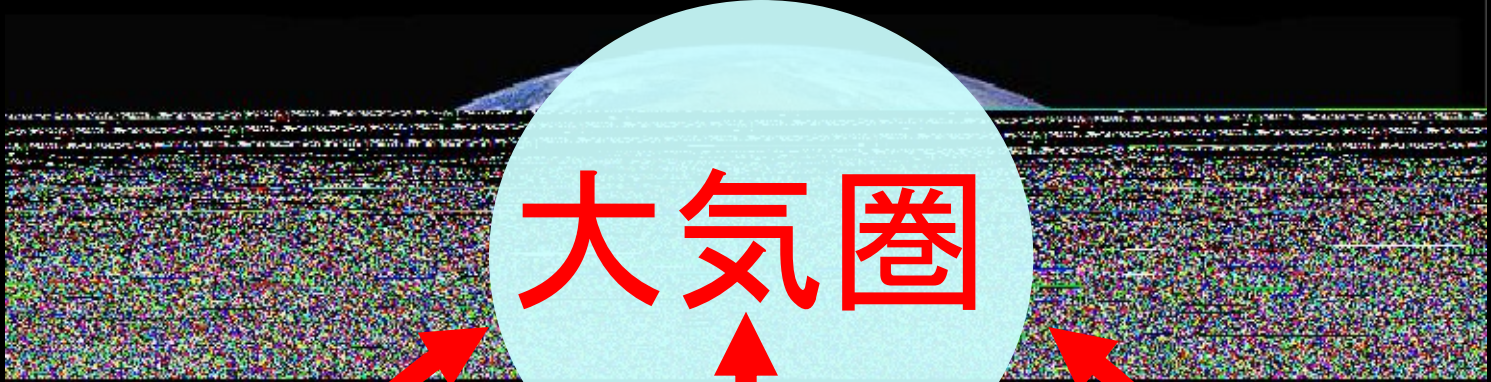


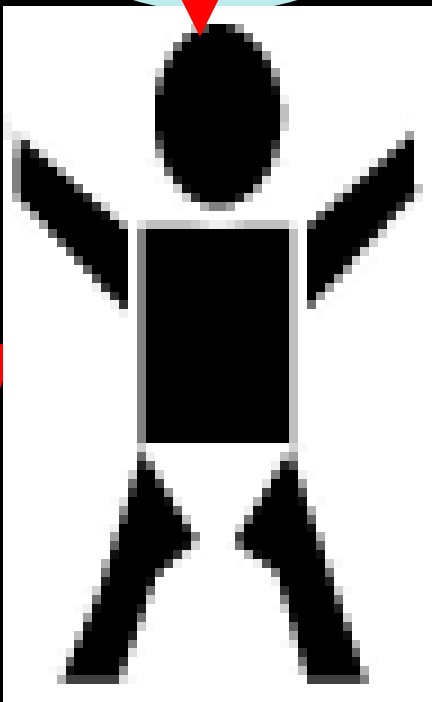


# トレーサビリティと物質循環

中野孝教(地球研)

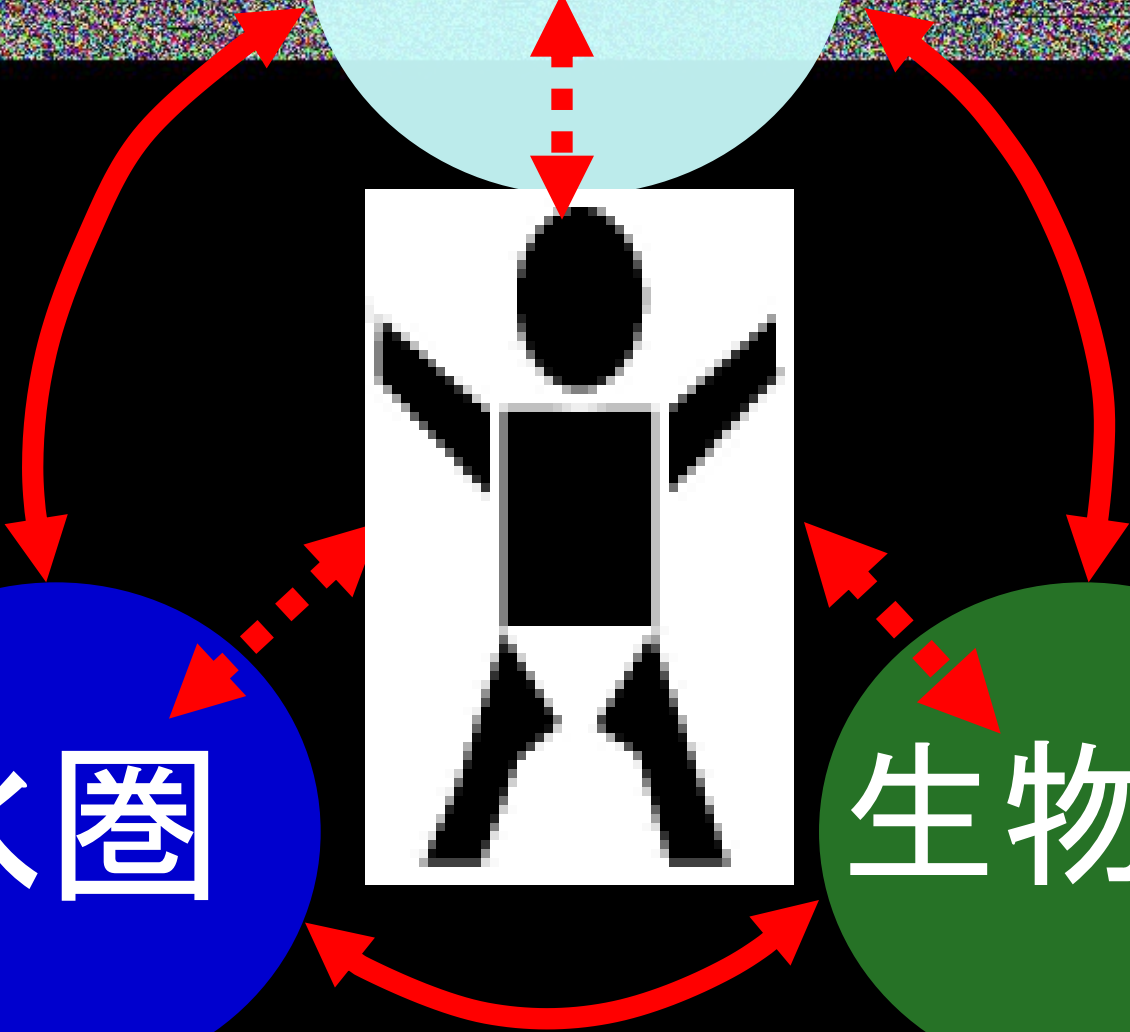


大気圏



水圏

生物圏



大気圏

石油

石炭

ウラン

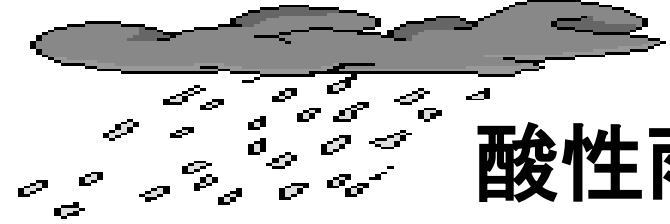
鉱物資源

水圏

生物圏

# 大気圏

環境物質の  
動態を追跡(トレース)し  
地球表層圏全体の  
相互作用を  
明らかにする方法



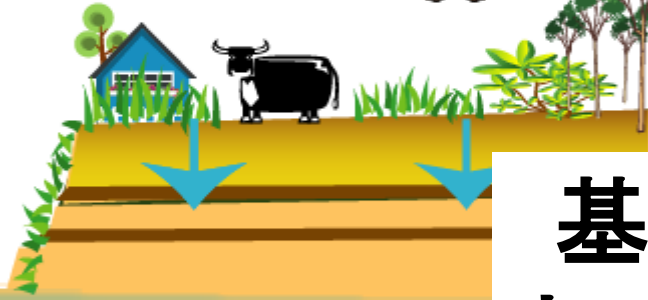
酸性雨

水質から人間  
活動の影響を  
評価する指標  
を確立する

人間活動

都市化

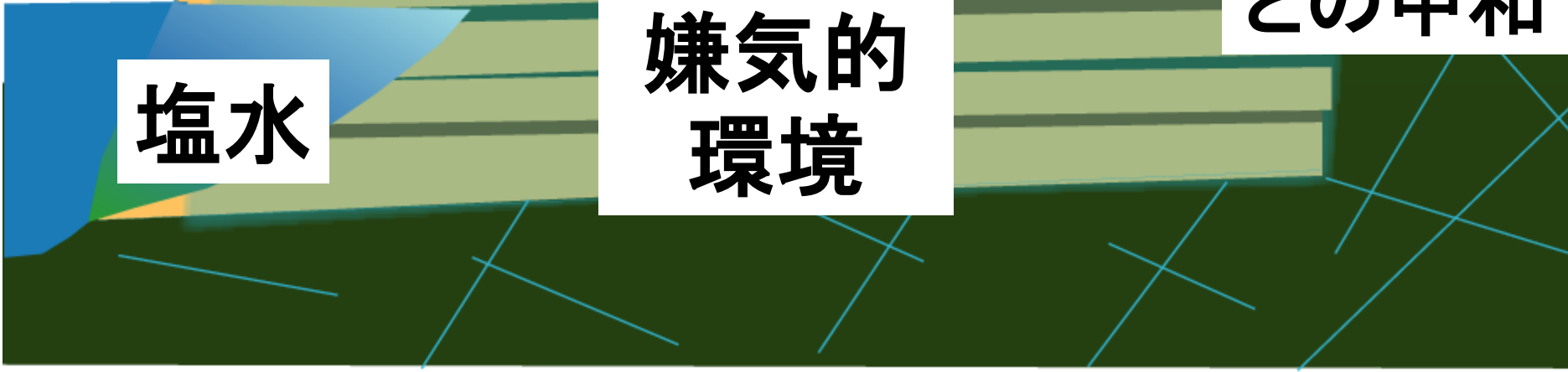
農業活動  
(肥料, し尿)



基盤岩  
との中和

塩水

嫌氣的  
環境



# 化学指標

元素

陽イオン、微量元素

同位体

窒素、炭素

硫黄

ストロンチウム

鉛

発生源に応じて  
特有の値を示す

# 琵琶湖の水質変化

⇔ 農業活動

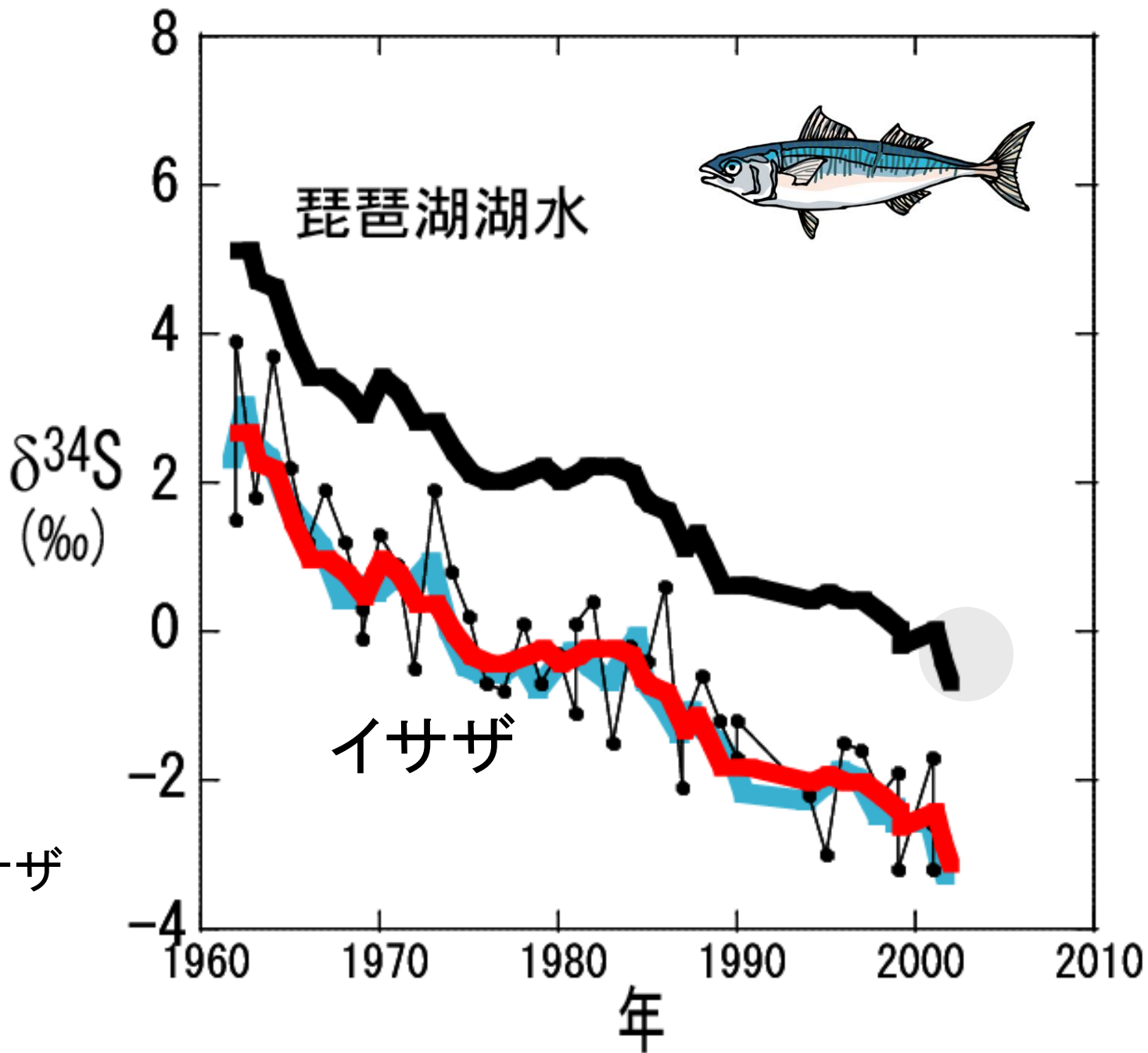
硫黄同位体

$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$

ストロンチウム同位体

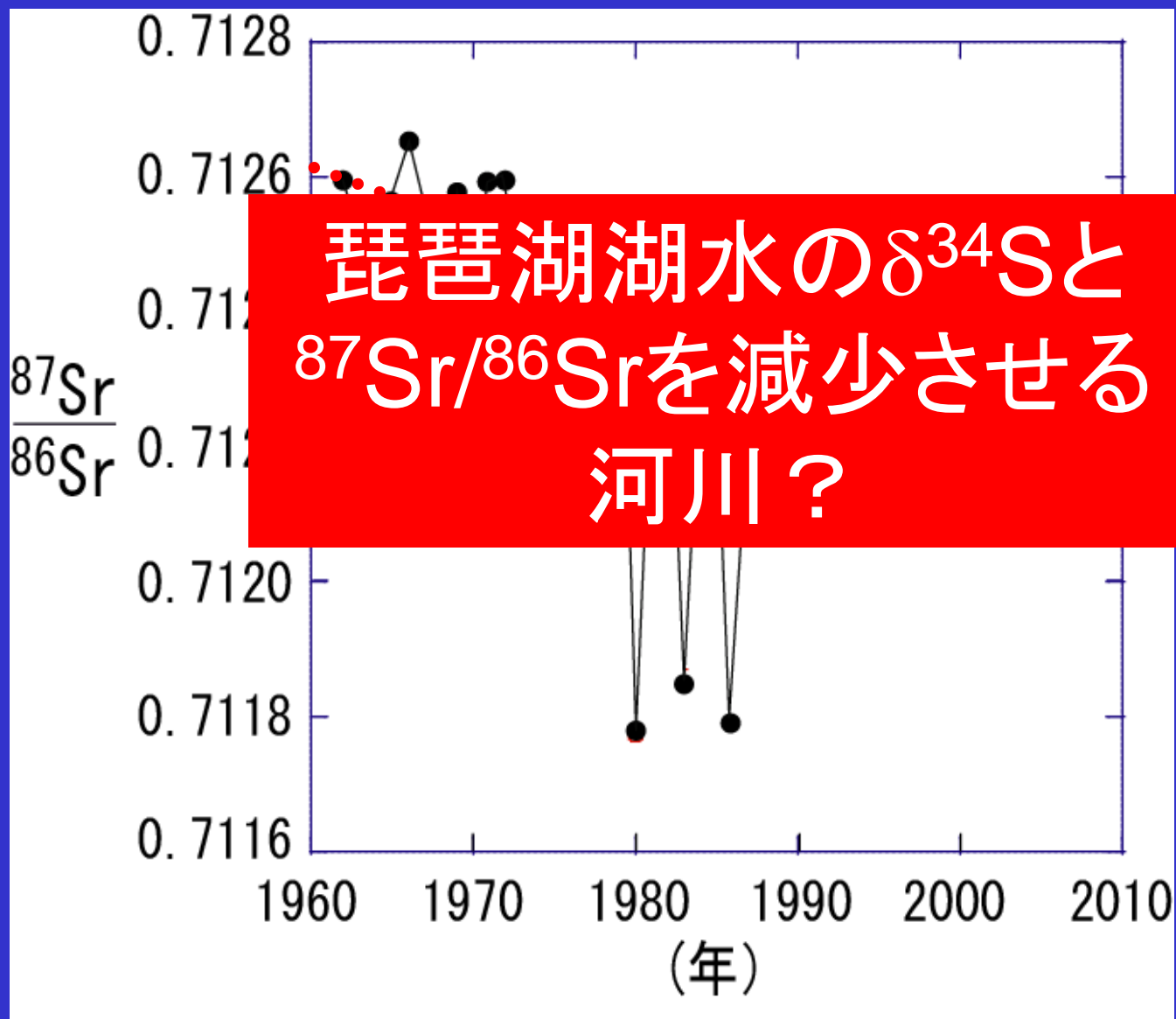
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

# イサザの $\delta^{34}\text{S}$ の 年変化



$$\delta^{34}\text{S}_{\text{水}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{イサザ}} + 2\text{‰}$$

# 琵琶湖湖水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の経年変化



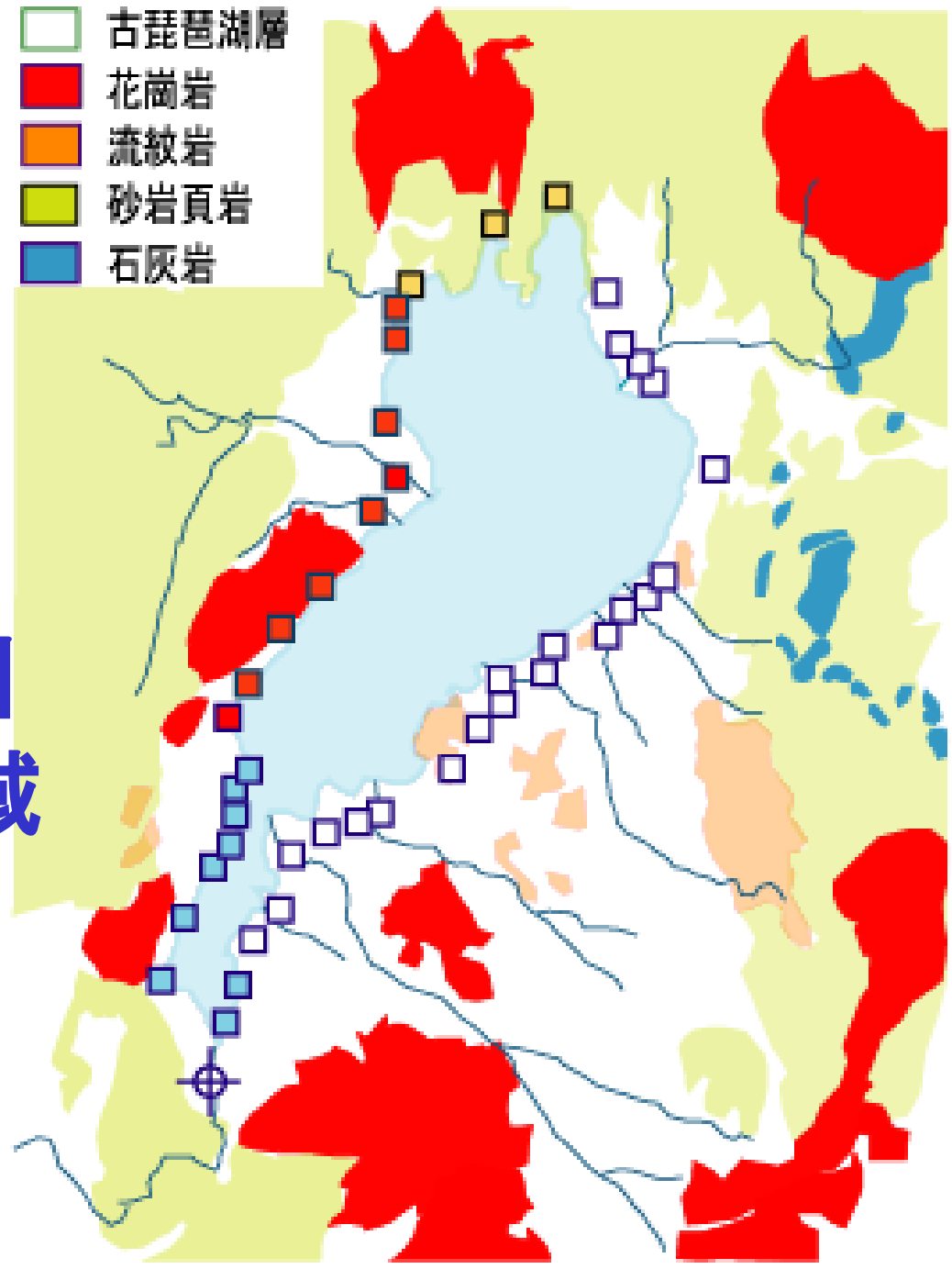
0.709, 0.72±0.01  
 0.712±0.001  
 >0.72  
 0.708±0.001

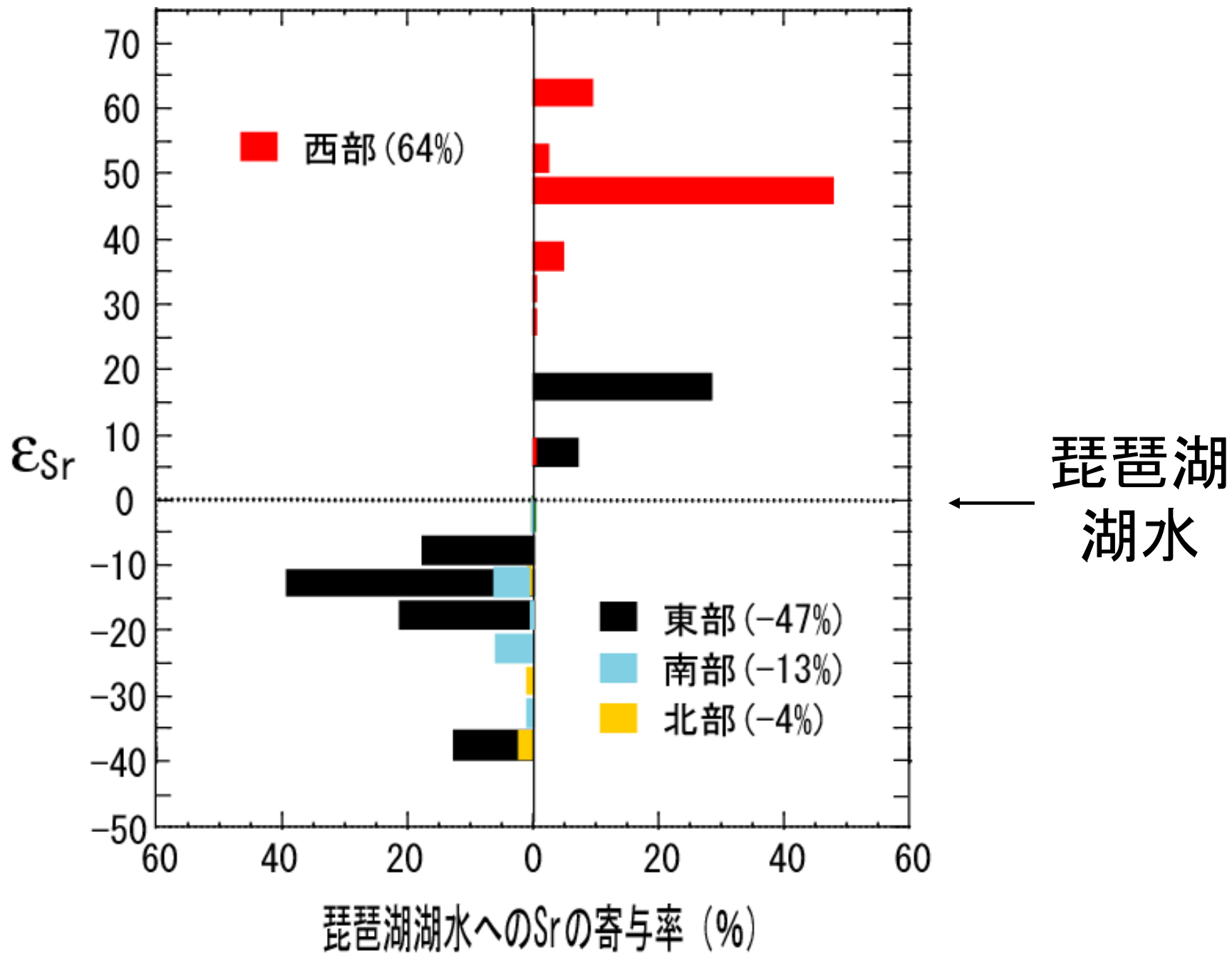
- 古琵琶湖層
- 花崗岩
- 流紋岩
- 砂岩頁岩
- 石灰岩

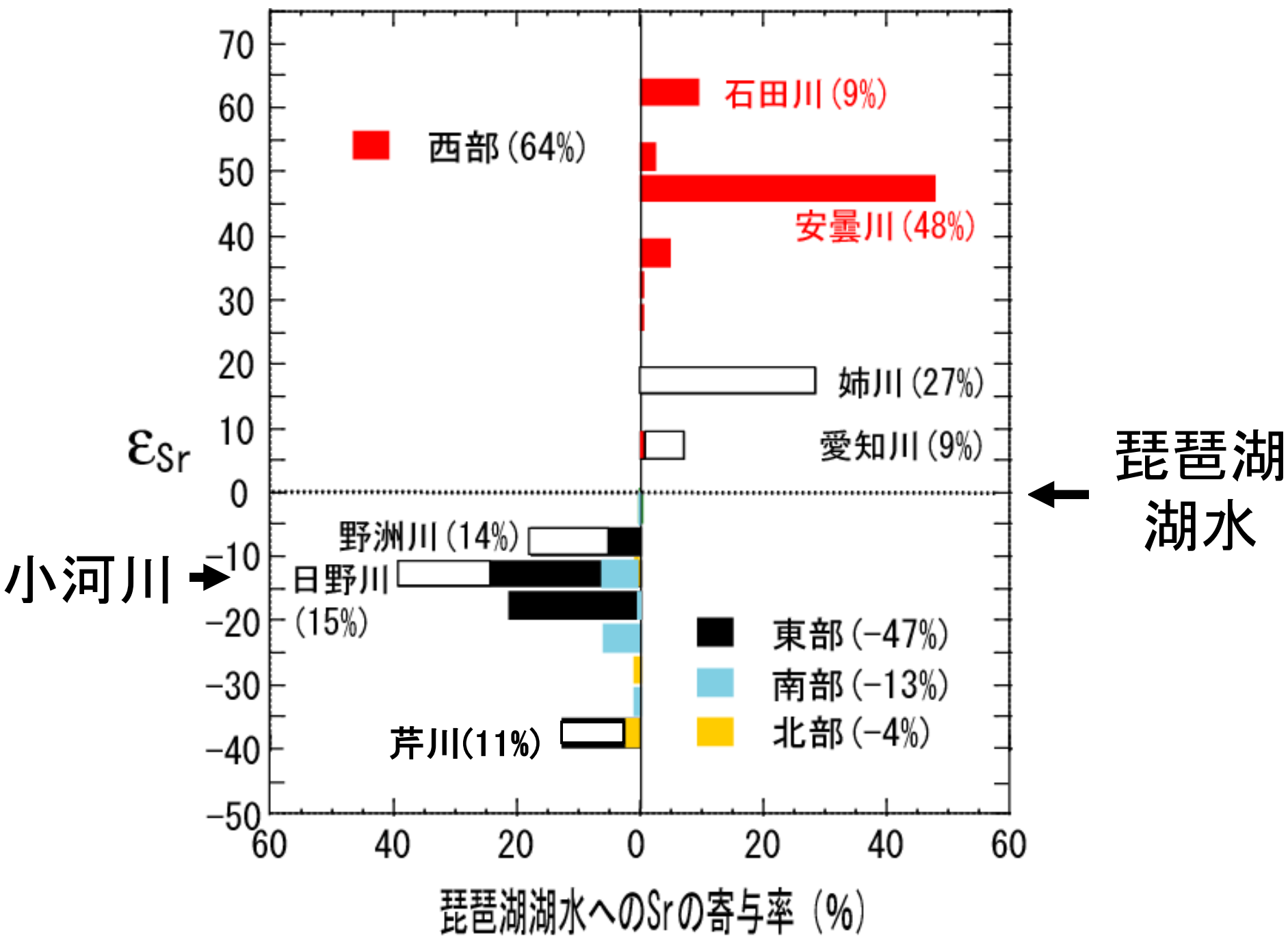
# 人間活動

- 小さい
- 北
  - 西
- 大きい
- 南
  - 東

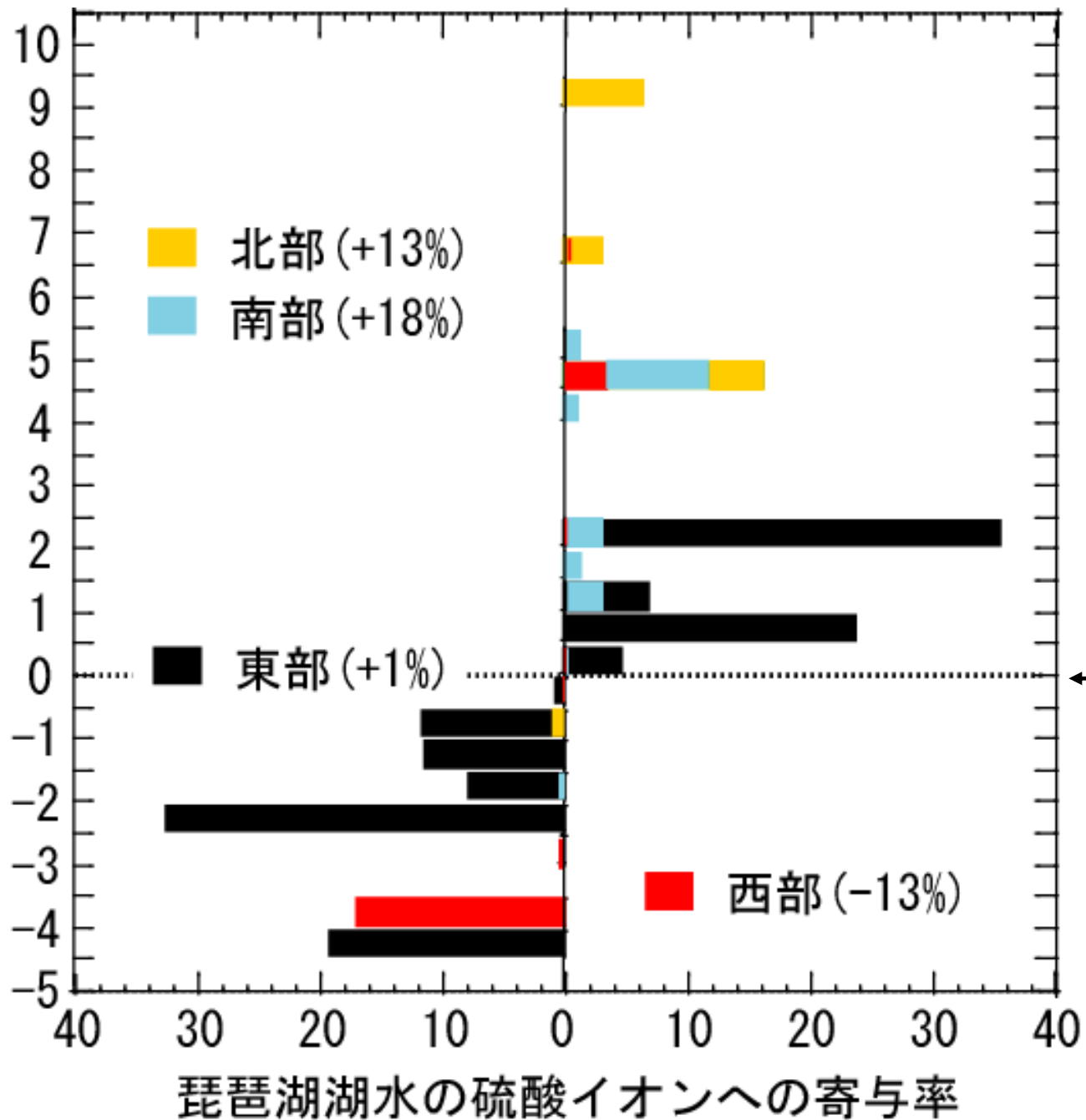
流入  
 41河川  
 ⇔4地域

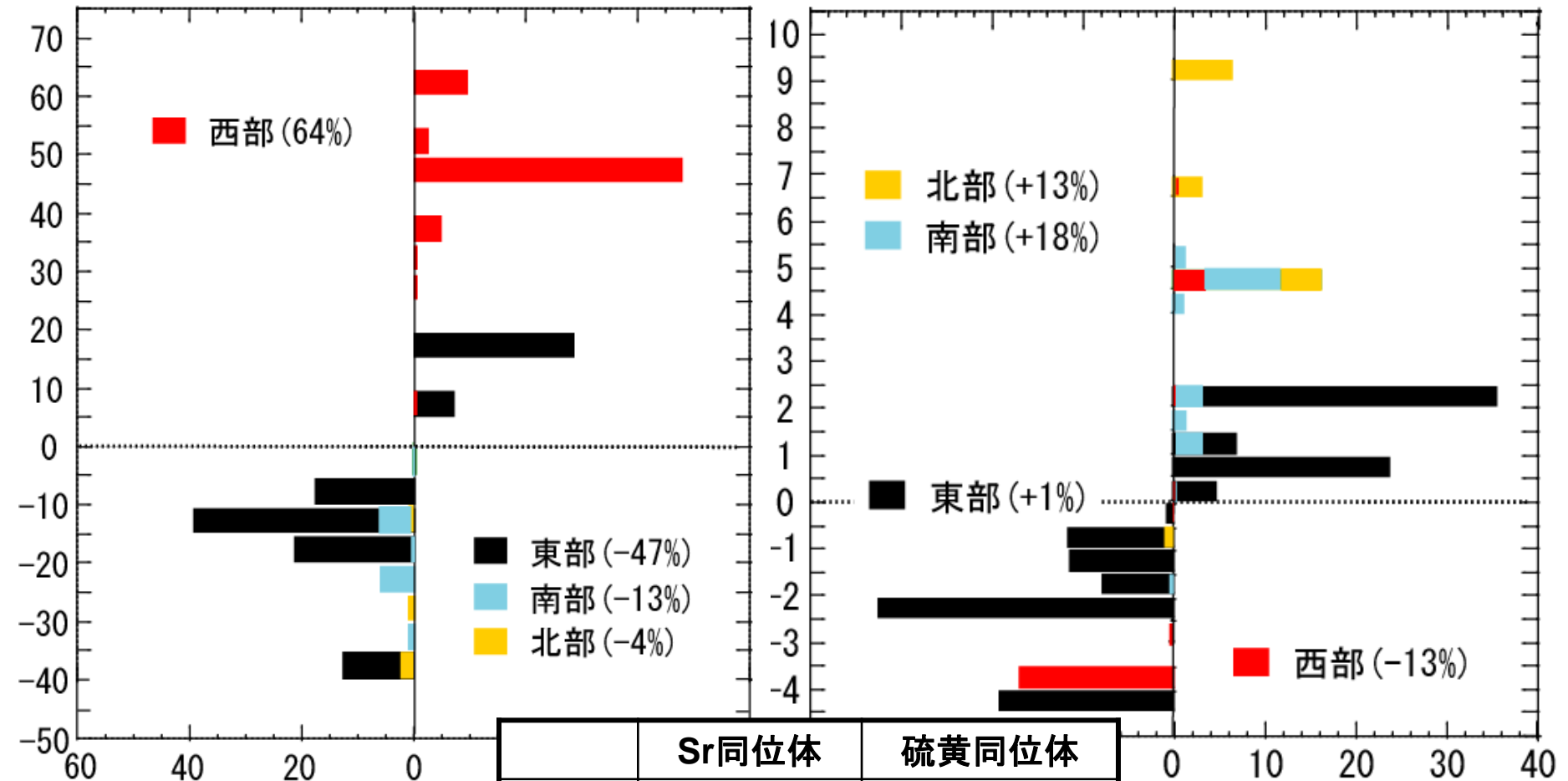






$\delta^{34}\text{S}$   
(‰)



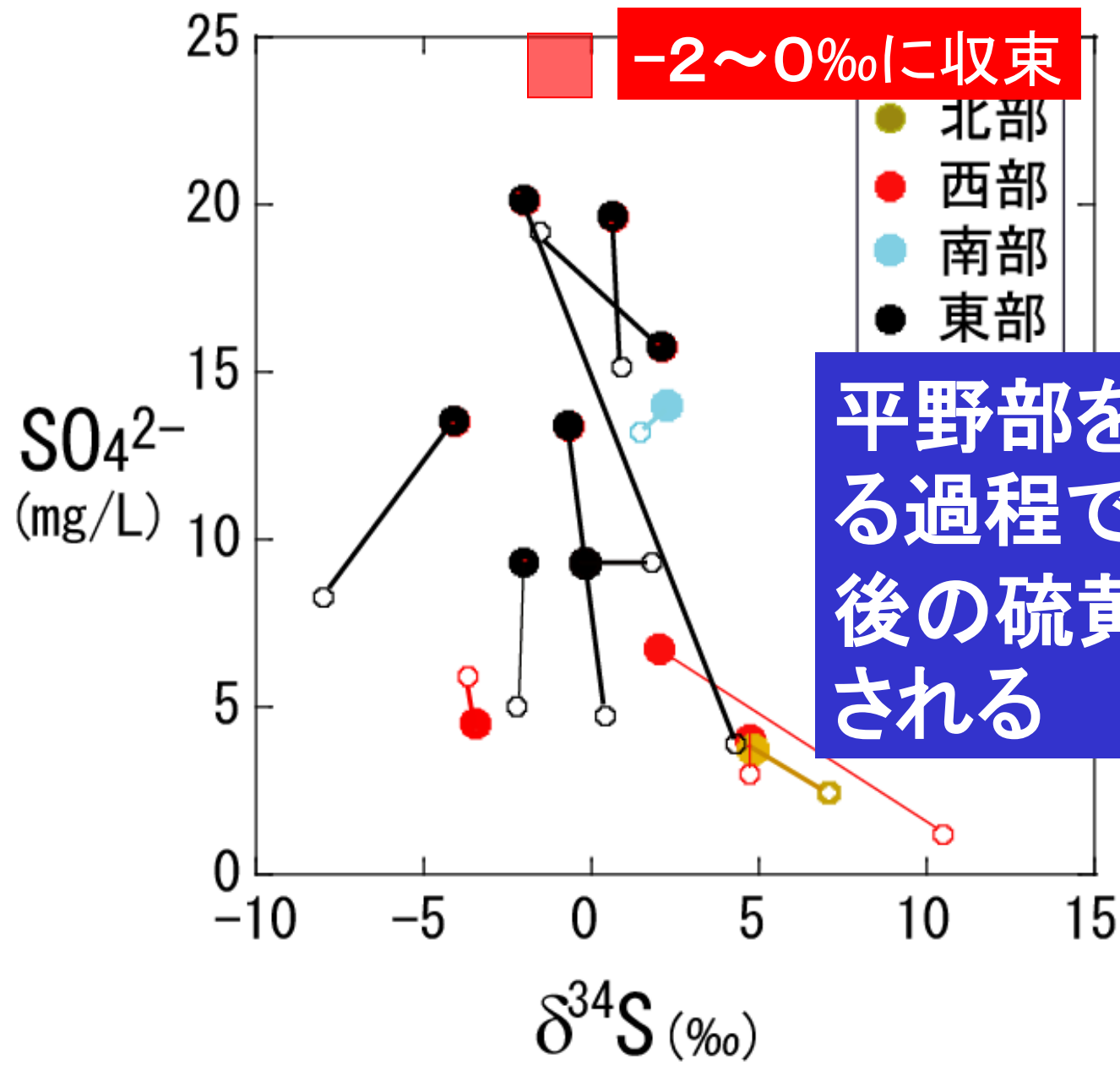
$\epsilon_{\text{Sr}}$  $\delta^{34}\text{S}$   
(‰)

琵琶湖湖水へのSrの寄与率

硫酸イオンへの寄与率

	Sr同位体	硫黄同位体
北部	○	×
南部	○	×
西部	×	○
東部	○	○

# 上流一下流間での硫黄の濃度と同位体組成の変化



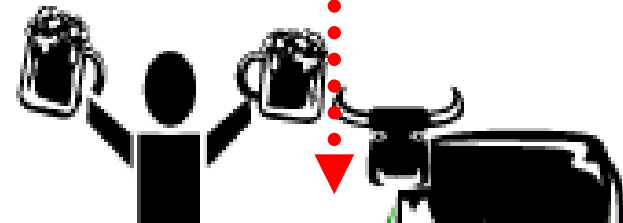
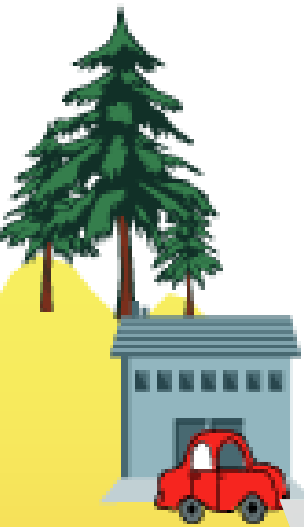


# 水質解析から得られた 琵琶湖の環境変化の 地球化学的シナリオ



有機物:  $\text{CH}_2\text{O}$

硫酸:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



酸( $\text{H}^+$ )発生

$\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

平野部の岩石から  
ミネラル( $\text{Sr}$ )の溶脱

# 水に溶存している成分

陽イオン

陰イオン

Ca, Na, Mg, K,  
Si

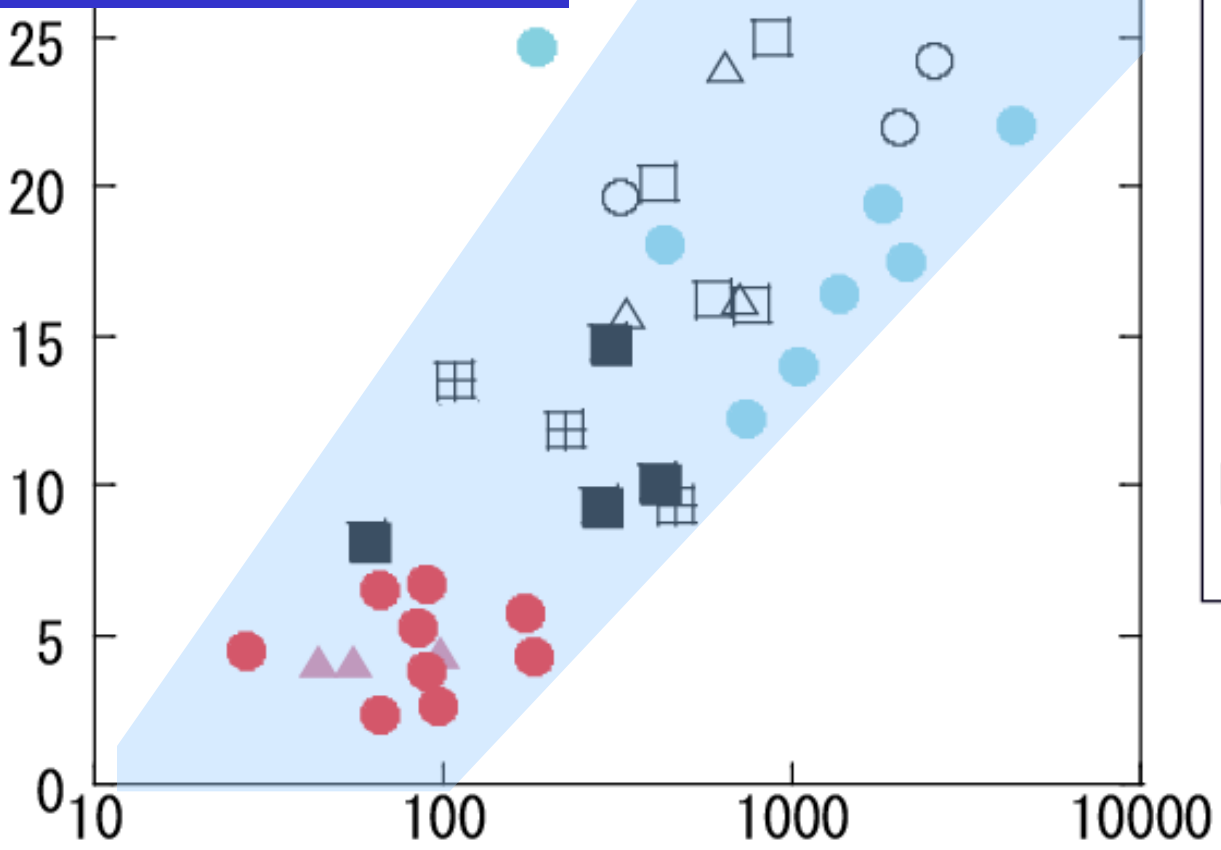
SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>,  
Cl,

