

令和元年6月20日現在

機関番号：82101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K07788

研究課題名(和文) 森林土壌のカルシウム供給能に対する火山灰の寄与評価

研究課題名(英文) Influence of volcanic ash in soils on Ca cycling in forest ecosystems

研究代表者

越川 昌美(金尾昌美)(KOSHIKAWA, Masami)

国立研究開発法人国立環境研究所・地域環境研究センター・主任研究員

研究者番号：80291045

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：森林土壌のカルシウム(Ca)は生態系の酸性化抑制と養分供給に必要である。母岩のCa供給能が低い地域ではCa不足が懸念されるが、日本では森林土壌に混入している火山灰がCaを補っている可能性がある。我々は、Caと似た性質をもつストロンチウム(Sr)の同位体比を利用して、渓流水中のCaおよびSrに対する火山灰の寄与率(f_v)を評価する手法を考案し、母岩が異なる2地域を比較した。その結果、栃木県雨巻山のチャート地域は茨城県筑波山の花崗岩地域よりも f_v が高く、チャートの方が花崗岩よりもSrおよびCaの供給能が低い場合、火山灰からのCaおよびSr供給の寄与率が高くなると考えられた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで、土壌中における火山灰の機能に関する研究は、有機物やイオンに対する吸着保持作用を調べたものに限られている。これに対し本研究は、全く異なる視点からCa供給源として火山灰に着目しており、森林土壌における火山灰の機能研究のみならず、Ca循環研究にも新展開をもたらすことが期待できる。さらに、本研究で確立するCa起源解析手法が広く実施されれば、「日本の多くの土壌が欧米の土壌よりも酸耐性が高いのは火山灰の効果である」という基礎的かつ未解明な問題を明らかにすることが出来る。

研究成果の概要(英文)：The sources of Ca in forest ecosystems in Japan have been considered to be sea salt, bedrock, and Asian dust. However, we believe that volcanic ash in soil also is an important source of Ca in areas with volcanic ash soil, especially in the areas where the Ca supply from bedrock is low. We reported the significant contribution of volcanic ash in soil to Ca in stream waters in a granite watershed of Tsukuba area, using stable isotope of Sr, a good proxy of Ca. To evaluate the contribution of volcanic substances to ecosystems, we conducted a similar study at the forest on Mount Amamaki where similar volcanic ash is distributed in soil and chert with high resistance to chemical weathering are widely distributed. We determined the concentrations of Sr and Ca and the isotope ratio of Sr in the 42 stream waters, and those of precipitation, bedrock and volcanic ash which are considered to be the end component, and estimated the contribution of volcanic ash to Sr and Ca in stream waters.

研究分野：分析化学、土壌化学、陸水化学

キーワード：火山灰 ストロンチウム同位体比 カルシウム供給源 渓流水 チャート

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

森林土壌の Ca 供給は、生態系の酸性化抑制と生物への養分供給に重要である。従来、森林土壌の Ca は、主に基盤岩の風化により供給されると考えられてきた。基盤岩のうち、花崗岩、砂岩、チャートなどは、Ca 供給能が低く酸性降水物の中和能が低い地質と評価されている(吉永ら, 1994)。しかし日本国内では、これらの Ca 供給能が低いとされる地質の地域でも、酸性降水物による森林全体の成長抑制は認められていない(環境省, 2014)。その理由の1つとして早くから指摘されてきたことに、土壌に含まれる火山灰の高い Ca 供給能がある(林ら, 1995)。

日本の森林土壌には、数千～数万年前の大規模な火山活動で降下した火山灰が広く混入している(町田と新井, 2003)。火山灰は基盤岩よりも、粒度が細かく比表面積が大きいため、風化速度が速い(若松ら, 2006)。そのため土壌中の火山灰は、森林生態系の Ca 循環において、重要な Ca 供給源となっている可能性が高い。しかし、その根拠は定性的なものであり、渓流水や植物に含まれる Ca に対する火山灰起源 Ca の寄与評価は、我々が茨城県筑波山で予備的に実施した研究(Koshikawa et al., 2016)を除くと国内外を問わず報告されていない。その最大の原因は、火山灰起源 Ca の識別の難しさにある。森林集水域内に火山灰が存在しても、その分布は地形等の影響を受けて不均一であり、また、火山灰の元素組成は一般的な火成岩とほぼ同じである。その結果、火山灰起源 Ca と基盤岩起源 Ca を実測に基づいて区別することが特に困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、火山灰・基盤岩・降水から Ca が供給される森林集水域で、Sr 同位体比を用いた Ca 起源解析に必要な観測手法を確立し、渓流水や植物に含まれる Ca に対する起源別寄与率を定量評価することを第一目標とする。次に、Ca の起源別寄与率を地質と火山灰混入程度が異なる集水域で比較することで、Ca 供給源としての火山灰の重要性を示すことを第二目標とする。

