硫黄同位体比からみた貯水池堆積物の嫌気化

SULFUR ISOTOPE DETERMINATION OF ANOXIC PROCESS IN THE RESERVOIR SEDIMENTS

今村 正裕¹・松梨 史郎¹・若松 孝志²・長岡 亨³

Masahiro IMAMURA ,Shiro MATSUNASHI, Takashi WAKAMATSU and Touru NAGAOKA

1正会員	工博	電力中央研究所	環境科学研究所(〒270-1194 千葉県我孫子市我孫子1646)
² 非会員	理修	電力中央研究所	環境科学研究所(〒270-1194千葉県我孫子市我孫子1646)
³ 非会員	工博	電力中央研究所	環境科学研究所(〒270-1194千葉県我孫子市我孫子1646)

The reduction substance product from the anoxic process (nitrate reduction, sulfur reduction and methane fermentation) in the reservoir sediments was significant problem for downstream and costal area environments. Hydrogen sulfide and methane gas effected the global environment were produced by microbiological process (anoxic reduction) in the sediments. The aims of study were clarification of changing anoxic layer by investigation of stable sulfur isotope ($\delta^{34}S$) in the sediments, floated-leaf in water surface of reservoir and humus-leaf in the sediments. As the results of investigation, vertical distribution of stable sulfur isotope ($\delta^{34}S$) was critical changing (1-6‰ $\delta^{34}S$). And stable sulfur isotope of humus-leaf in the sediments (1.38‰ $\delta^{34}S$) was lower than that of flouted-leaf in water surface of reservoir (Ave. 5.64‰ $\delta^{34}S$). The decline of $\delta^{34}S$ was presumed to depend on the anoxic microbial process. Lastly, we suggested that distribution of $\delta^{34}S$ in the sediments under the long term anoxic conditions were alteration at the region of between sulfur reduction and methane fermentation.

Key Words : sulfur isotope, sulfate reduction, reservoir, sediments, anoxic reduction

1. はじめに

貯水池においては,施設の長期維持および下流側へ の土砂供給を考慮し,堆積物の排砂も含めた総合的な 土砂管理が求められている¹⁾.このような堆積物内部で は還元的(嫌気的)な雰囲気が進行していることが多 く²⁾,著者らはこれまで貯水池堆積物中の嫌気化を対象 に室内実験を実施し,直上水が好気的な雰囲気であっ ても堆積物内部では嫌気化が進行することを確認して いる³⁴⁹.既実験では,窒素・リン・鉄の酸化還元過程 までの基礎的な理解は得られたものの,嫌気化の最終 過程である硫酸還元さらにメタン生成過程の評価・検 討までには至っていない.

硫酸還元過程で重要な役割を果たす堆積物中の硫酸 イオン(SO4^{2・})は,従属栄養条件下で硫酸還元菌の働 きにより硫化水素さらには硫化物といった悪臭をもつ 物質へ変遷する⁵.さらに,出水・排砂・工事等によっ て堆積物由来の高懸濁物質が排出されることで,懸濁 物が含有する還元物質により貯水池下流域にて急激な 酸素低下等の影響を引き起こす.そのため,堆積物内 部の嫌気化の進行についてその正確な把握と生成要因 (寄与率・原因物質)の解明が必要不可欠である.

硫黄は必須アミノ酸の構成要素であり,その循環過 程は沿岸環境における元素循環解明研究分野において 古くから研究が進められてきた⁶⁷⁸.沿岸域では,堆積 物中のSO4²⁻濃度が高く硫酸還元菌の活性も高い.その ため,有機物が多く汚濁している場所では,水中の貧 酸素化に伴い堆積物表層も速やかに嫌気化が進行し, 硫酸還元の過程へと進むことが多いと言われている^{9,0,011}.

一方,淡水域の硫黄(S)やSO₄²⁻のソースは多岐に わたっている.例えば,大気中からの硫黄分供給起源 は海水・人為活動・生物活動・火山であり,その形態 は硫酸塩エアロゾル・二酸化硫黄・硫化水素である. これらは,降雨による林内からの幹流水によって貯水 池に供給されている^{12,13)}.さらに貯水池の立地環境によ っては温泉水・地下水に高濃度に含まれるSやSO₄²⁻が 供給源になっている例も少なくない^{14,15)}.加えて,出水 中に発生する濁水には,周辺森林の地盤が削られ流入 するため,鉱物組成の影響も受けている.しかしなが ら,海域と比較しSO₄²⁻濃度は低濃度であり,新鮮な有 機物の供給が多い淡水域では,SO₄²⁻が硫酸還元反応を 律速すると考えられている^{16,17)}.

表-1 採取場所の説明

採取時期/場所	流入端付近 (上流)	入り江 (アオコ地点)
2005年11月	11月A地点	
2006年3月		3月C-1地点
		3月C-2地点
2006年9月	9月A地点	9月C地点

このような複雑な供給・反応経路をもつ物質循環 の解明に対し,その履歴を知ることができる道具と して安定同位体比を用いる方法がある¹⁸¹⁹.安定同位 体比は物理・化学・生物反応等を通して変化する.そ のため,生物や物質の各安定同位体比を測定すること によってそれらの生成過程や反応環境(微生物環境も 含めた)に関する履歴を得ることができる.著者らは, 貯水池堆積物の硫黄の安定同位体比を分析するととも にその同位体比の変化から嫌気化過程の進行が評価で きないかと考えた.

本論文では,硫黄同位体比の嫌気化評価指標として の有効性を検討するための基礎的なアプローチとして, 長期室内嫌気化試験の試料³⁾を用い,嫌気化進行過程に ともなう硫黄同位体比の鉛直分布変化を調べた.さら に,自然状態における貯水池堆積物中の硫黄同位体比 の鉛直方向への変化,その特徴について整理すること で,硫黄同位体比変化と堆積物内部の嫌気化進行過程 との関係について検討した.