Sr, Ba, Rb, Mn, Fe,  
Zn, Pb, Mo, As, Sb,  
REE, W, Co

Br, I

農村域の方が都市域  
より多い  
硫酸の使用？

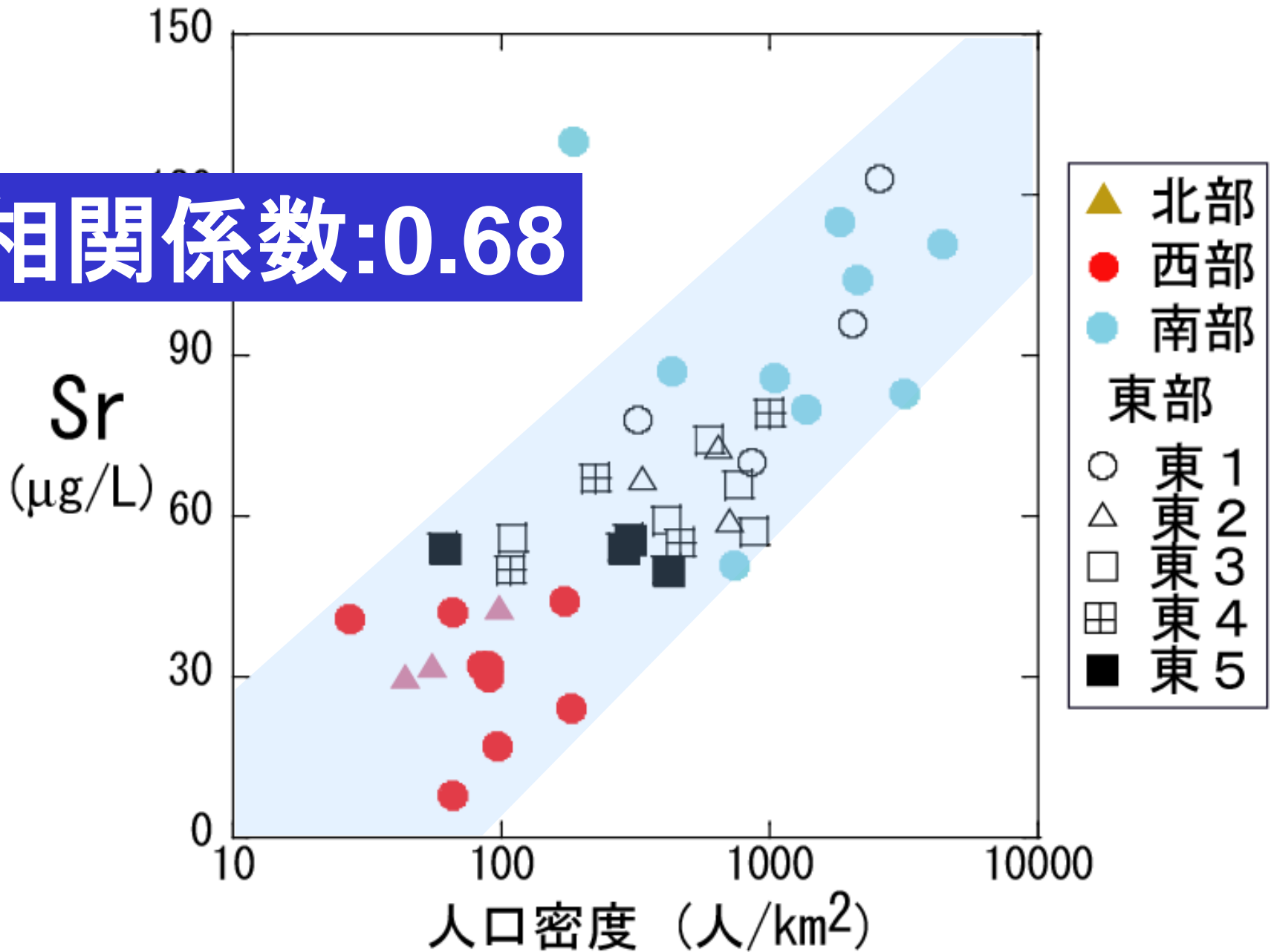
$\text{SO}_4^{2-}$   
(mg/L)



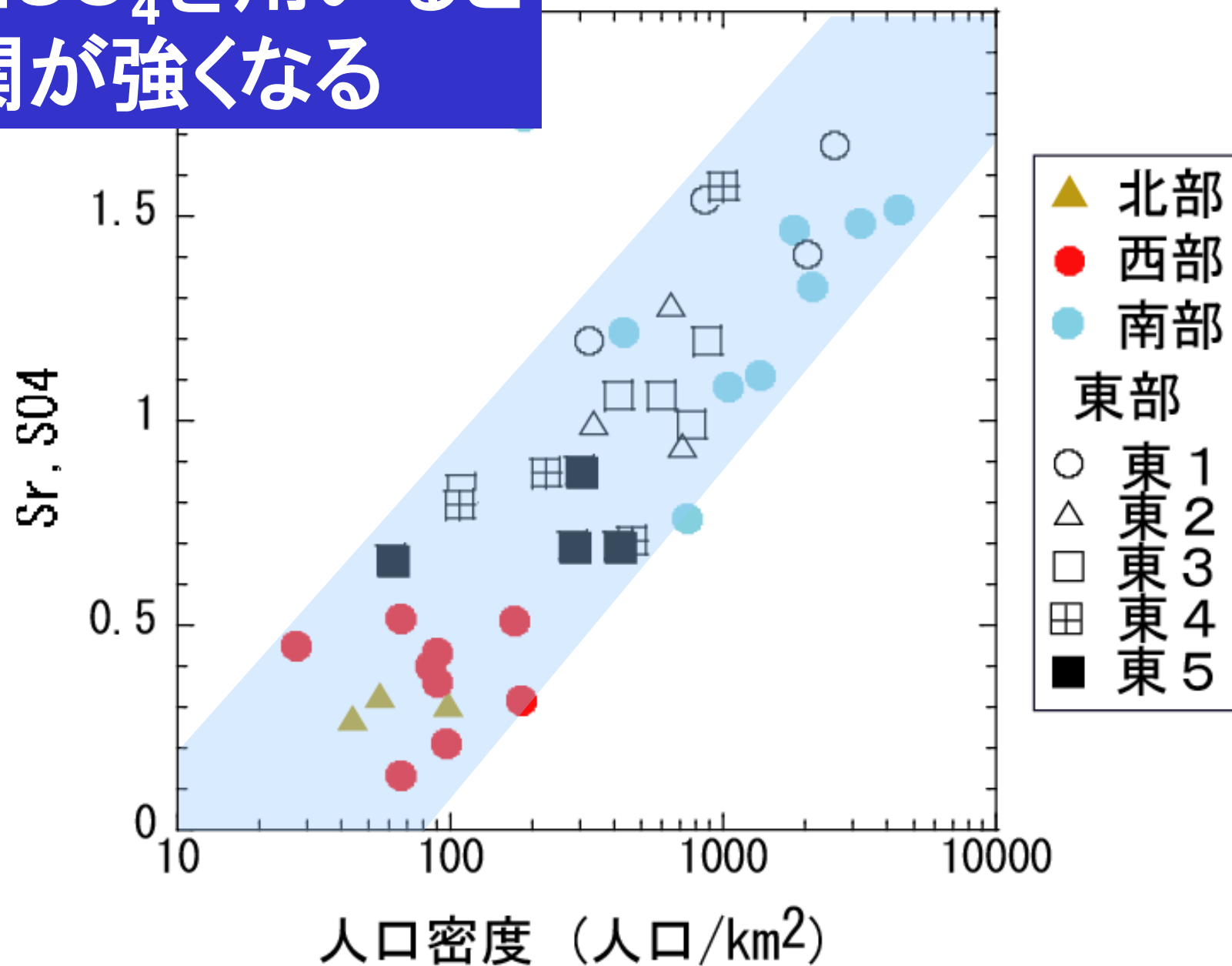
- ▲ 北部
- 西部
- 南部
- 東部
  - 東 1
  - △ 東 2
  - 東 3
  - 田 東 4
  - 東 5

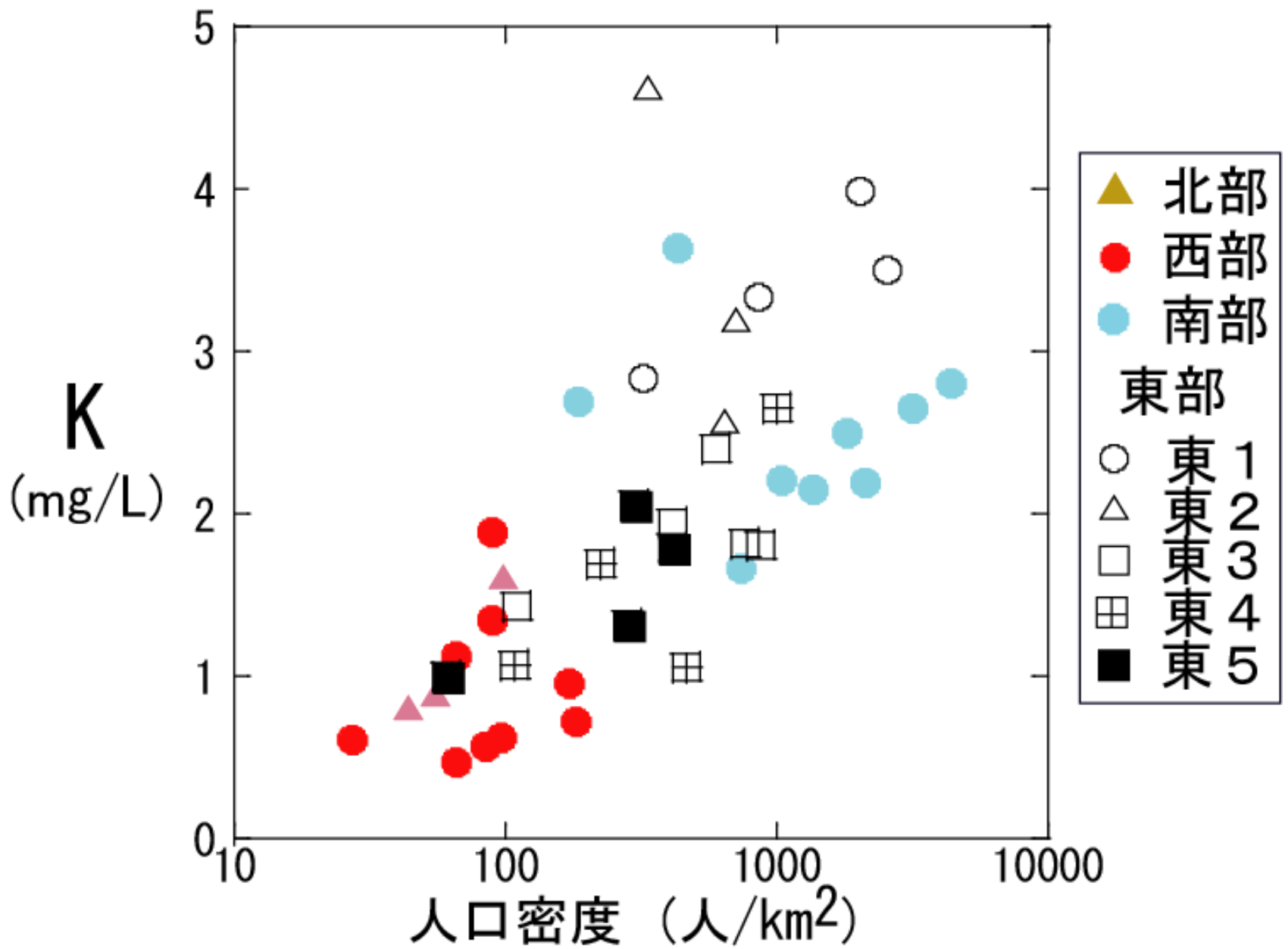
人口密度 (人/km<sup>2</sup>)

相関係数:0.68

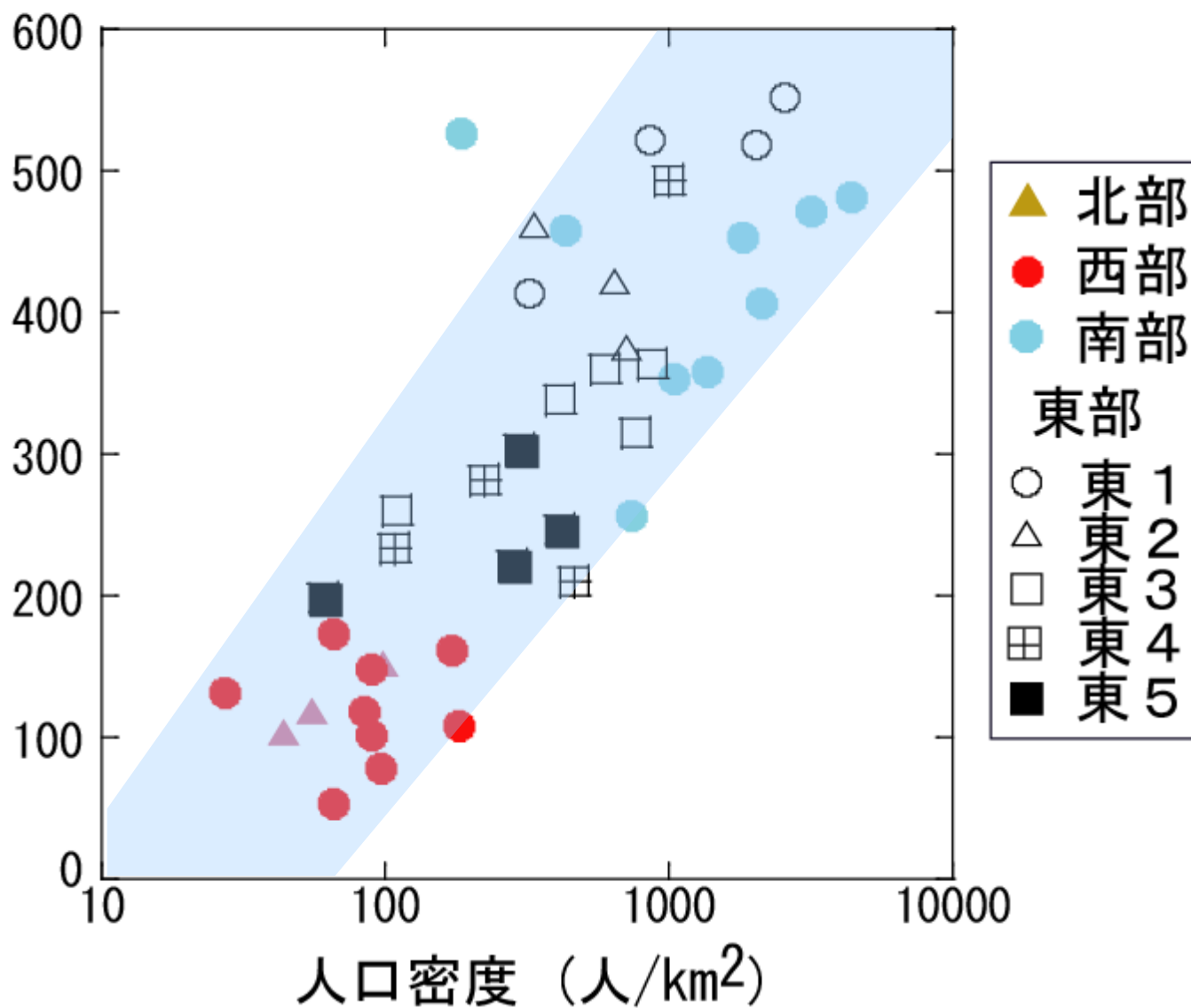


# SrとSO<sub>4</sub>を用いると 相関が強くなる

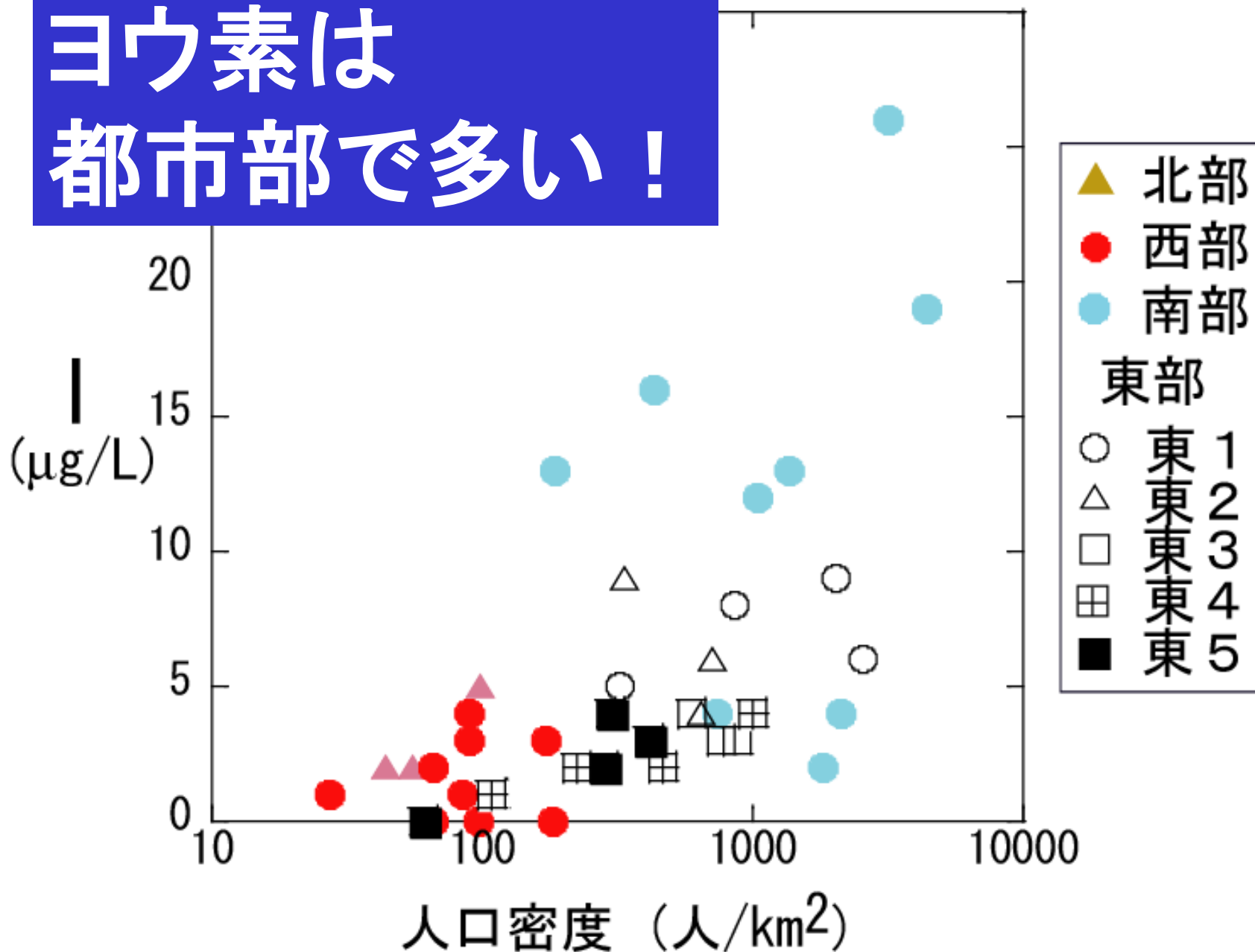




# K, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sr



# ヨウ素は 都市部が多い！



# 人口密度は河川の 元素組成から 推定可能？

人口  
密度  
(人)

**BOC, CODなどと共に  
新たな水質指標の構築**

3000

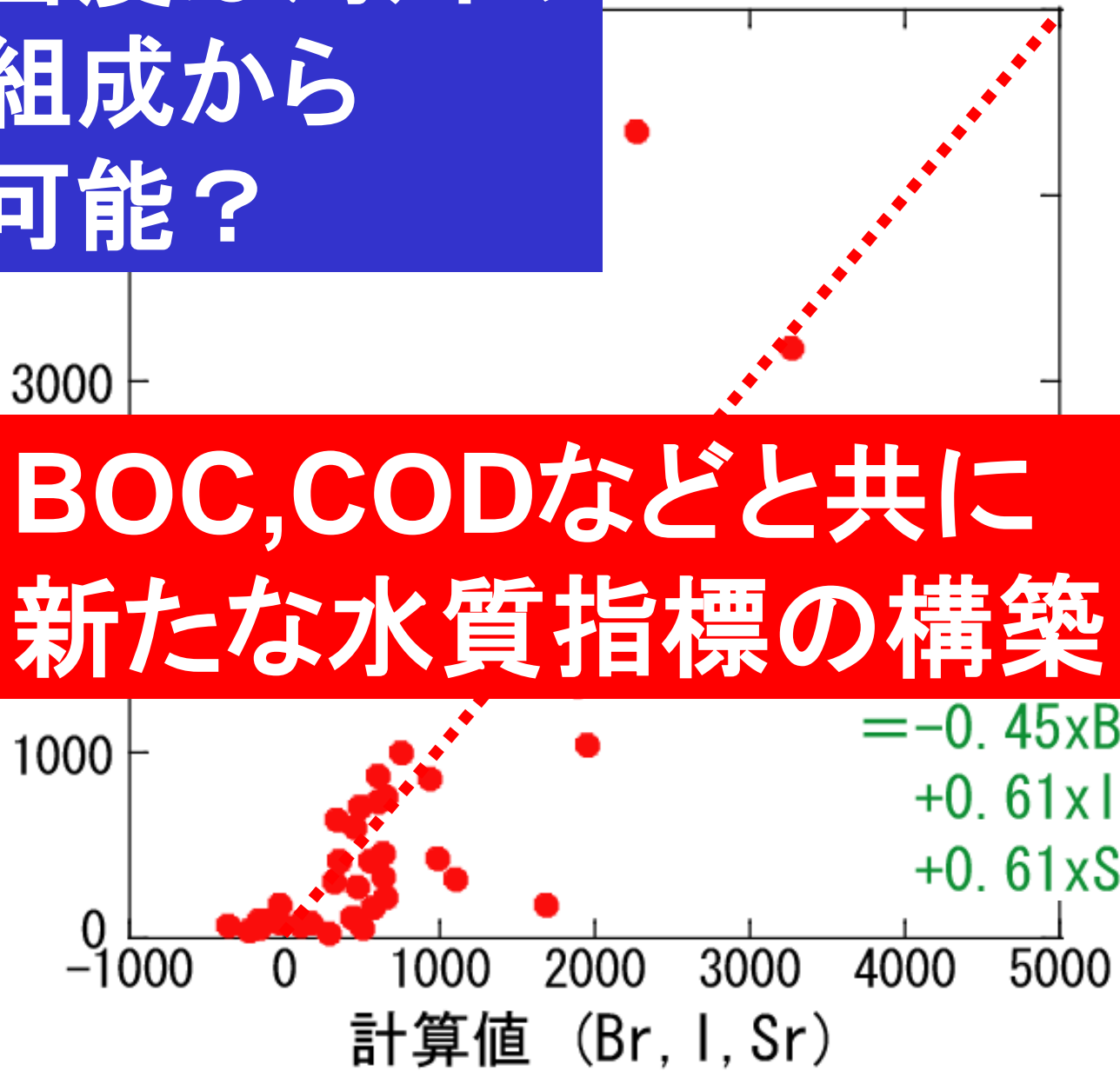
1000

0

計算値 (Br, I, Sr)

$$\begin{aligned} &= -0.45 \times \text{Br} \\ &+ 0.61 \times \text{I} \\ &+ 0.61 \times \text{Sr} \end{aligned}$$

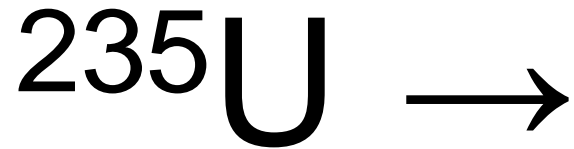
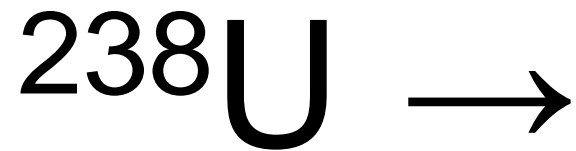
: 0.67  
: 0.82



# 鉛同位体 (Pb)

# 親元素

# 娘元素



$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

アメリカ

鉱石鉛  
大気鉛

1.20

1.15

1.10

1.05

オーストラリア

オーストラリア

イギリス

南ア

ハンガリー  
チェコ

カナダ

ロシア  
ドイツ

日本

中国

アメリカ

メキシコ

ペルー  
～メキシコ

Bollhofer A. and Rosman K. J. R. (2001)