3. 研究の方法

(1) 調査地の選定

本研究では、地質と火山灰混入程度が異なる3集水域において、渓流水や植物に含まれる Ca に対する火山灰の寄与を比較した。対象として、伊自良湖集水域(岐阜県)、雨巻山集水域(栃木県)、筑波山集水域(茨城県)を選んだ。地質は、筑波山集水域では Ca 供給機能が低い岩石とされている花崗岩が分布し、伊自良湖集水域と雨巻山集水域では花崗岩よりもさらに風化が遅く Ca 供給機能が低い岩石であるチャート(堆積岩の一種)が分布している。火山灰は、雨巻山集水域と筑波山集水域は、過去の大規模な噴火による火山灰を含む降水物(テフラ)が分布する地域に含まれる(群馬県赤城山が3万年前に噴火した際の火山灰が堆積する地域に含まれる)が、伊自良湖集水域はテフラがほとんどみられない地域である(町田と新井, 2003)。

(2) 雨巻山集水域の調査

渓流水の Sr 同位体比、元素濃度、pH を把握するための多地点観測を行った。2016年春(5月から6月)と秋(11月)に、雨巻山集水域内の42の小集水域で渓流水試料を採取し、孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した。

Ca 供給起源の Sr 同位体比を求めため、火山灰、基盤岩、降水の採取・分析を行った。一部の渓流水採取地点近傍で岩石 25 試料、土壌 8 試料、植物 2 試料を採取し、粉碎・酸分解して Na、K、Mg、Ca、Sr を ICP-AES 法で定量した。さらに、岩石粉末および風乾細土($< 2\text{mm}$)を酢酸アンモニウムで抽出し、交換性の Na、K、Mg、Ca、Sr を ICP-AES 法で定量した。風乾細土を酸性シュウ酸溶液で抽出し、アルミニウムおよび鉄の酸化物に吸着した Ca と Sr を ICP-AES 法で定量した。2017年4月から2018年11月までの期間、雨巻山集水域内において、大気降水物採取器6基(3基ずつ2地点)を設置し、捕集された大気降水物(bulk precipitation: 雨と塵を含む)を毎月1回採取した。大気降水物は孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターで濾過した。濾液中の Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ法、Na、K、Mg、Ca、Si は ICP-AES 法、Sr は ICP-MS 法で定量した。

各起源の Sr 同位体比を用いて、渓流水中の Sr (および Ca) に対する火山灰の寄与を算出した。渓流水濾液、大気降水物濾液、岩石・土壌・植物の酸分解液、岩石・土壌の抽出液の Sr は、Sr resin (Eichrom 製) で精製抽出し、表面電離型質量分析計 (Triton) を用いて Sr 同位体比を測定した。表面電離型質量分析計を用いた Sr 同位体分析は、総合地球環境学研究所の共同利用の一環として実施した。

各集水域の地形特性は、国土地理院の 10 m メッシュの DEM を地理解析ソフト ArcGIS で解析し、集水域面積、平均標高、平均傾斜角を求めた。集水域内の地質分布は、チャート、泥岩、砂岩が占める面積を、地質調査総合センターの数値地質図と ArcGIS を用いて算出し、各地質の占有面積が集水域の全面積に占める割合として表した。

(3) 筑波山集水域、伊自良湖集水域と雨巻山集水域の比較

伊自良湖集水域のデータは、佐瀬(2017年度まで連携研究者・2018年度より研究協力者)

が実施している別事業（越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング；環境省，2019）から提供を受けた。筑波山集水域のデータは、我々の前報（Koshikawa et al., 2016）で取得したものを用了。

4. 研究成果

(1) 雨巻山集水域の調査

雨巻山集水域において渓流水の Sr 濃度が Ca 濃度と正の相関を示した ($r = 0.95$)。一般に Sr と Ca は地球化学的挙動が似通っていることが知られているが、雨巻山集水域においても Sr は Ca の挙動が似ていることが確認できた。以下の議論は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が Ca 供給源の指標となることを前提に進めた。

渓流水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (0.707 ~ 0.720) は、岩石・土壌の値の範囲内であった。pH は 6.3 ~ 7.0 で、ほぼ中性であった。渓流水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は春と秋の差が 0.0003 以内であって、採取時期による違いは地点間の違いよりも小さかった。

