

森林流域における水質形成は、主に化学的風化とカチオン交換から成る。そして、それぞれの反応の起こる割合は、水の浸透してくる過程や土壌中での二次鉱物の状態などに関係する。(Yuretich and Batchelder, 1988)

カチオン交換では、プロトンが粒子に吸着していたカチオンの交換基からのリリースによって交換される。それに対し、ケイ酸塩鉱物の化学的風化は式(3)のように起こる。

この式は、化学的風化は一次鉱物が水とCO₂の存在のもとに、二次鉱物とHCO₃⁻、SiO₂、カチオンを生成するプロセスであることを示す。本実験では、高CO₂濃度下のカラムでHCO₃⁻、SiO₂とCa²⁺、Mg²⁺、K⁺のカチオンの溶出量がともなって増加した。

式(3)の右辺の{HCO₃⁻}、{SiO₂}、{カチオン}がともなって増えたという結果は、この式で示される化学的風化が高CO₂濃度によって促進された可能性を示すものである。しかし、実験結果に示された水質変化をもたらす化学的風化のメカニズムを論じるには、風化生成物である二次鉱物の特定など別途研究が必要である。

V. 結 論

既存の研究においては、CO₂が化学的風化の作用

物質であることを前提として、森林流域における水質形成が議論されてきた(例えば、浅野ら, 1996)。しかし、実際に降雨浸透過程の中で土壤中CO₂ガスと水質形成の関係を実験的に示した研究はなかった。本研究で、豊浦標準砂を用いた浸透実験において、高CO₂濃度下で変化の表れる水質項目は1) EC, 2) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, 3) SiO₂, 4) RpH, 5) RpH測定時のHCO₃⁻の5つであった。そして、2) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺と5) RpH測定時のHCO₃⁻は比例関係、2) Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, 5) RpH測定時のHCO₃⁻と3) SiO₂はともなって増減する関係であることも分かった。カラムに標準砂を用いた本実験では、変化の表れる主な原因は化学的風化が高CO₂濃度下で促進されるためだと考えられた。自然環境下では土壤中CO₂ガスは土壤中有機物の分解と根の呼吸による生物起源であるが、本実験では人工的に高濃度CO₂を与えることで代替とした。そのために、森林流域の水質形成過程に与える土壤中CO₂ガスの影響を単純化した条件下で検討できた。

ただし、高CO₂濃度の状態を継続すると、一度上昇したSiO₂、カチオン、HCO₃⁻濃度は次第に低下する傾向を示す。SiO₂、カチオン、HCO₃⁻濃度等がどこまで低下するかについては現在実験継続中であり、更に長期の実験結果から検討する予定である。CO₂濃度によるSiO₂、カチオン、HCO₃⁻の濃度上昇は、CO₂濃度と一定の関係を示すといった単純な現象ではないようである。

本実験結果は新たな課題も提示している。CO₂濃度が水質形成に与える影響に土壤含水率、浸透強度等がどのように関係するか等の問題である。これらは、本実験装置の拡張によって解明できる課題であろう。さらに、それぞれの物質の流出傾向をより詳しく解析する必要がある。

謝辞: 実験の計画・実施全般にわたって、東京大学千葉演習林の蔵治光一郎助手(現東京工業大学総合理工学研究科講師)、東京大学農学生命科学研究科の執印康裕助手から助言をいただいた。また、筑波大学地球科学研究科松倉公憲教授、小口千明氏には、風化研究について貴重なご教示をいただいた。実験装置の作成には、東京大学農学生命科学研究科の白木克繁氏の多大なる協力があった。ここに、謝意を表す。なお、本研究の一部は、文部省科学研究費補助金(基盤研究B, 08456077鈴木雅一代表)の補助を得た。

引用文献

- 浅野友子・大手信人・小橋澄治(1996): 森林の成立過程における水質形成機構の変化—植生の発達段階の異なる流域における水質・水文観測—, 京大演報, **68**, pp.25-42.
- 浜田美鈴・大手信人・小橋澄治(1996): 森林流域における土壌CO₂ガス濃度の鉛直分布, 日林誌, **78**, pp.376-383.
- 廣瀬 孝・八田珠郎・松倉公憲(1995): 室内実験における深成岩類と石灰岩の溶解速度, 地形, **16**(1), pp.43-51.
- 一國雅巳(1989): ケイ酸塩の風化とその生成物, 季刊化学総説, **4**, pp.6-18.
- 一國雅巳(1992): 岩石風化に由来する物質, 季刊化学総説, **14**, pp.16-24.
- 石塚和裕・高橋正道・高橋美代子(1990): 人工酸性雨による土壌のpH緩衝能, 日林論, **101**, pp.249-252.
- Johnson, N.M. (1971): Mineral Equilibria in Ecosystem Geochemistry., Ecology, **52**, pp.529-531.
- Johnson, N.M. and R.C. Reynolds(1972): Atmospheric Sulfur: Its Effect on the Chemical Weathering of New England., Science, **177**, pp.514-516.
- 北宅義昭・矢吹万寿・清田 信(1984): 根圏ガス環境の制御に関する研究, 農業気象, **40**, pp.119-124.
- 熊谷朝臣(1998): 森林土壌中におけるCO₂ガス環境形成過程—数理モデルを用いた検討—, 日林誌, **80**(3), pp.214-222.
- Mast M.A., J.I. Drever and J. Baron (1990): Chemical Weathering in the Loch Vale Watershed, Rocky Mountain National Park, Colorado., Water Resour. Res., **26**, pp.2971-2978.
- 小口千明・松倉公憲(1994): 化学的風化の指標について, 筑波大学水理実験センター報告, **19**, pp.11-18.
- 大手信人・徳地直子(1997): 森林流域における酸緩衝機構の空間的多様性, 水文・水資源学会誌, **10**, pp.463-476.
- Ohte, N., N. Tokuchi, and M. Suzuki (1995): Biogeochemical influences on the determination of water chemistry in a temperate forest basin. Water Resour. Res., **31** (11), pp.2823-2834.

- Ohte, N., N. Tokuchi and M. Suzuki (1997) : An in situ lysimeter experiment on soil moisture influence on inorganic nitrogen discharge from forest soil, *J. Hydrol.*, **195**, pp. 78-98.
- 大類清和・相場芳憲・生原喜久雄(1995) : 森林小集水域での水質変化の過程, *水文・水資源学会誌*, **8**, pp. 367-381.
- 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**, pp. 389-397.
- Ritter, D.F. (1986) : *Process Geomorphology*, pp. 63-108, Wm. C. Brown Publishers Dubuque, Iowa.
- 島田緑子・大手信人・徳地直子・鈴木雅一(1992) : 山地小流域における地下水・溪流水の SiO_2 濃度形成, *水文・水資源学会誌*, **5**(2), pp. 3-11.
- Sillen, L.G., and A.E. Martell (1964) : *Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, Spec. Publ., vol. 17, pp. 754, Chem. Soc., London
- 八木久義・相澤州平・中田 誠(1991) : 花崗岩由来の褐色森林土を用いた人工酸性雨によるカラム実験, *森林立地*, **33**(2), pp. 65-70.
- 吉岡龍馬(1988) : 水質からみた風化現象, *災害地形学最前線*, pp. 11-33.
- Yuretich, R.F. and G.L. Batchelder (1988) : *Hydrogeochemical Cycling and Chemical Denudation in the Fort River Watershed, Central Massachusetts : An Appraisal of Mass-Balance Studies*, *Water Resour. Res.*, **24**, pp. 105-114.

(受付 : 1998年8月13日, 受理 : 1999年1月18日)