$^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

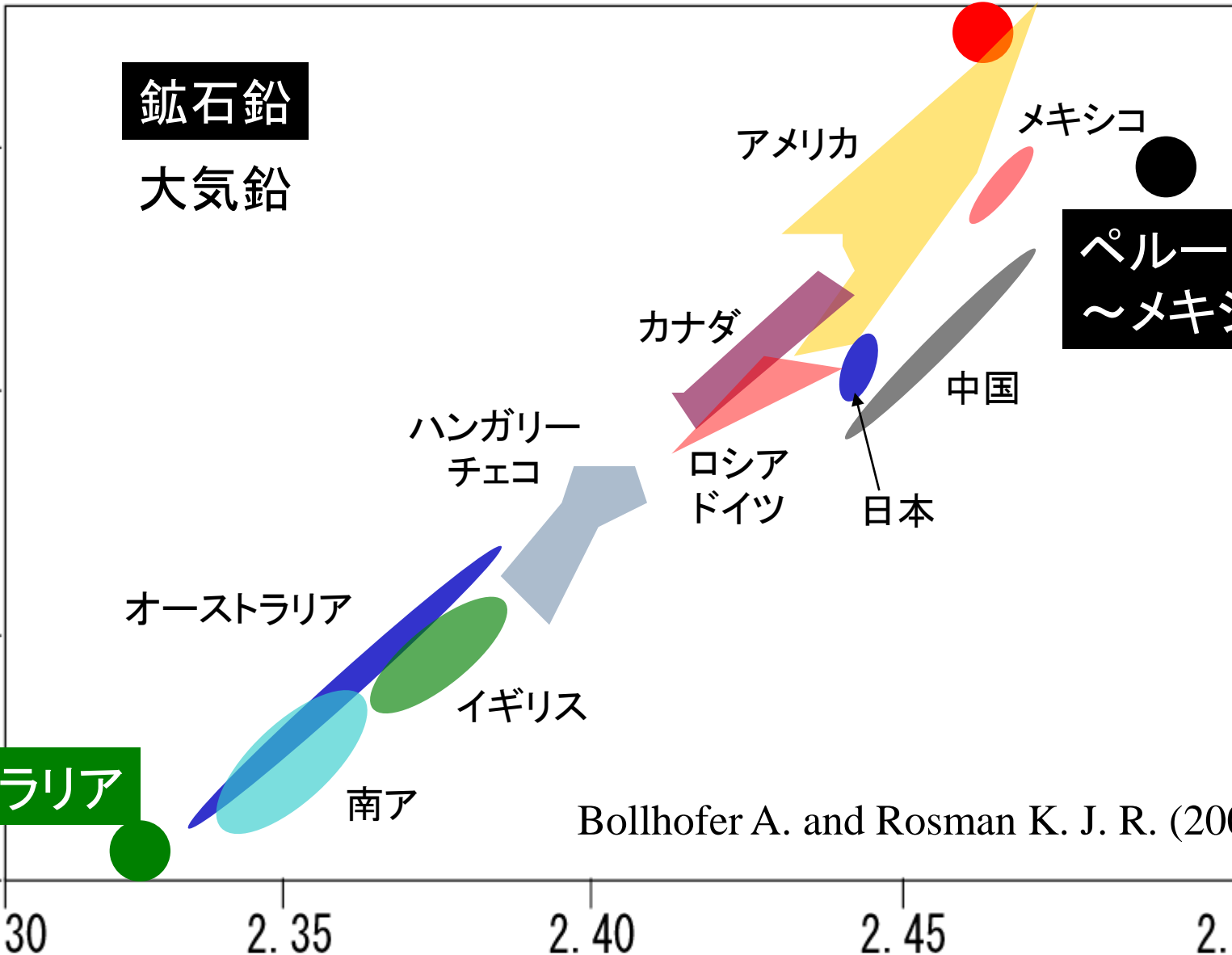
2.30

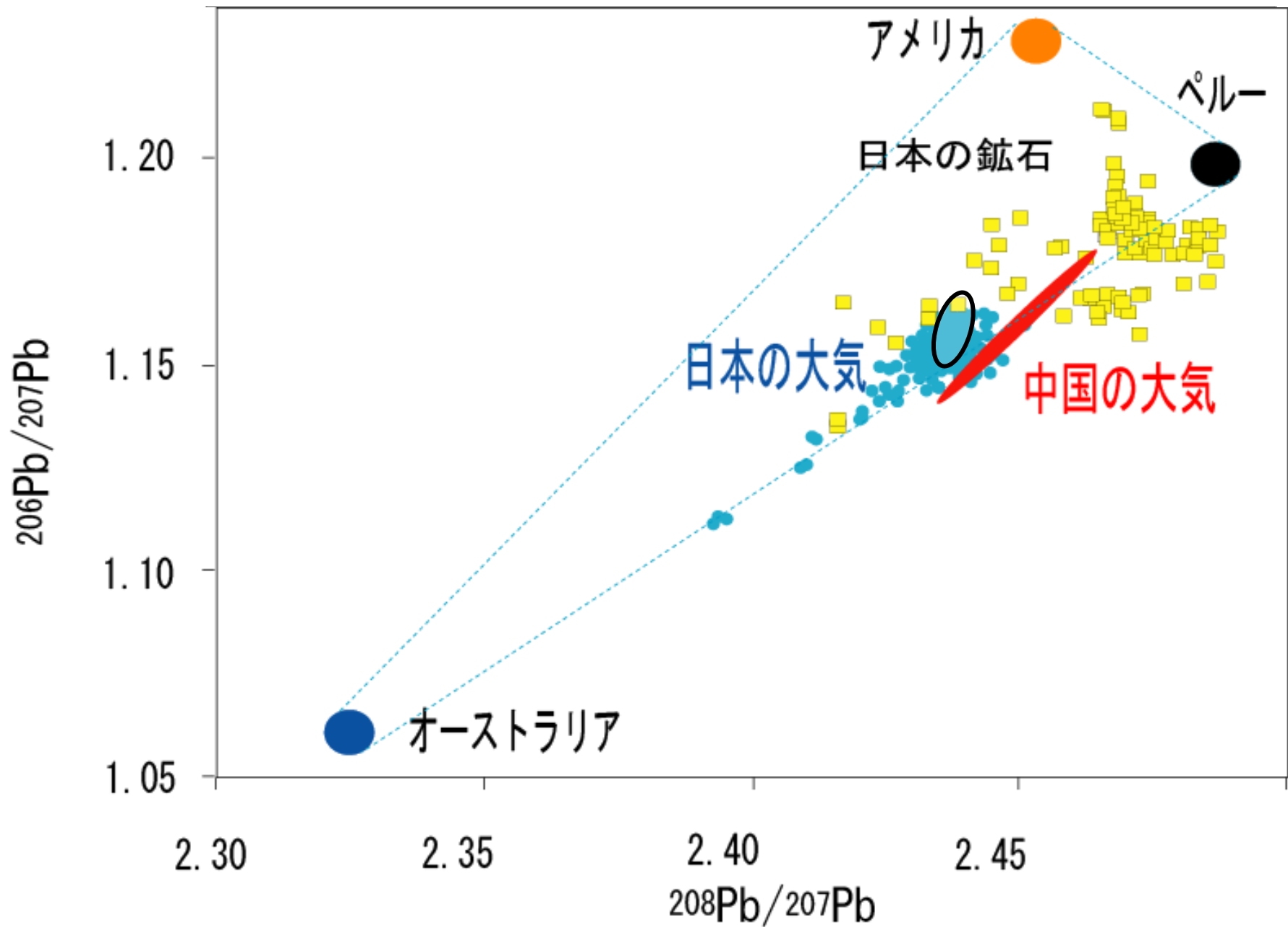
2.35

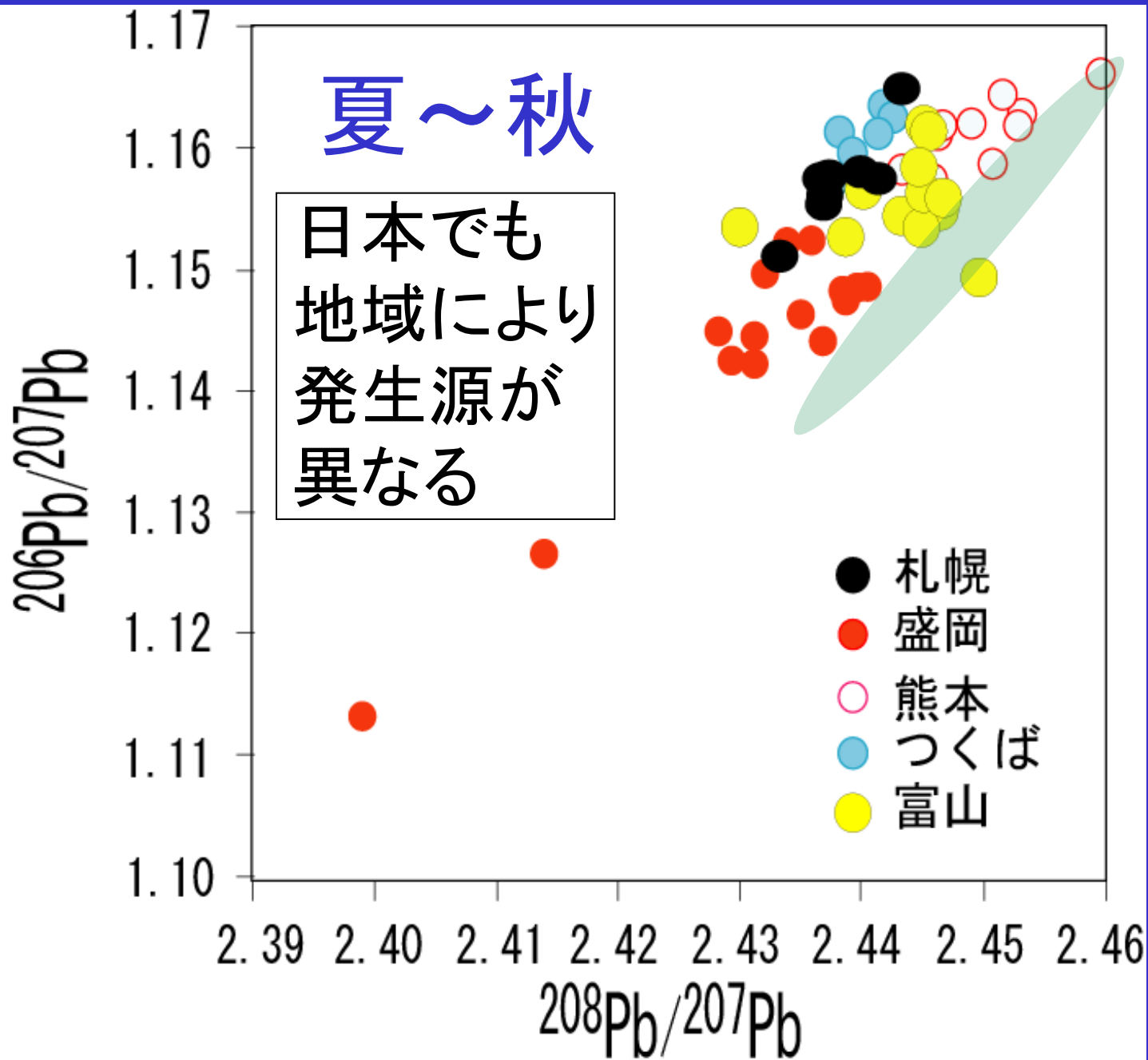
2.40

2.45

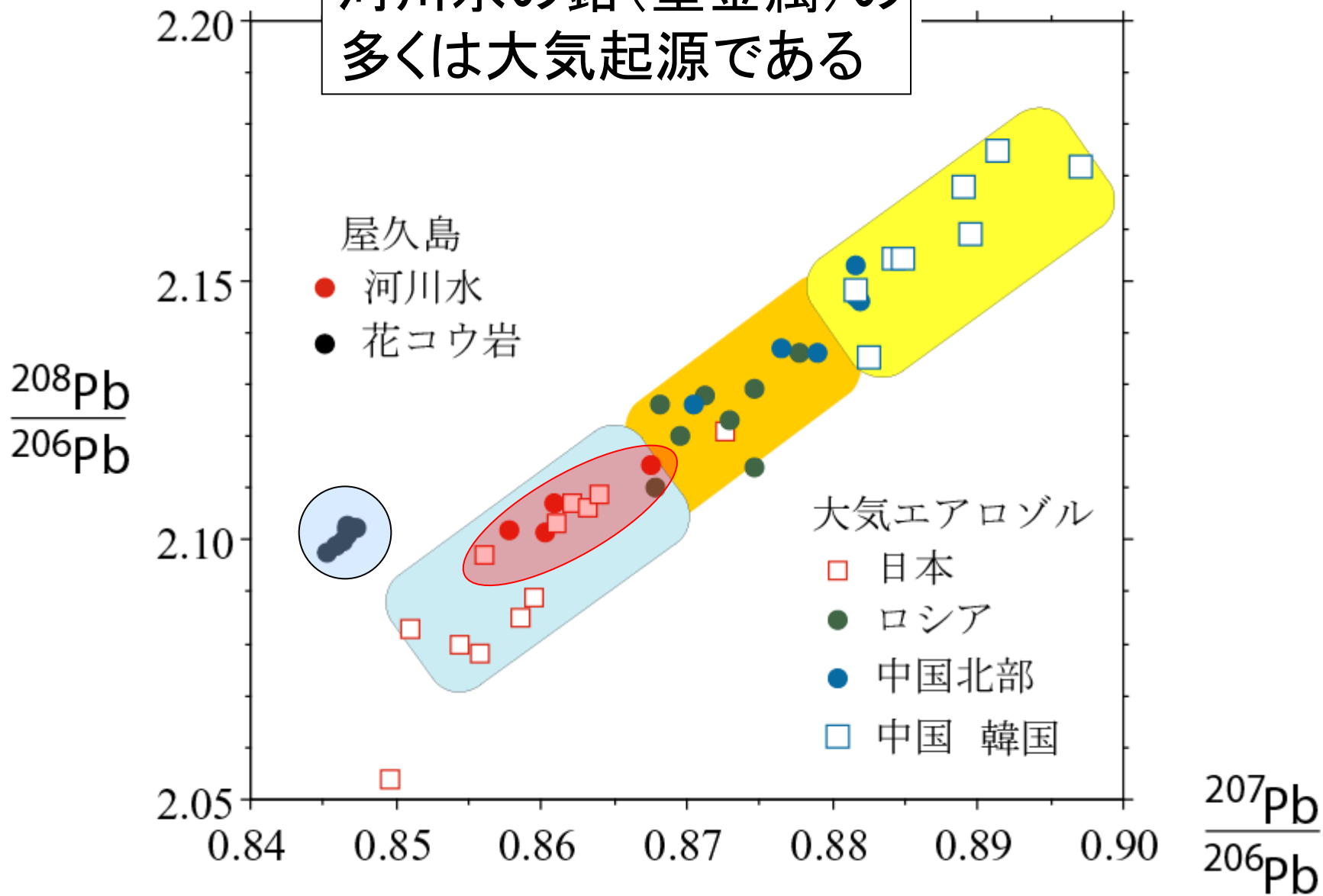
2.50



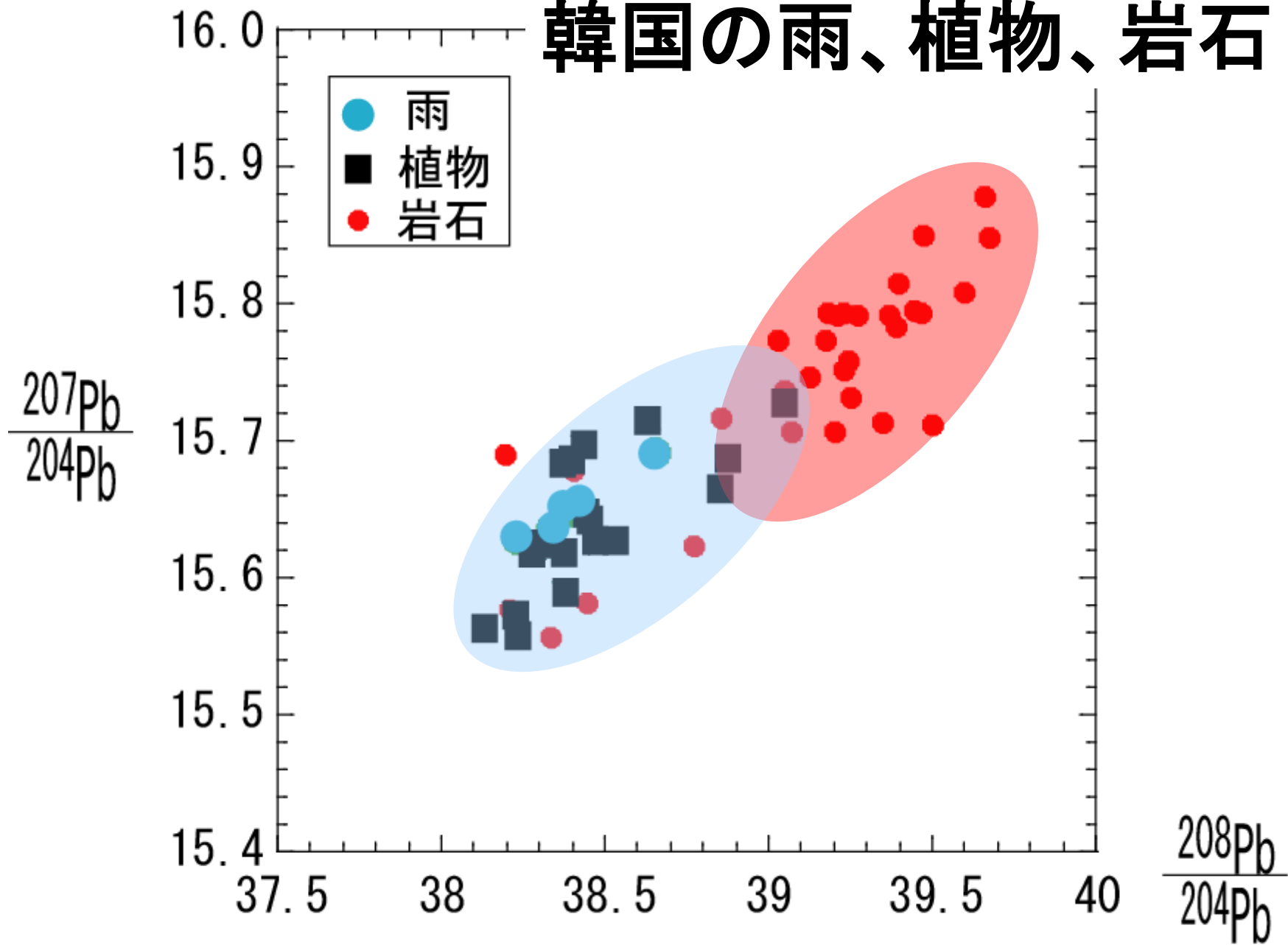




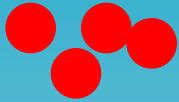
# 河川水の鉛(重金属)の多くは大気起源である



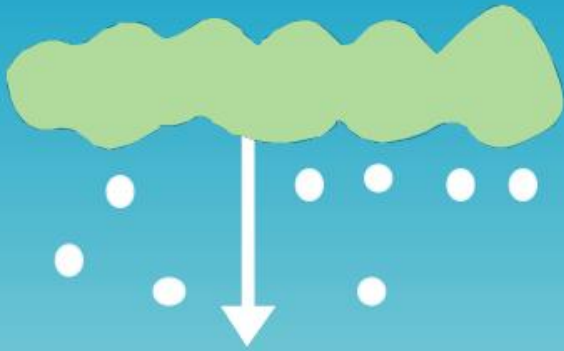
# 韓国の雨、植物、岩石



重金属



林外雨



林内雨



樹幹流



重金属濃度

土壤水



交換性成分

吸着



地下水



河川水



# 多元素・同位体を利用した 水質形成プロセスの解明

## 1. 鉛同位体

- アジア地域の大气鉛の同位体組成が国により異なることを利用して、人間活動による重金属元素の発生源と動態の解明。

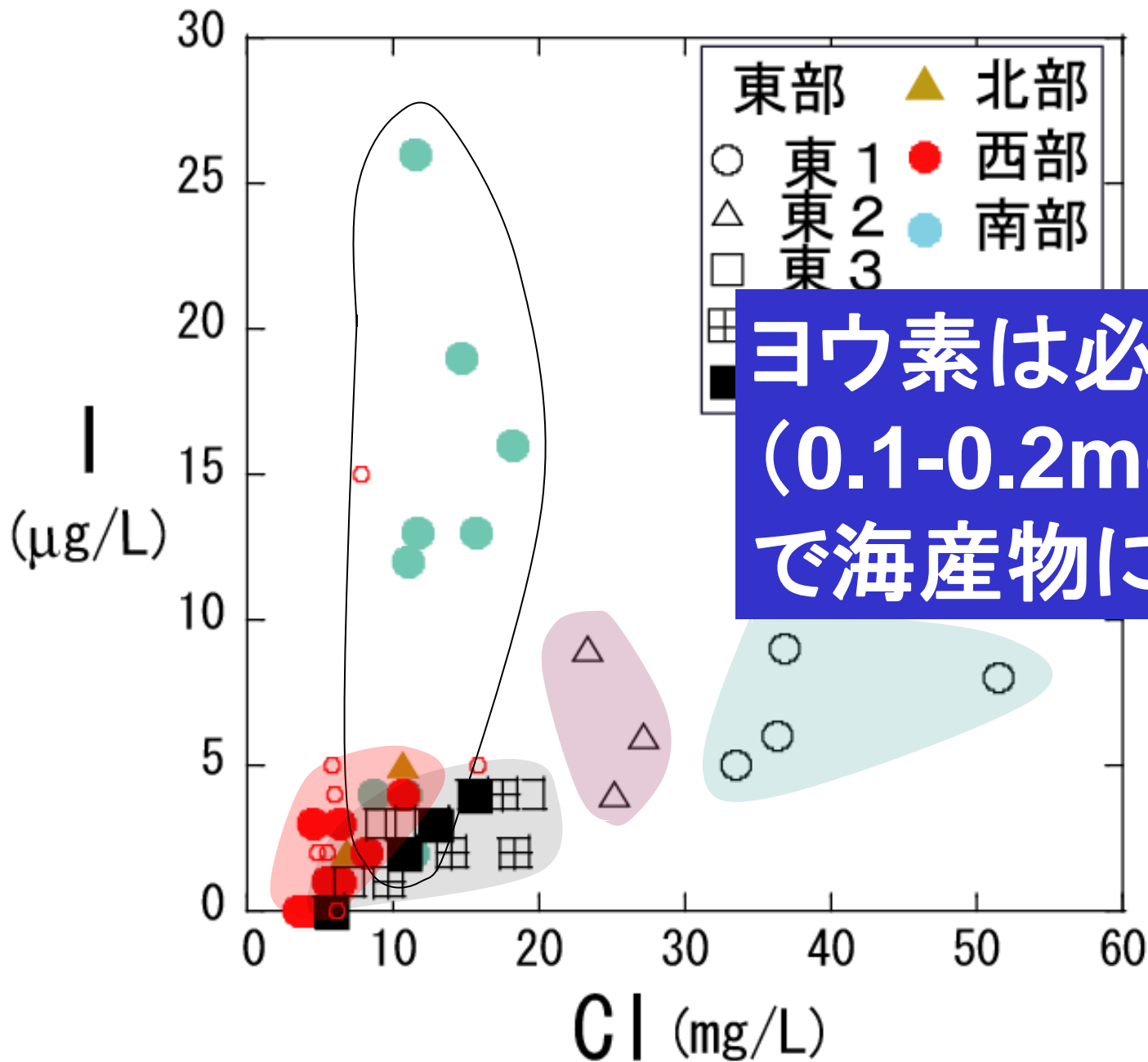
## 2. Sr同位体

- 流域の地質環境との比較を通して、ミネラルの起源や動態の解明。

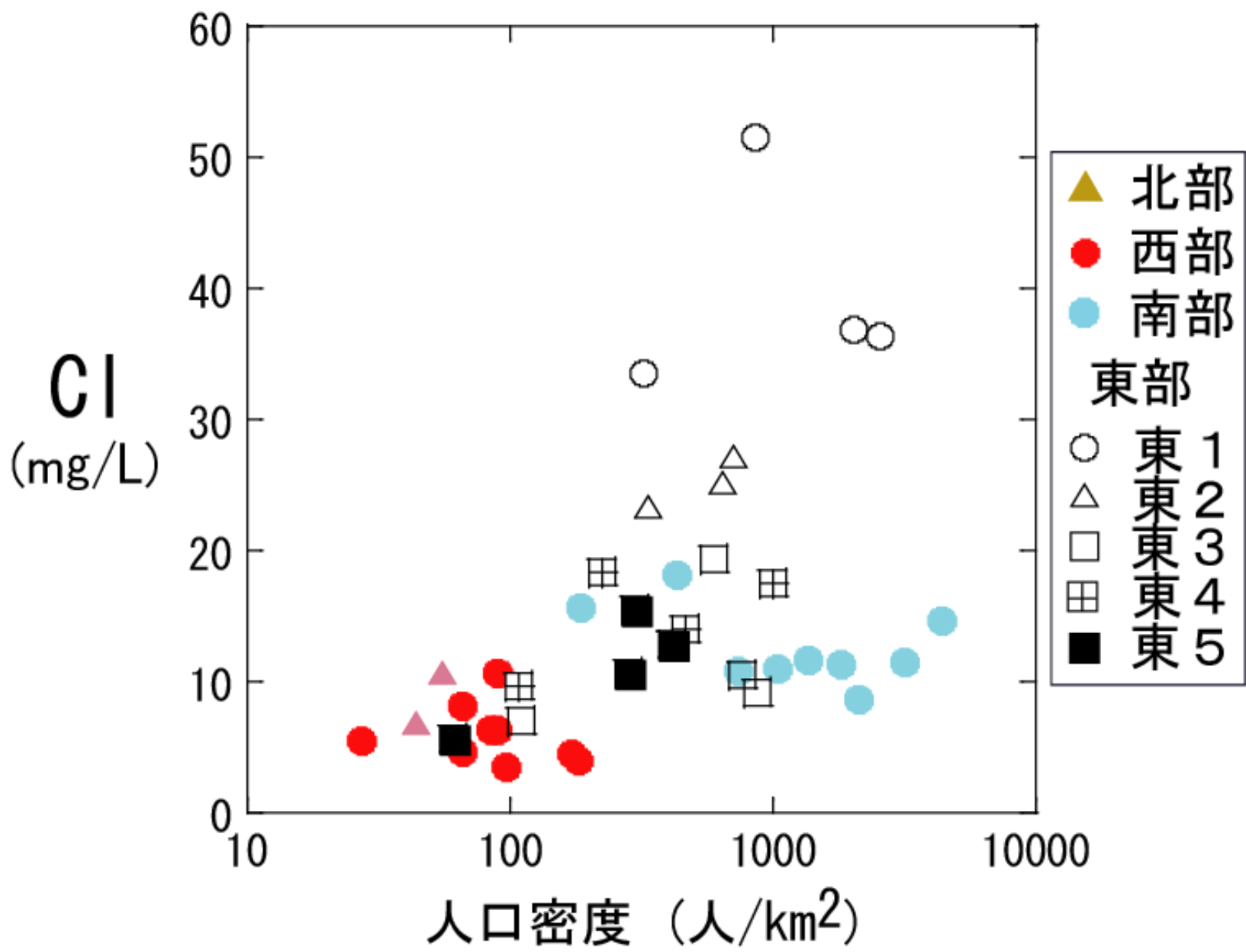
## 3. 硫黄・窒素同位体

- 水質を左右する酸-アルカリ環境や酸化-還元環境の変化と人間活動との関係の解明





ヨウ素は必須元素  
(0.1-0.2mg/日)  
で海産物に多い

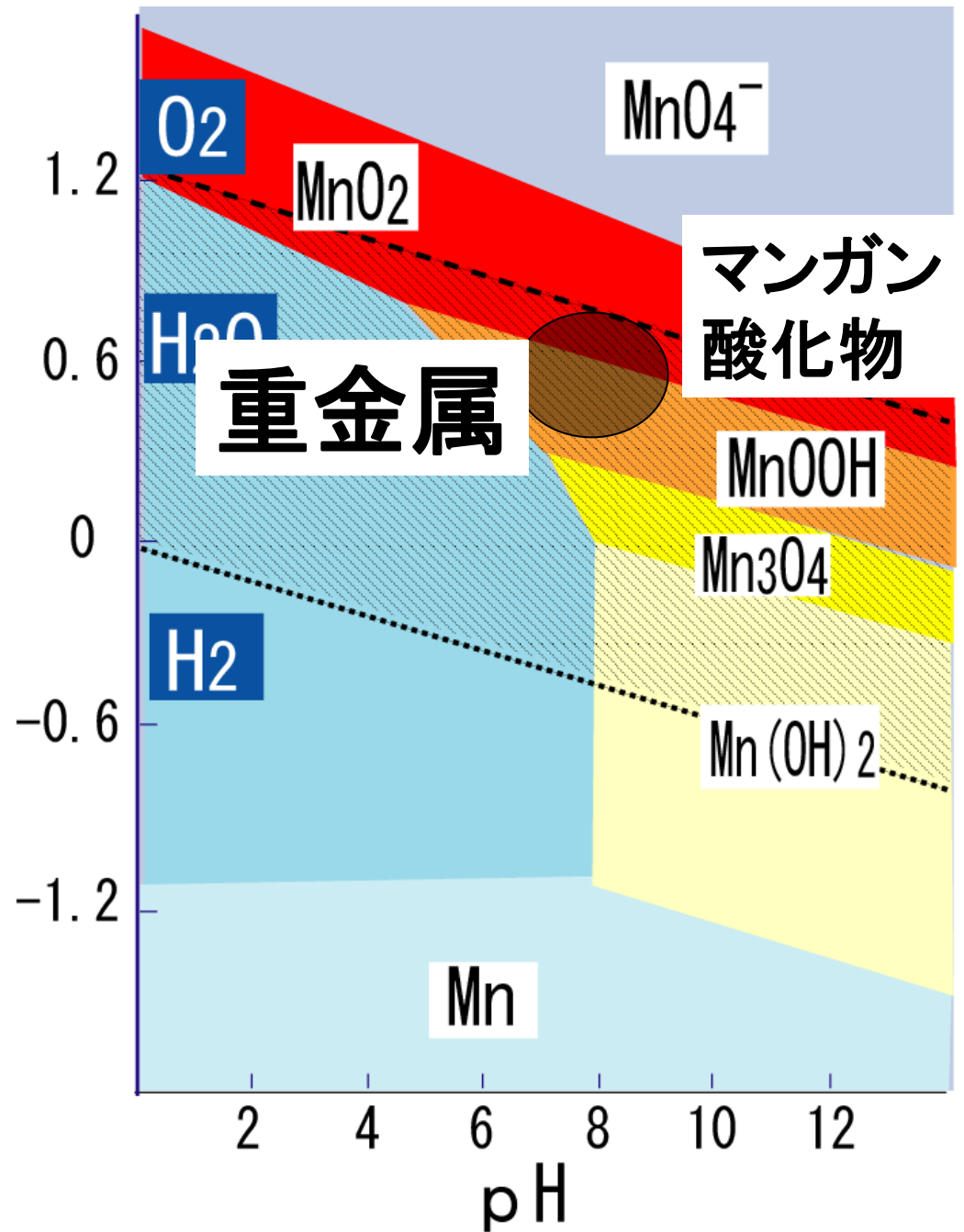


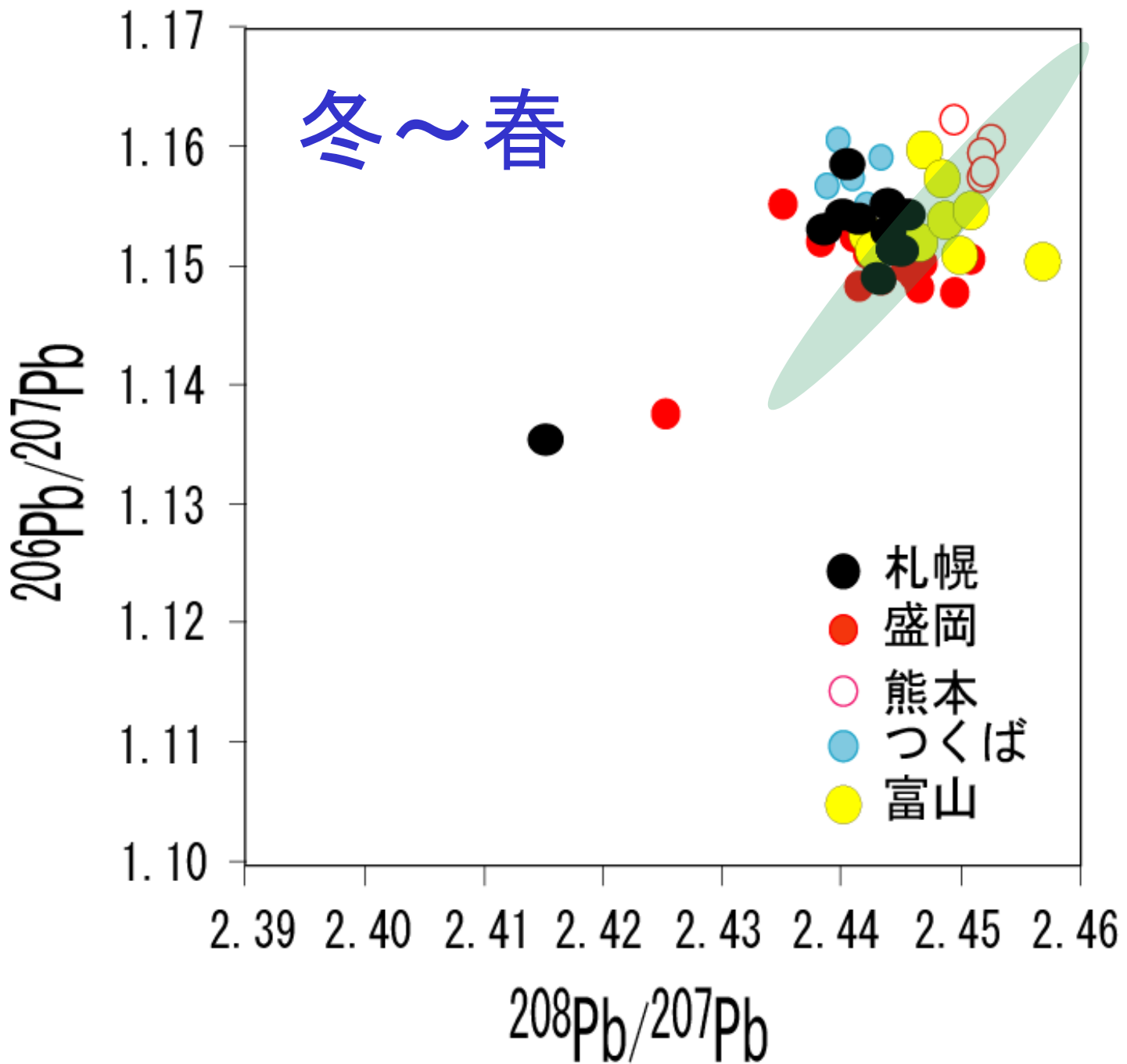
硫酸 (SO<sub>4</sub>)  
硝酸 (NO<sub>3</sub>)  
重炭酸 (HCO<sub>3</sub>)

脱窒  
メタン発酵  
硫酸還元

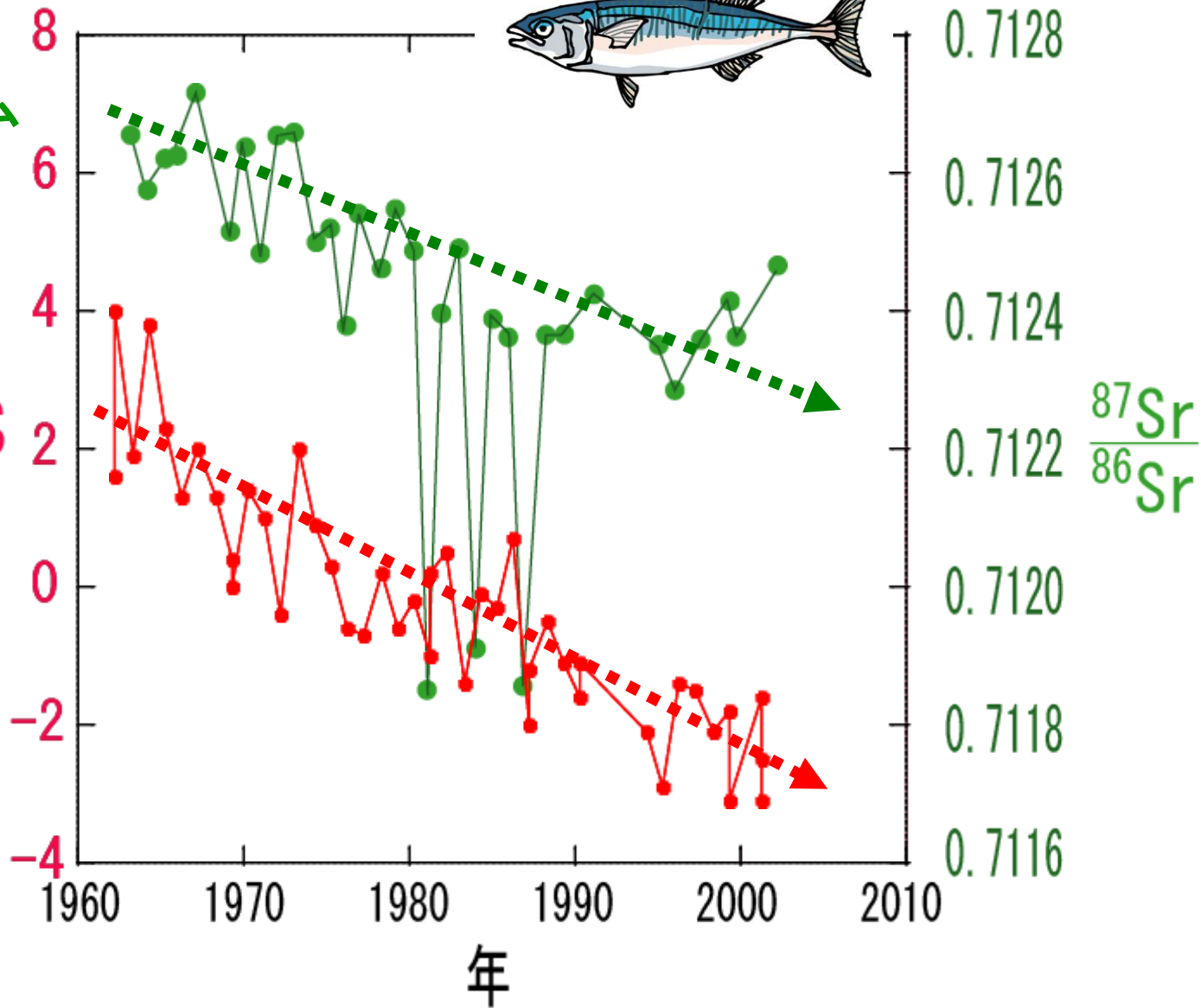
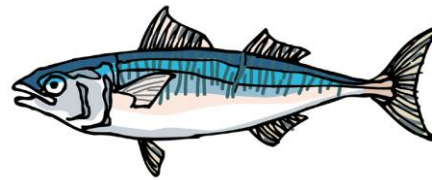
メタン (CH<sub>4</sub>)  
硫化水素 (H<sub>2</sub>S)