土壌酸分解液の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、火山灰を母材とする土壌の 0.707 から砂岩を母材とする土壌の 0.715 まで変化した。土壌の酢酸アンモニウム抽出液の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.706 ~ 0.710、シュウ酸抽出液は 0.706 ~ 0.710 の範囲であった。

植物は、No.8 地点において土壌 A 層に根を張るアオキと土壌 B 層に根を張るササの全分解液を分析したところ、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、アオキ (0.7083) は土壌 A 層（酸分解液が 0.7087、酢酸アンモニウム抽出液が 0.7082）に近く、ササ (0.7077) は土壌 B 層（酸分解液が 0.7074、酢酸アンモニウム抽出液が 0.7077）に近い値を示した。

大気降水のうち、駐車場に設置した 3 基に捕集された試料は、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が日本国内の平均的な降水より高く、道路粉塵混入の影響が疑われた。公園に設置した 3 基に捕集された試料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、各月の観測値 (0.7094-0.7101) が日本国内の平均的な降水の値を示し、1 年間の降水量重み付き平均値は 0.7101 であった。

岩石酸分解液の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (チャート 0.716 ~ 0.768、泥岩 0.728 ~ 0.749、砂岩 0.730 ~ 0.751) は、同種の岩石間の変動が大きく、異なる岩石を $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ により判別することが困難であった。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ および ICPMS で計測した Rb 濃度を用いて $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ を計算し、 $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ に対して $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ をプロットした疑似アイソクロンを作成した。その結果、砂岩 5 検体を除く 20 検体の岩石 (チャート・泥岩・頁岩) が、初生値 0.715 ± 0.001 、年代 $143 \pm 7\text{Ma}$ を表す直線上に並び、同時期に生成した様々な組成を持つ鉱物が堆積したものと考えられた。地質図によるとこれらの岩石はジュラ紀 (200-146Ma) の堆積物であり、年代は妥当であった。

岩石の酢酸アンモニウム抽出は、チャート 1 検体 (No.32) と砂岩 1 検体 (No.14) を用いて、交換態を pH7 酢酸アンモニウム (以下 pH7 酢安) で洗い流した後で炭酸塩態を pH5 酢酸アンモニウム (以下 pH5 酢安) で抽出し、後者の Sr 同位体比を岩石風化エンドメンバーに利用することを想定したテストを実施した。テスト 1) 岩石粉末 1g を pH7 酢安 10ml で抽出後に pH5 酢安 25ml で抽出すると、チャートでも pH7 酢安で抽出される Ca, K, Sr が全量の 10% に上り、pH5 酢安で抽出される Ca は全量の 3% であった。粉碎した岩石の破断面から大量のイオンが溶出して交換態を過大評価したと考えられた。テスト 2) 岩石粉 1g を超純水 10ml で 2 回洗浄後に pH7 酢安 10ml で抽出し、さらに超純水 10ml で 2 回洗浄後に pH5 酢安 25ml で抽出した。2 回目の超純水抽出では Ca と Sr が検出されないことが確認できた。pH7 酢安での抽出時間を 0.5h から 4h まで段階的に延長したところ、pH7 酢安抽出での Sr の抽出量の増加に伴い pH5 酢安での Sr 抽出量が減少した。pH7 酢安抽出と pH5 酢安抽出で異なる形態の Sr を抽出しているかどうか疑わしいと考えられた。テスト 3) 岩石粉 1g を超純水 10ml で 2 回洗浄後に pH7 酢安 10ml で 10 回抽出し、さらに超純水 10ml で 2 回洗浄後に pH5 酢安 25ml で 2 回抽出した。pH7 酢安抽出での Sr の抽出率は、1 回目は 11-12% であり、2 回目以降徐々に減少し、10 回目は 0.1-0.2% であった。pH5 酢安抽出での Sr の抽出率は、1 回目が 0.5-3% で 2 回目が 0.2-1% であった。テスト 3 では、粉碎した岩石の破断面から溶出したイオンは pH7 酢安抽出の初めの数回で除かれたと解釈し、また pH7 酢安抽出の 3 回目以降よりも pH5 酢安抽出の 1 回目の方が抽出量が多いことから pH7 酢安抽出 3 回目以降と pH5 酢安抽出で異なる形態の Sr を抽出していると解釈した。そこで、pH7 酢安抽出の 6 回目から 10 回目の混合液、pH5 酢安抽出の 1 回目、pH5 酢安抽出の 2 回目の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を分析したところ、チャートの抽出液は順に 0.7266, 0.7270, 0.7274 であってチャート No.32 の全分解液 (0.7441) より低く、砂岩の抽出液は順に 0.7252, 0.7288, 0.7330 であって砂岩 No.14 の全分解液 (0.7461) より低かった。