Eh



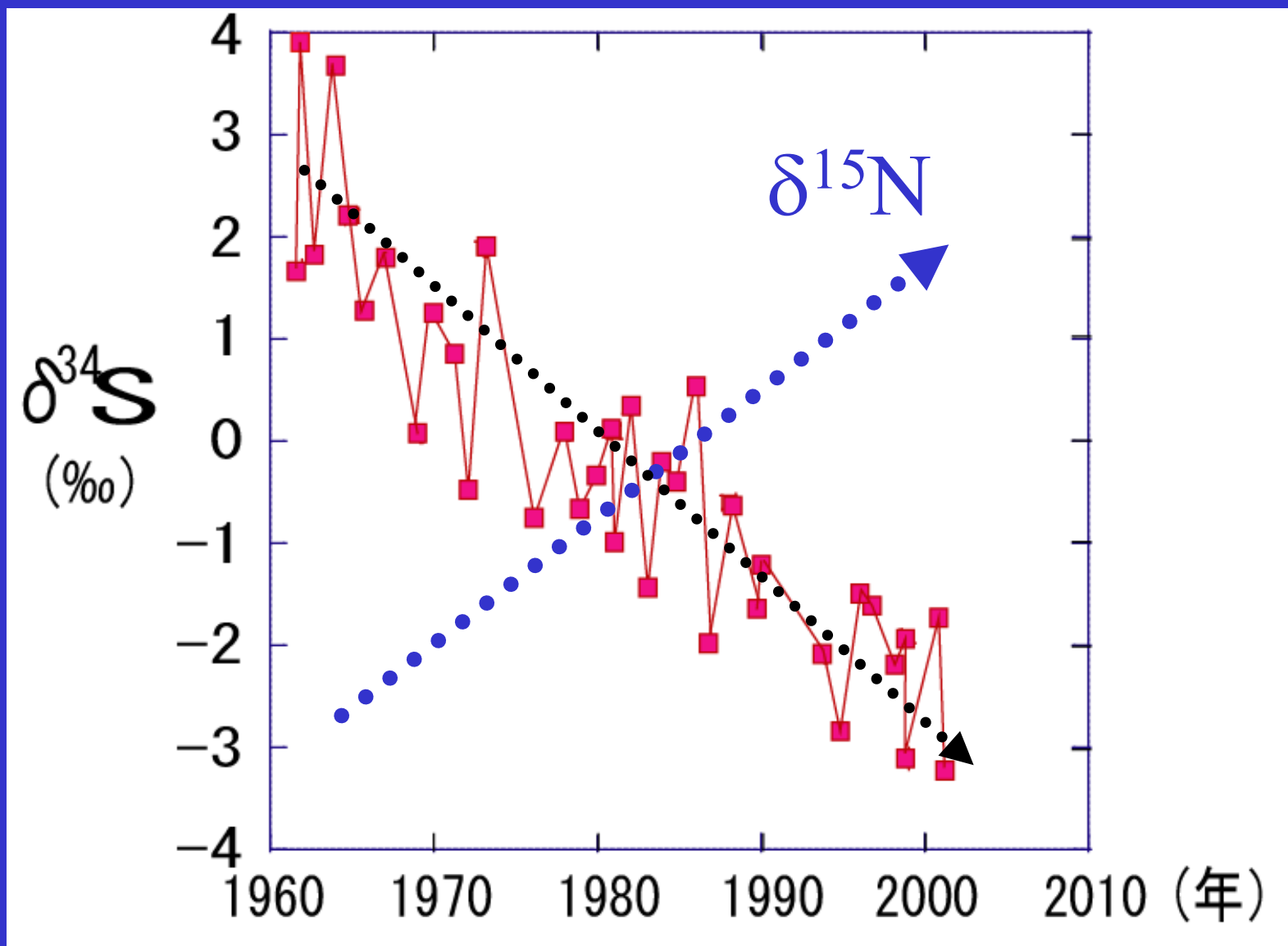


# 琵琶湖湖水の 硫黄と ストロンチウム 同位体組成 の経年変化

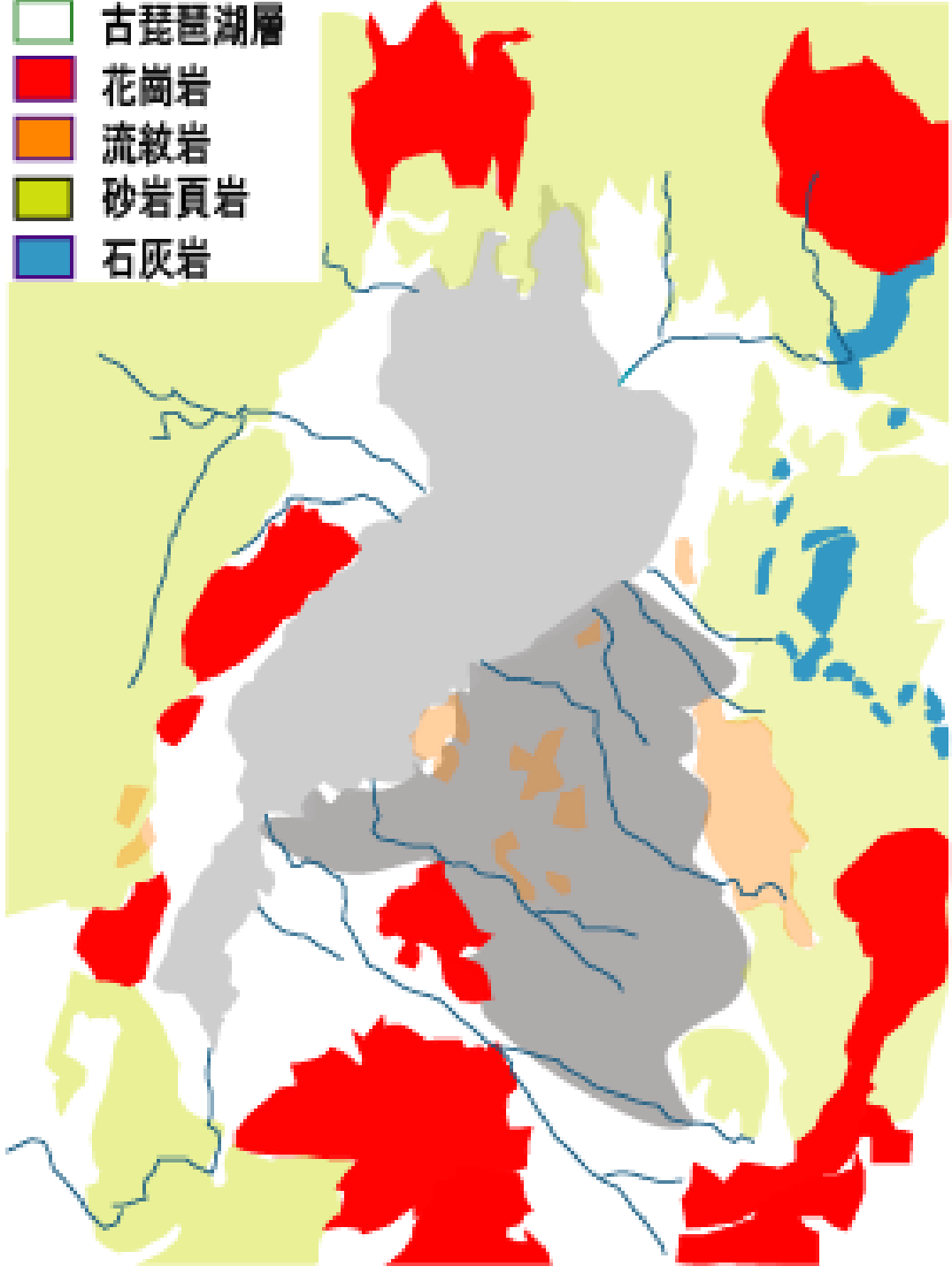


時代と  
共に  
減少！

# 琵琶湖イサザの硫黄同位体組成の経年変化



- 古琵琶湖層
- 花崗岩
- 流紋岩
- 砂岩頁岩
- 石灰岩



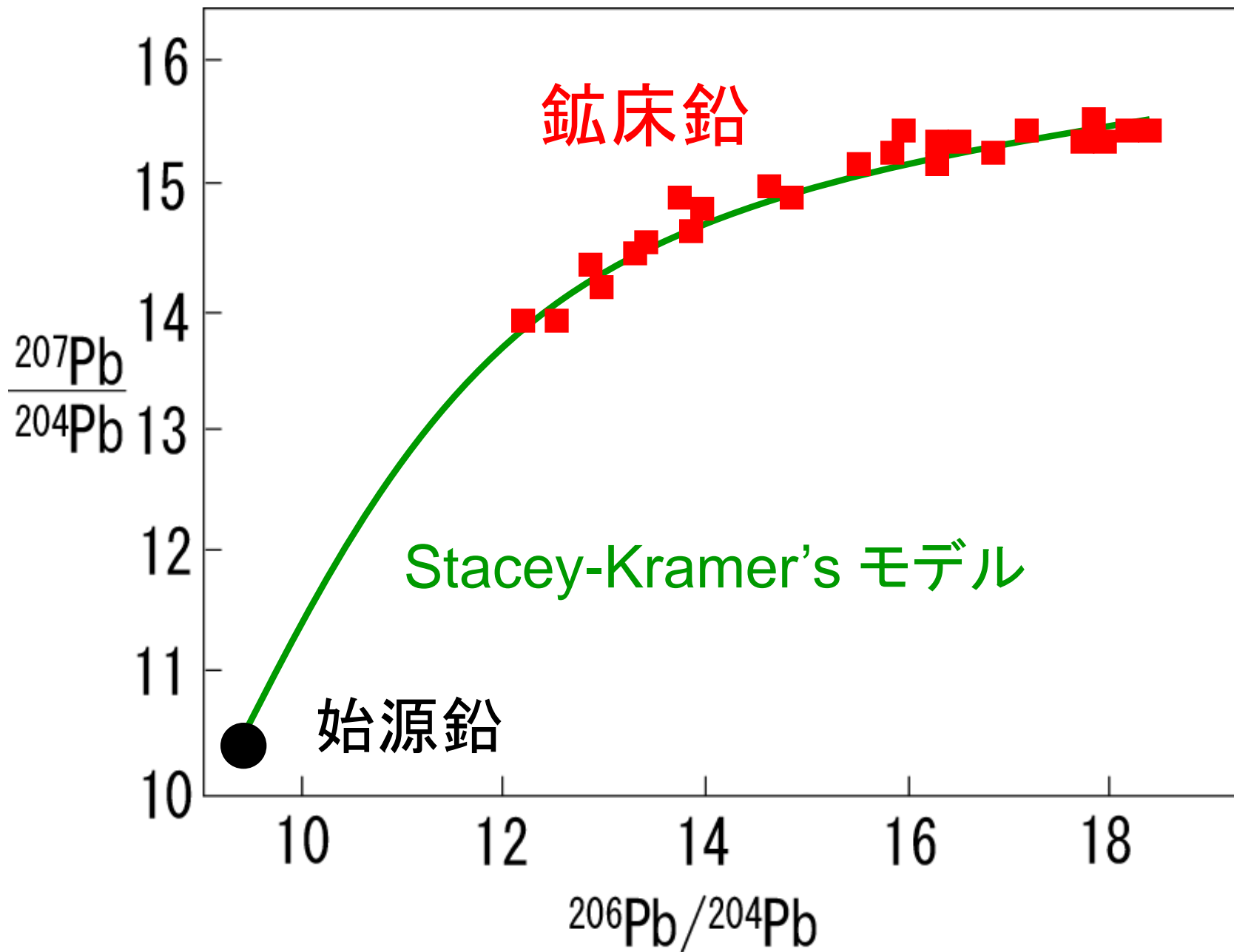
河川水の  
硫黄と  
ストロンチウム  
同位体組成  
による解析

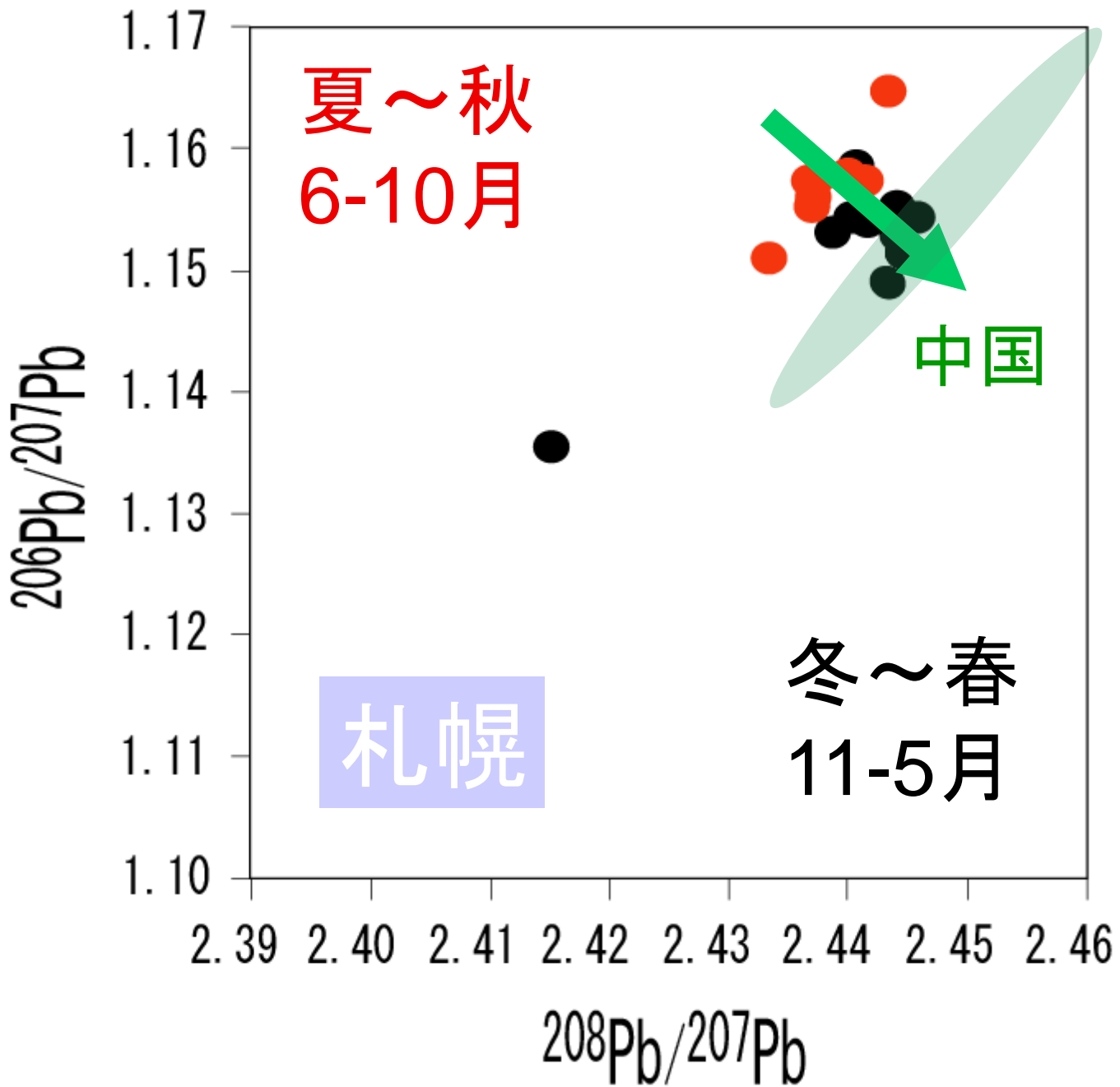


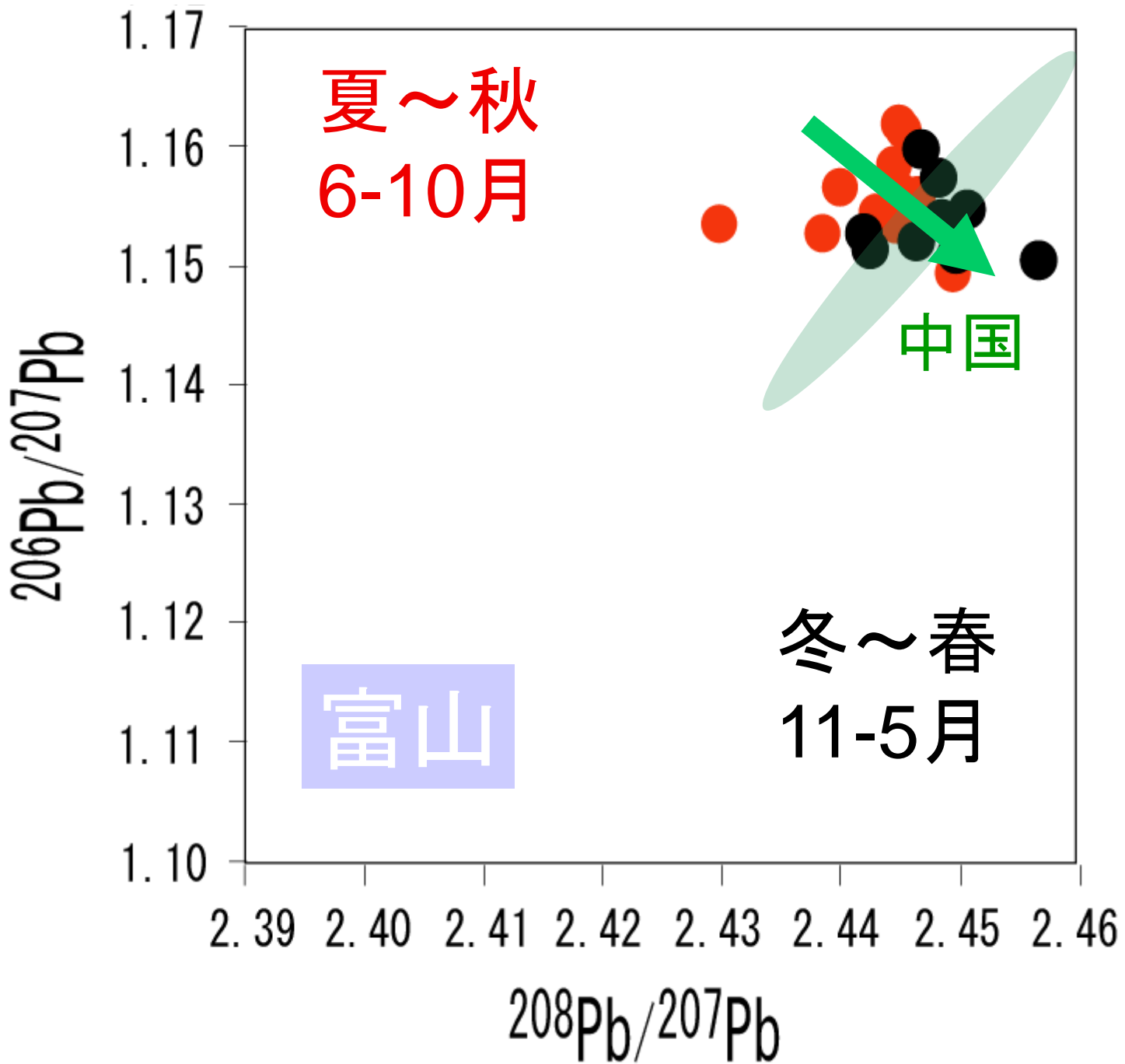
東部の  
農業地域  
の影響！

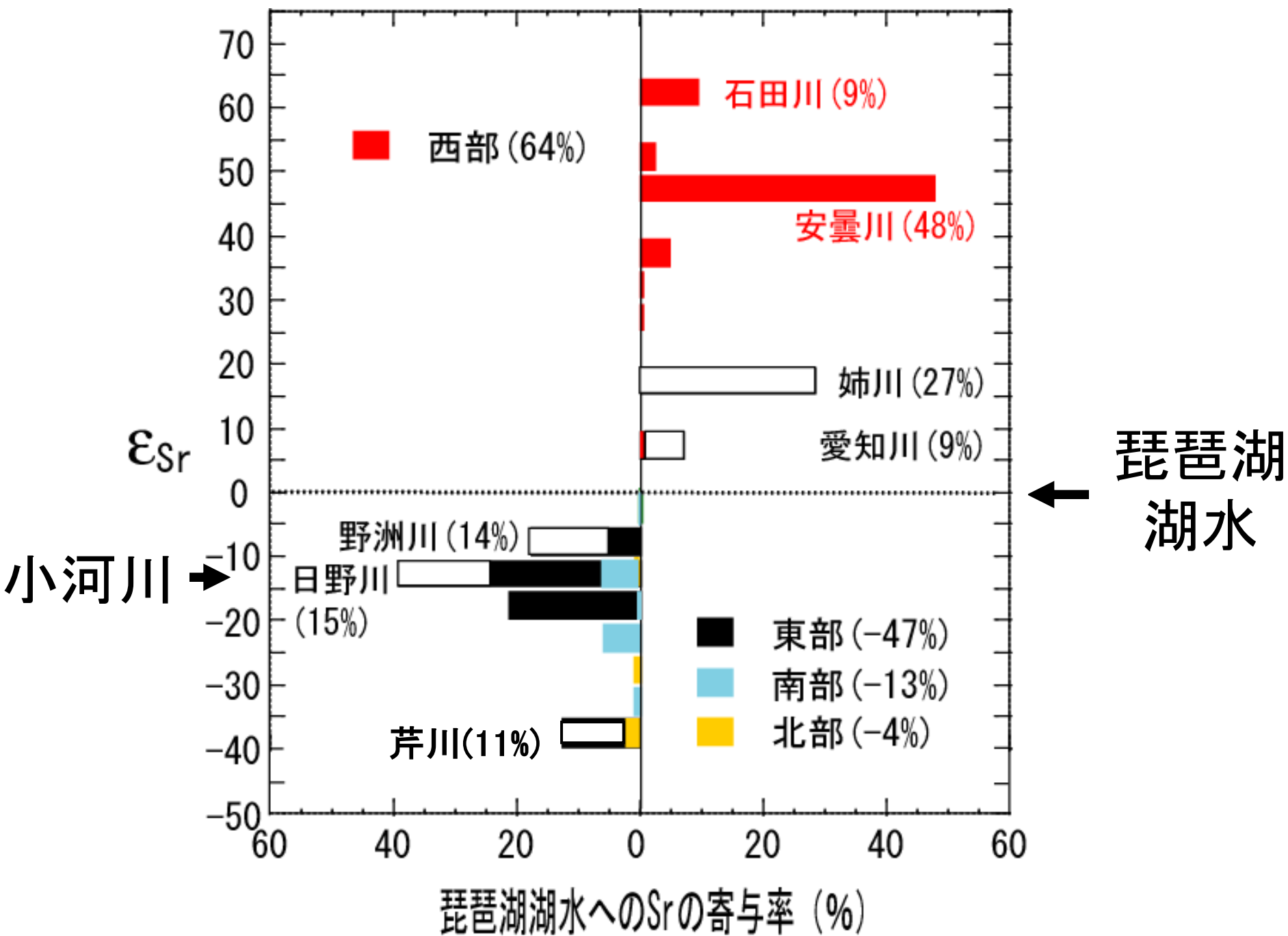
琵琶湖  
の水質

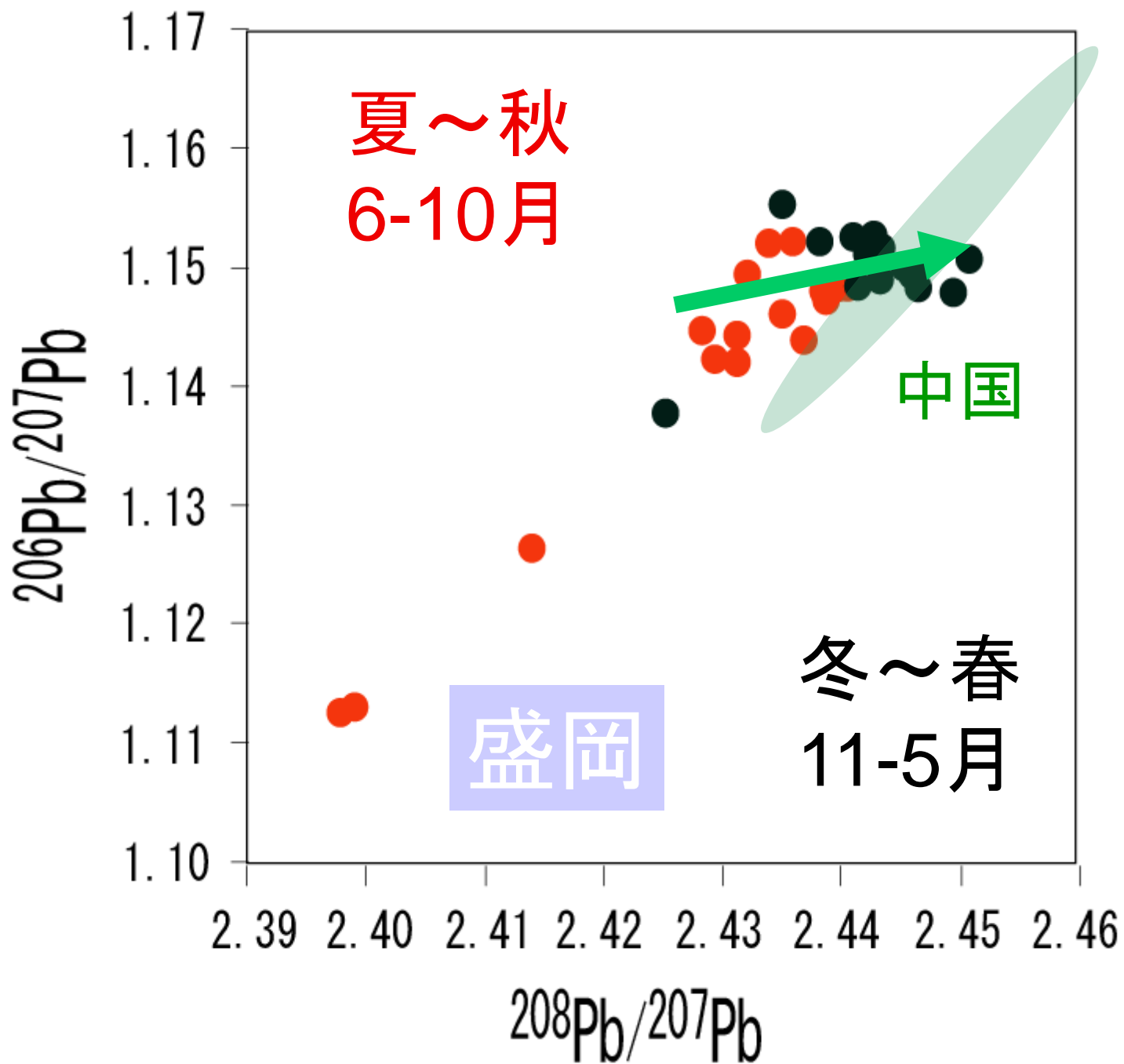
水質  
変化  
の  
原因  
？

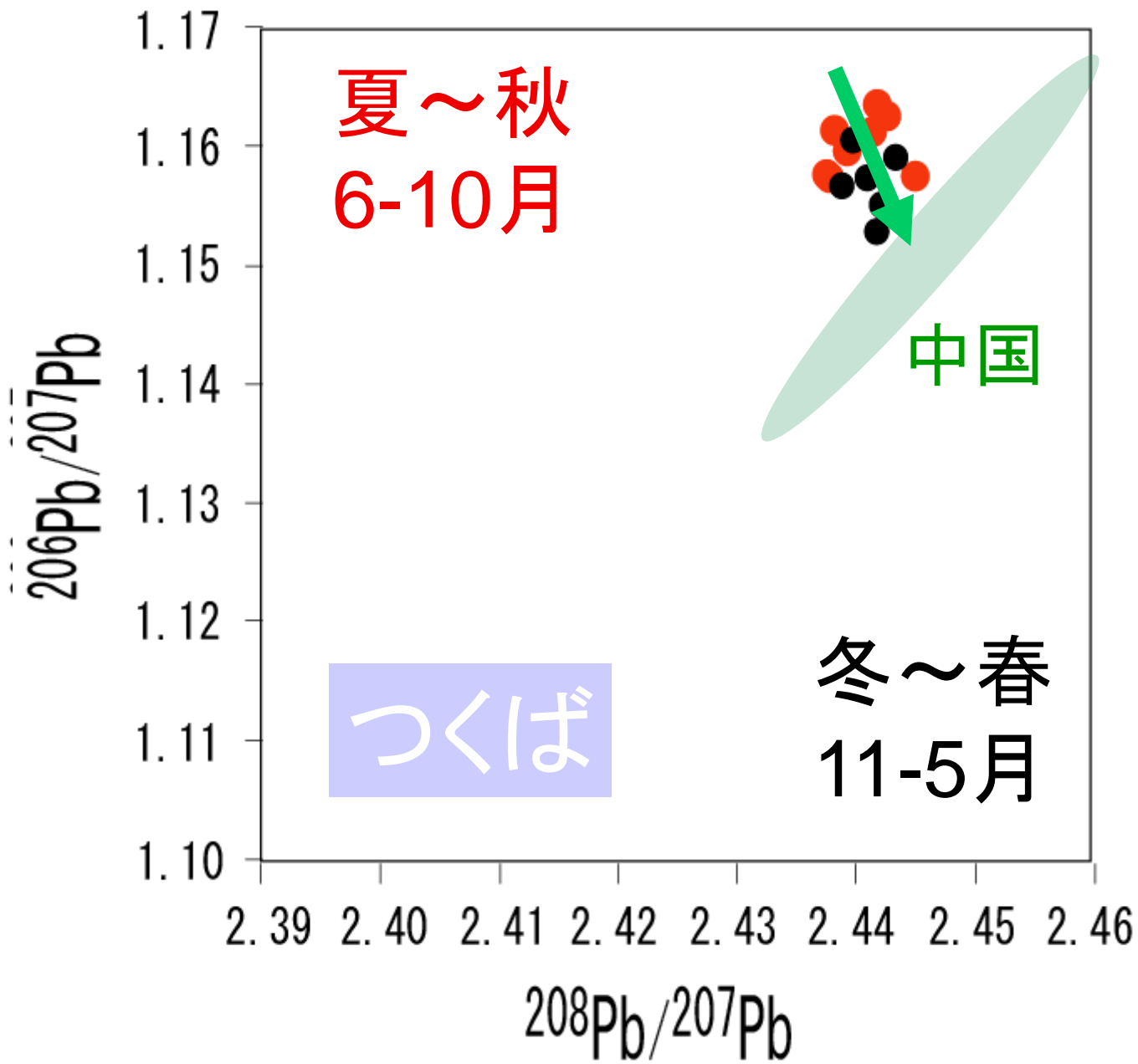


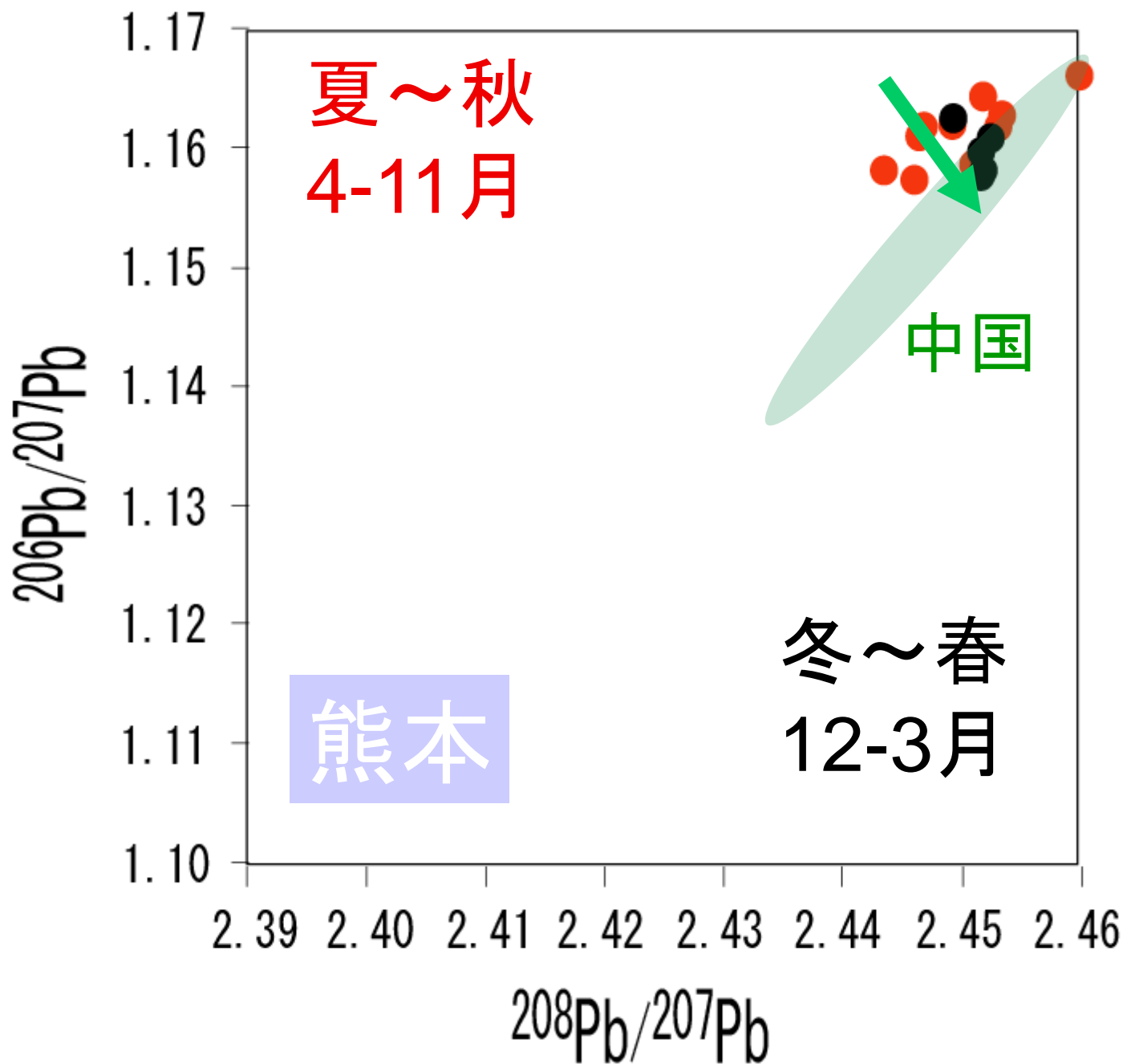


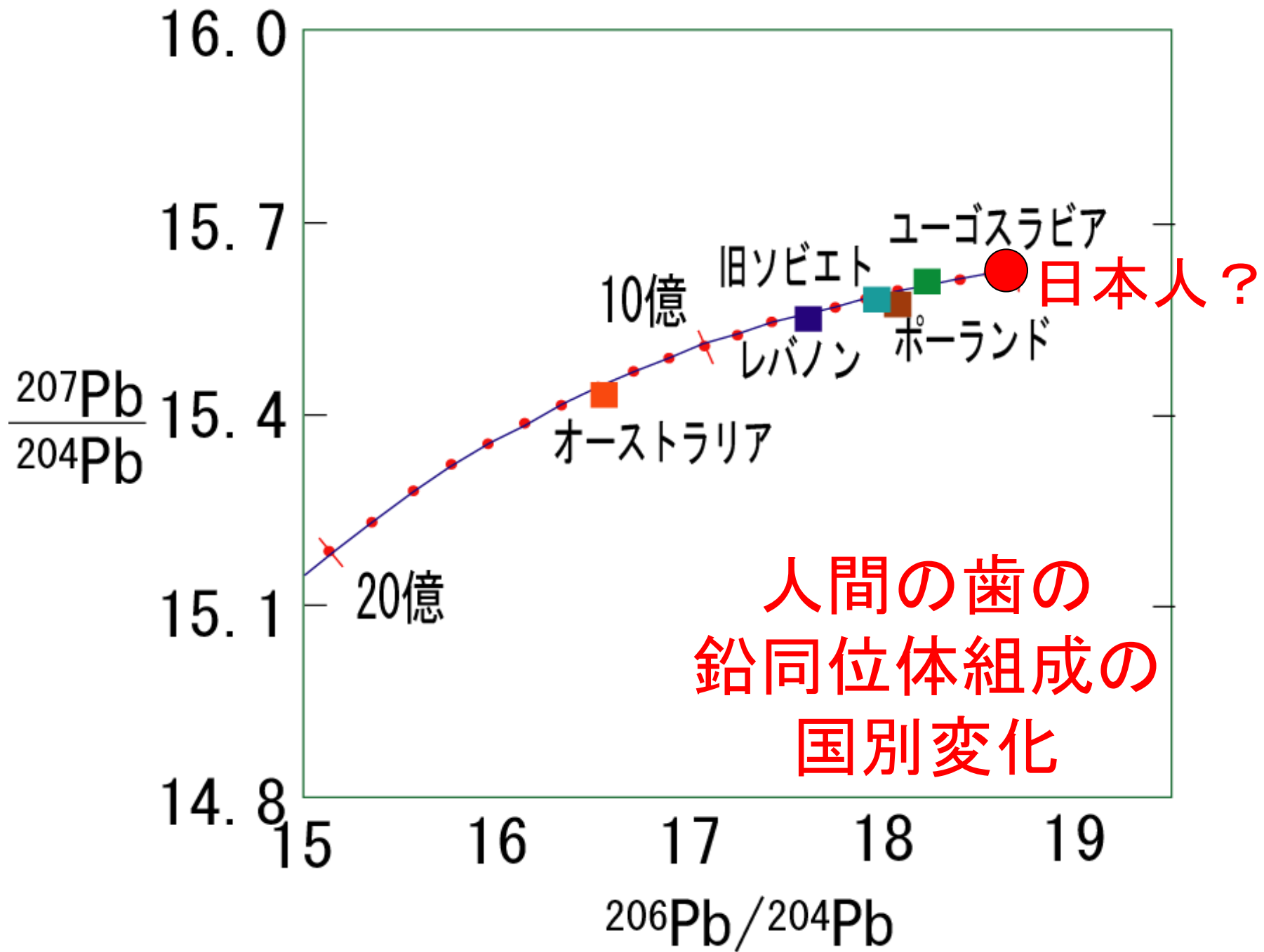




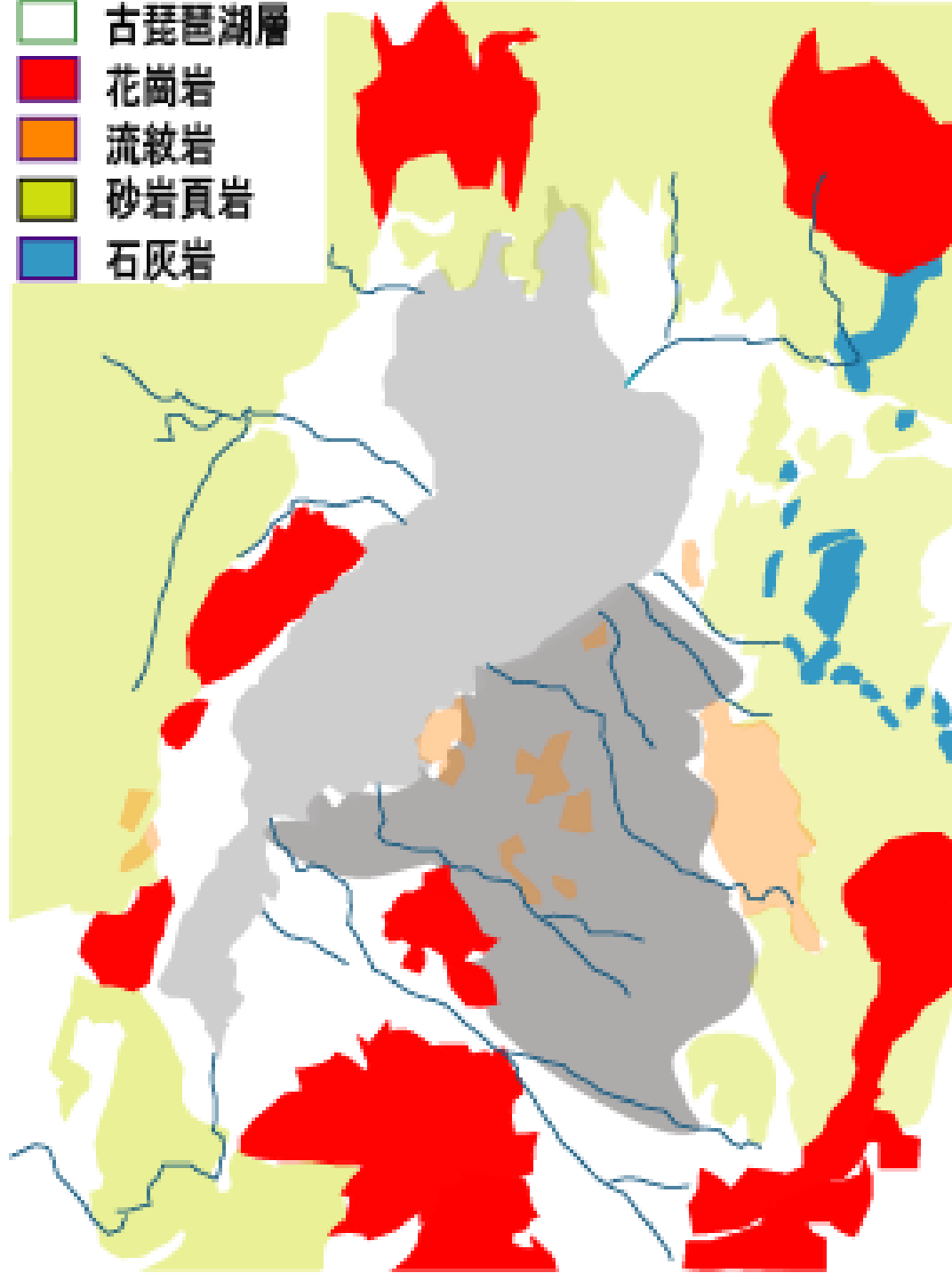








- 古琵琶湖層
- 花崗岩
- 流紋岩
- 砂岩頁岩
- 石灰岩



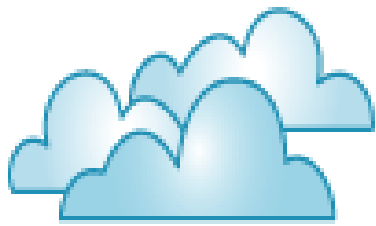
河川水の  
硫黄と  
ストロンチウム  
同位体組成  
による解析



東部の  
農業地域  
の影響！

# 琵琶湖 の水質

## 水質 変化 の 原因 ？

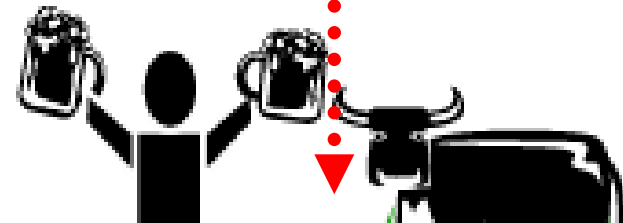


# 水質解析から得られた 琵琶湖の環境変化の 地球化学的シナリオ



有機物:  $\text{CH}_2\text{O}$

硫酸:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



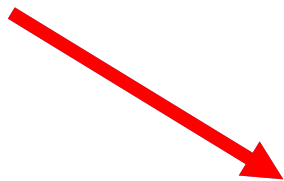
酸( $\text{H}^+$ )発生

$\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

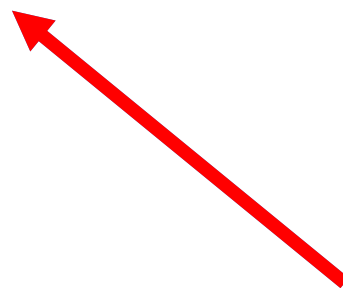
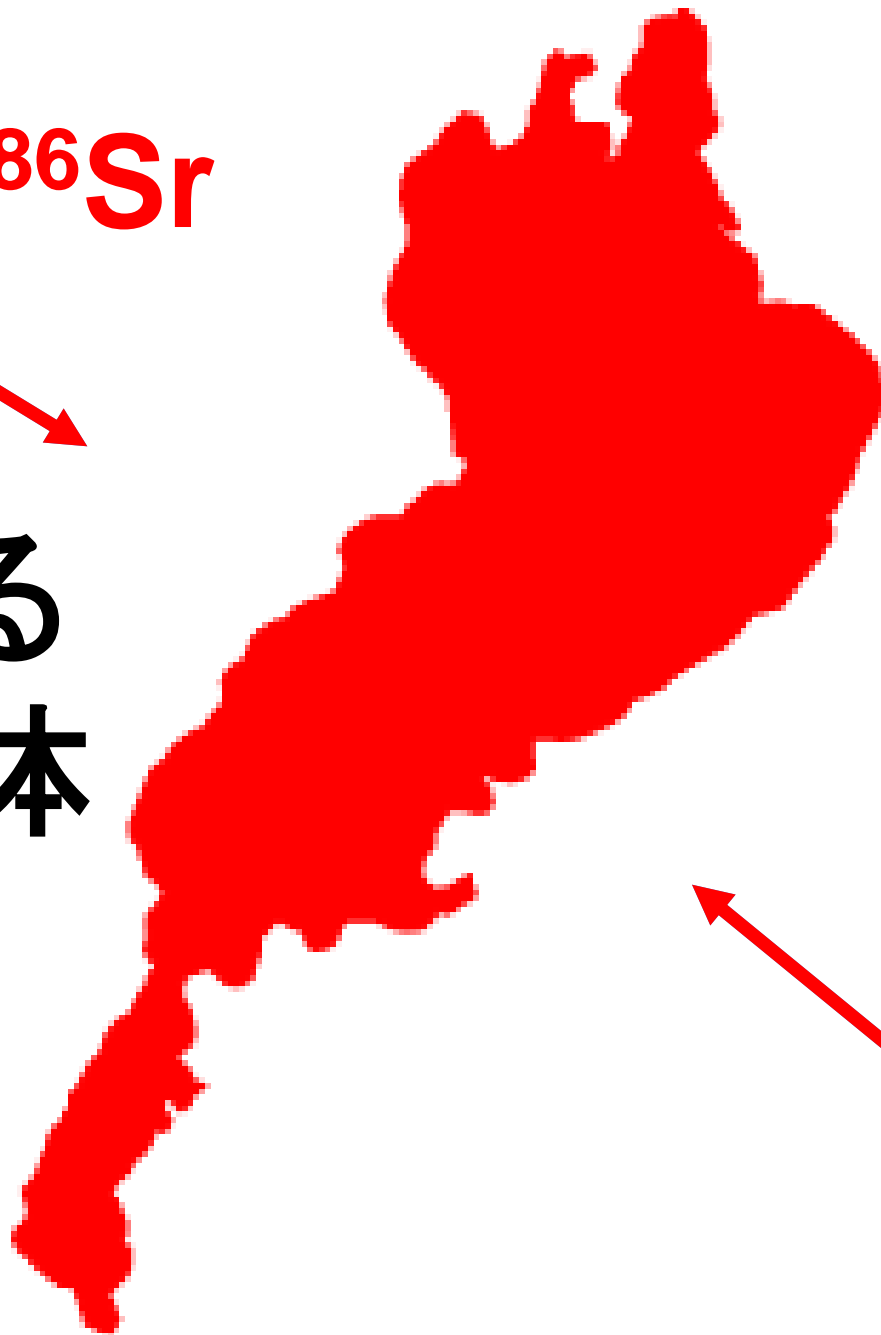
平野部の岩石から  
ミネラル( $\text{Sr}$ )の溶脱

低 $\delta^{34}\text{S}$

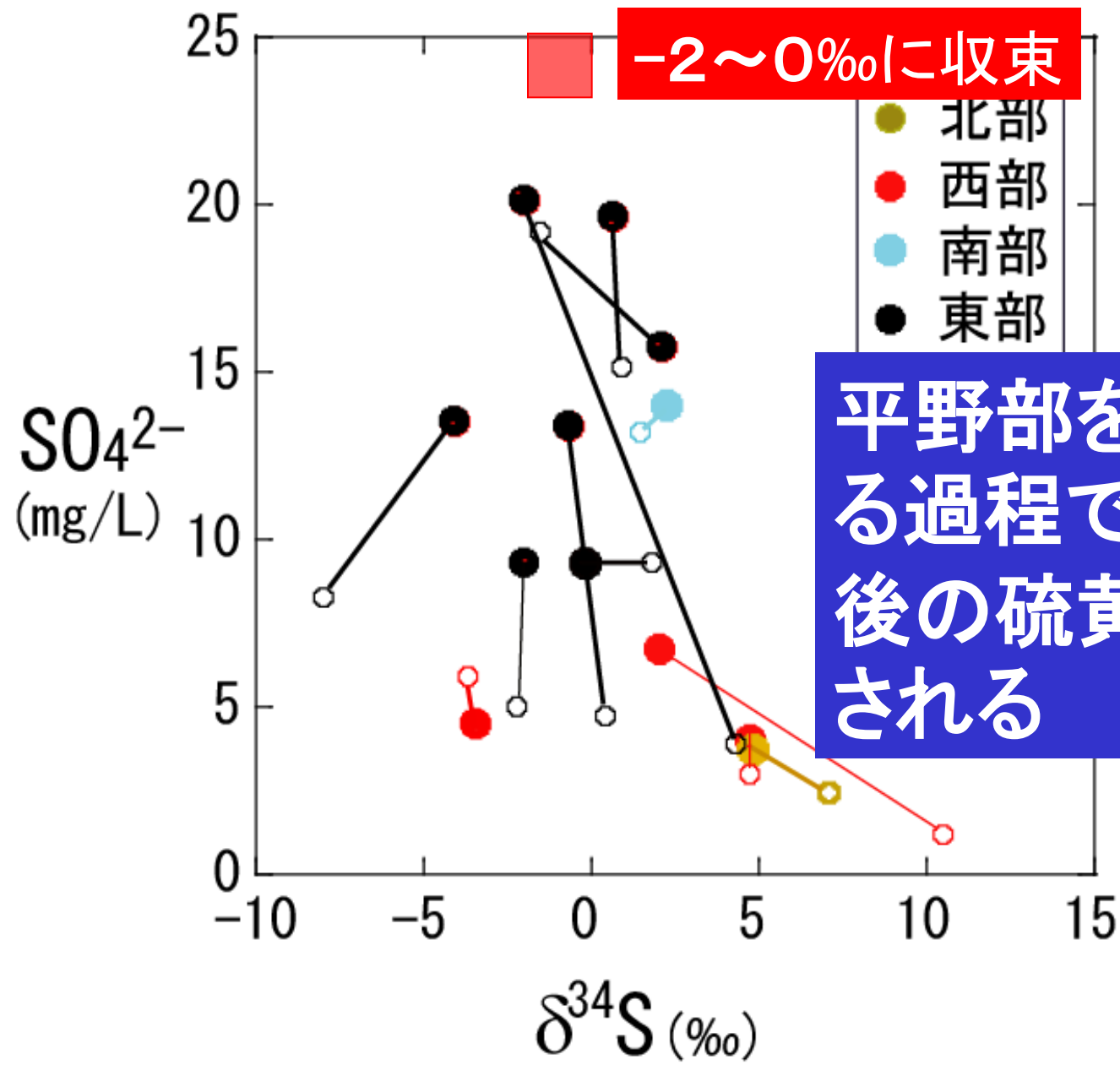
低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$



流入する  
河川全体  
の変化



# 上流一下流間での硫黄の濃度と同位体組成の変化



# 琵琶湖流入河川の水質

北部：花崗岩

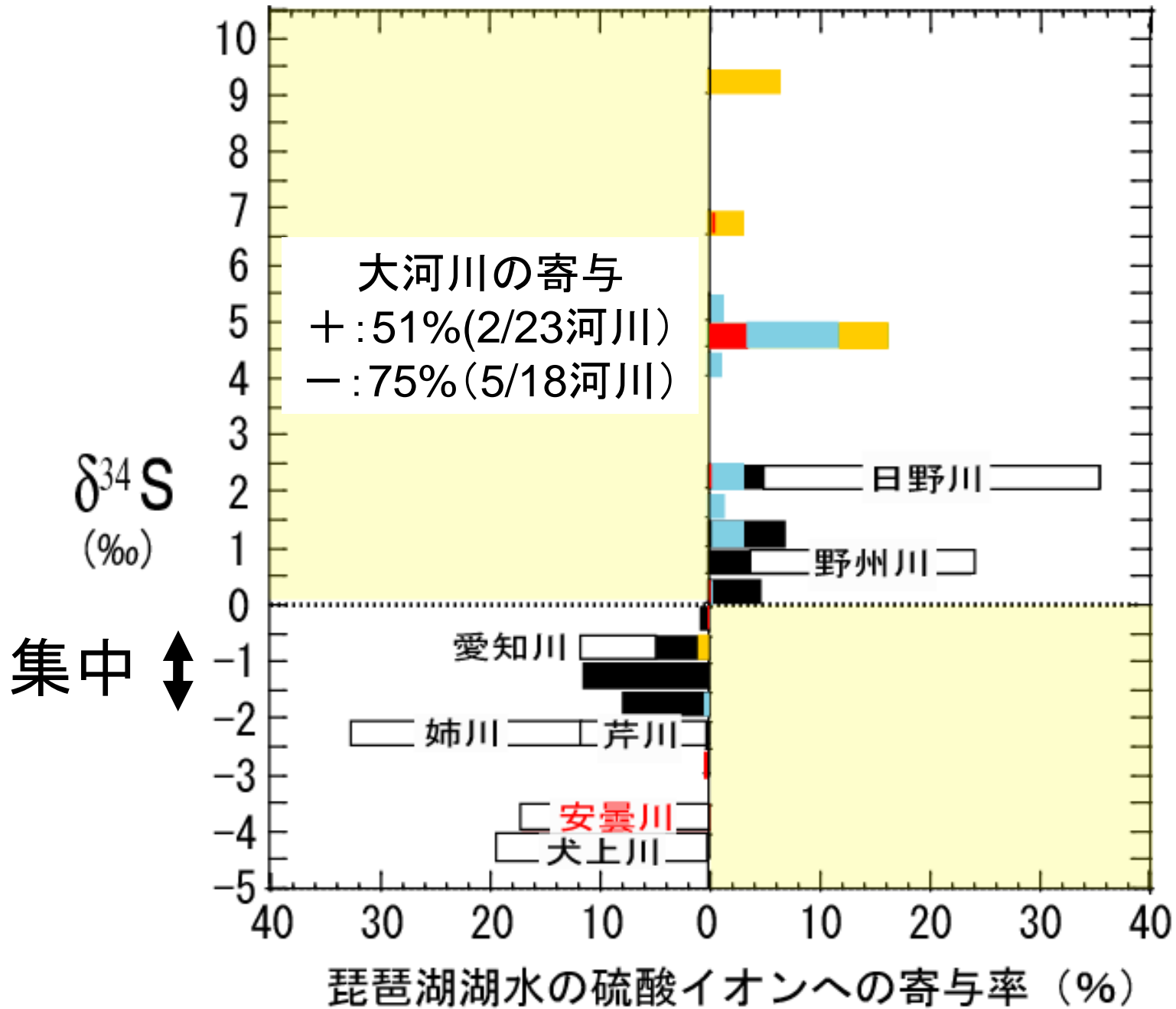
西部：花崗岩、砂岩頁岩

南部：都市化地域

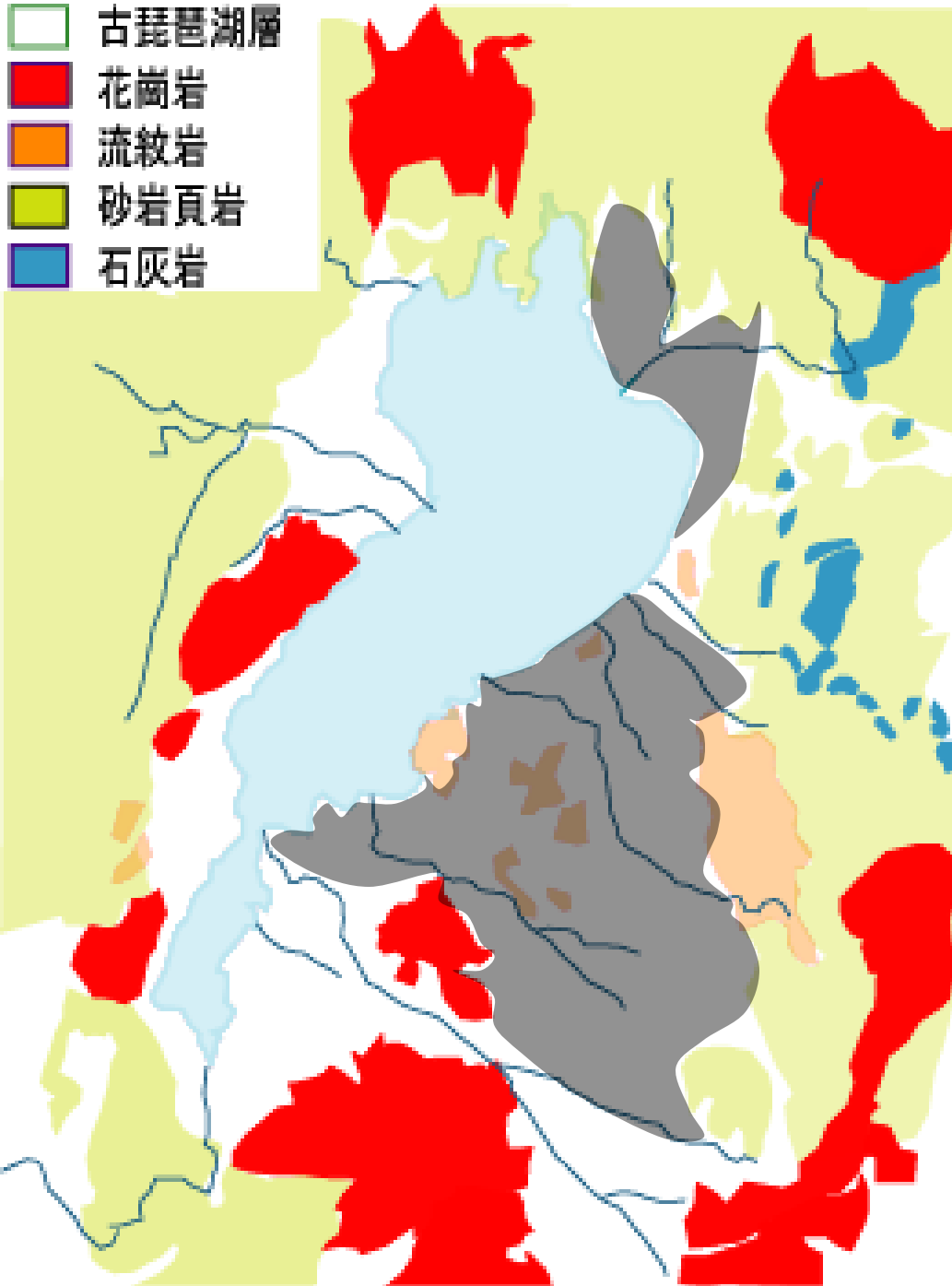
東部：農業地域

(北～南：5地域に細分)

結論：平野部の農業活動







有機物:  $\text{CH}_2\text{O}$   
硫酸  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$



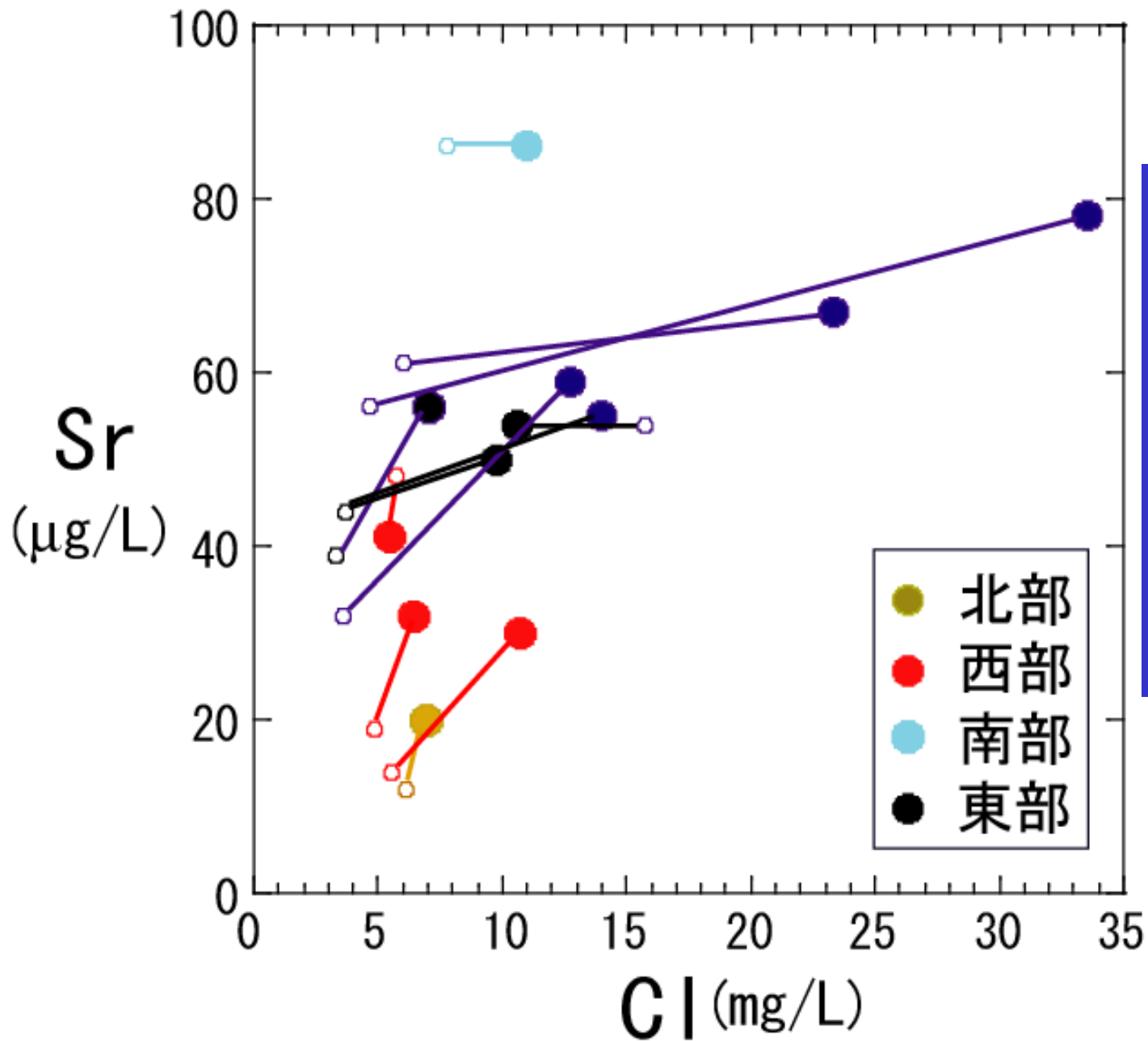
$\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$



酸 ( $\text{H}^+$ ) 発生



平野部の岩石から  
ミネラル  
(Ca, Mg, Na, K, Sr, Ba)  
を溶脱



平野部を  
流れる  
過程で  
Sr濃度が  
高くなる

# 1. 琵琶湖水質の経年変化の原因

- ストロンチウム (Sr) – 硫黄 (S) 同位体
- 元素組成 (主成分元素、微量元素)

1-1. 河川水の水質の地域性: 地質, 人間活動

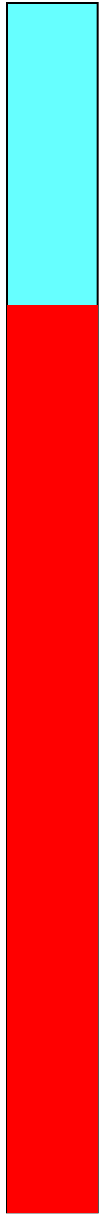
1-2. 湖水の水質変化: 東部地域の農業活動

1-3. 水質指標

# 2. 琵琶湖 – 淀川水系への展開

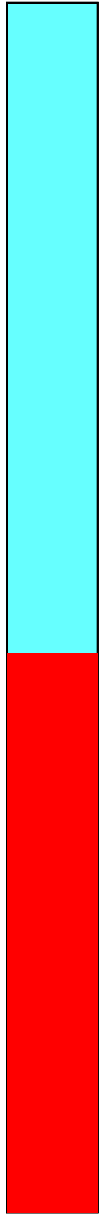
2-1. 琵琶湖の環境変化の復元

2-2. 淀川水系へのポイントソースとしての  
琵琶湖評価



$$\delta^{34}\text{S} =$$

$$\left\{ \frac{\left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{河川水}}}{\left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{標準物質}}} - 1 \right\} \times 10^3$$



$$\delta^{34}\text{S} =$$

$$\left\{ \frac{\left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{河川水}}}{\left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{琵琶湖湖水}}} - 1 \right\} \times 10^3$$

琵琶湖湖水

# $\delta^{34}\text{S}$ と $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 減少の原因？

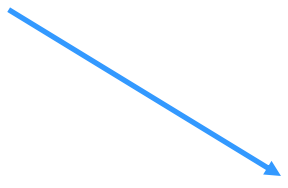
## 1. 起源物質の変化

低い  $\delta^{34}\text{S}$  と低い  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  をもつ河川の流入量が増加

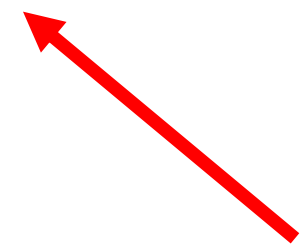
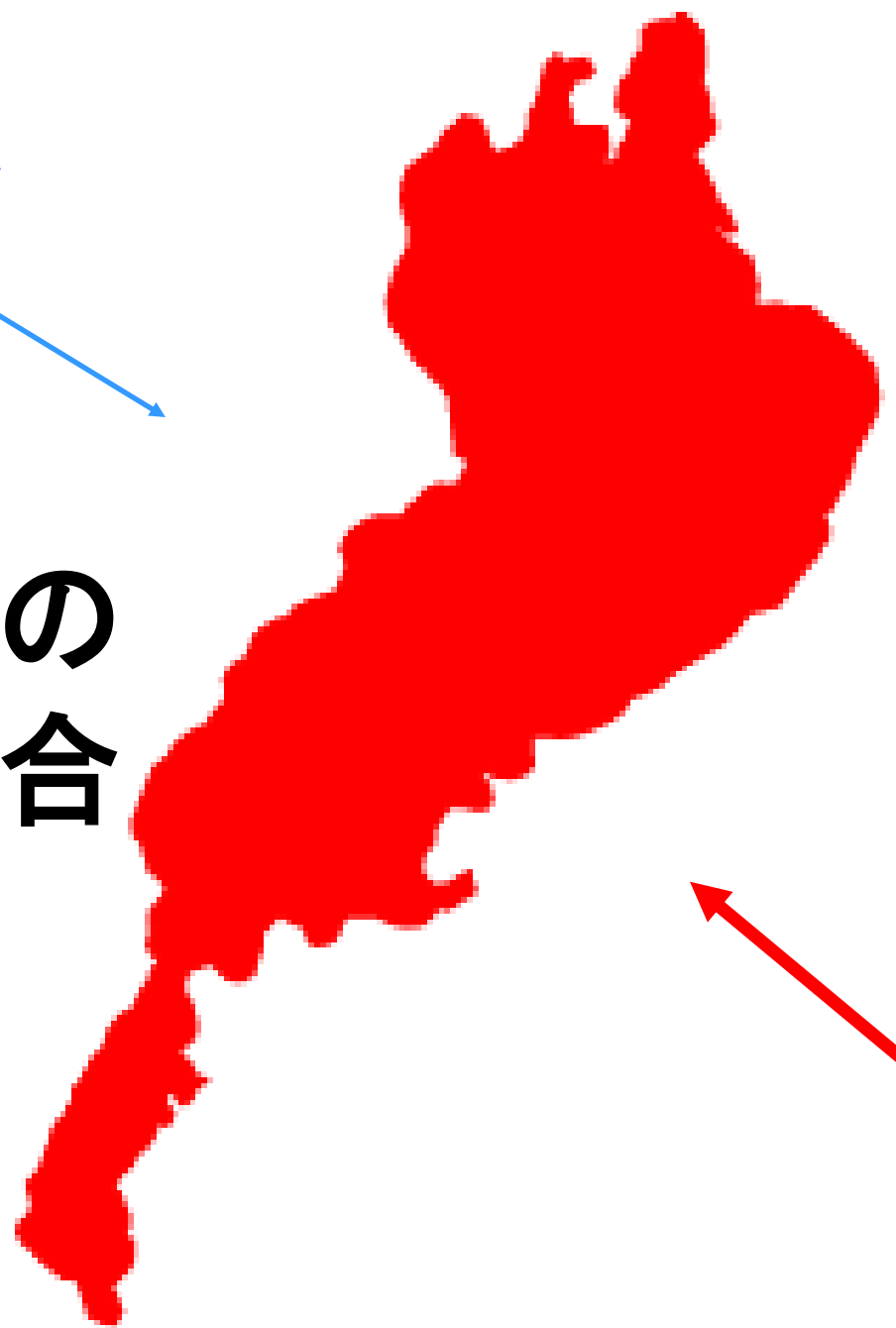
## 2. 同位体効果

硫酸還元により生じた低い  $\delta^{34}\text{S}$  による効果

高 $\delta^{34}\text{S}$   
高 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$   
の低下



流入河川の  
寄与の割合  
の変化



硫酸還元

脱窒

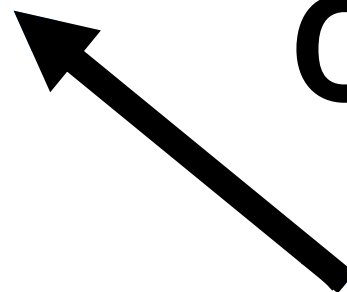
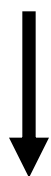
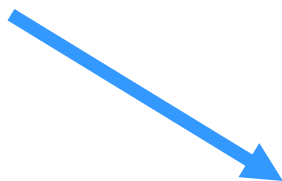
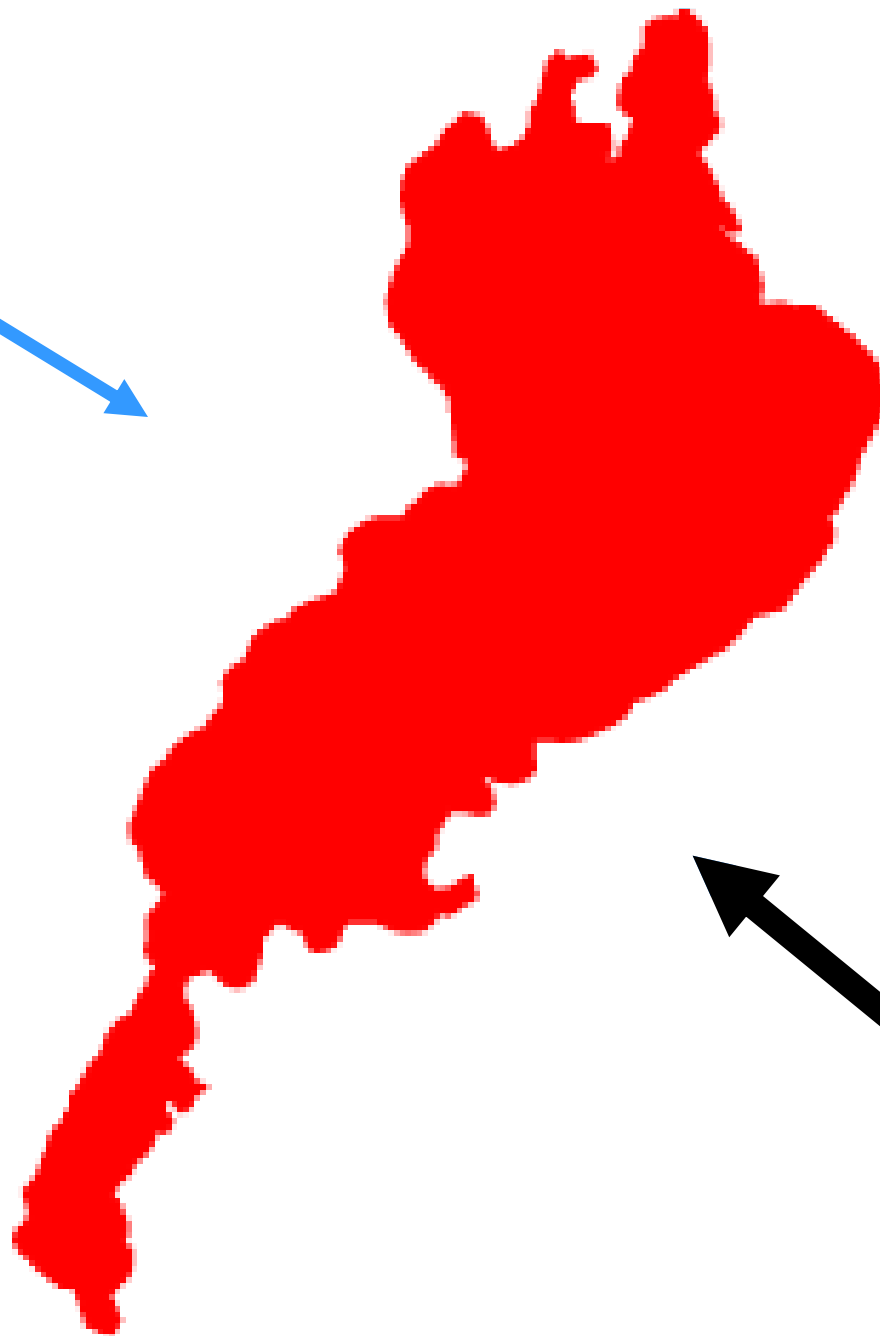
富栄養化