Koshikawa et al. (2016) の計算方法で渓流水中 Sr に対する大気降水・岩石・火山灰の寄与率を計算した結果、火山灰の寄与率は、チャートが分布する集水域で高く (50 ~ 72%)、砂岩が分布する集水域でやや低い (40 ~ 57%) 傾向が認められた。その原因として「チャート地域では母岩由来土壌の発達が乏しく薄い火山灰層が堆積するのみであるため」という仮説を立て、渓流調査地点のうちチャート集水域 2 地点と砂岩集水域 2 地点で土壌を調査した。その結果、4 地点とも土壌が 100cm 以上堆積しており、火山灰の存在を示す活性 Al テストが陽性であった。土壌の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、全分解液のほか、火山灰由来成分量の目安となる酸性シュウ酸抽出液を分析した。チャート集水域 1 地点 (No.1) と砂岩集水域 1 地点 (No.15) で採取した岩石と土

壤の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は、チャート集水域で岩石全分解液(0.7191) > 土壌全分解液(0.7093) > 土壌シュウ酸抽出液(0.7073)、砂岩集水域で岩石全分解液(0.7454) > 土壌全分解液(0.7151) > 土壌シュウ酸抽出液(0.7079)の順に低下し、土壌シュウ酸抽出液の値は0.7069(赤城山火山岩の文献値)よりやや高い値であった。チャート地域でも砂岩地域でも、土壌は火山灰由来成分と岩石由来成分の混合であることがわかった。以上の結果に基づき、「チャート地域でも砂岩地域でも火山灰を含む土壌が厚く堆積しているが、チャート地域では砂岩地域よりも母岩由来 Sr の供給が乏しいため、火山灰由来 Sr の渓流水・植物への寄与が高い」と解釈するに至った。

(2) 筑波山集水域、伊自良湖集水域と雨巻山集水域の比較

筑波山の花崗岩を母岩とする集水域において、渓流水中 Sr に対する大気降下物・岩石・火山灰の寄与率を計算した。土壌浸出水が流れ出す源流域(集水域面積 0.8 ha)で火山灰の寄与率は高く(50%)、下流(26 ha)で火山灰の寄与率は低かった(0.1%未満)(Koshikawa et al., 2016)。筑波山集水域の方が雨巻山集水域よりも火山灰の寄与率が低い傾向を示した。雨巻山のチャート集水域では、集水域面積 29 ha でも火山灰寄与率が 72%の地点があり、筑波山と雨巻山における火山灰寄与率の違いの原因は、集水域面積ではないと考えられる。火山灰のアロフェン成分の土壌中含有量の目安となる酸性シュウ酸抽出態の $\text{Al}_{\text{ox}}+\text{Fe}_{\text{ox}}/2$ は、筑波山で 4~48 mg/g、雨巻山で 24~159 mg/g であり、雨巻山の方が火山灰成分の含量が高かった。岩石の Ca 含有量は、筑波山の花崗岩(15-30mg/g)よりも雨巻山のチャート(0.03-0.3mg/g)や砂岩(0.7-1.2mg/g)の方が低かった。したがって、筑波山と雨巻山における火山灰寄与率の違いは、火山灰含有量と地質の違いによると考えられた。

伊自良湖集水域では、大気降下物の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.709 ± 0.001 の範囲を変動し、渓流水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ を 3 地点で毎月観測した値は 0.715 で安定していた(斎藤ら, 2017; 環境省, 2019)。Notsu et al. (1989)によると、中国地方(白山)から関東地方(富士山、浅間山など)までの火山岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ は 0.704 から 0.707 の範囲である。したがってこの範囲の火山の噴火による火山灰の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ も 0.704 から 0.707 の範囲であると推察される。伊自良湖集水域の渓流水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ が、大気降下物(0.709-0.710)と火山灰(0.704-0.707)の間ではなく、大気降下物より高い値を示したということは、伊自良湖集水域の Sr に対する火山灰由来 Sr の寄与は小さく、岩石由来 Sr の寄与が高いことを示唆すると考えられた。

(3) まとめ

火山灰・基盤岩・降水から Ca が供給される森林集水域における Sr 同位体比を用いた Ca 起源解析に必要な観測手法の確立:

雨巻山集水域において、渓流水の多地点観測と土壌・岩石・大気降下物の分析に基づいて、Sr 同位体比を用いた Sr および Ca の起源解析を実施した。この手法を用いて渓流水に含まれる Sr および Ca に対する起源別寄与率を定量評価できることを示した。

地質と火山灰混入程度が異なる集水域間の Ca の起源別寄与率の比較:

筑波山集水域、伊自良湖集水域と雨巻山集水域の比較を実施した。火山灰が同様に降下した地域では、母岩の Ca 供給能が低い地域ほど、火山灰由来 Ca の寄与が高いことがわかった。また、火山灰がほとんど見られないとされている地域において、渓流水の Sr 同位体比が火山灰由来成分の寄与をほとんど示さない値であることを確認した。

<引用文献>

- 環境省 (2014) 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告(平成 20~24 年度)
環境省 (2019) 越境大気汚染・酸性雨長期モニタリング報告(平成 25~29 年度)
Koshikawa-K.M. et al. (2016) Using isotopes to determine the contribution of volcanic ash to Sr and Ca in stream waters and plants in a granite watershed, Mt. Tsukuba, central Japan. *Environmental Earth Sciences*, 75 (501)
Notsu K. et al. (1989) Lateral variation in $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of volcanic rocks from central Japan. *Geochemical Journal*, 23, 45-55.
林健太郎ら (1995) 日本全国を対象とした定常物質収支モデルによる酸性沈着物の臨界負荷量の推定. 第 9 回環境情報科学論文集, 69-74.
町田洋, 新井房夫 (2003) 新編 火山灰アトラス, 東京大学出版会
齋藤 辰善, 諸橋 将雪, 猪股 弥生, 山下 尚之, 申 基澈, 陀安 一郎, 中野 孝教, 中田 誠, 大泉 毅, 佐瀬 裕之(2017) 酸感受性地域における降水及び陸水のマルチ同位体解析. JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 同予稿集, HTT23, P09
吉永秀一郎ら (1994) 国土数値情報を用いた酸性雨に対する感受性分布図の作成. *日本土壌肥料学雑誌*, 65, 565-568.
若松孝志ら (2006) 我が国における渓流水のリン酸態リン濃度とその規定要因. *水環境学会誌*, 29, 679-686.

5 . 主な発表論文等

- [雑誌論文](計 0 件)
[学会発表](計 3 件)

越川昌美, 渡邊未来, 村田智吉, 高松武次郎, 三浦真吾, Shin Ki-Cheol, 中野孝教 (2018) 渓流水中の Ca および Sr に対する大気降下物・火山灰・母岩の寄与評価 - チャートが分布する集水域におけるエンドメンバーの検討. 日本地球惑星科学連合 2018 年大会, 同予稿集, HTT18, 4

越川昌美, 渡邊未来, 高松武次郎, 三浦真吾, Ki-Cheol Chin, 中野孝教 (2017) 森林土壌のカルシウム供給能に対する火山灰の寄与評価-チャートが分布する栃木県雨巻山地域における渓流水の予備調査-. JpGU-AGU Joint Meeting 2017, 同予稿集, HTT23, 15 (招待講演)

越川昌美, 渡邊未来, Ki-Cheol shin, 中野孝教 (2016) 森林土壌における火山灰からの Ca 供給 ~ Sr 同位体比を用いた寄与推定 ~. 日本地球惑星科学連合 2016 年大会, 同予稿集, HTT21, 14 (招待講演)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

国立環境研究所年報 平成 28 年度版、平成 29 年度版、平成 30 年度版において、各年度の成果を公表した <http://www.nies.go.jp/kanko/nenpo/index.html>。

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：渡辺 未来

ローマ字氏名：(WATANABE, Mirai)

所属研究機関名：国立研究開発法人国立環境研究所

部局名：地域環境研究センター

職名：主任研究員

研究者番号(8桁)：50455250

(2)研究協力者

研究協力者氏名：佐瀬 裕之

ローマ字氏名：(SASE, Hiroyuki)

研究協力者氏名：申 基澈

ローマ字氏名：(SHIN, Ki-Cheol)

研究協力者氏名：三浦 真吾

ローマ字氏名：(MIURA, Shingo)

研究協力者氏名：村田 智吉

ローマ字氏名：(MURATA, Tomoyoshi)

研究協力者氏名：高松 武次郎

ローマ字氏名：(TAKAMATSU, Takejiro)

研究協力者氏名：中野 孝教

ローマ字氏名：(NAKANO, Takanori)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。