C,N,P  
S

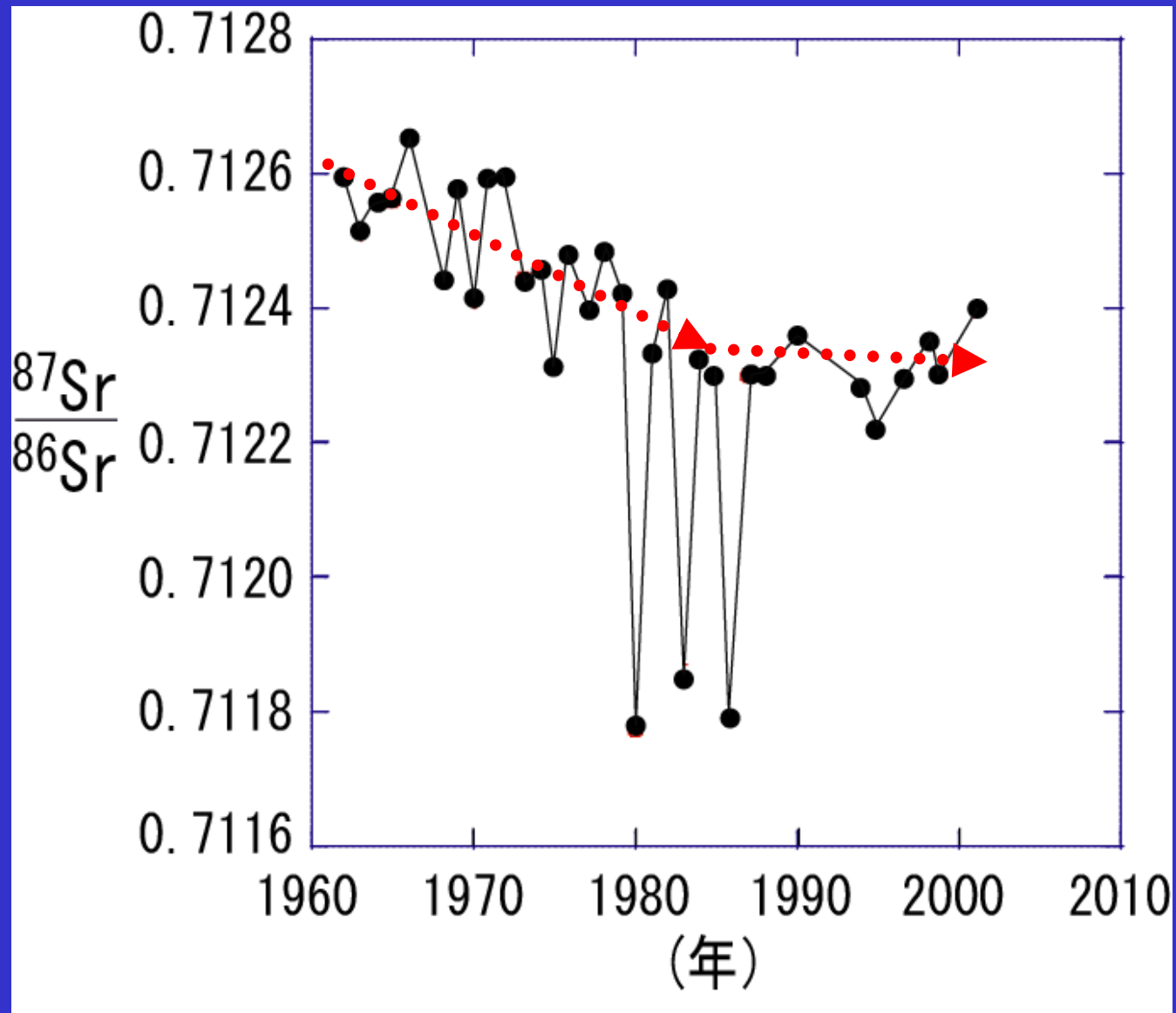
$\text{SO}_4$

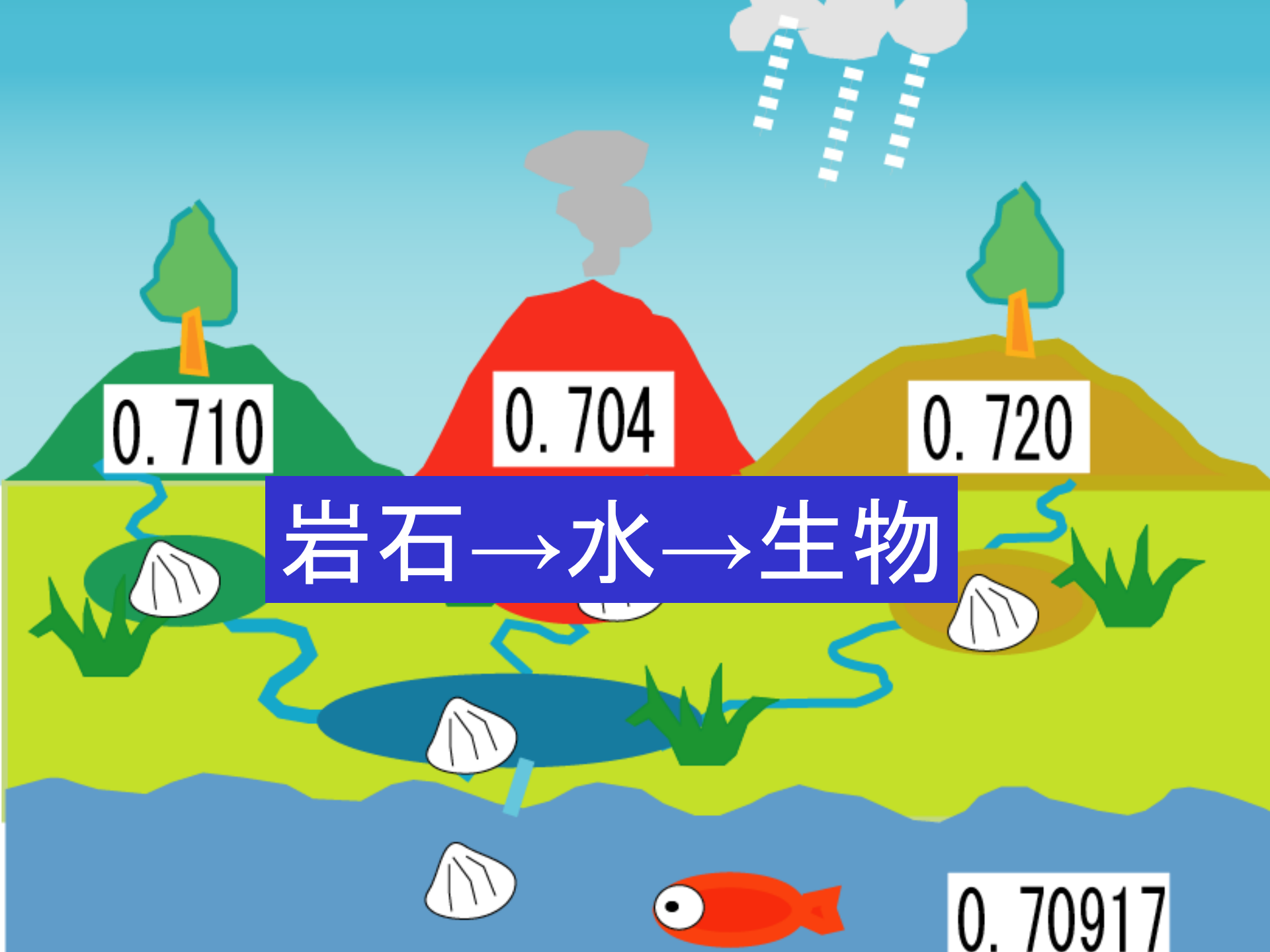
$\text{H}_2\text{S}$

低 $\delta^{34}\text{S}$



# 琵琶湖湖水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の経年変化





0.710

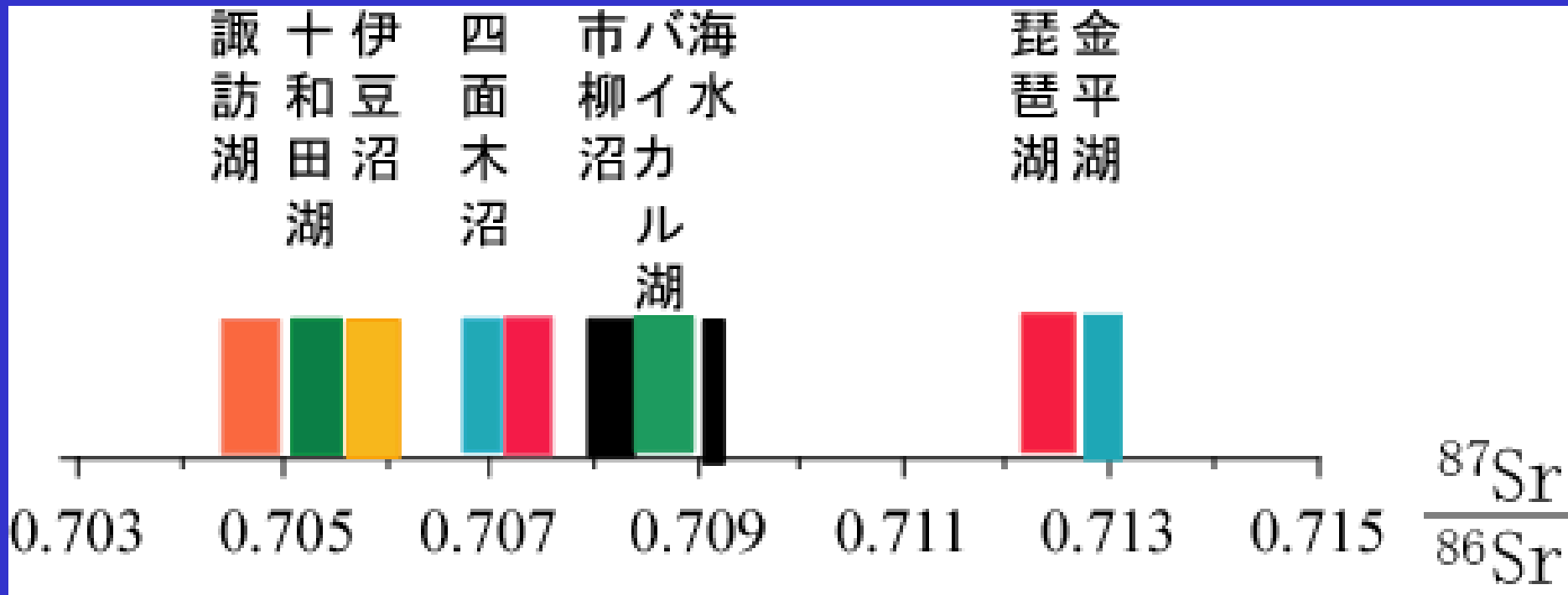
0.704

0.720

岩石 → 水 → 生物

0.70917

# 湖沼の水のSr同位体組成



- 湖沼水のSr同位体組成は湖沼に応じて特有の値を示す。
- 地質のSr同位体組成を反映する

0.709, 0.72±0.01

0.712±0.001

>0.72

0.708±0.001

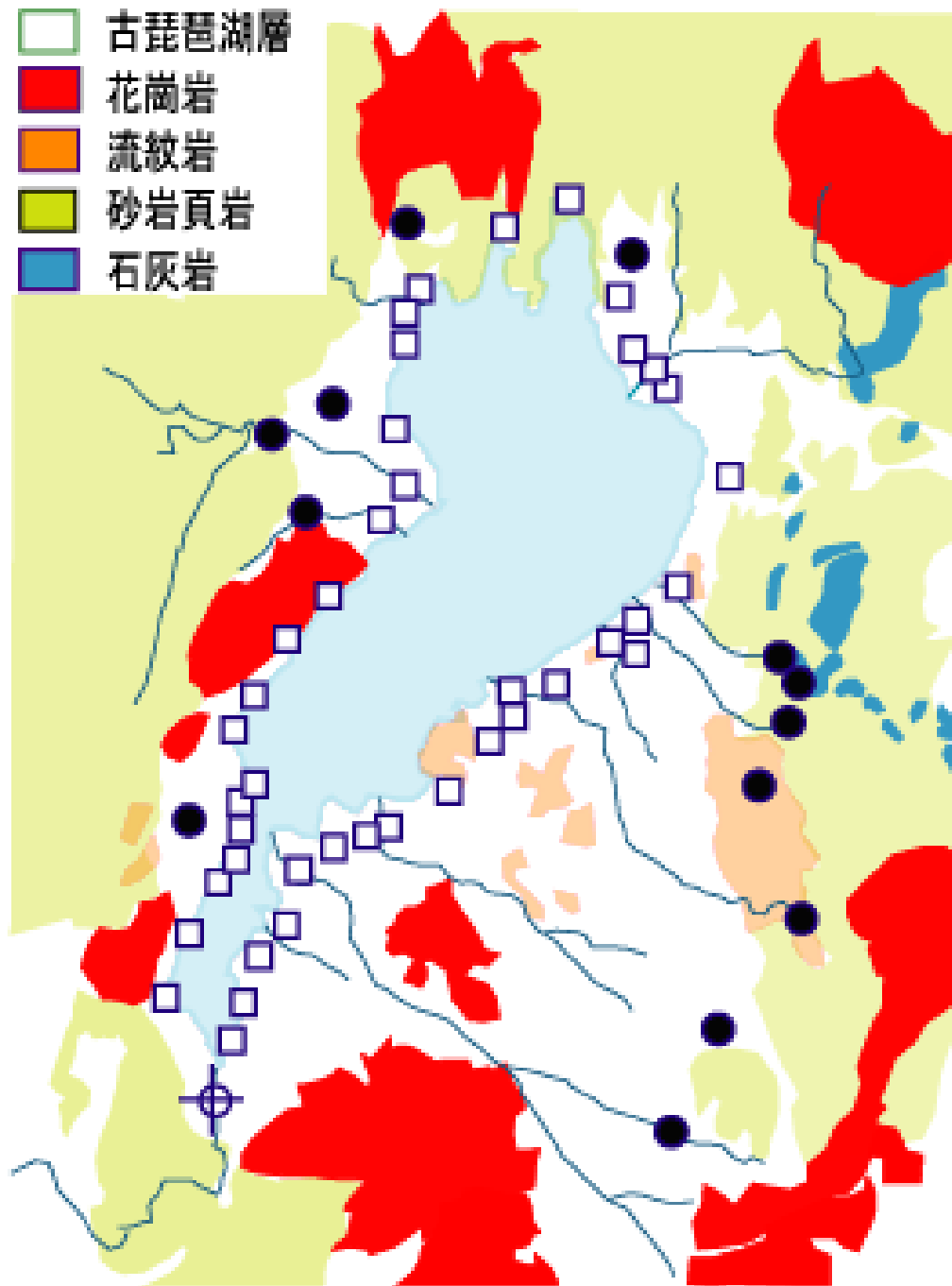
古琵琶湖層

花崗岩

流紋岩

砂岩頁岩

石灰岩



## 河川水 試料採取 地点

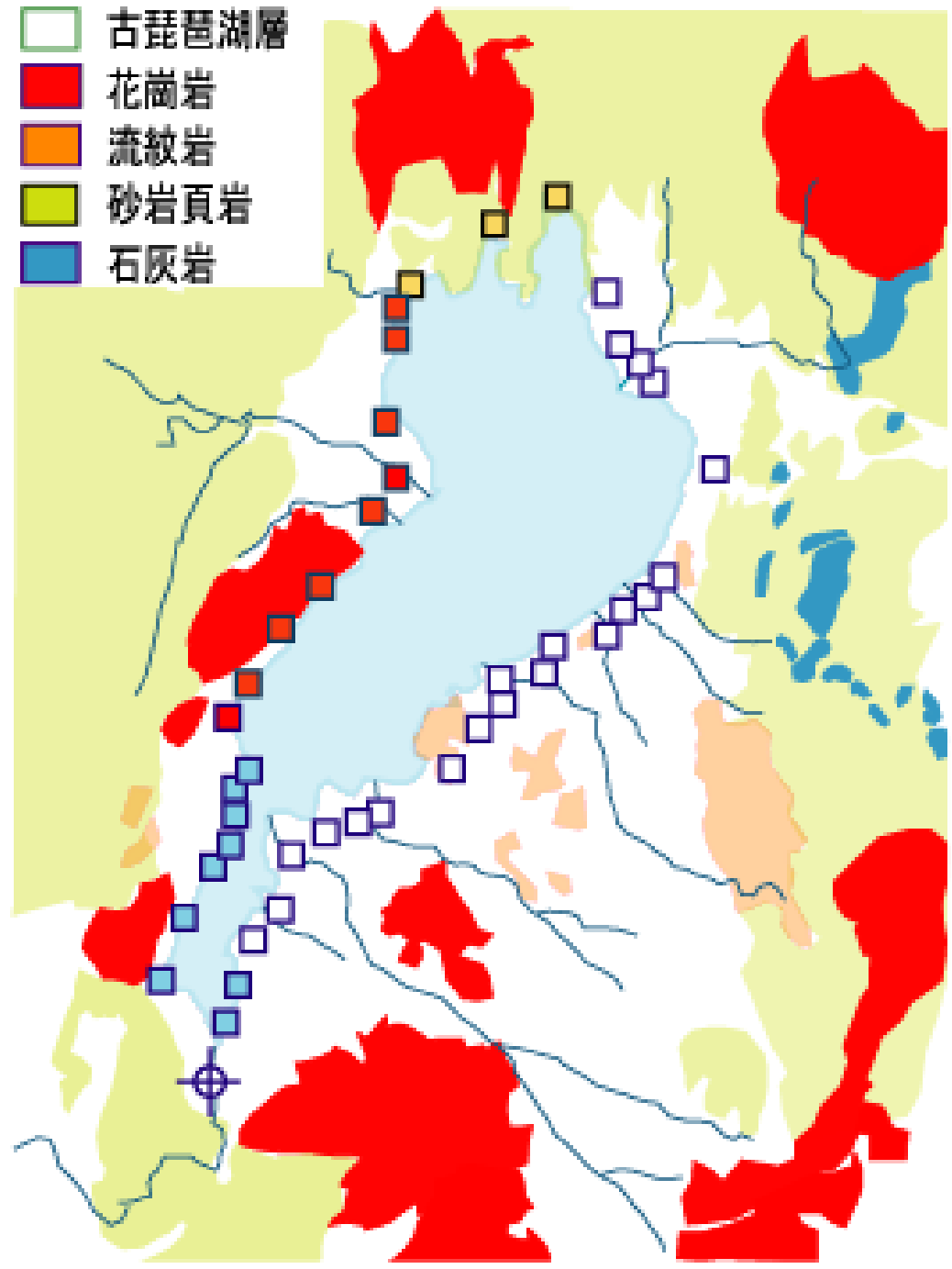
- 上流
- 下流

## 水質

1. 流入域での地域性の比較
2. 平野上流地点との比較

0.709, 0.72 ± 0.01  
 0.712 ± 0.001  
 > 0.72  
 0.708 ± 0.001

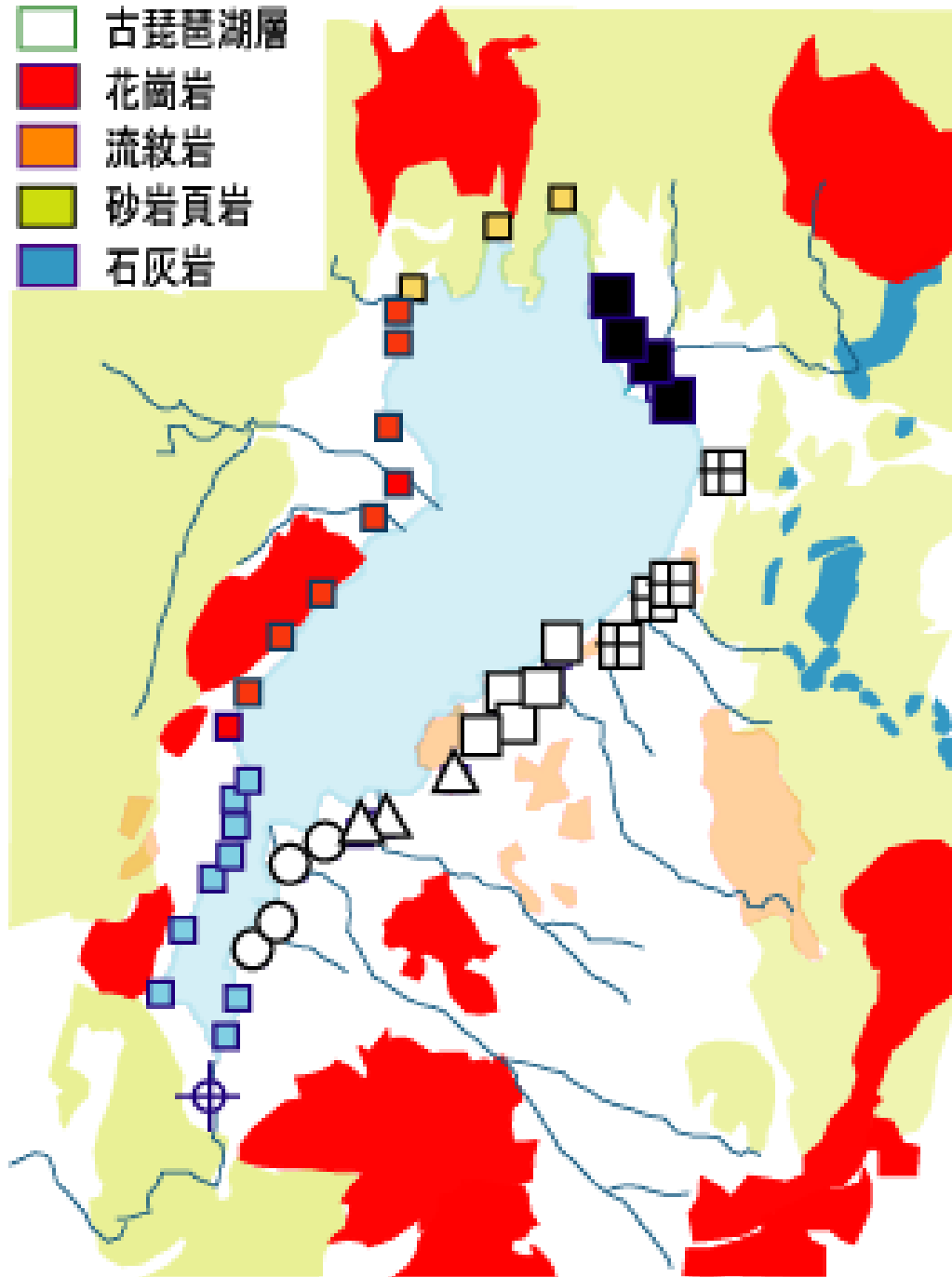
- 古琵琶湖層
- 花崗岩
- 流紋岩
- 砂岩頁岩
- 石灰岩



# 人間活動

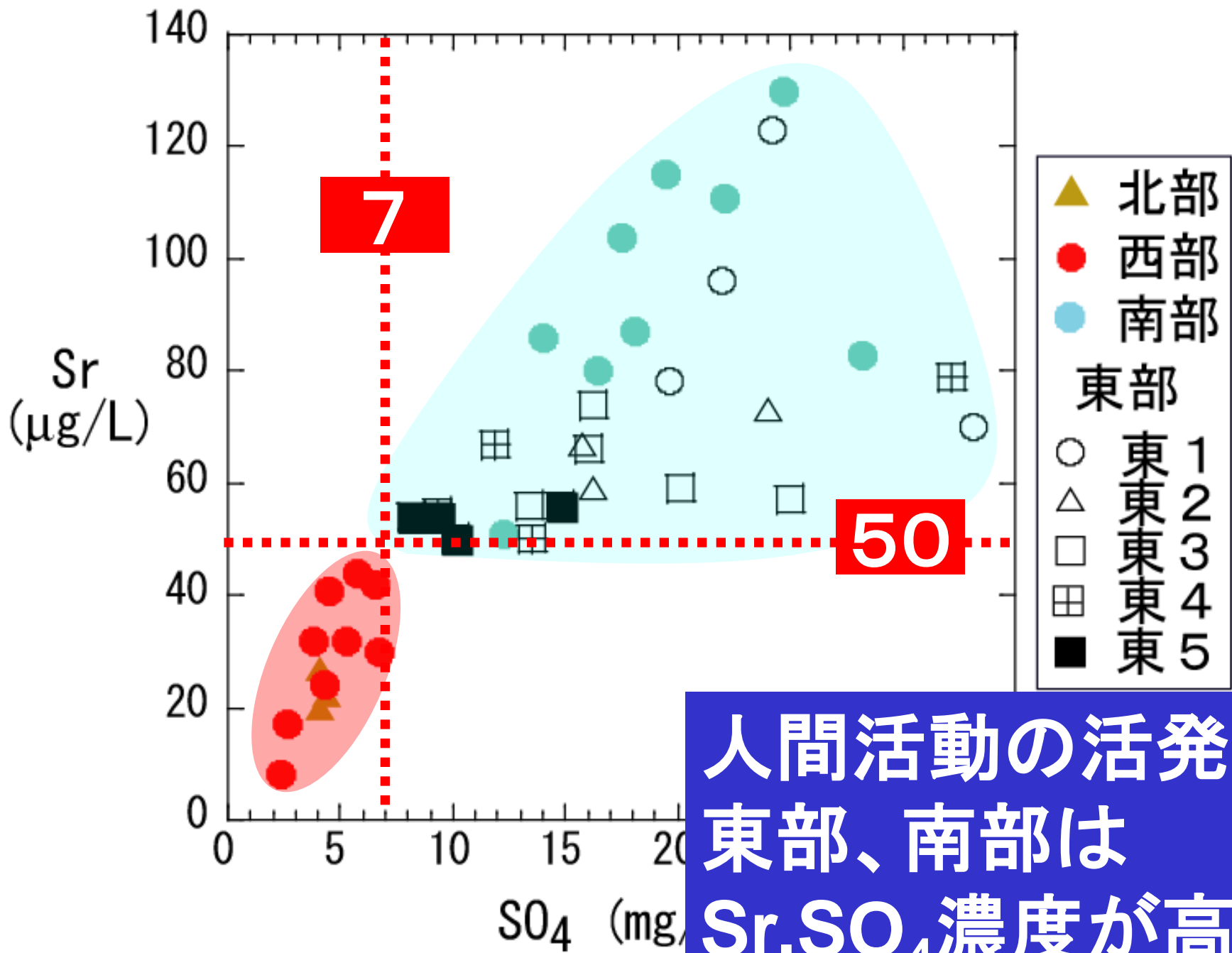
- 小さい  
 北  
 西
- 大きい  
 南  
 東

- 古琵琶湖層
- 花崗岩
- 流紋岩
- 砂岩頁岩
- 石灰岩



# 東部

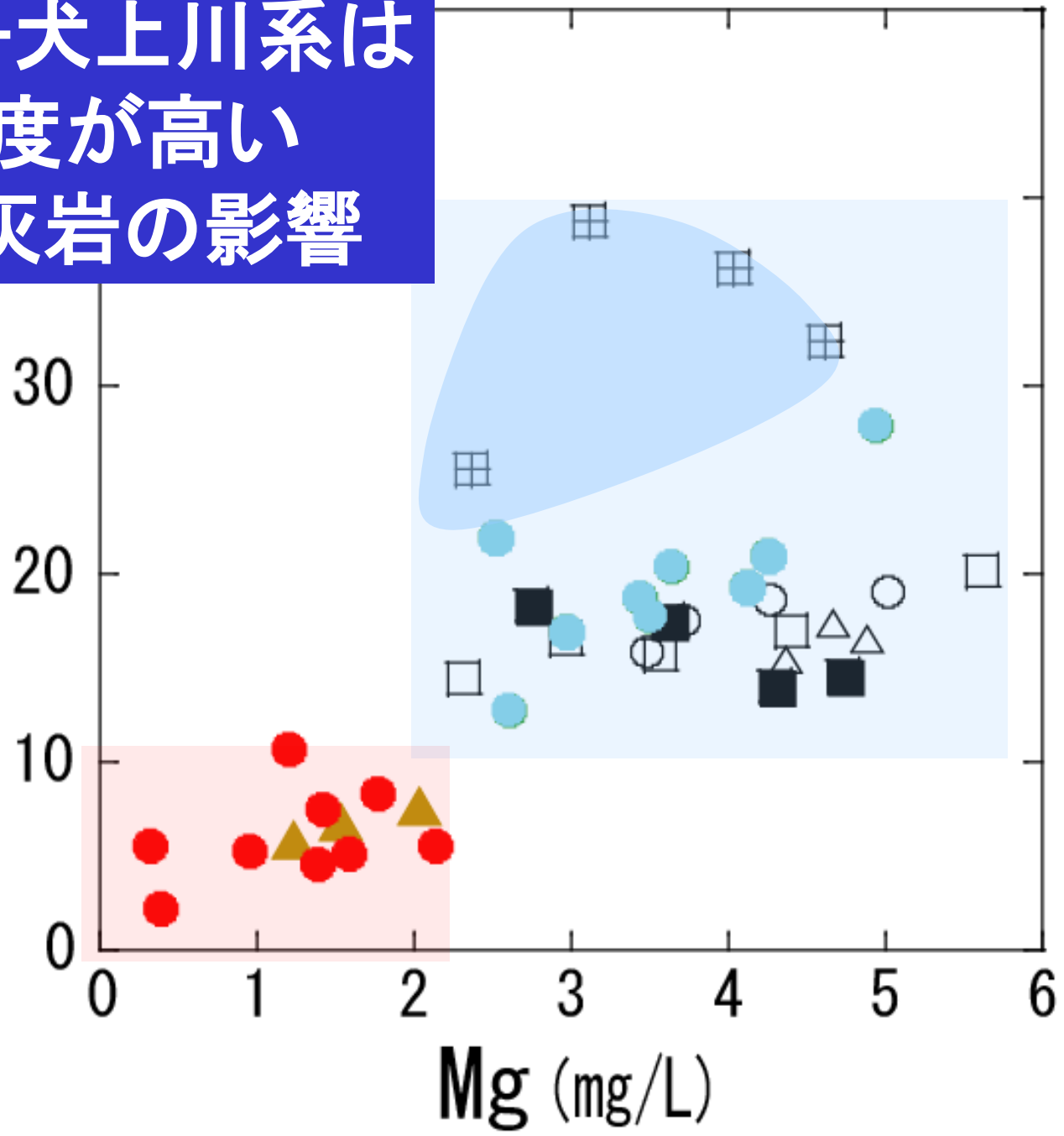
- 姉川
- 天野川、芹川  
犬上川
- 愛知川
- 日野
- 山州川



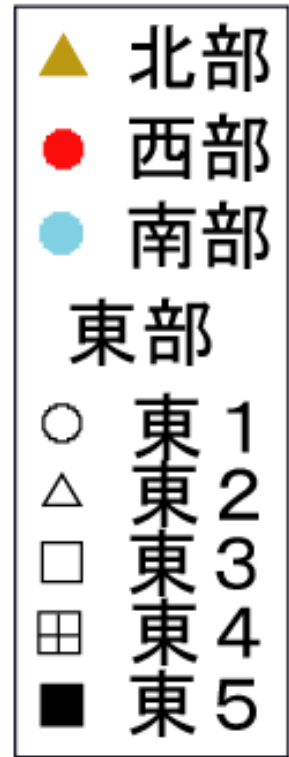
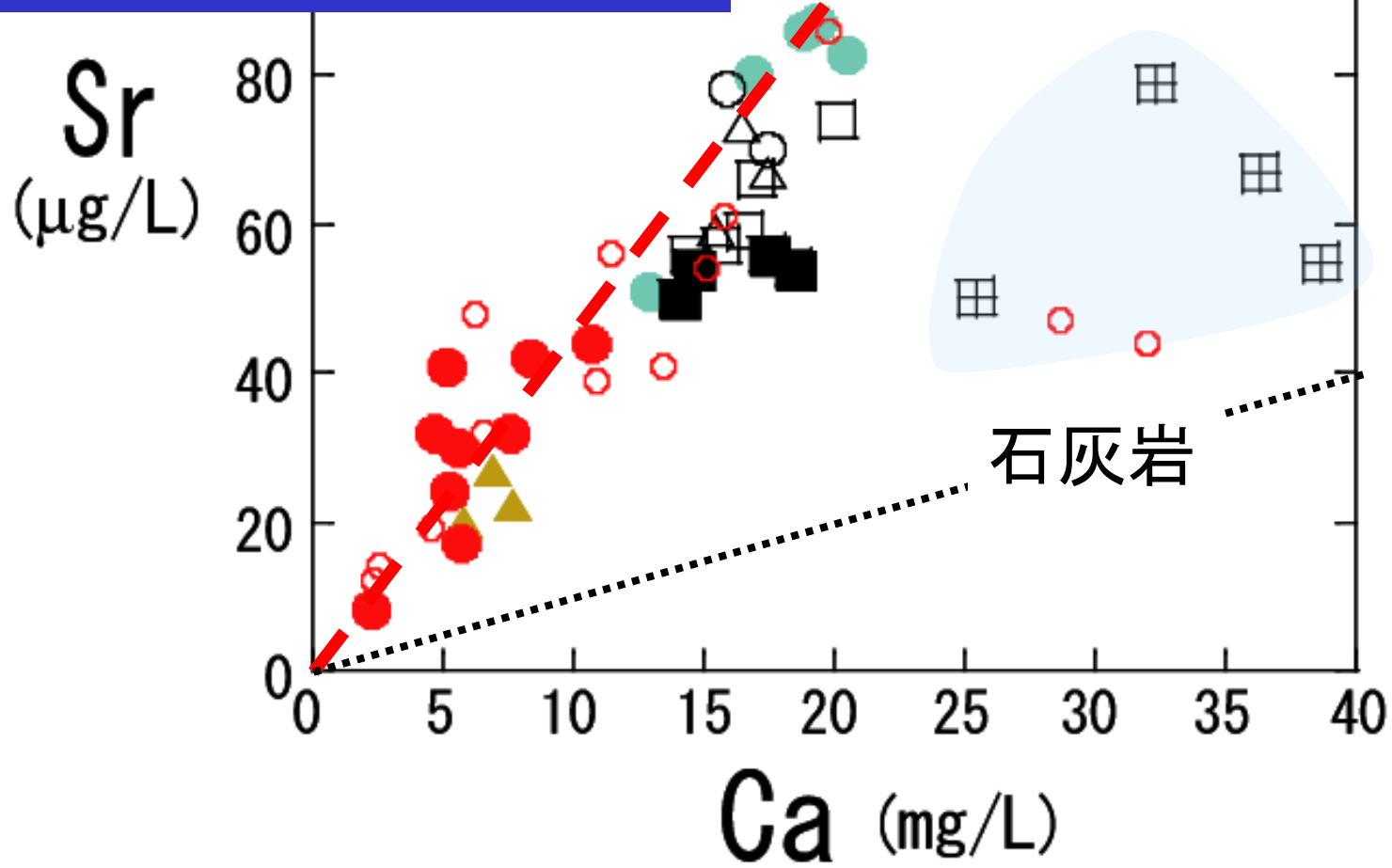
人間活動の活発な  
東部、南部は  
Sr,  $\text{SO}_4$ 濃度が高い

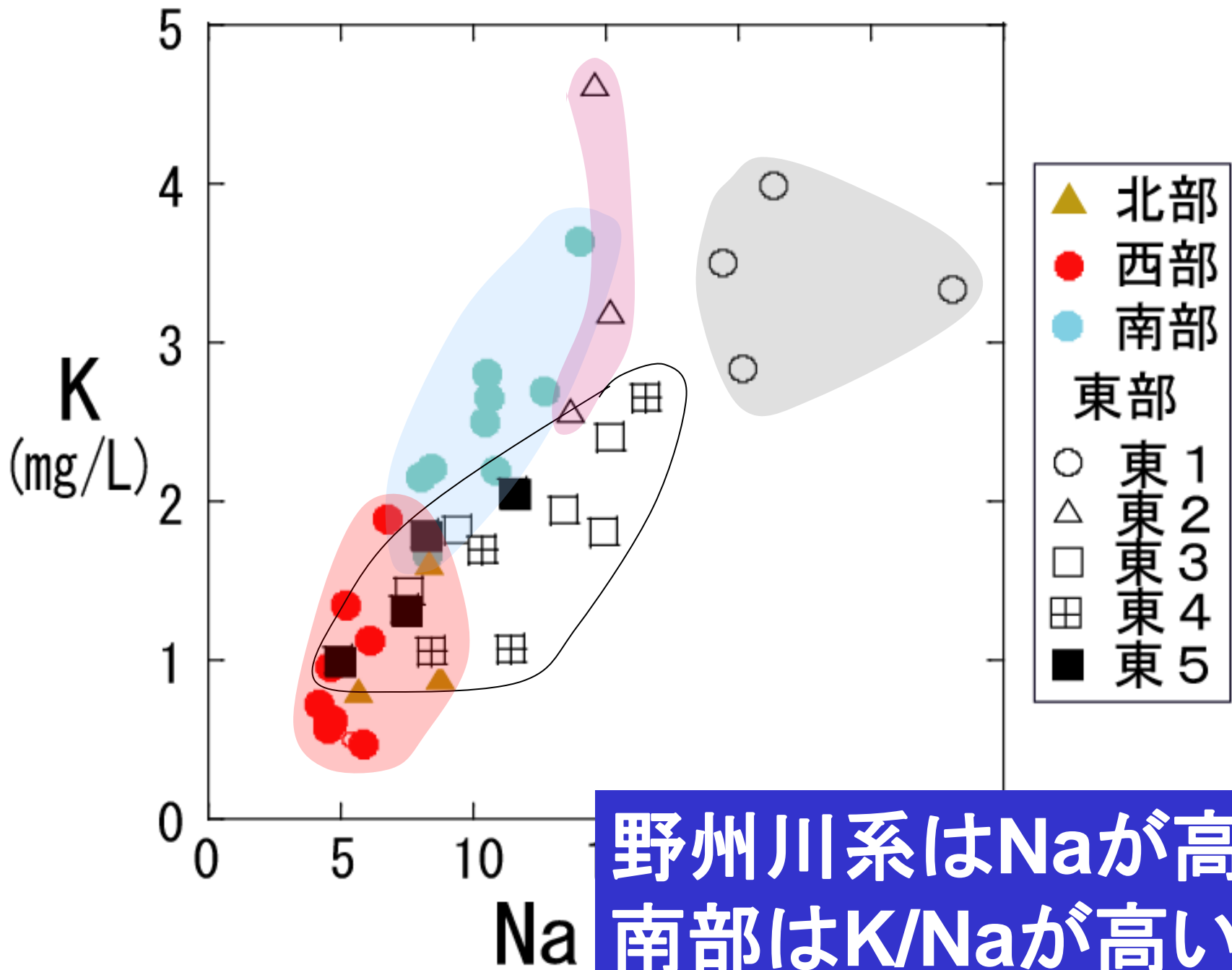
芹川-犬上川系は  
Ca濃度が高い  
←石灰岩の影響

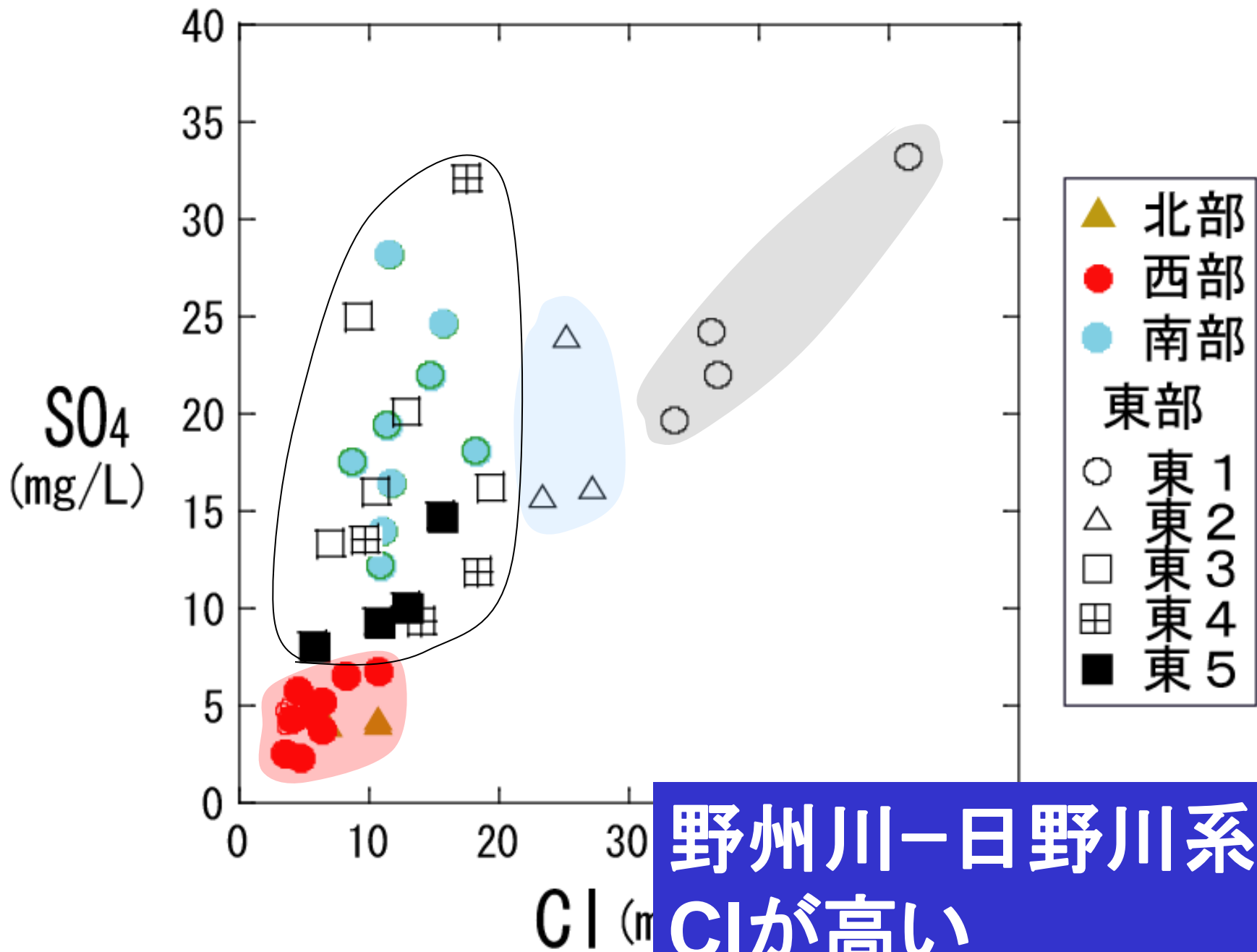
Ca  
(mg/L)

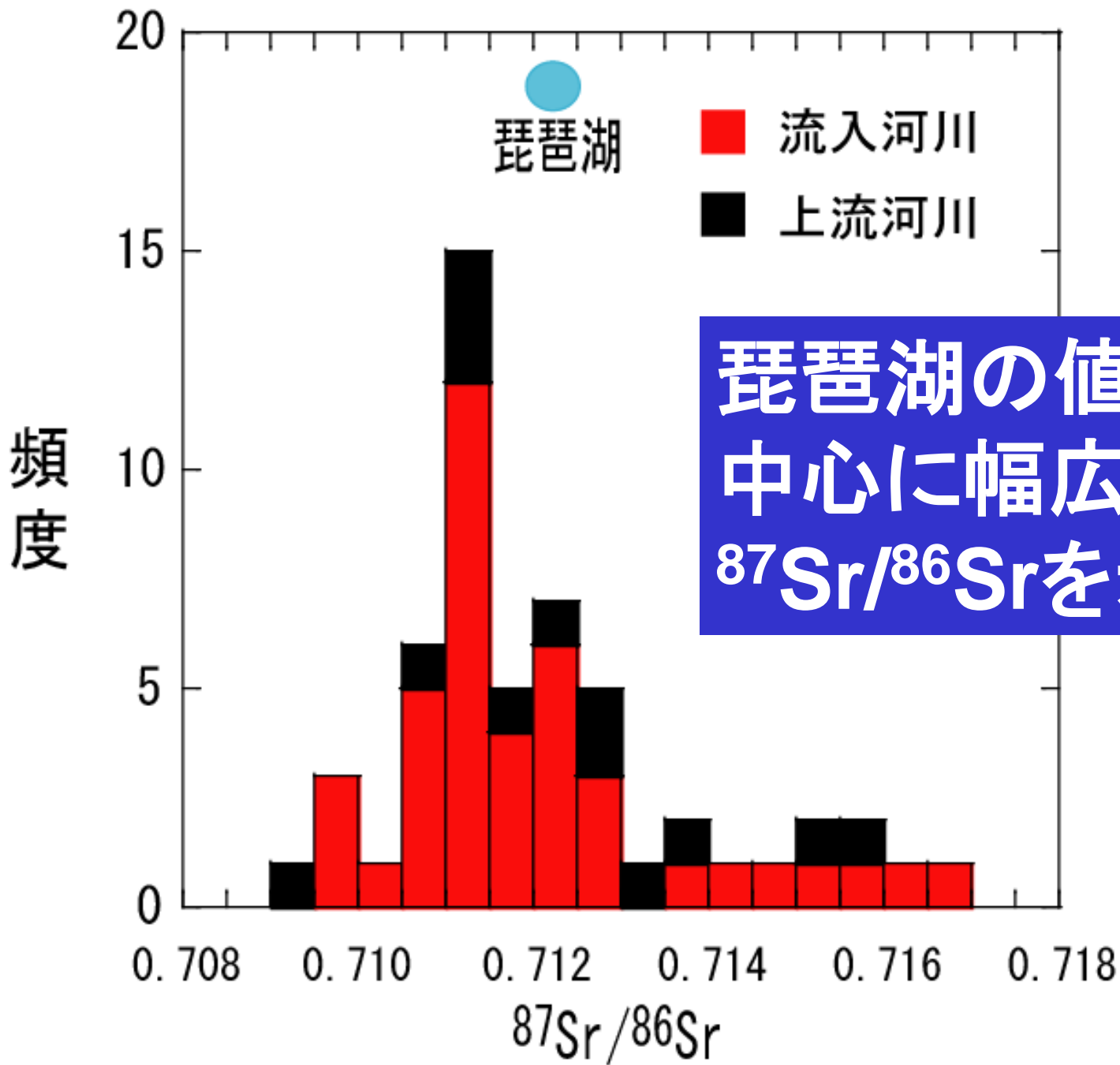


SrはCaと強い相関  
芹川-犬上川系は  
Sr/Ca濃度が低い  
←石灰岩の影響









# 流入河川(R)によるSrの相対的寄与

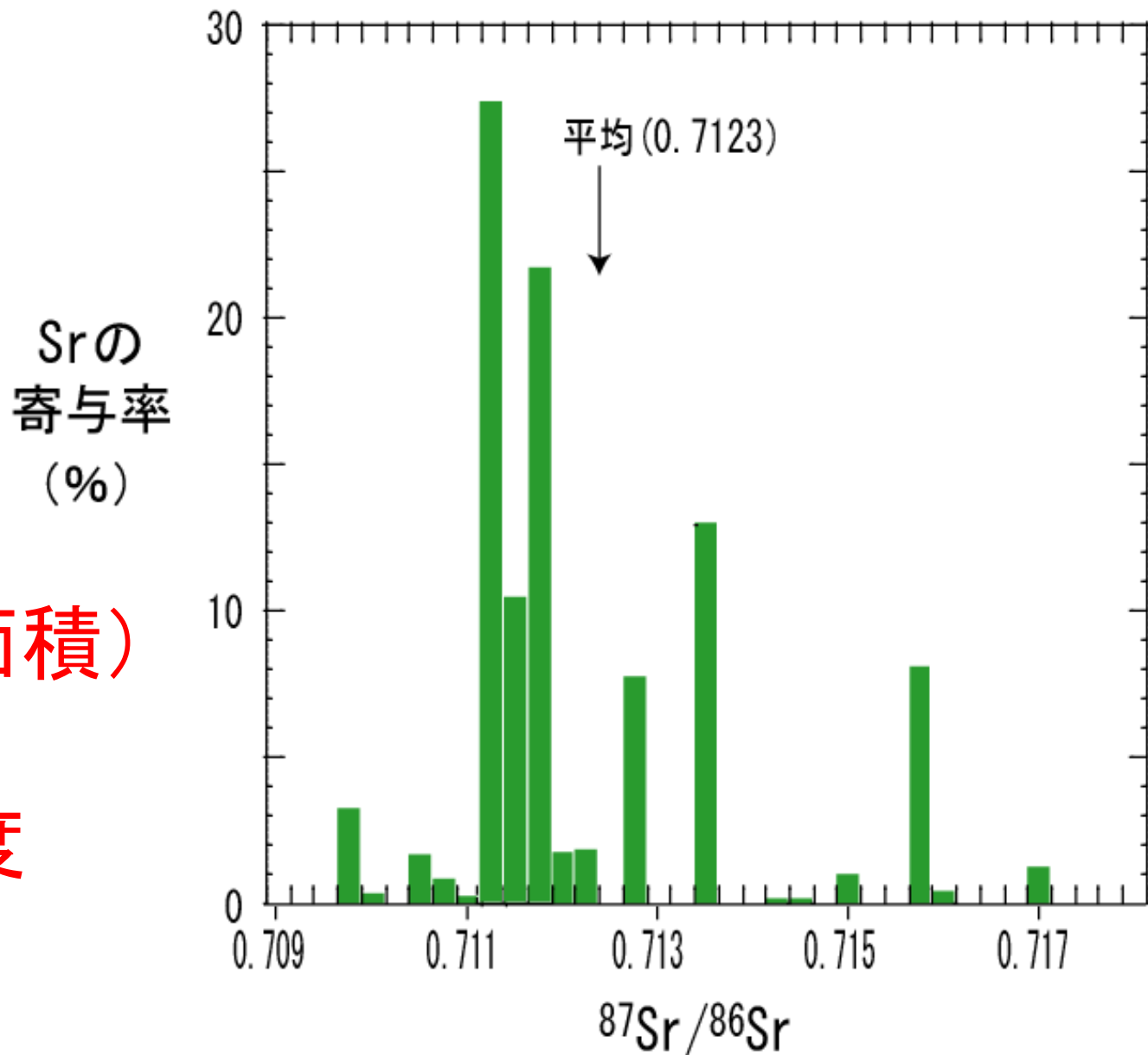
$$f_R = \frac{(Sr)_{\text{河川R}} \times (\text{流量})_{\text{河川R}}}{\sum_{\text{河川}} (Sr) \times (\text{流量})}$$

流量 ÷ 流域面積

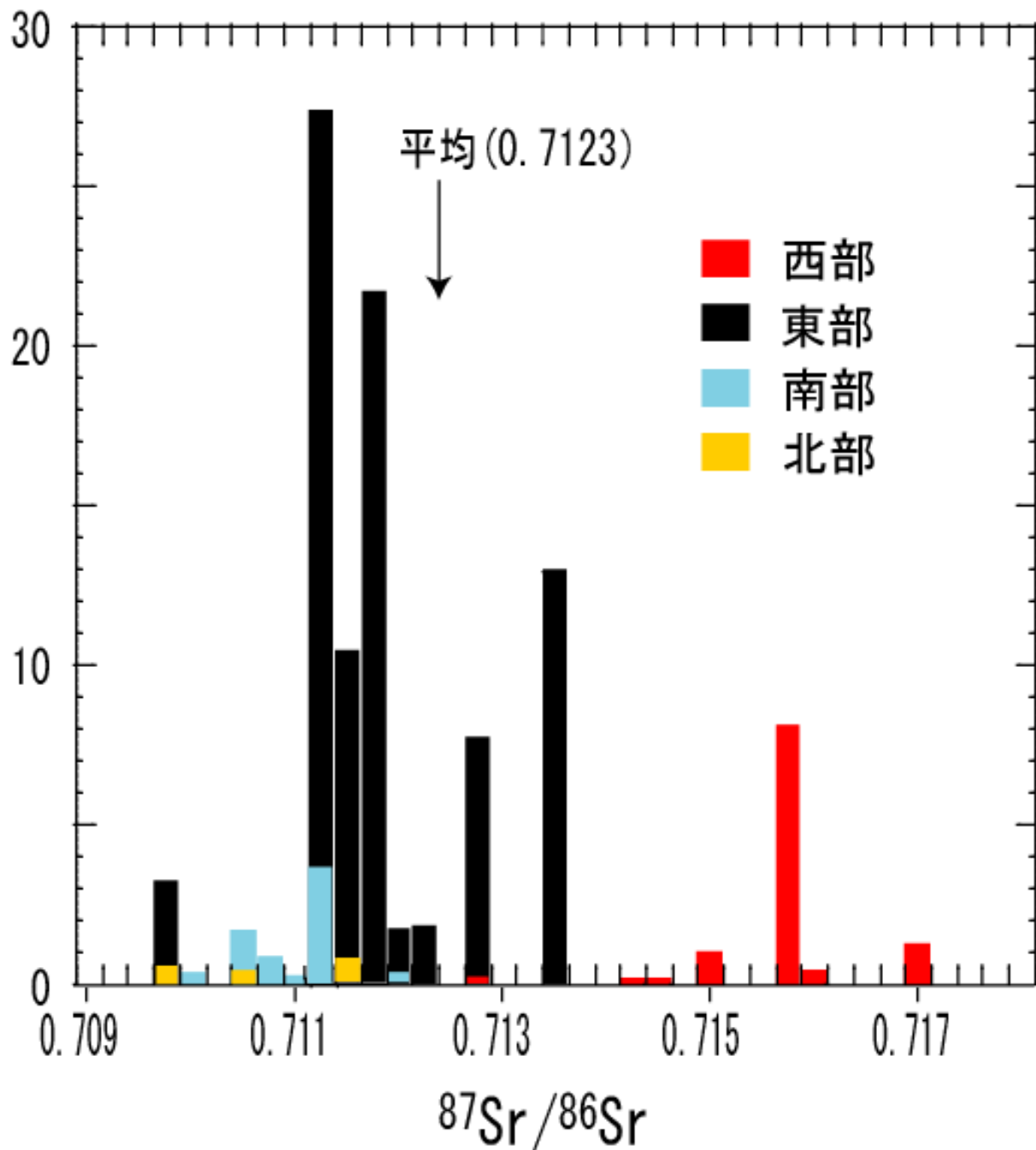
1. 年間降水量の地域的变化は小さい
2. 河川水のSr濃度は非降雨時では比較的一定

# 流入河川のSr同位体組成とSr寄与率の関係

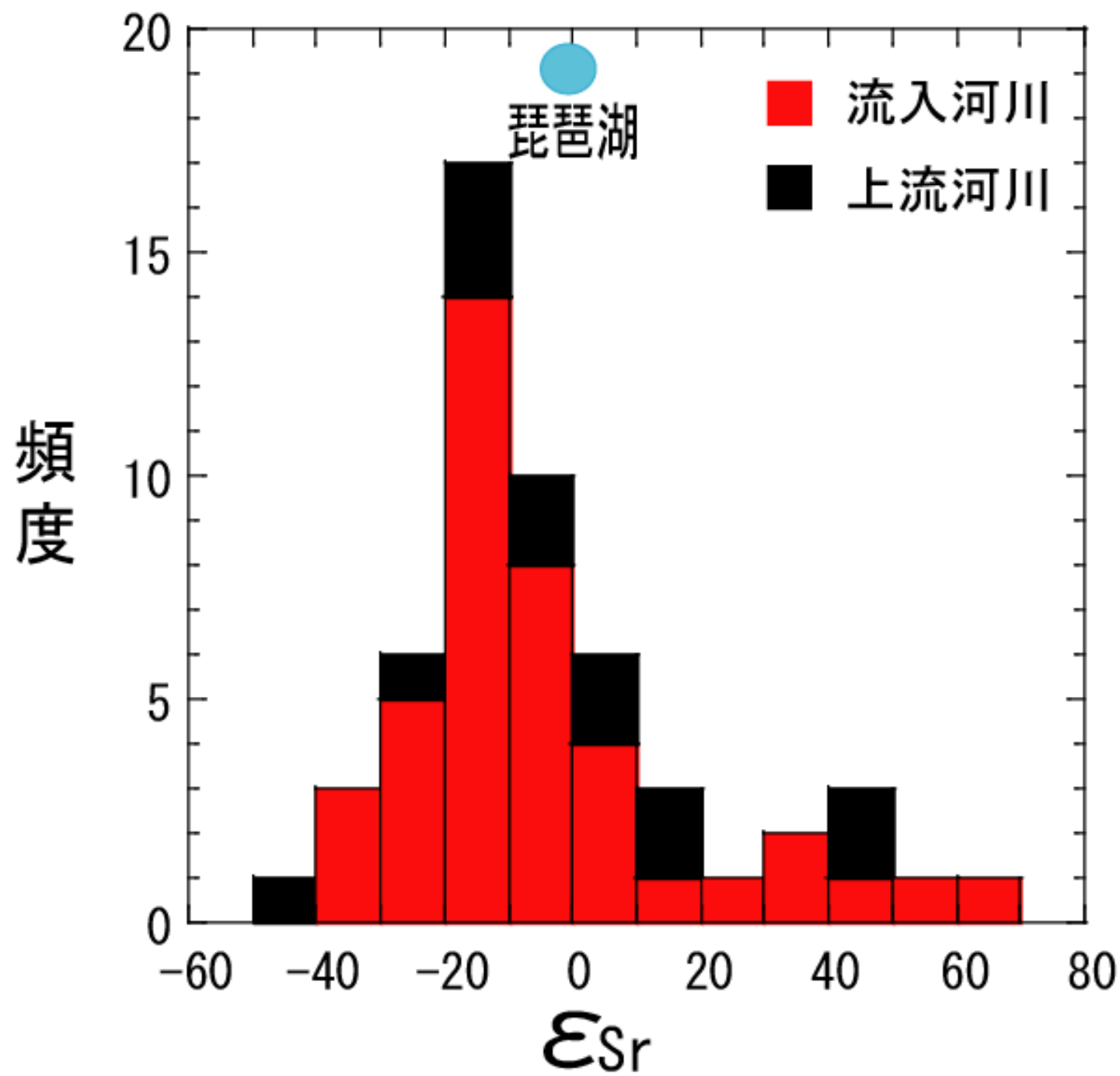
流量(÷面積)  
×  
Sr濃度



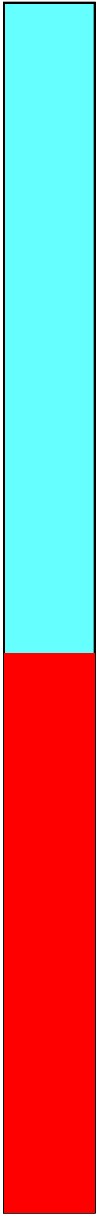
Srの  
寄与率  
(%)

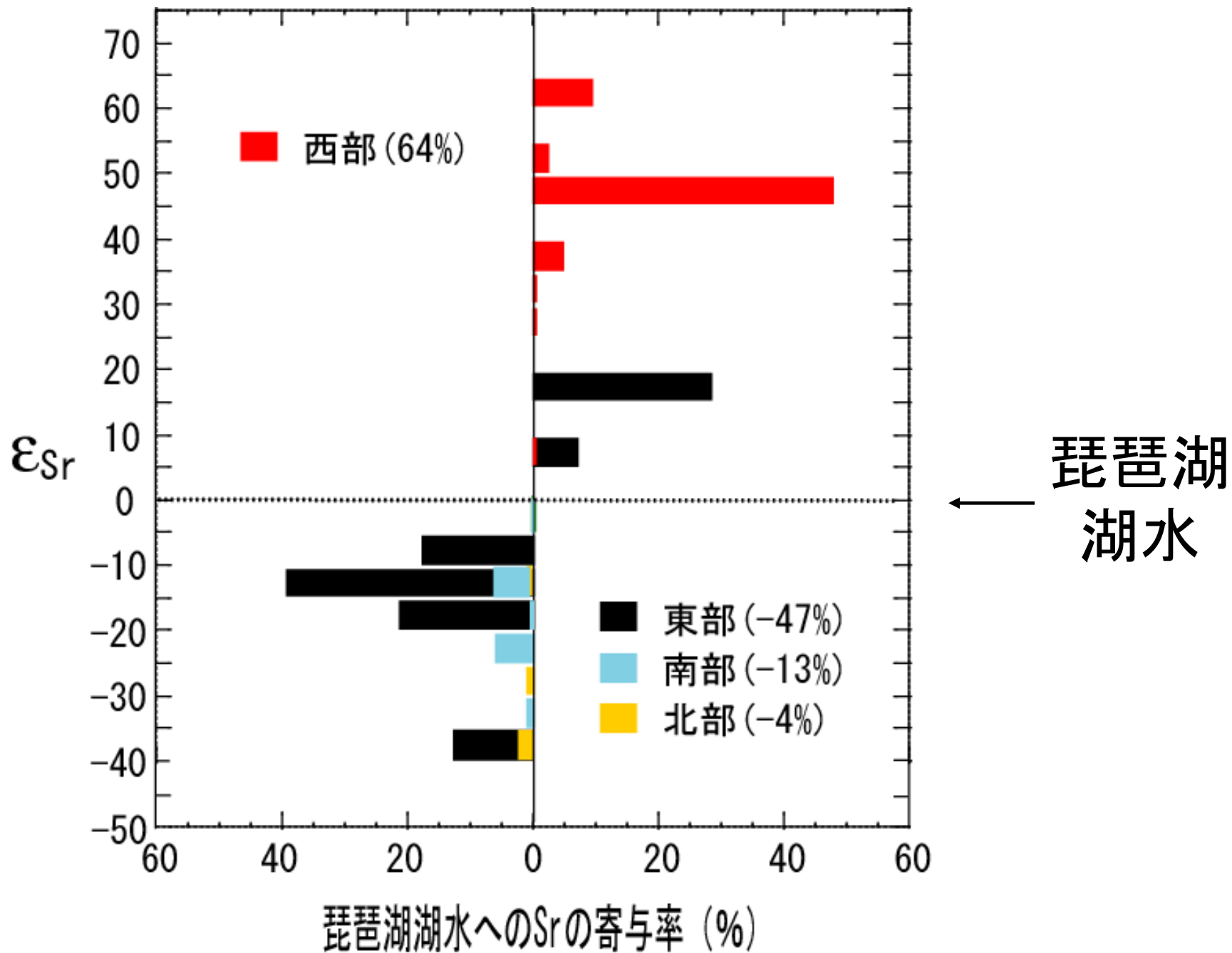


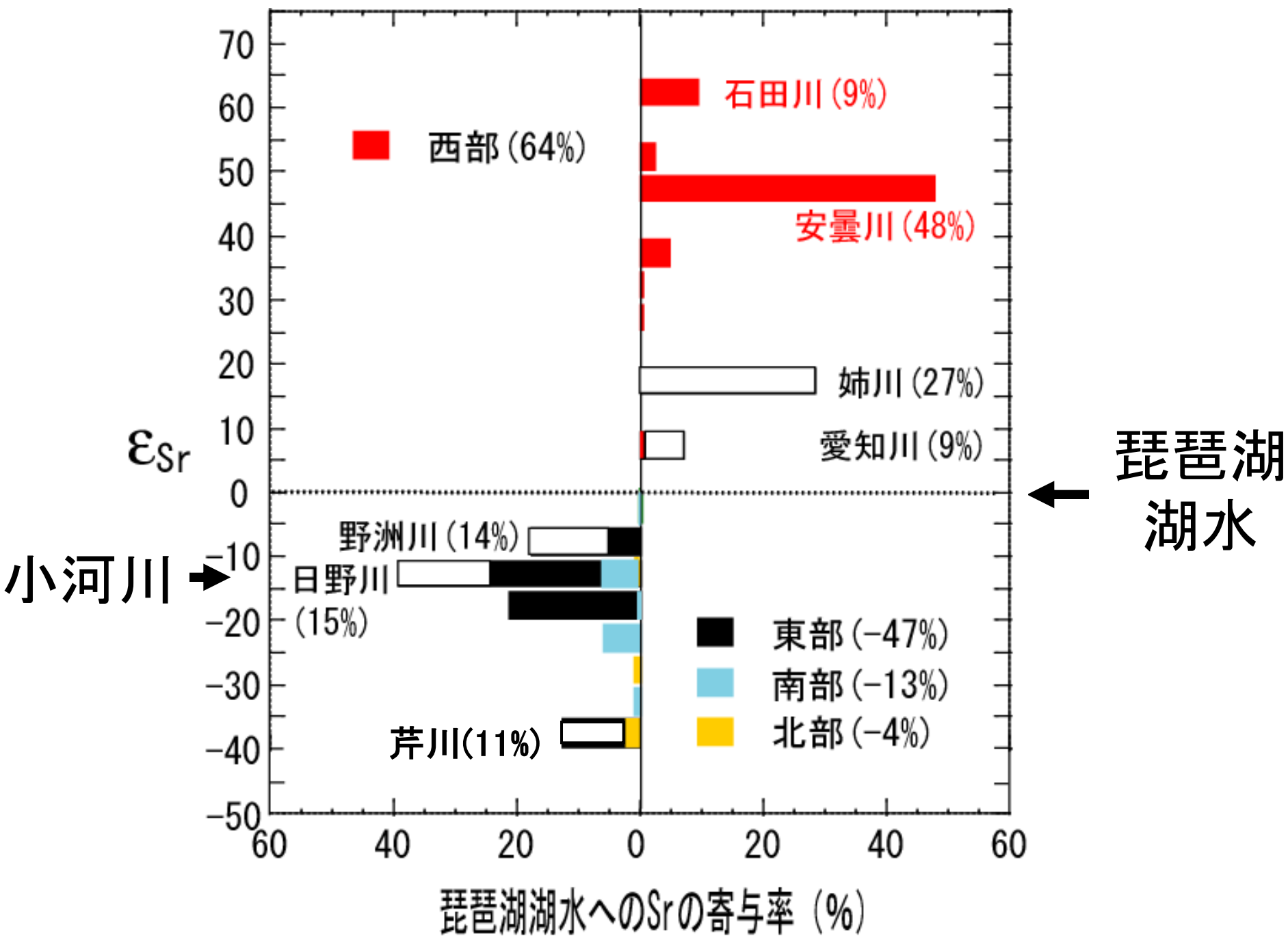
西部 : 高い  
南部、北部 : 低い  
→ 地質環境

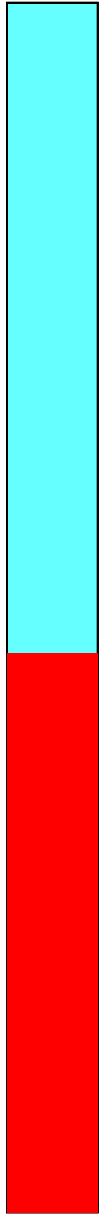


# 琵琶湖湖水を基準とした 河川によるSrフラックス評価


$$\epsilon_{\text{Sr}} = \left\{ \frac{\left( \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{河川水}}}{\left( \frac{{}^{87}\text{Sr}}{{}^{86}\text{Sr}} \right)_{\text{琵琶湖湖水}}} - 1 \right\} \times 10^4$$



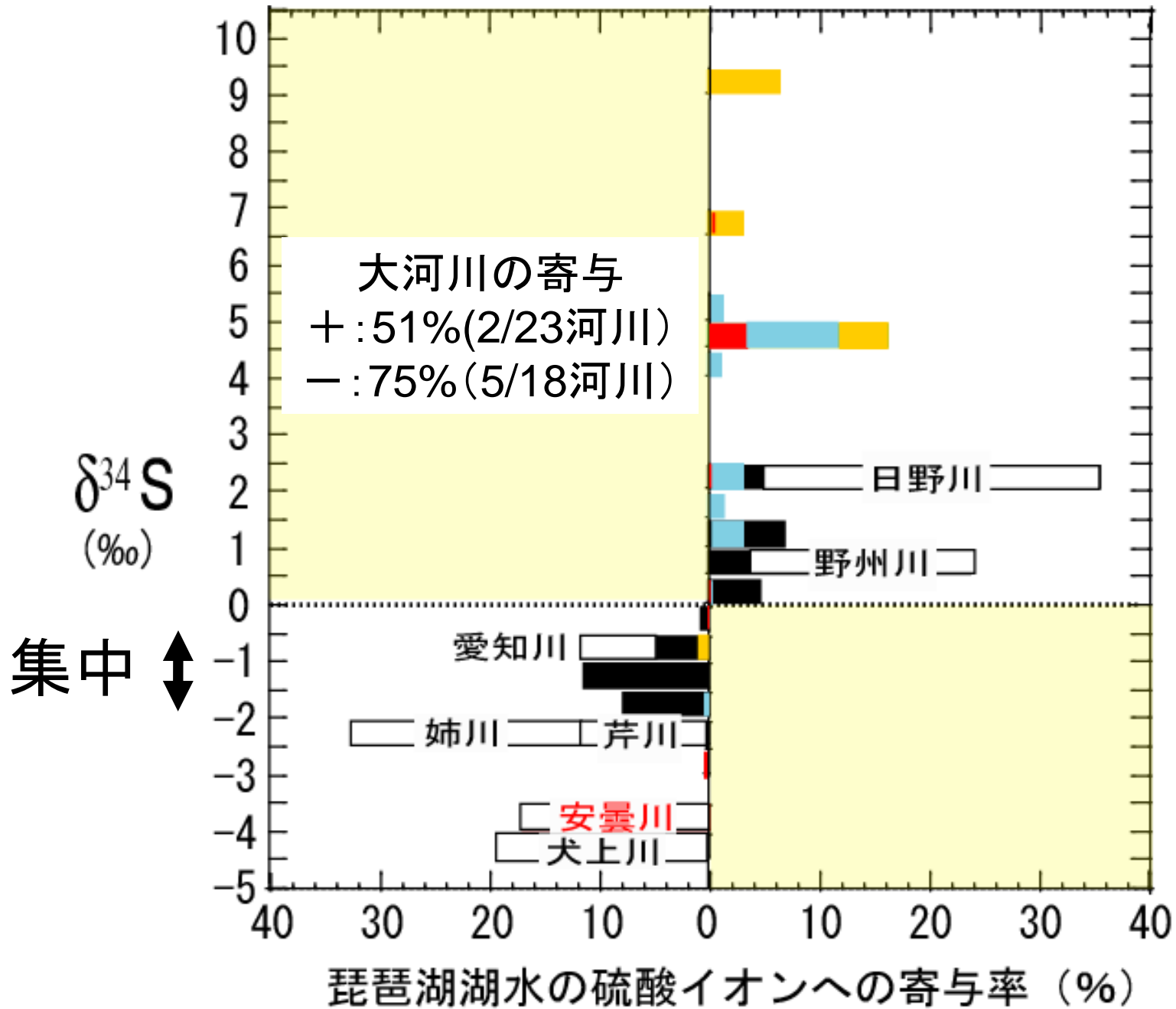


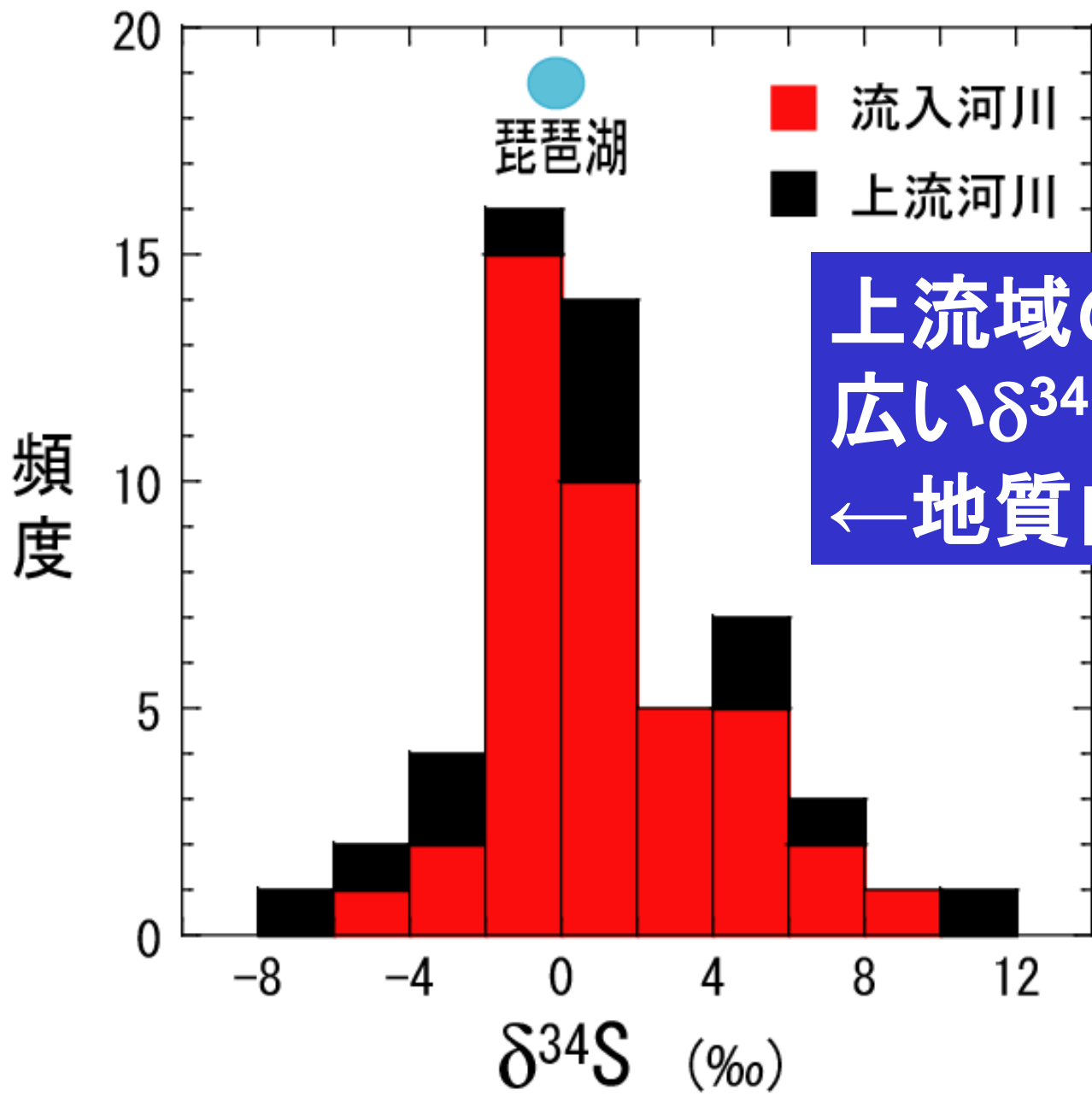


$$\delta^{34}\text{S} =$$

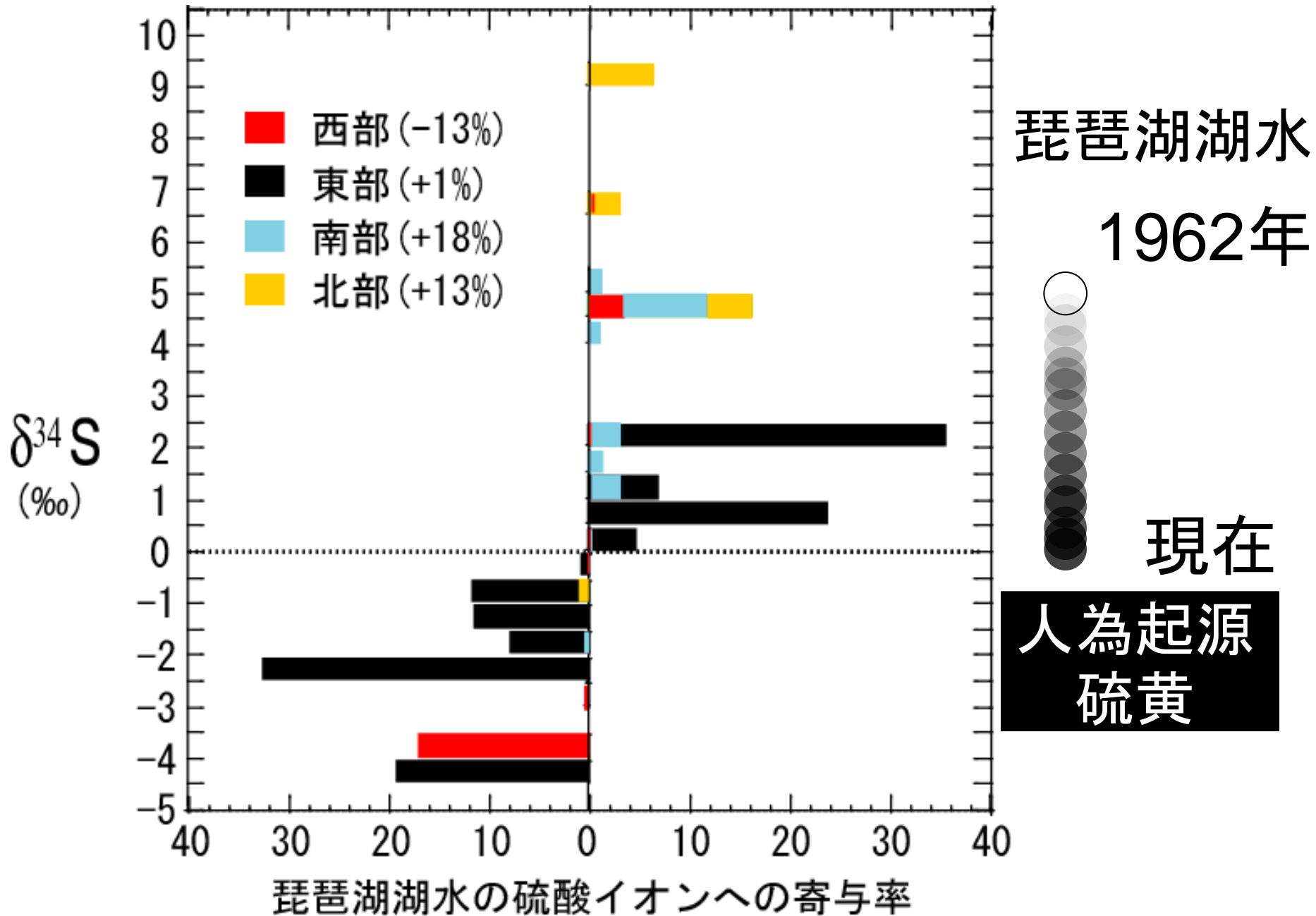
$$\left\{ \frac{\left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{河川水}}}{\left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{琵琶湖湖水}}} - 1 \right\} \times 10^3$$

琵琶湖湖水

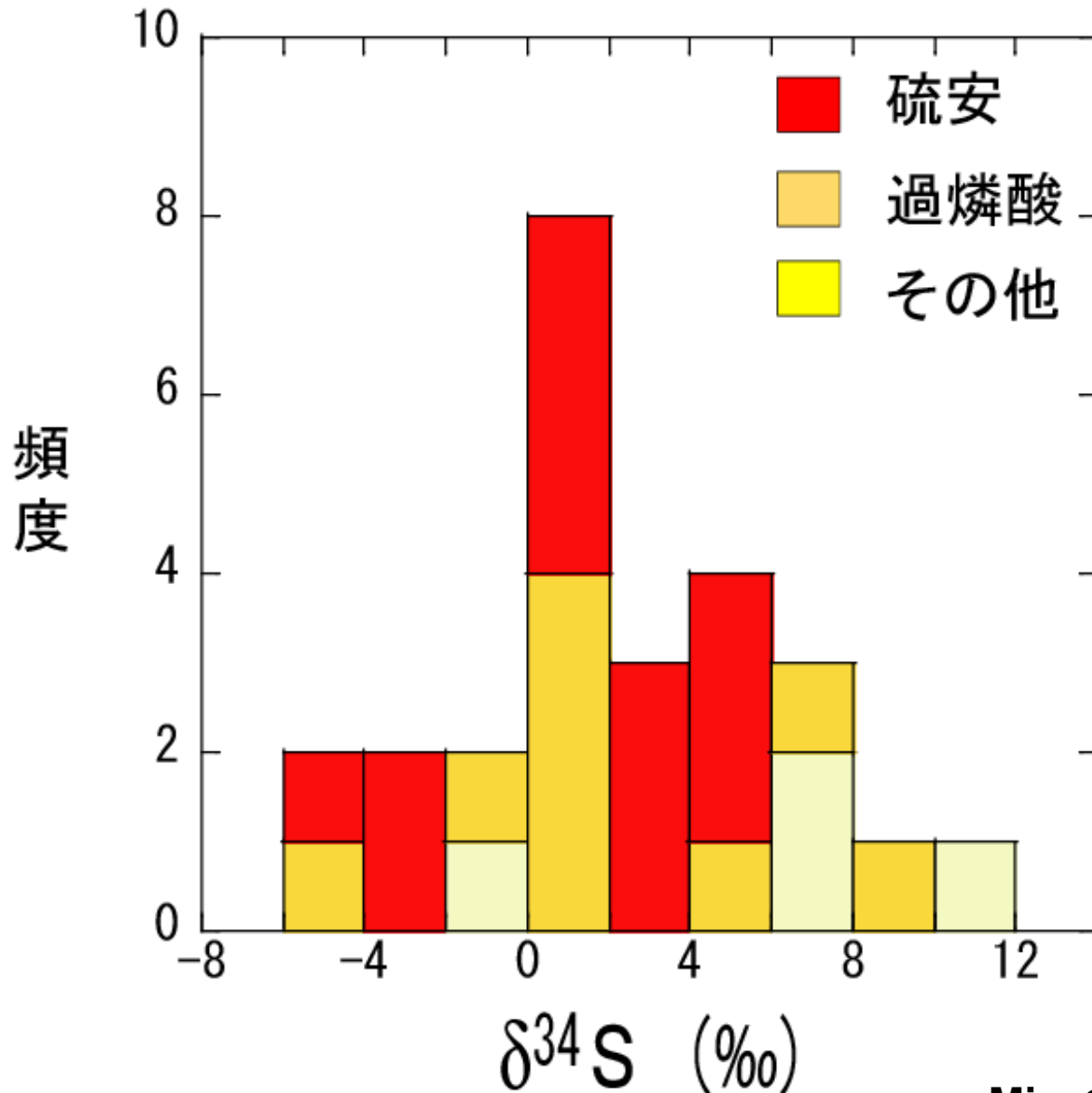


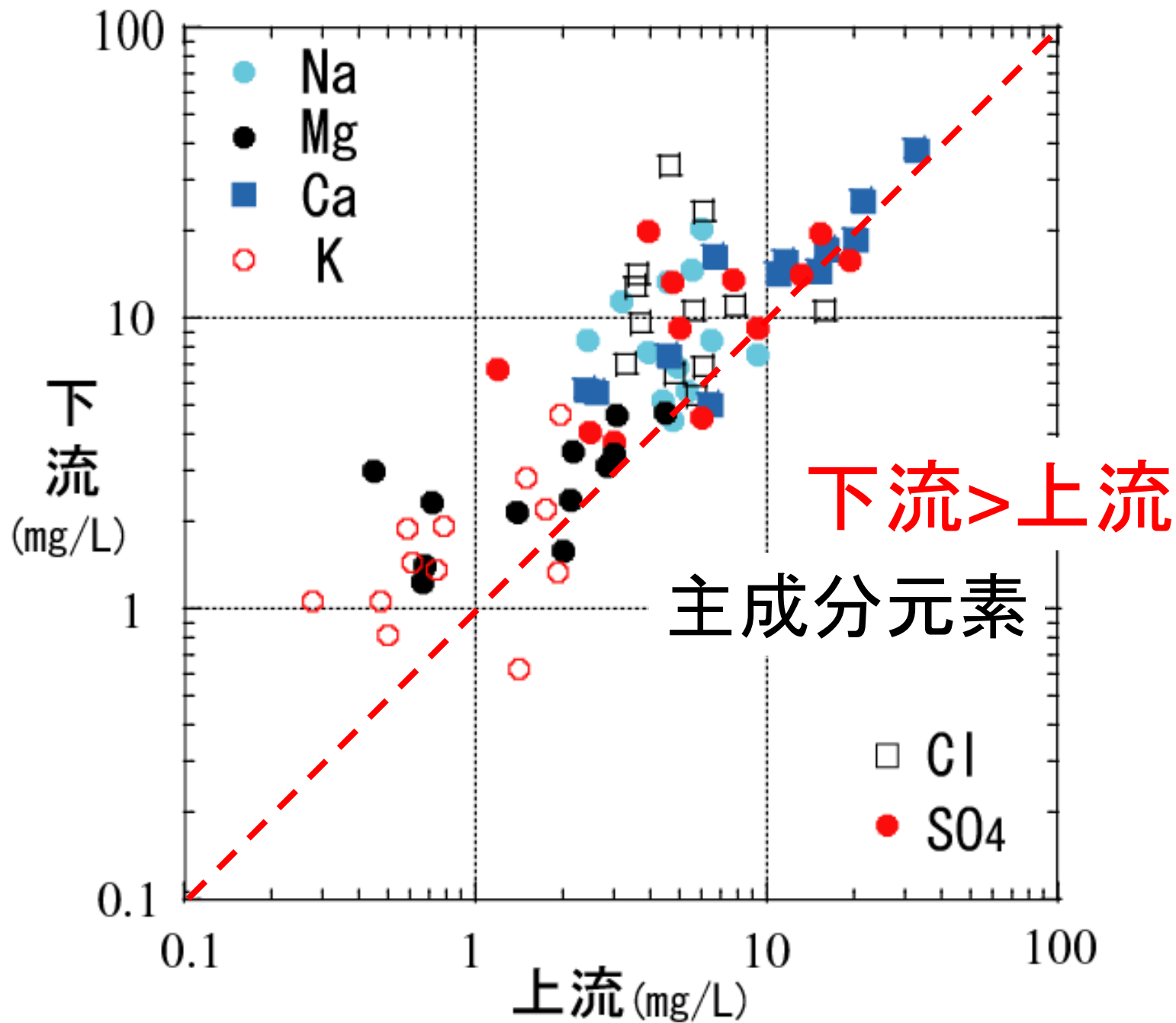


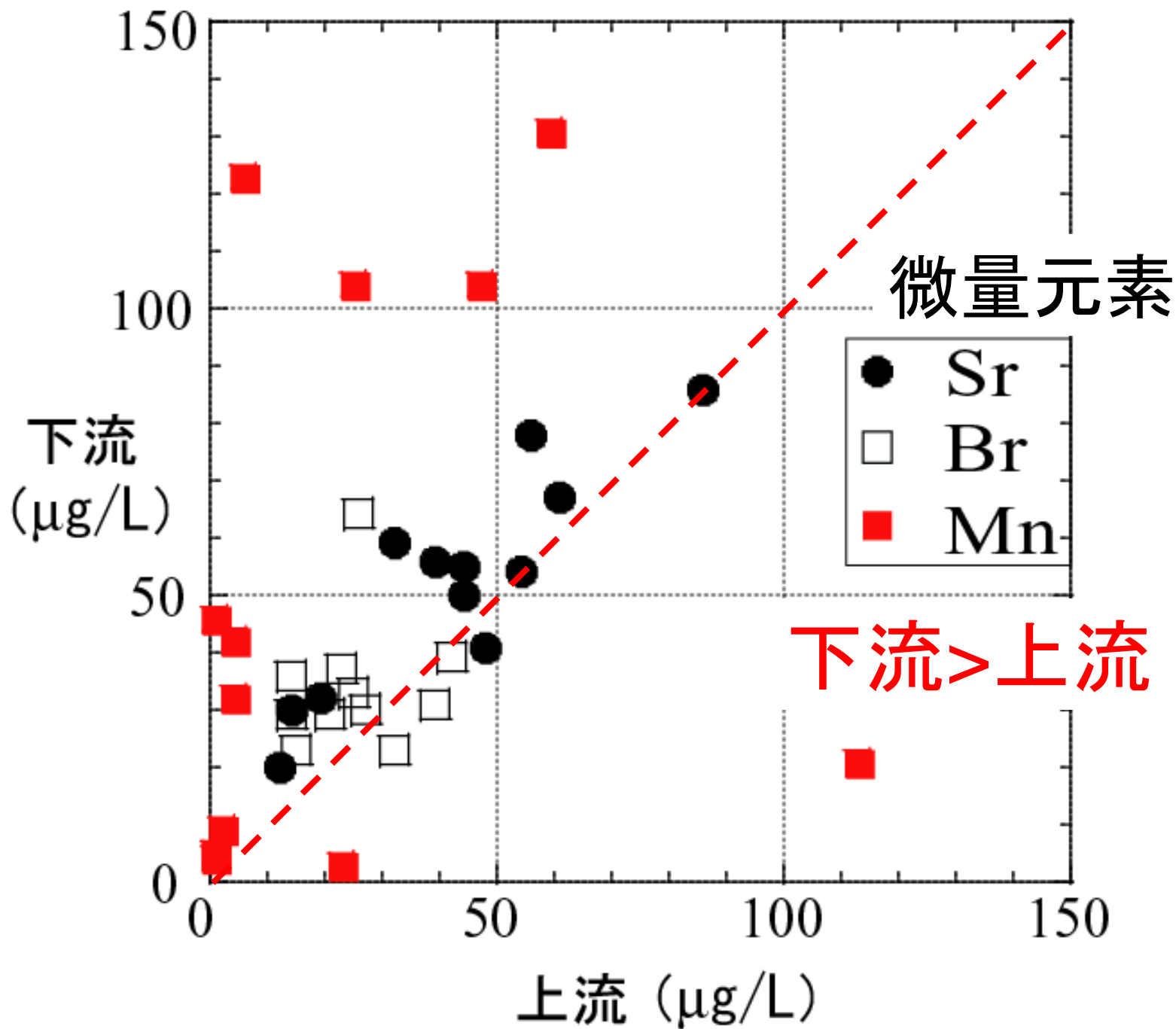
上流域の河川水も  
広い $\delta^{34}\text{S}$ 値を示す  
←地質由来の硫黄？

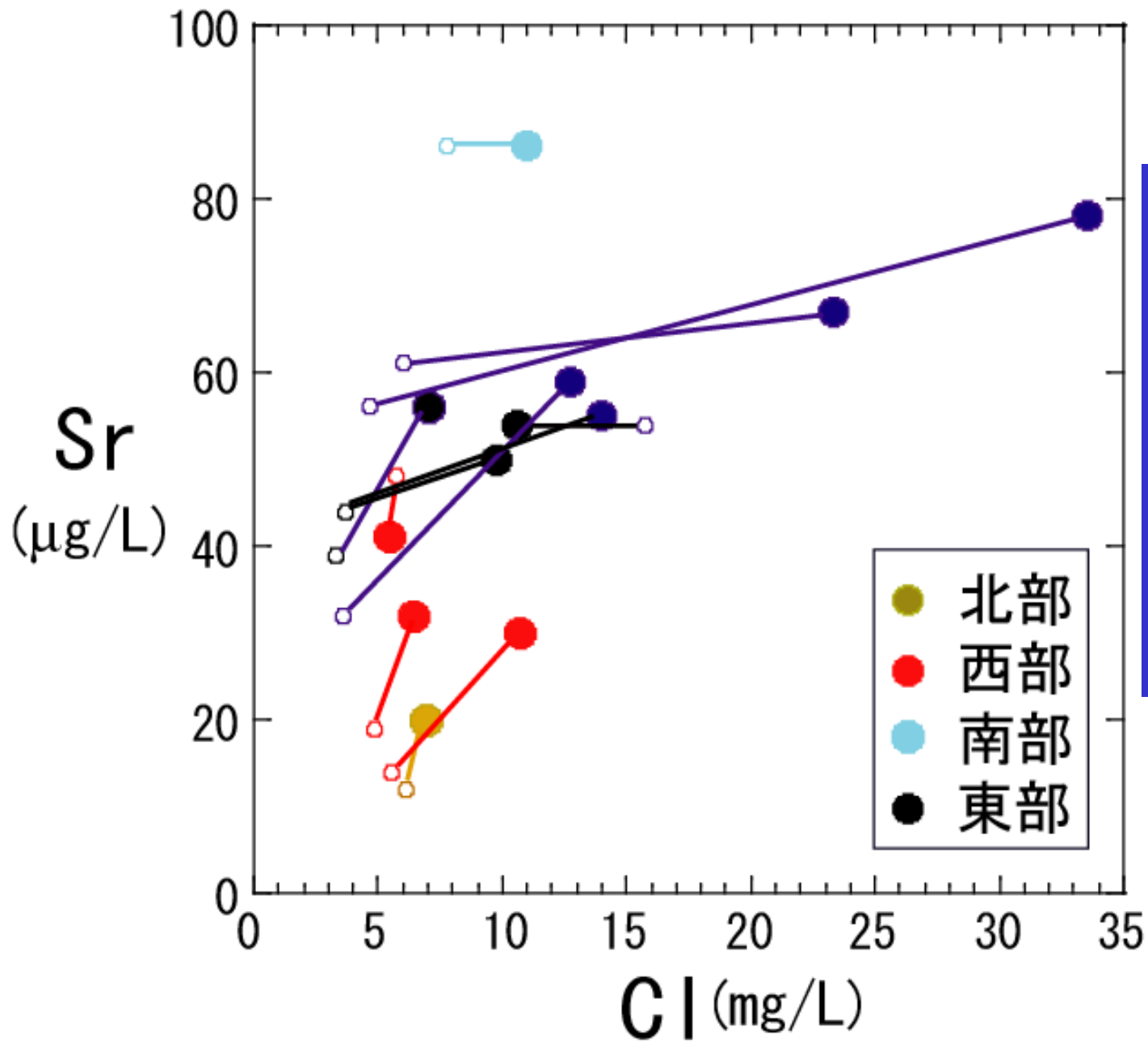


# 日本の肥料の硫黄同位体組成







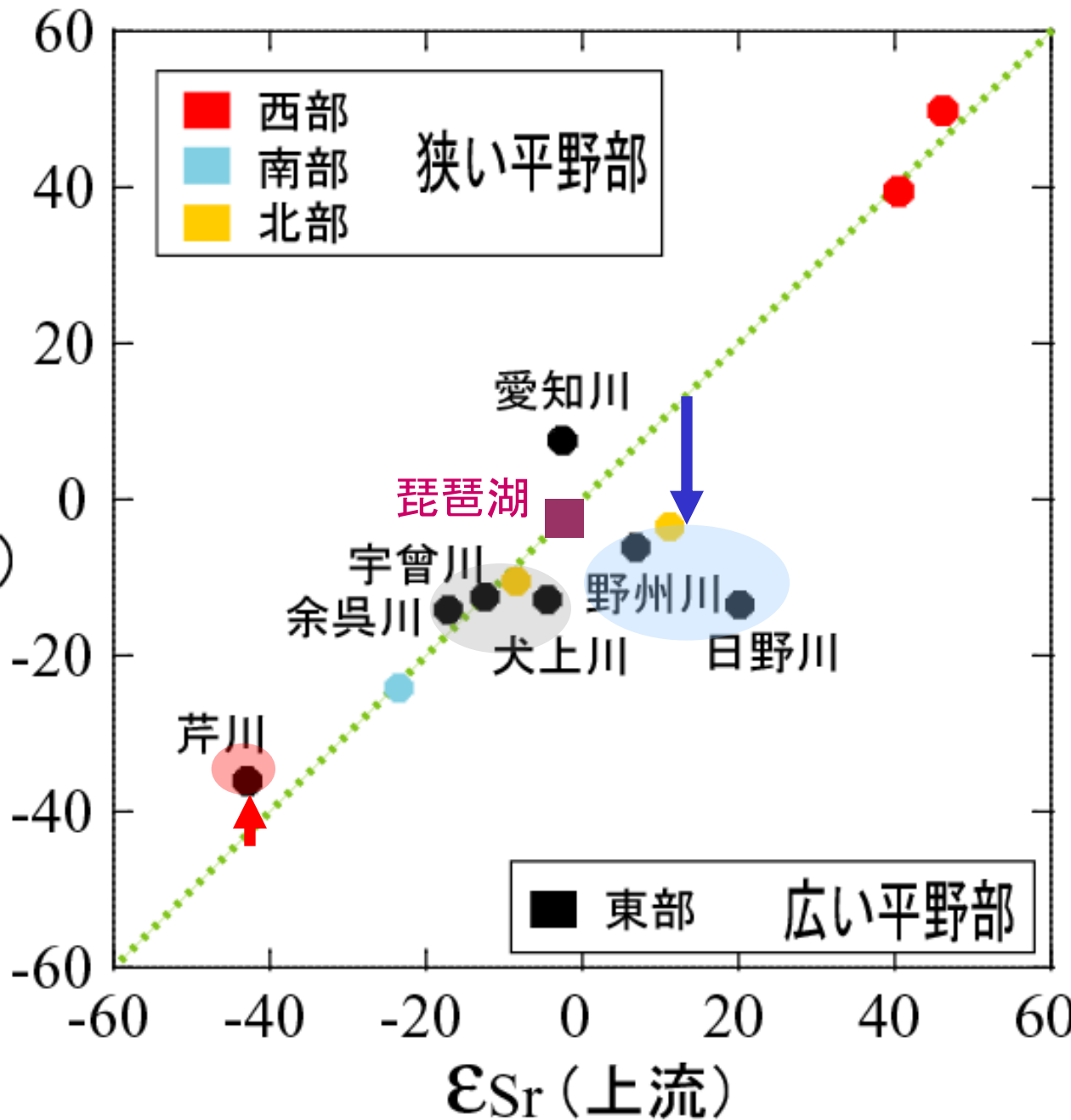


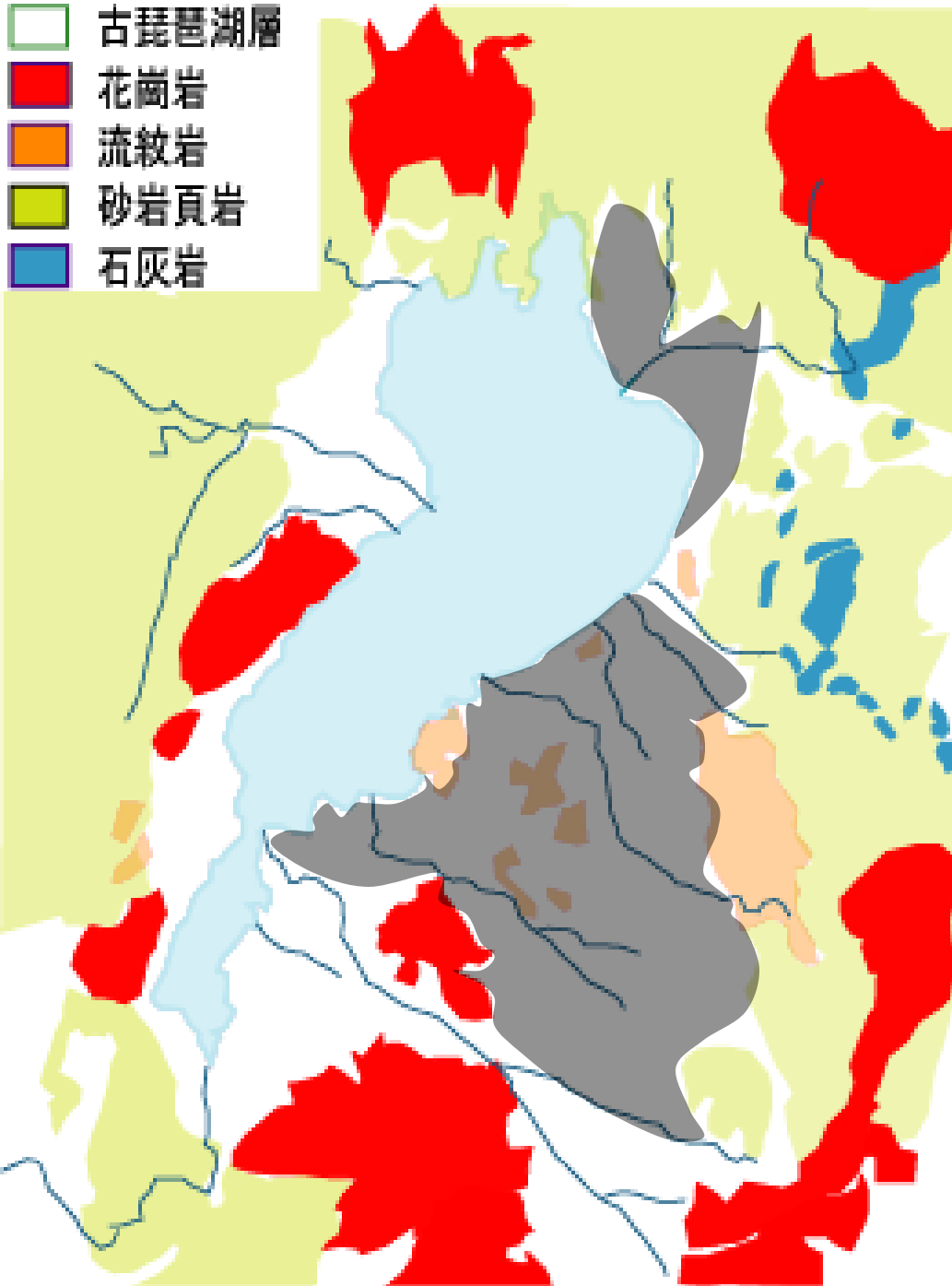
平野部を  
流れる  
過程で  
Sr濃度が  
高くなる

上流-下流  
間に見られる  
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$   
の関係

$\epsilon_{\text{Sr}}$   
(下流)

平野部の  
Srソース  
?





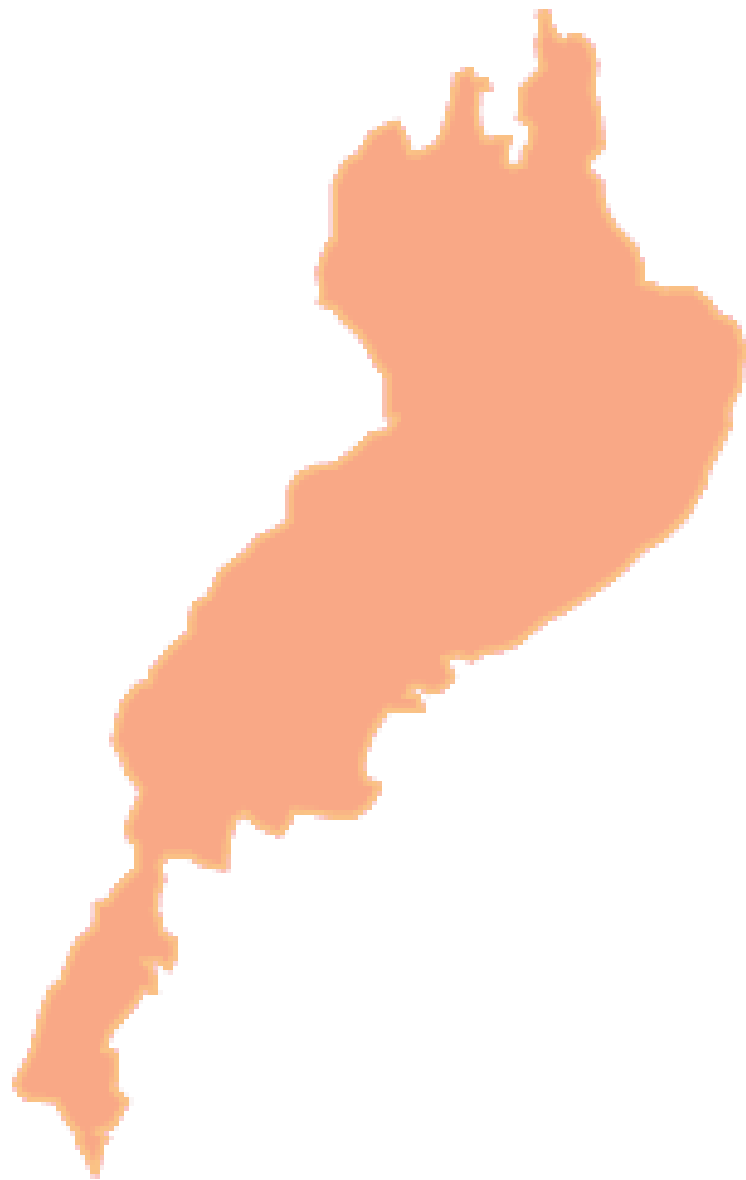
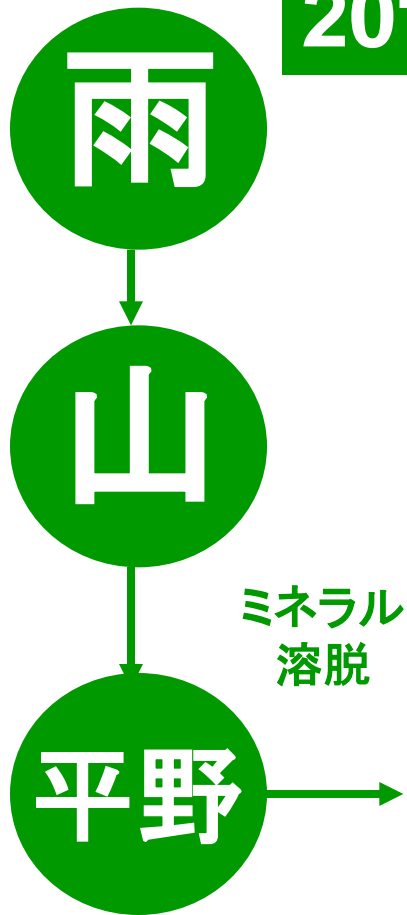
有機物:  $\text{CH}_2\text{O}$   
硫酸  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

$\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  
 $\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$

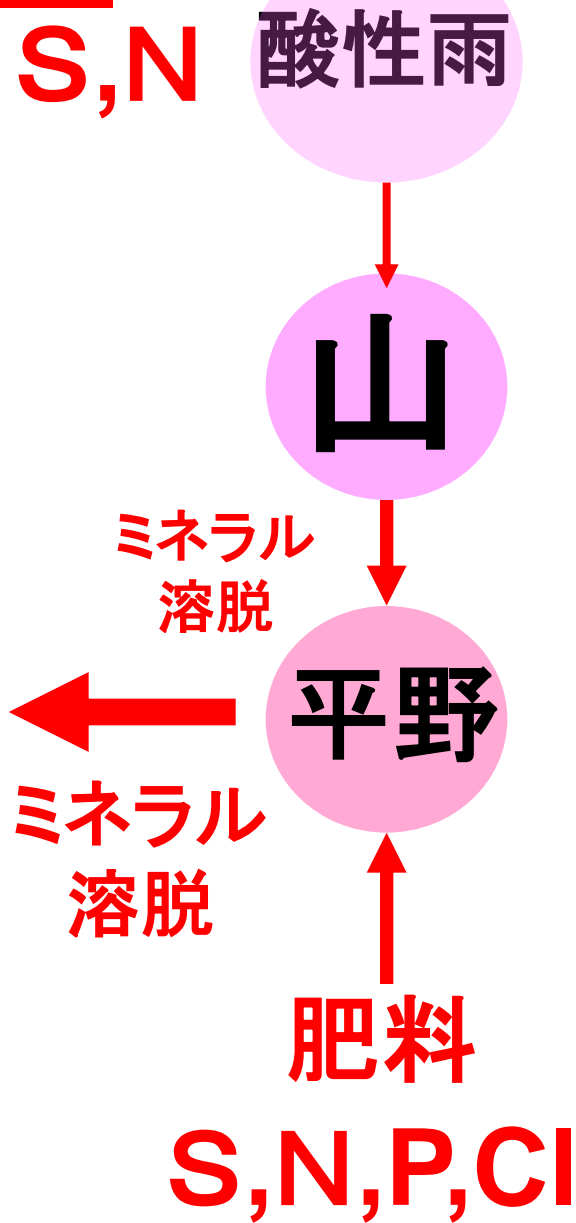
酸 ( $\text{H}^+$ ) 発生

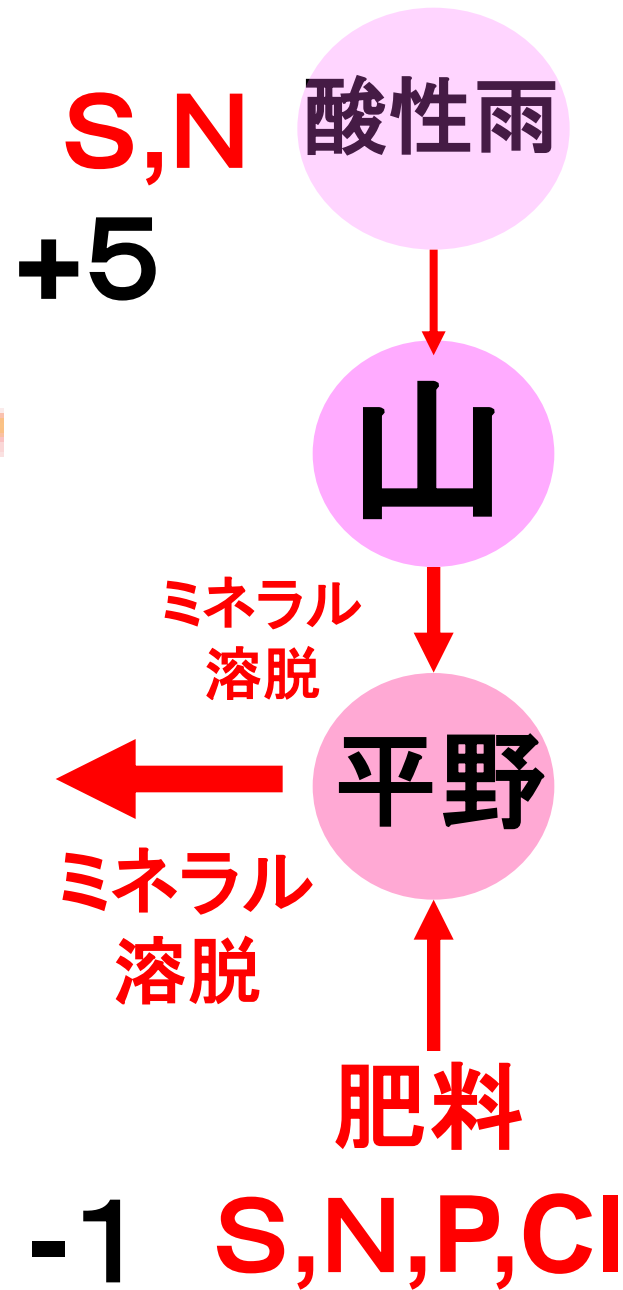
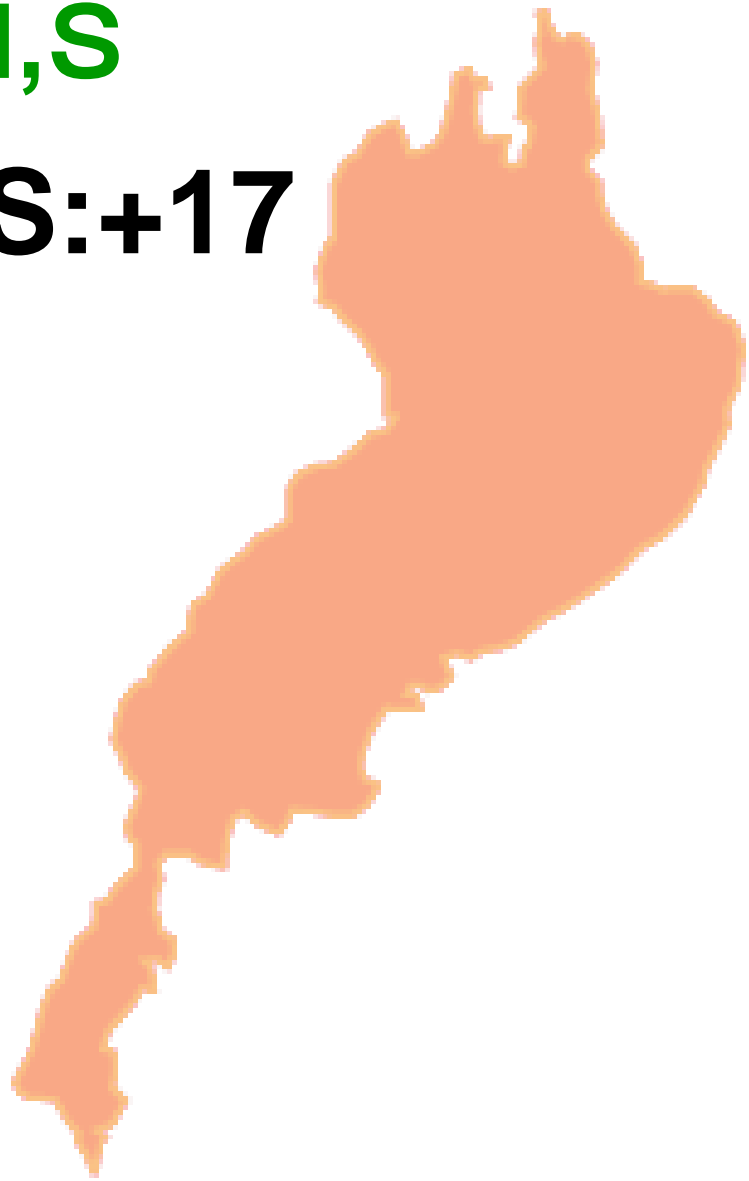
平野部の岩石から  
ミネラル  
(Ca, Mg, Na, K, Sr, Ba)  
を溶脱

20世紀初め



現在



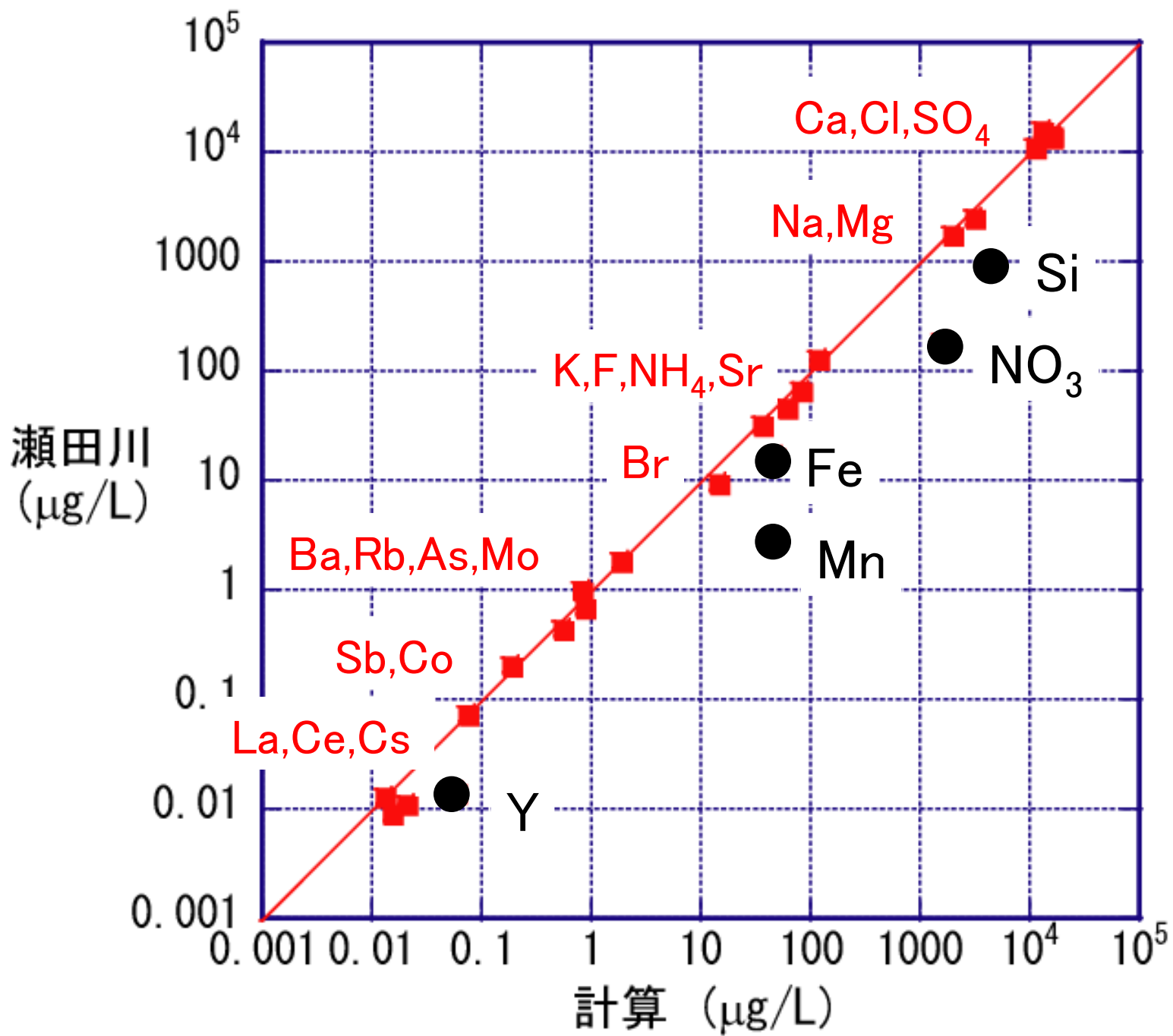


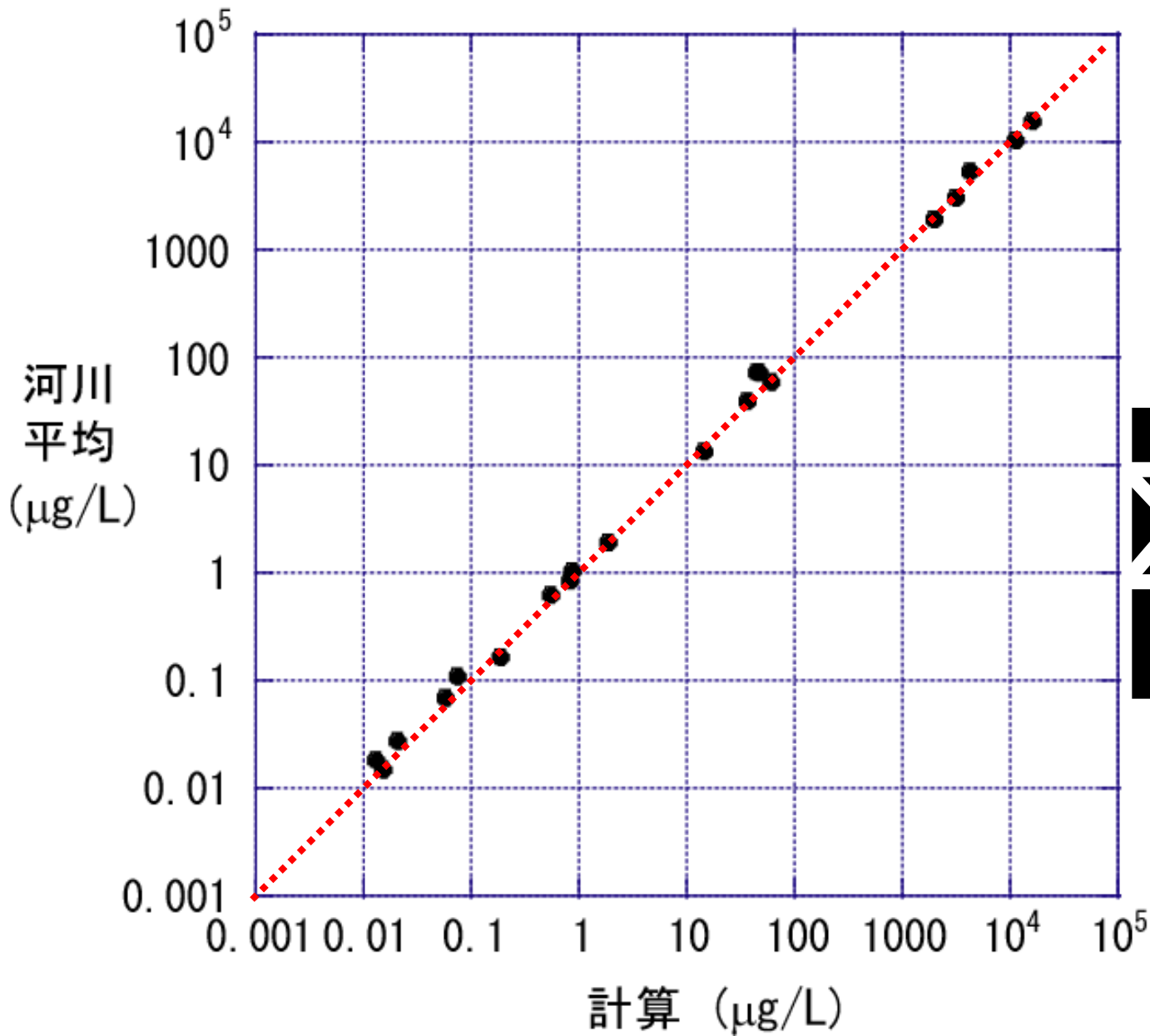
# 流入河川水と琵琶湖湖水の関係

$$C_{i \text{ 琵琶湖}} = \sum_{\text{河川}} (C_i) \times (\text{流量})$$

$C_i$ : 元素 (i) の濃度  
流量  $\div$  流域面積

1. 年間降水量の地域的変化は小さい
2. 河川水の元素濃度は非降雨時では比較的一定





琵琶湖に流入する河川水の平均組成

$$\sum (\text{流入量}) \times \text{河川水(濃度)}$$

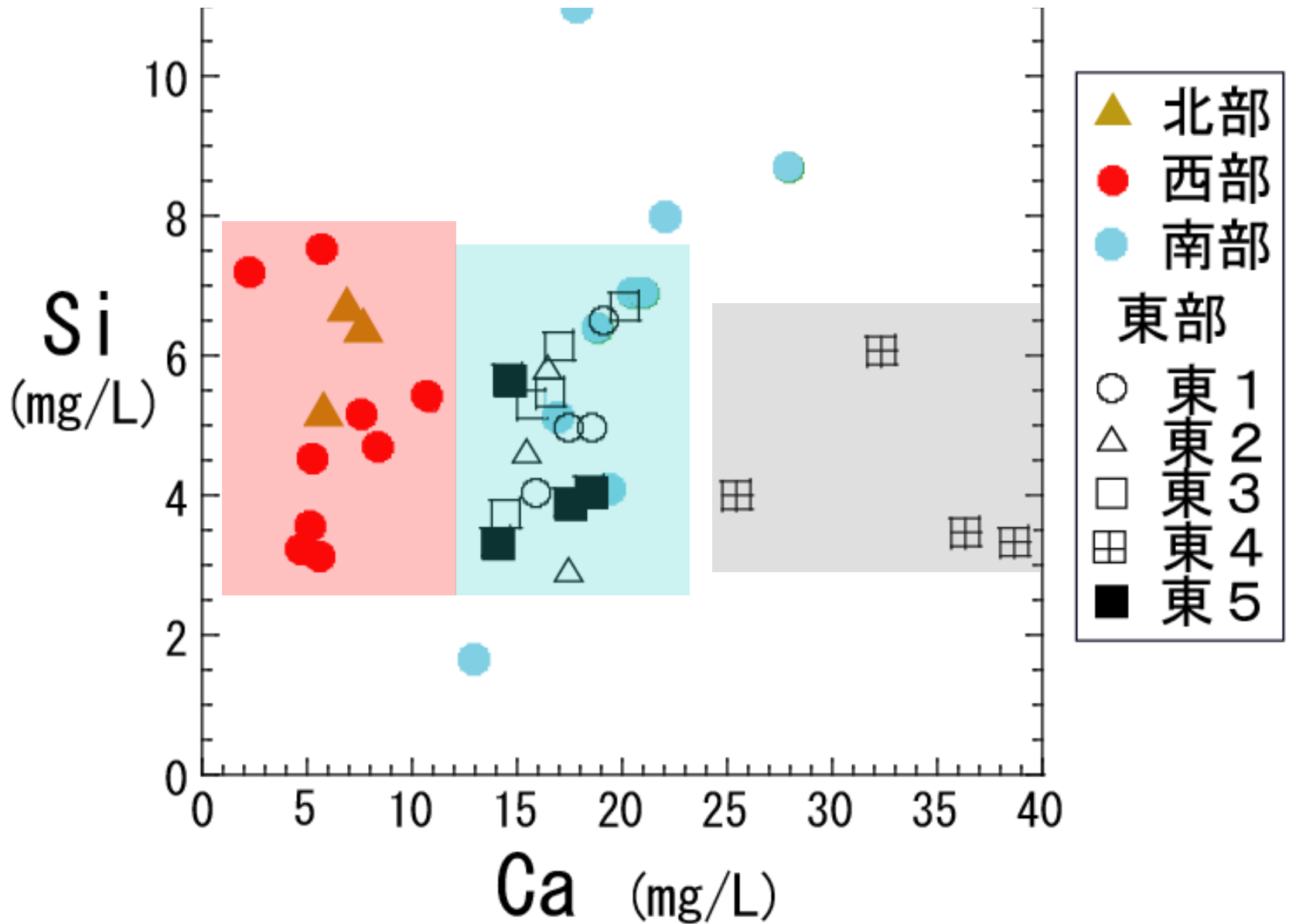
	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
北湖	0.1 ~ 0.7	0.71236
瀬田川	-0.15	0.71212
計算値	-0.15	0.71229
流入河川	-4.1 ~ 7.0	0.7097 ~ 0.7169
上流河川	-8 ~ 10.5	0.7092 ~ 0.7156

琵琶湖は流入河川の混合一定常状態系  
琵琶湖内での硫酸還元の影響は小さい

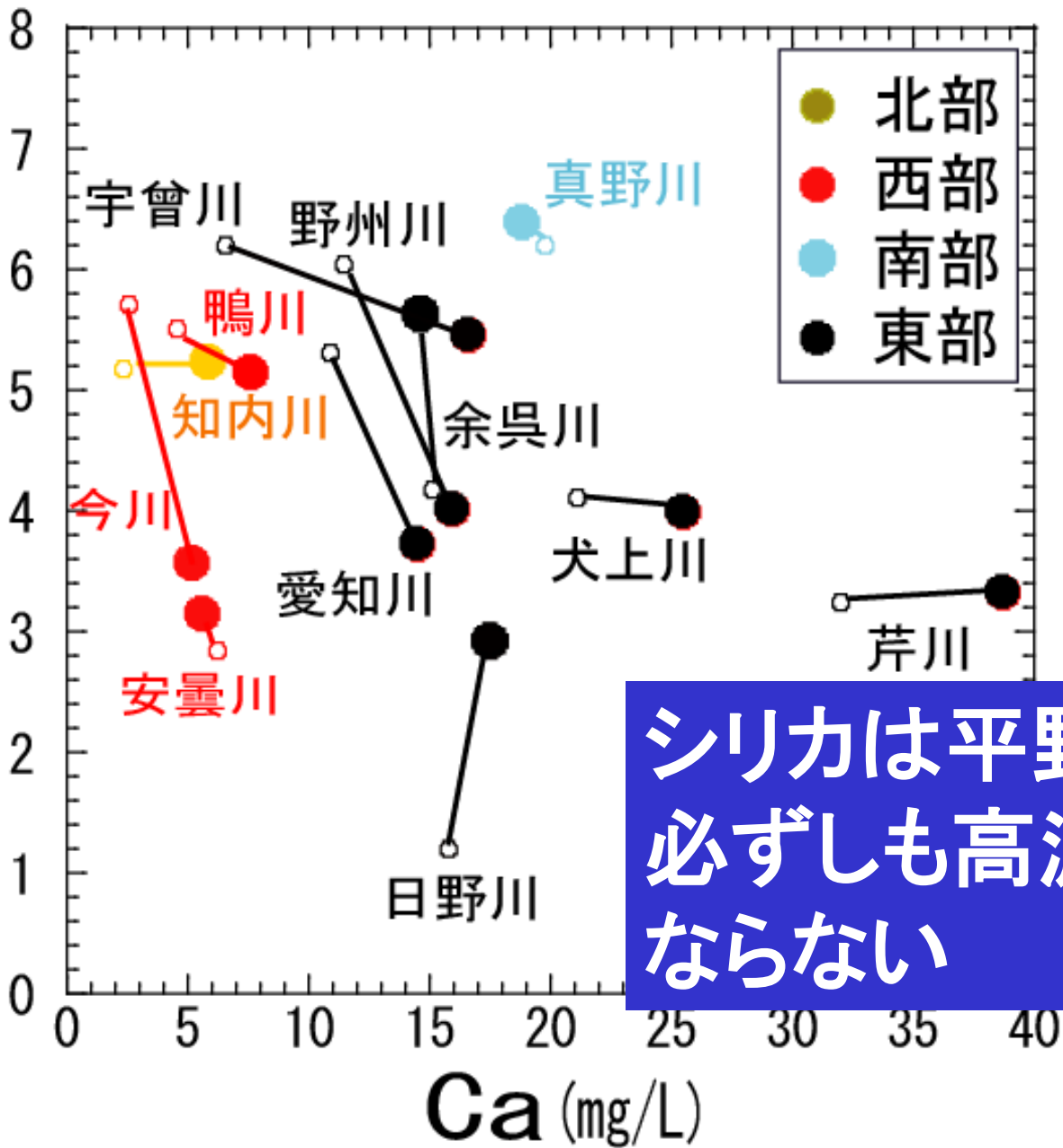
# 琵琶湖—淀川流域における シリカ欠損説

- 自然の風化過程で補給されるケイ酸は「ほぼ上限が決まっており、ダム建設により停滞水域が増えると、そこで淡水性ケイ藻が吸収、沈殿、埋積してしまうため、海域への流下が減ってしまうという説である(三田村ら、2003)。

# Si濃度は地質環境と無関係！



Si  
(mg/L)

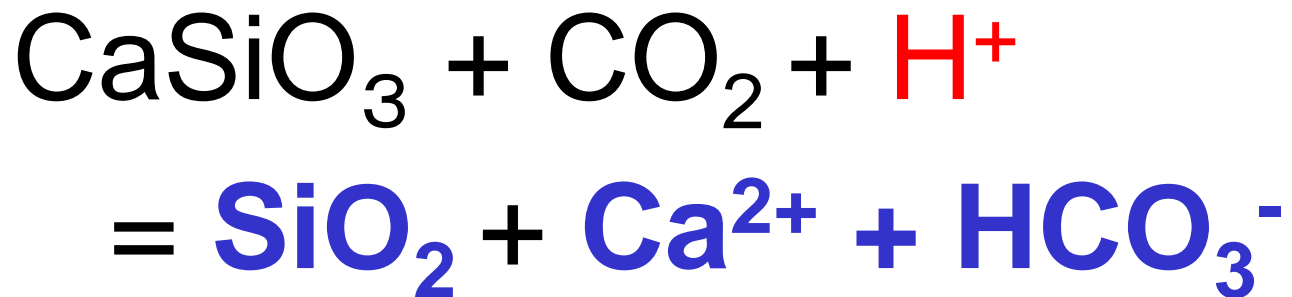


シリカは平野部で必ずしも高濃度にならない

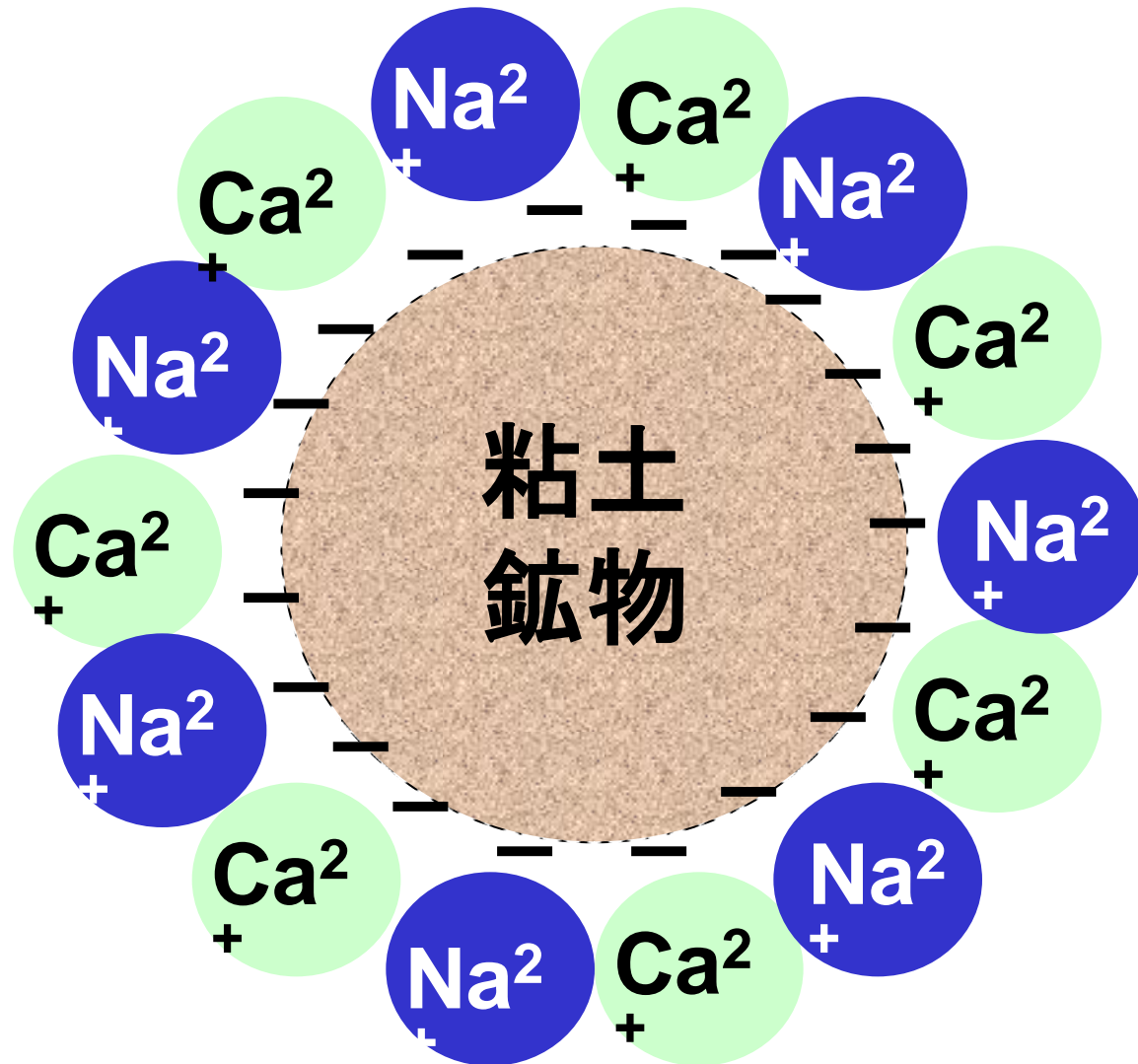
# 課題1:

## 山地と平野における風化反応の解明

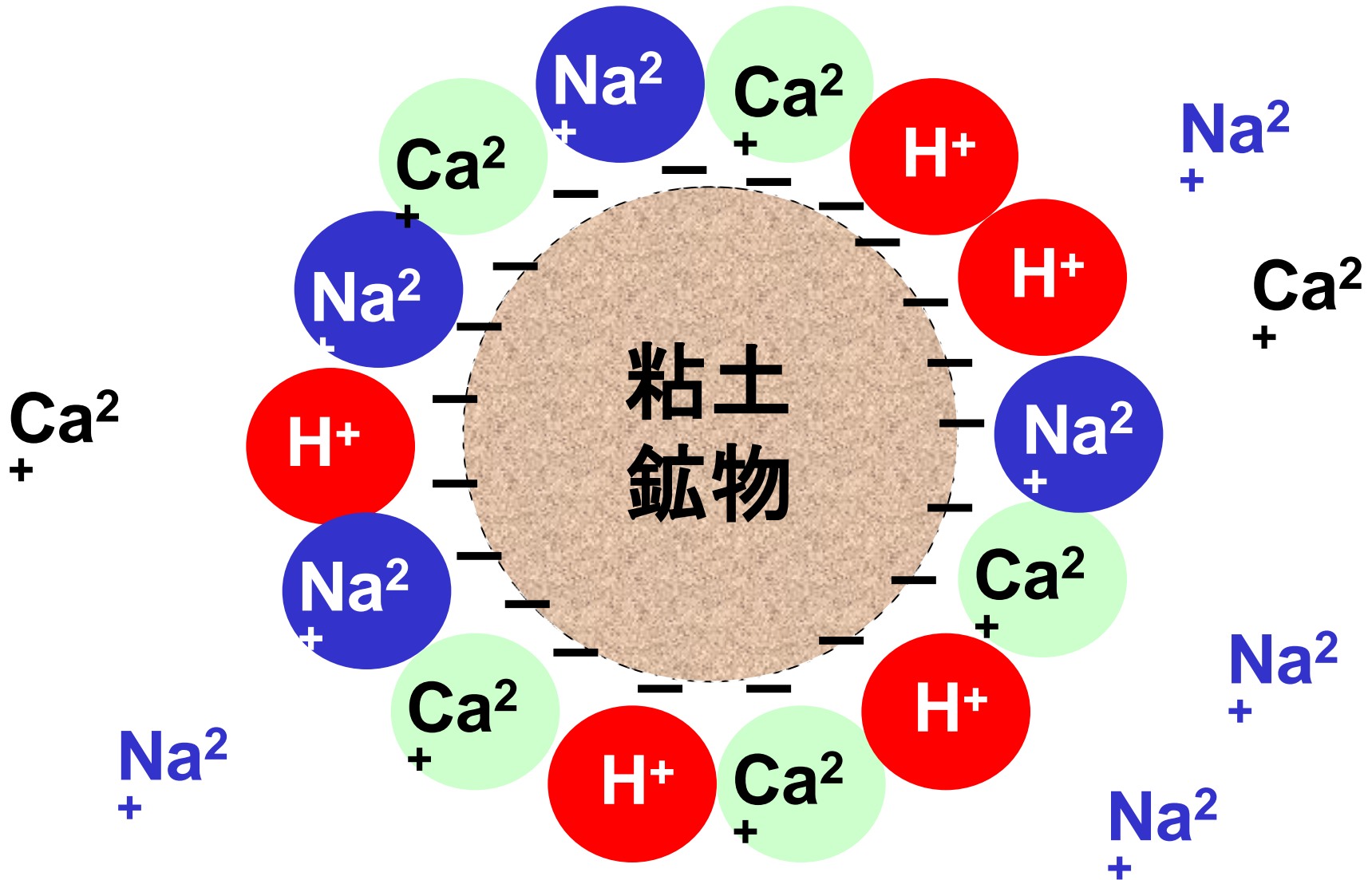
### ケイ酸塩鉱物の風化



# 風化鉱物による吸着-イオン交換 の可能性



# 風化鉱物による吸着-イオン交換 の可能性



# 環境水質指標の構築

(1) 人間活動により放出される元素

食塩 (10g/日) : Na, Cl, Br, I

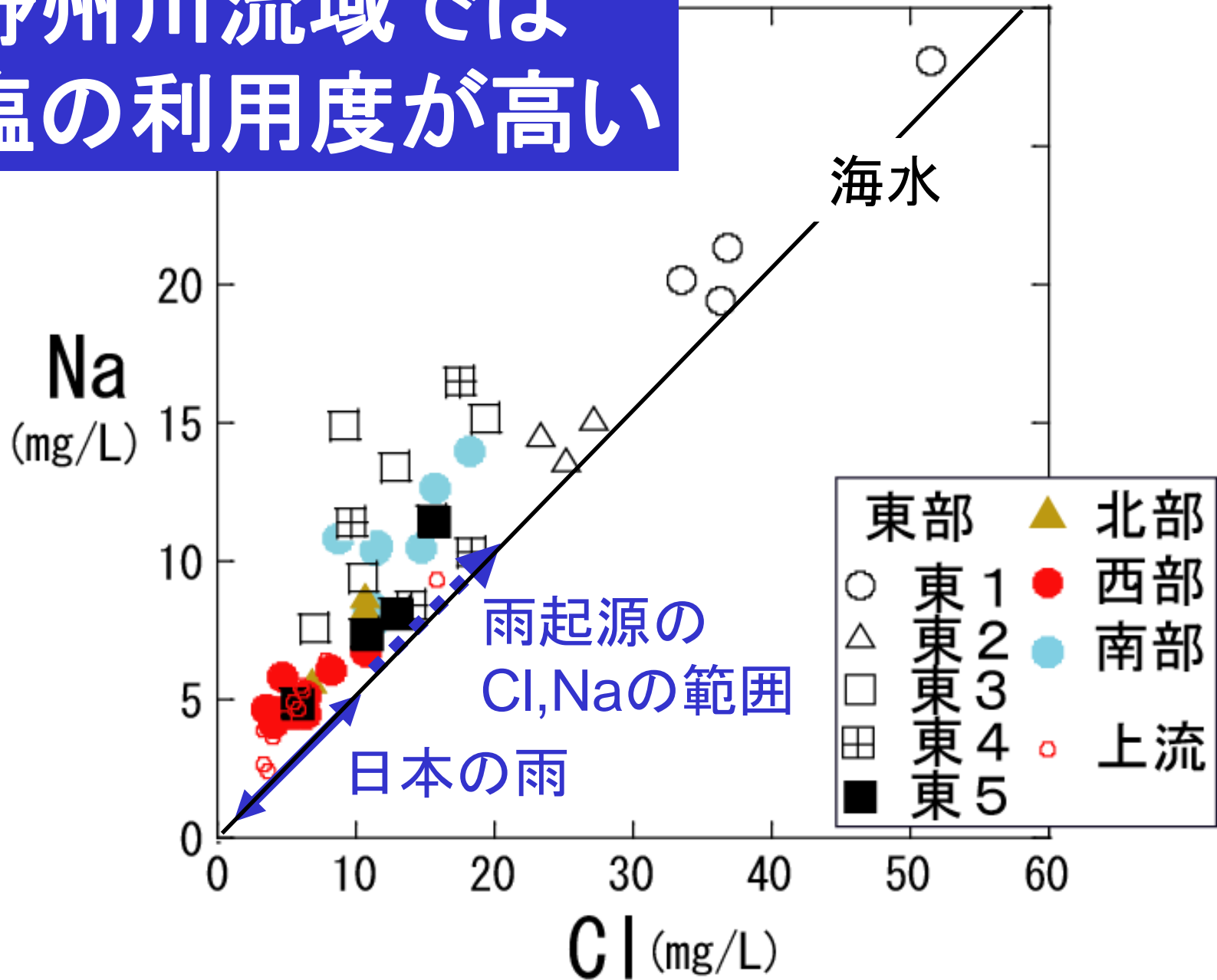
・ 人間起源Cl: (人口×1年)

1000人 ⇒ 2.2t

・ 雨起源Cl: (濃度、広さ、降水量)

$10\text{ppm} \times 1\text{km}^2 \times 2000\text{mm} = 2\text{t}$

# 野州川流域では塩の利用度が高い

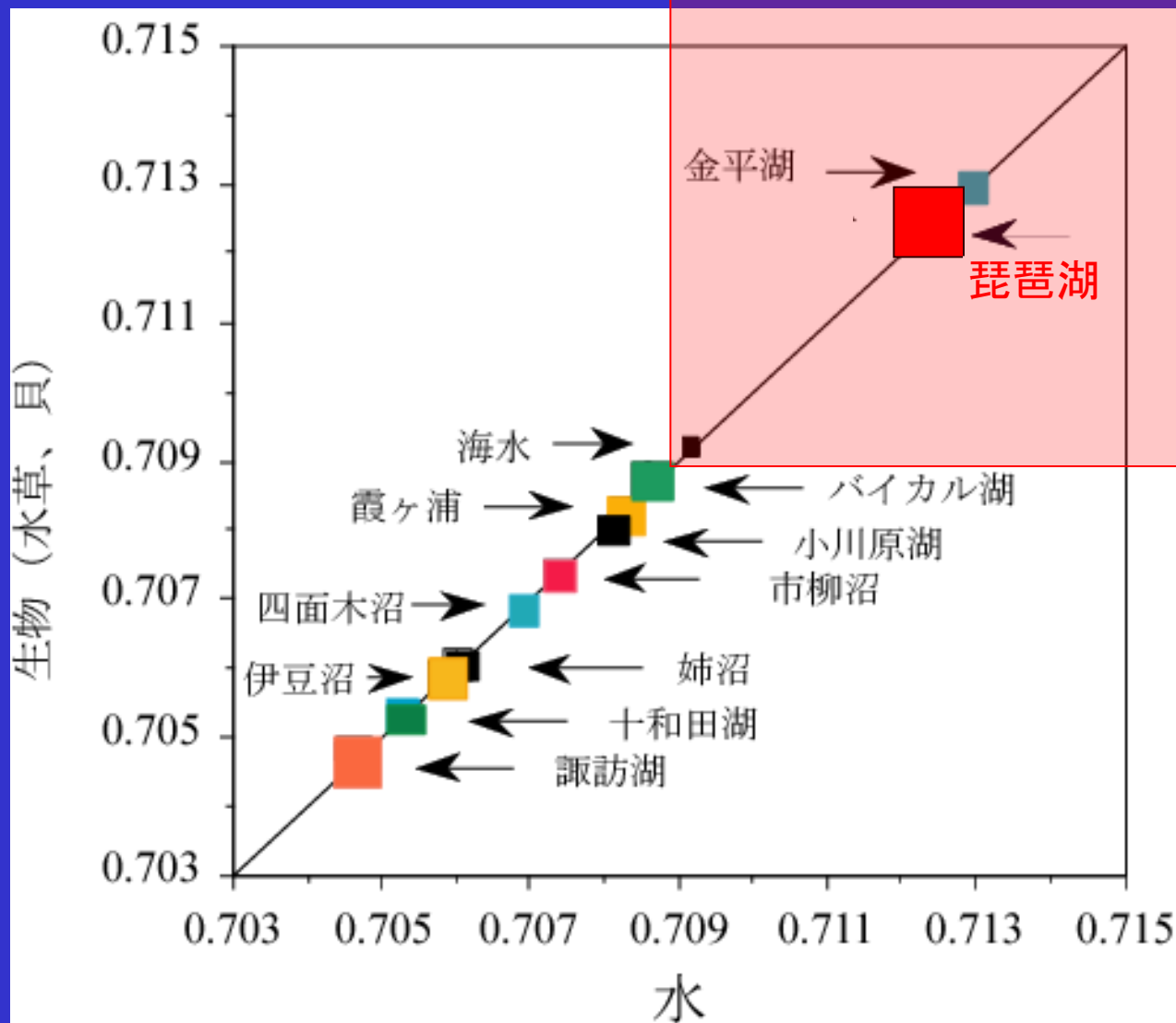




古琵琶湖環境の復元

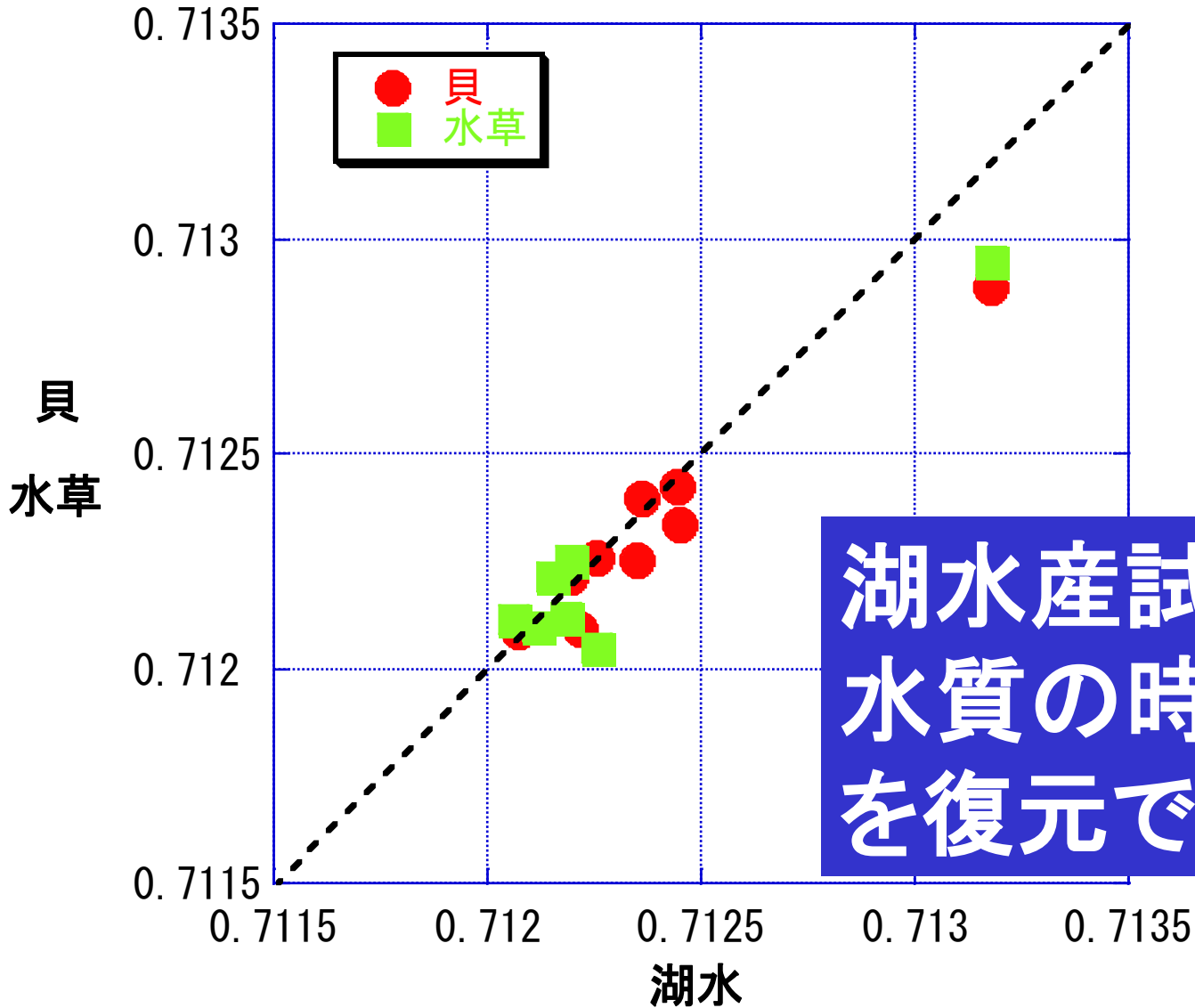
アーカイブ試料の利用

# 湖沼の水と生物



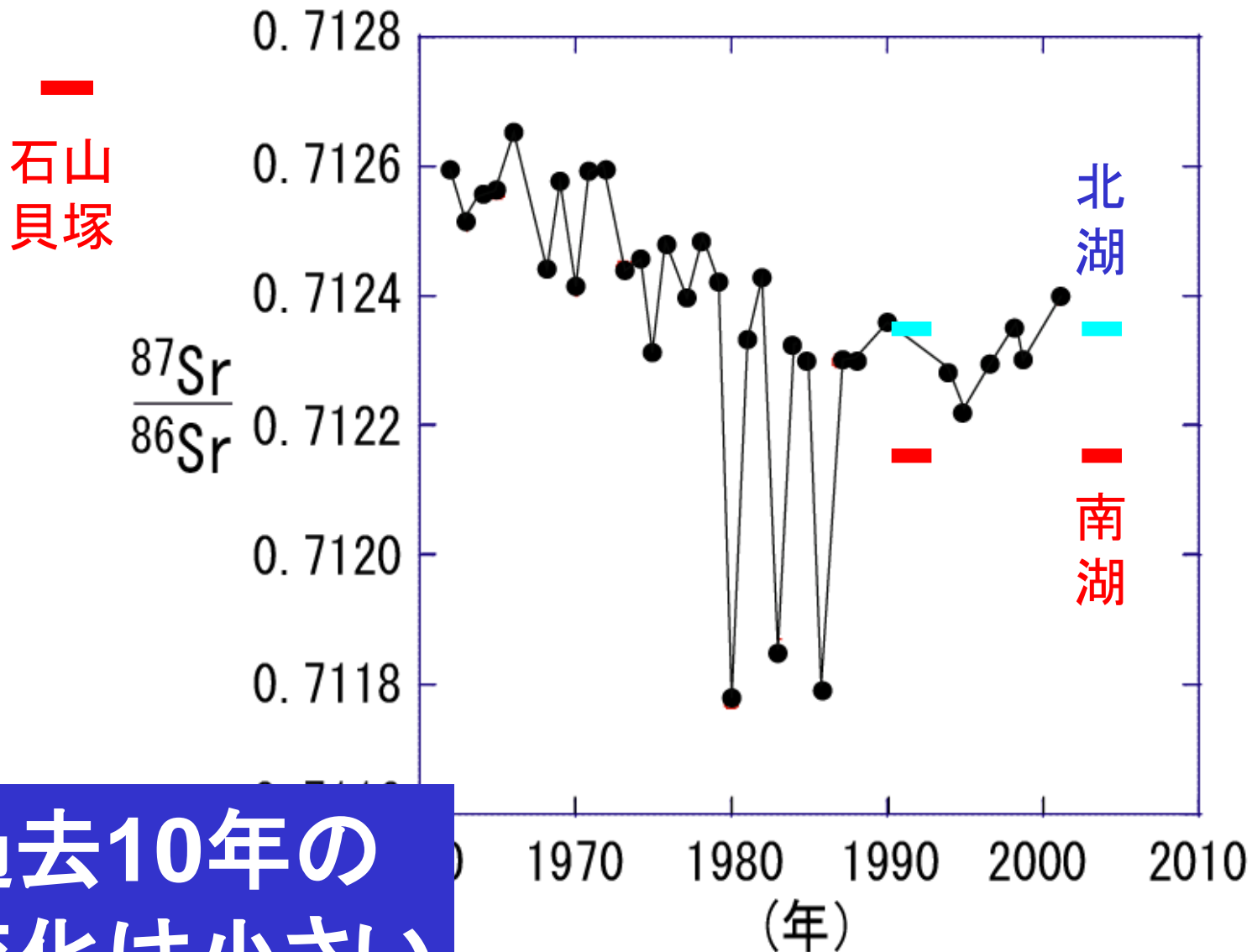
生物は  
水と同じ  
Sr同位体組成  
( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ )  
を示す

# 湖水と生物



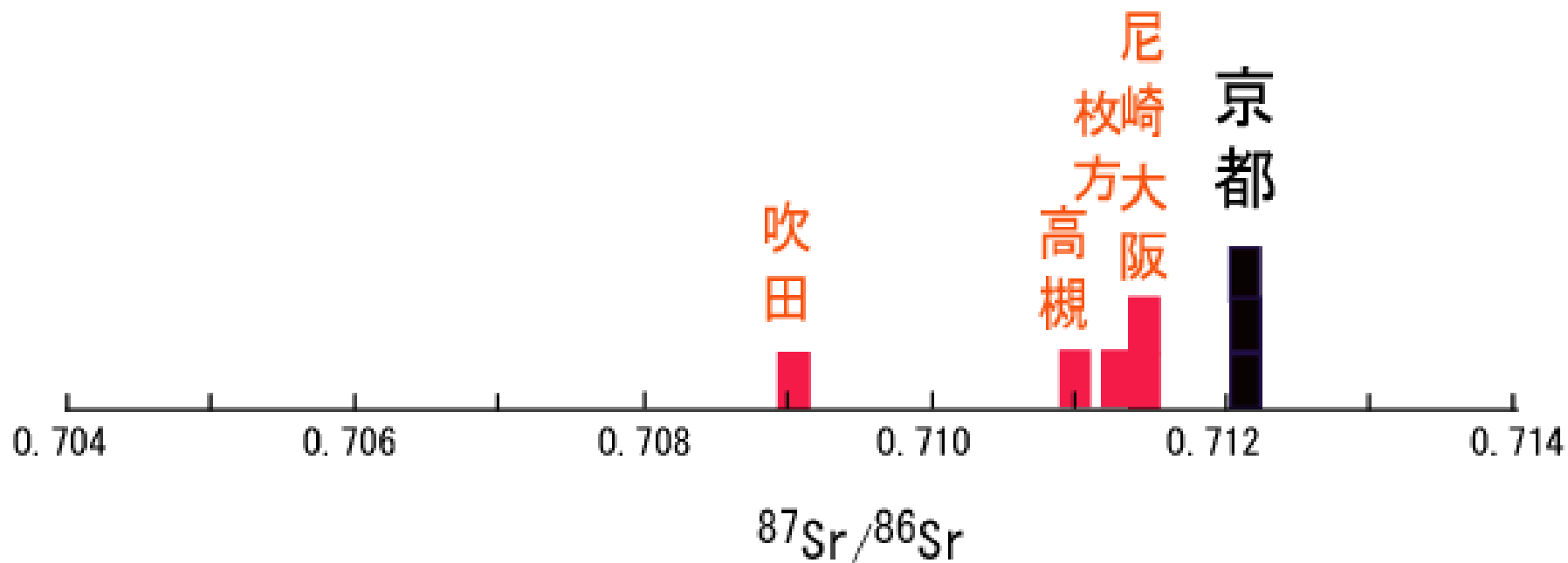
湖水産試料から  
水質の時間的変化  
を復元できる

# 琵琶湖湖水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 時間変化



過去10年の  
変化は小さい

# 京阪神の水道水のSr同位体組成



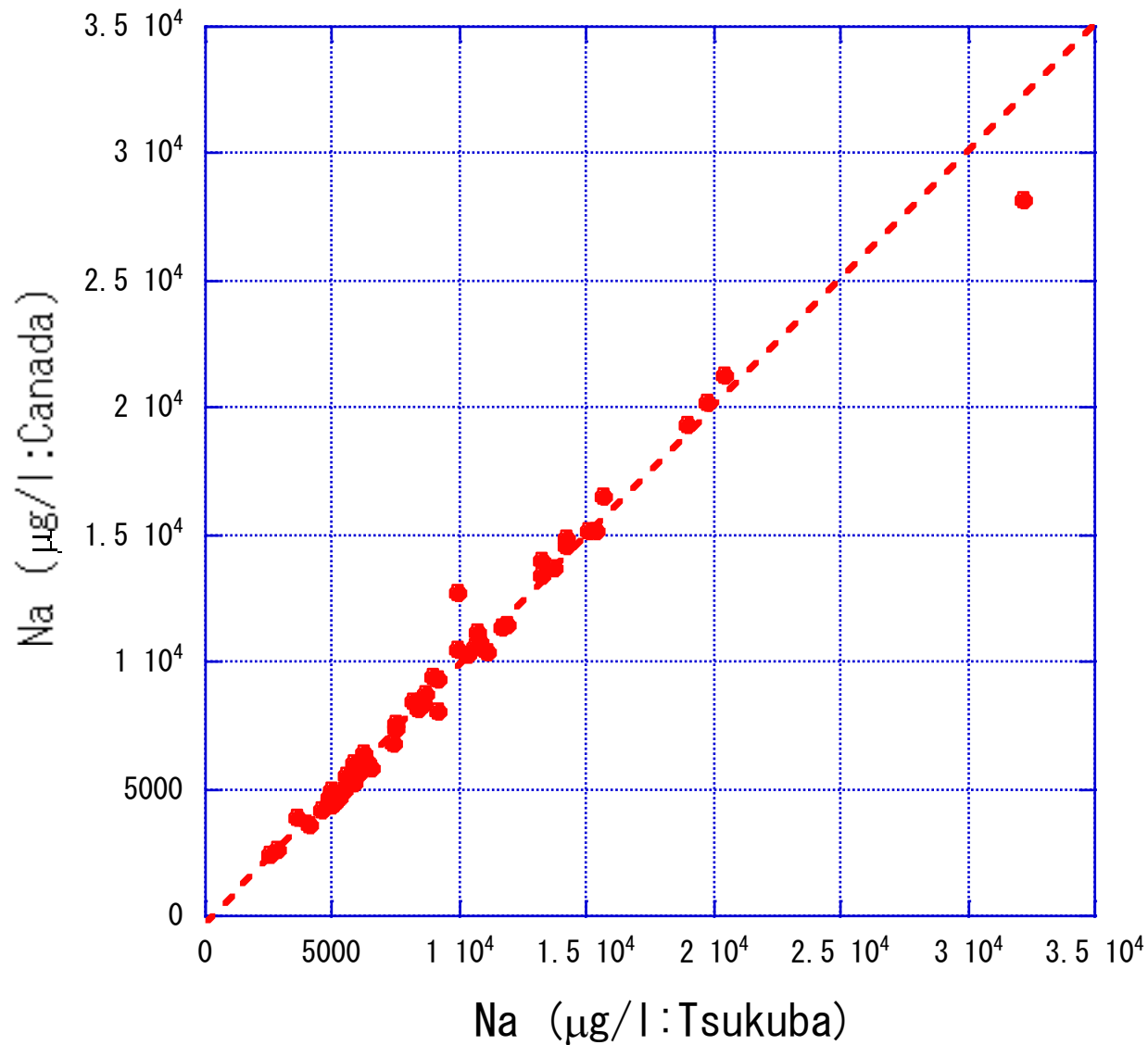
浄水場の水  
下水、汚水

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

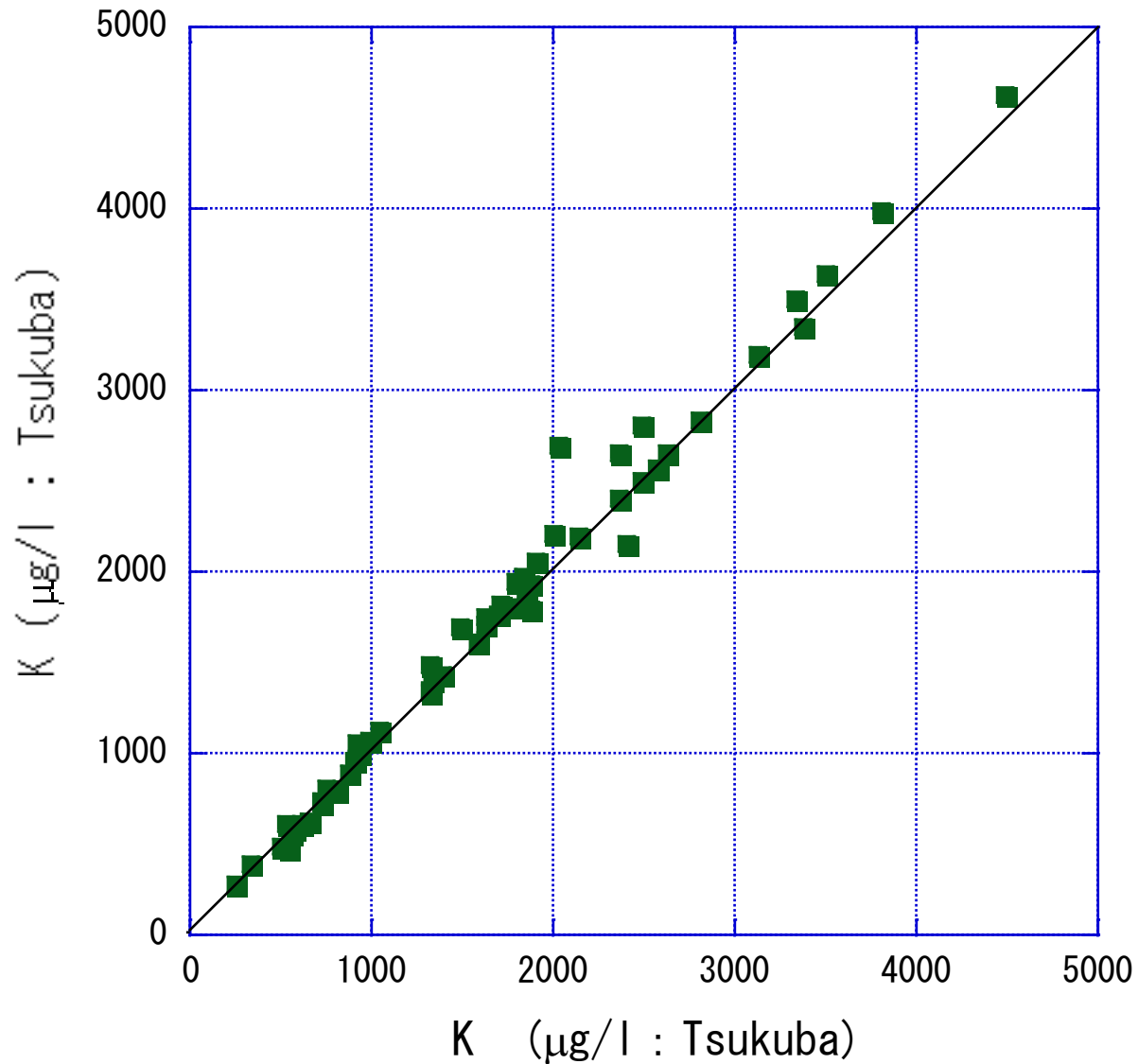


淀川

# カナダと筑波大の分析値の比較 (Na)

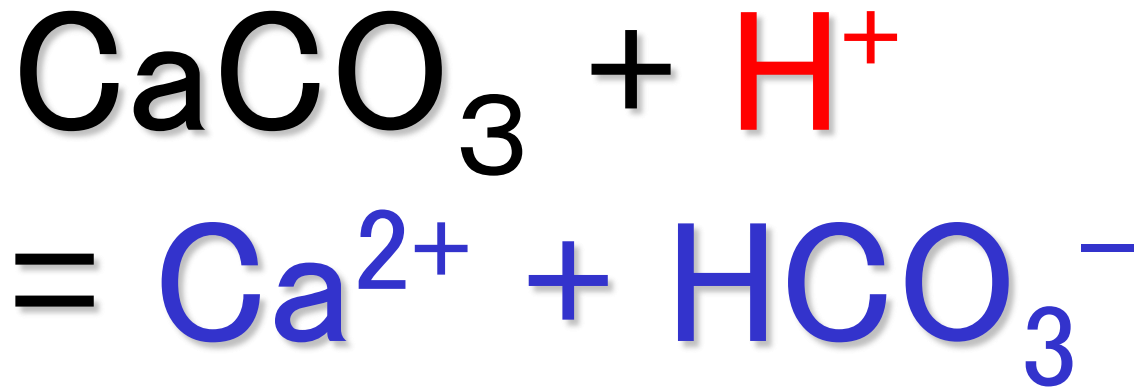


# カナダと筑波大の分析値の比較(K)

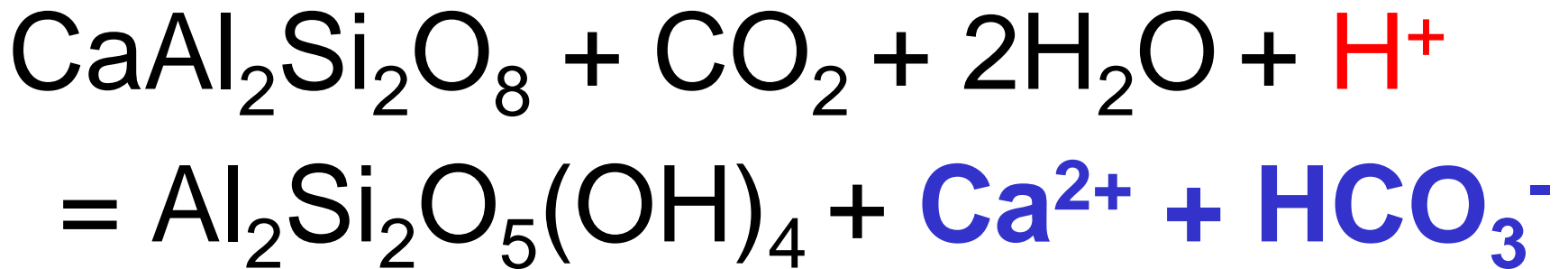




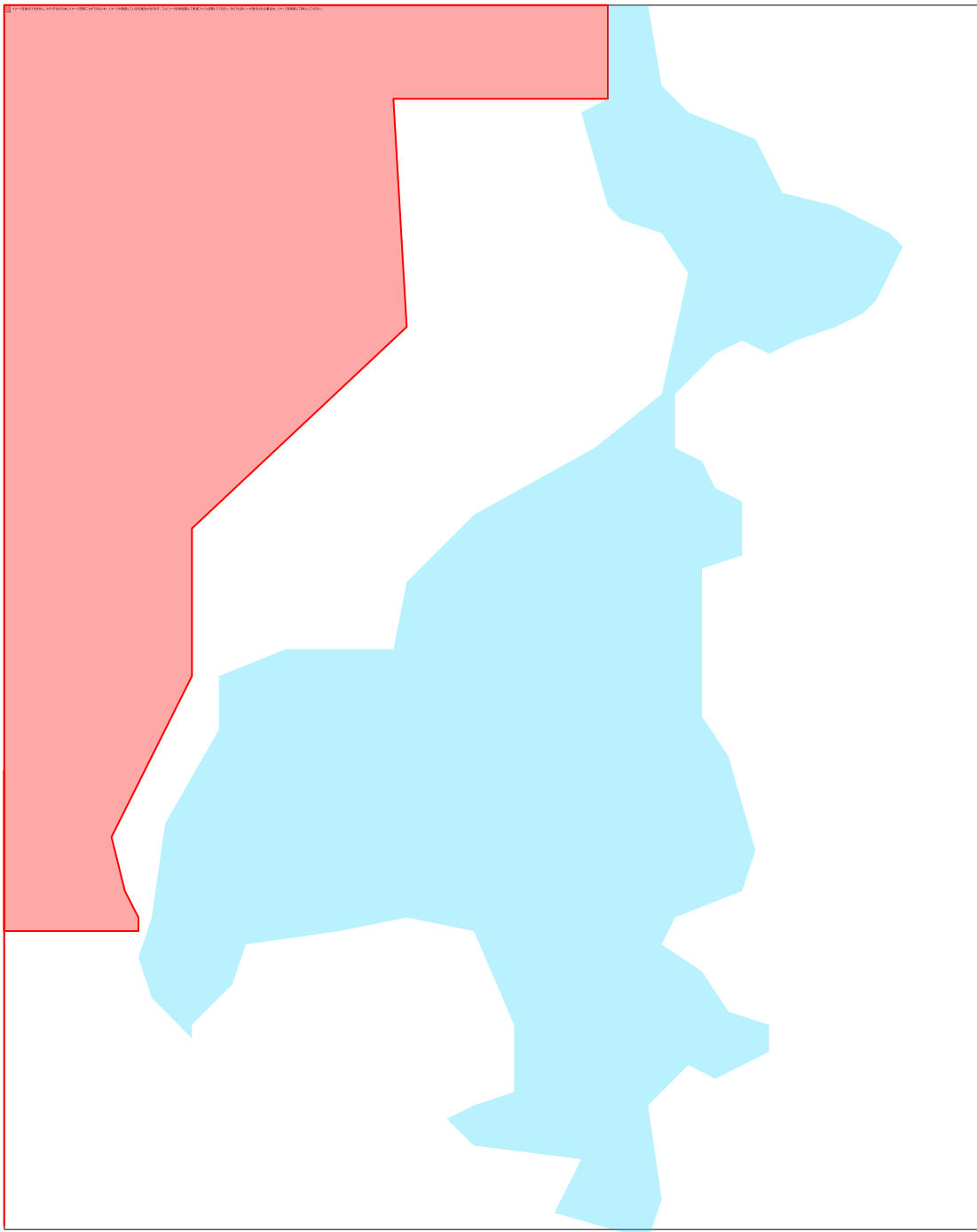
# 石灰岩(方解石)の風化



# ケイ酸塩岩(斜長石)の風化







## 古期岩石



砂岩、頁岩 >0.71



花崗岩 ~0.713



石灰岩 ~0.708



塩基性岩 ~0.706

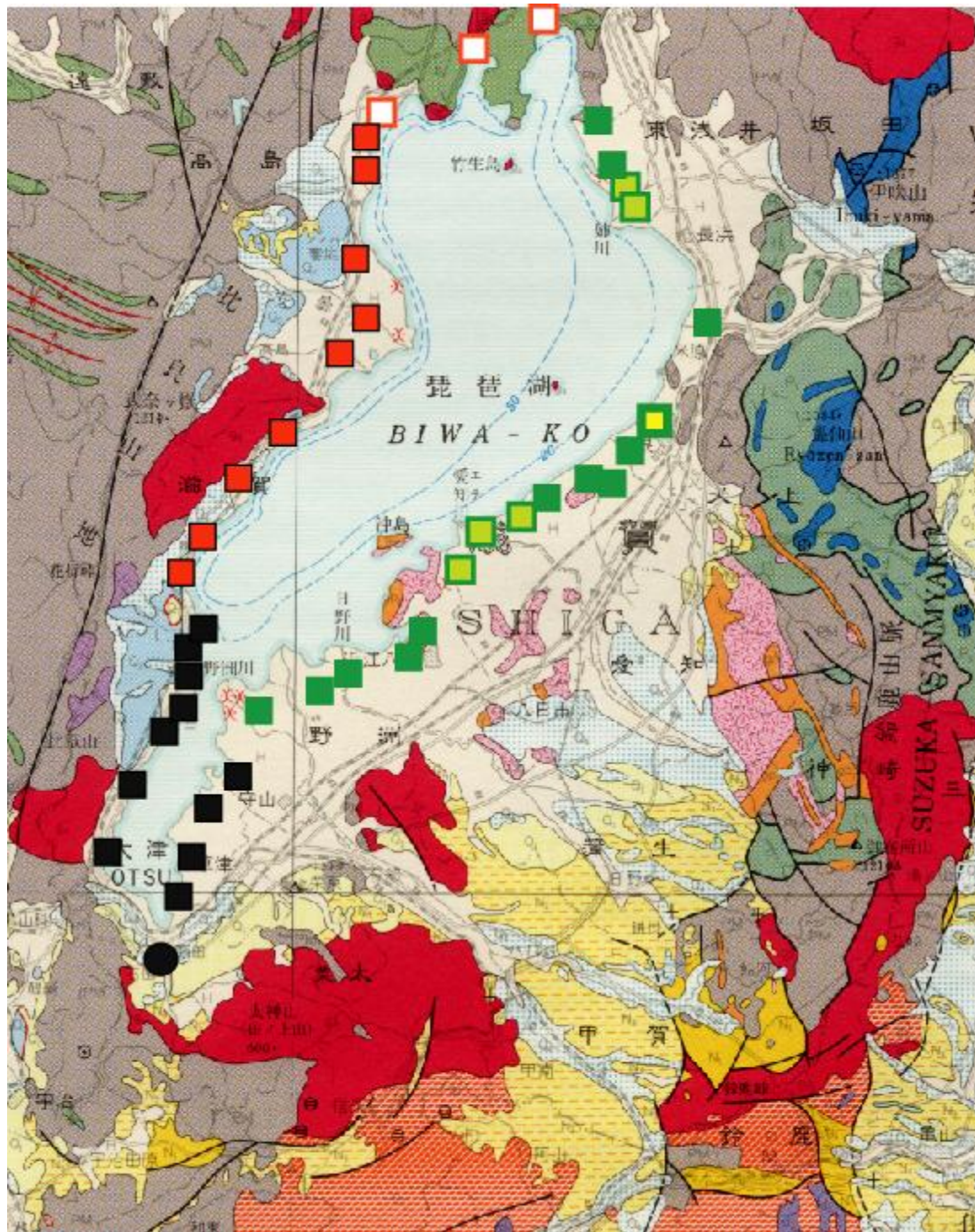
## 新期岩石

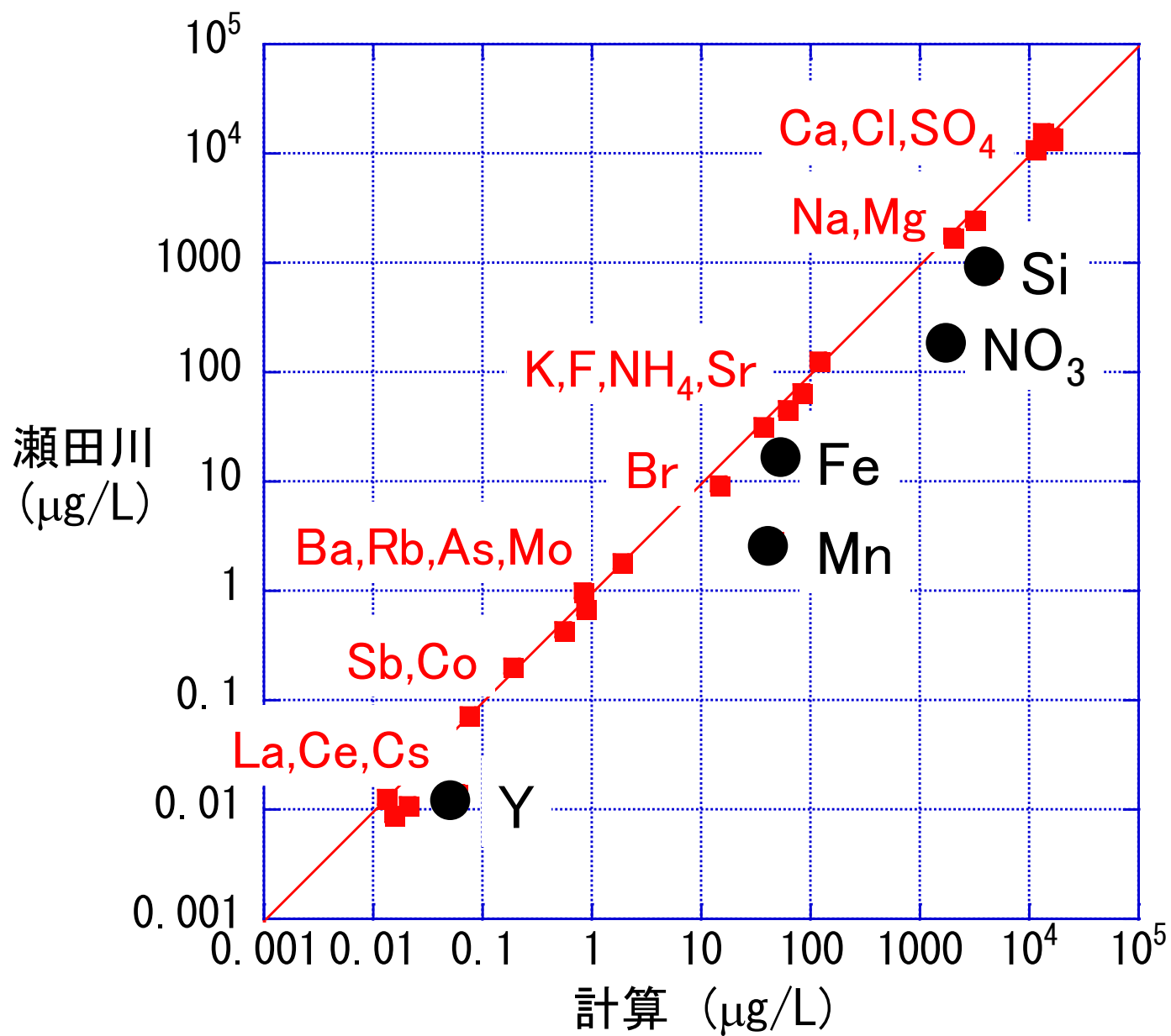


古琵琶湖層群  
(砂岩~泥岩)



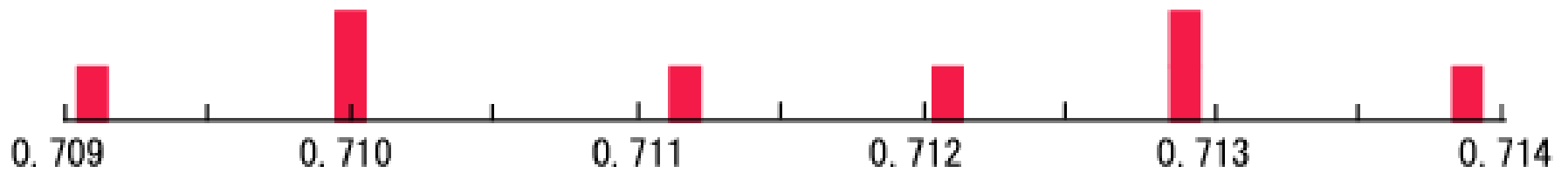
沖積層  
(砂岩~泥岩)





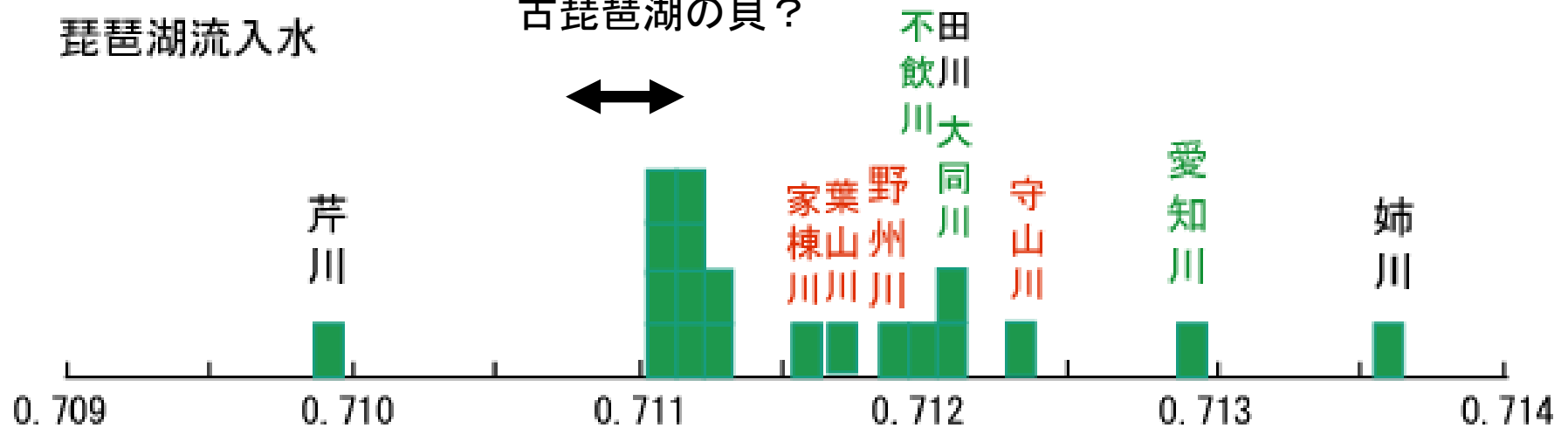
# 東部地域

山地溪流水



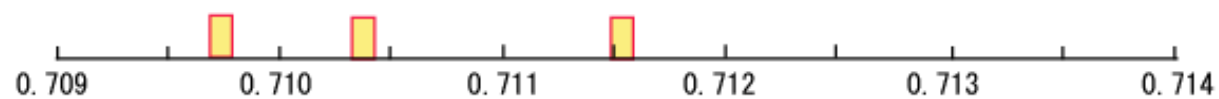
琵琶湖流入水

古琵琶湖の貝？



$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

## 北部



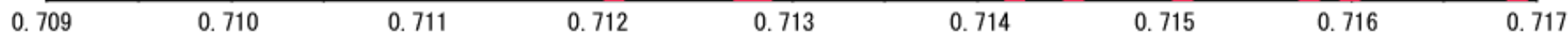
## 南部



## 東部



## 西部

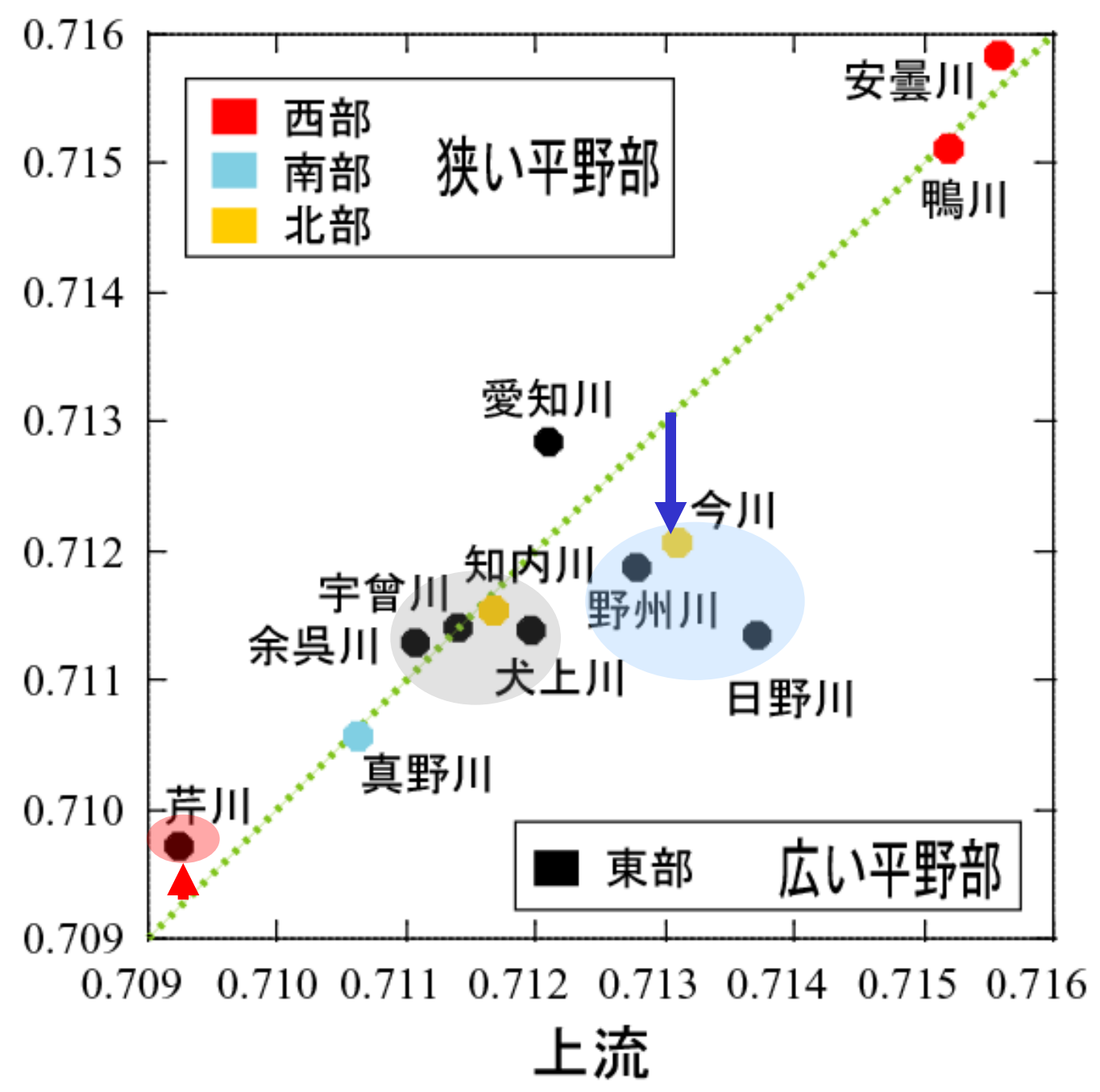


$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

上流-下流  
間に見られる  
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$   
の関係

下流

平野部の  
Srソース  
？



	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
琵琶湖	0.1~0.7
瀬田川	-0.15
計算値	-0.15
流入河川	-4.1~7.0
上流河川	-8~10.5