2.調査方法

(1)長期室内嫌気化試験の堆積物試料

著者らは,これまでに貯水池堆積物の未撹乱試料を 用いて,強制的な嫌気化状態(直上水への酸素供給な し)を長時間継続させることで,堆積物中の物質状態 の変化を室内実験(10 恒温室)によって検討してき た³⁾.そこで,嫌気化進行過程における堆積物中の硫黄 同位体比の変化を検討するため,上記の長期室内嫌気 化試験の試料を対象とした.加えて,堆積物の硫酸還 元菌の培養試験から,硫酸還元菌活性の堆積物中鉛直 分布についても検討した.

(2) 現地堆積物の採取と分析方法

自然状態における貯水池堆積物中の硫黄同位体比を 把握するために,電力用ダム貯水池(流域面積: 625km²,総貯水容量:127.5×10⁶m³,貯水池の年間交換



図-1 長期室内嫌気化試験における硫黄同位体比の変化 (左図:実験装置,サンプル試料は0~12 cm使用)

回数:過去20年の平均で4.9回)にて未攪乱の堆積物試 料を採取した.同貯水池はアオコの発生が頻繁に確認 される富栄養化した貯水池であり,アオコが常に見ら れる入り江C地点と上流部の流入端近傍A地点の2か所 を対象にした.調査は,2005年11月・2006年3月・9月の 計3回行った.3月は悪天候により架橋上より堆積物を 採取(左岸をC-1,右岸をC-2),さらに9月は出水から2 ヶ月後の調査である(表-1参照).

採取した堆積物は現地にて1cm毎にスライスし冷蔵 (4)で実験室に持ち帰った.堆積物は各層ともに, 湿重量・密度・泥温を測定した.また,粒度組成では3 段階に分級した(160µm以上,160-75µm,75µm以下). 遠心分離(3000pm,10分間)により間隙水を採取でき た試料については,間隙水中の陽イオン (Na⁺,NH⁴,Mg²⁺,Ca²⁺)と陰イオン(CI,NO₂,NO₃,SO₄²⁻)を イオンクロマトグラフ(DX-500 Dionex社製)にて分析 した.さらに,支川上流地点の岩床と貯水池堰堤の流 木ゲート付近で採取した葉(それぞれ上流葉,浮遊 葉)および堆積物中で黒色化していた葉(黒色葉)の3 種類を採取した.

(3)硫黄同位体比測定

硫黄には 32,33,34,36 の 4 種類の安定同位体が存 在し,天然における存在率は概ね 95.02,0.75,4.21, 0.02%である²⁰⁾.硫黄同位体比は,まずサンプルを元素 分析計で熱分解し(1080)硫黄分を測定した後,元 素分析計の検出器を経たガスサンプルの質量比(³⁴S, ³²S)をオンライン接続されたガス同位体比質量分析計 で測定し,国際標準試料(Cañon Diable 鉄隕石中のトロ イライト)に対する偏差の千分率(‰:パーミル)と して次式のようにδ値で表した.

$$\delta^{34}S(\%) = \{({}^{34}S / {}^{32}S)_{sp1} / ({}^{34}S / {}^{32}S)_{std} - 1\} \times 1000$$
(1)

表-2 硫酸還元菌の鉛直分布(+:小,++:中,+++:大)

堆積物深度cm	長期嫌気化試験堆積 物初期状態	上流地点 (参考値)				
0-2	+ + +	+ +				
2-4	+ +	+				
4-6	+ +	+				
6-8	+ +	+ +				
8-10	+ +	+ +				
10-12	+ +	+ +				

(³⁴S/³²S)₉₁は試料中の硫黄同位体比を表し,(³⁴S/ ³²S)_{st}は標準物質中同位体比(Cañon Diable 鉄隕石中の トロイライト)である.

同位体比分析に用いた堆積物試料は,堆積物の篩わ けの結果,9月の試料を除き重量比で6割以上が75µm 以下であることから,均質な試料を得るために<75µm のサイズを分析に用いた.植物試料は,表面を超純水 で洗浄し風乾させ,ミルミキサーさらにメノウ鉢にて 粉砕したものを試料とした.それぞれの試料は錫箔 (9mm)に適量分取し(0.300~3.00mg)分析に導入し た.分析はIso-Analytical Limited 社(U.K.)に依頼し硫黄 同位体比専用装置(ANCA-GSL)にて実施した.なお, 装置の分析誤差は標準偏差で0.40‰(n=5),外部精度は NBS-127(=+20.3‰)である.

3.長期嫌気化試験における硫黄同位体比変化

嫌気化室内試験中の堆積物(0,90,180,270,450日 経過)試料を用い,硫黄同位体比鉛直分布の時間変化 を分析した(図-1).その結果, δ^{34} Sは表層から8cm付 近までは嫌気化進行(時間経過)とともに低下する傾 向にあった.一方,8cm以下の層では一時的には δ^{34} S が低下する傾向を示すが,嫌気化の進行にともないそ の変化は逆転し δ^{34} Sが増加する傾向をとなった.

強制的な環境下における嫌気化進行過程において明 らかな硫黄同位体比の変化が見られた.硫黄同位体比 がある層を境に異なる変動傾向を見せたということは, 上層と下層での反応や嫌気化進行になんらかの違いが あることを示唆するものと考えられる.

このような堆積物中の硫黄循環において重要な役割 を果たしているのがバクテリアである.そこで,長期 室内嫌気化試験に用いた堆積物中(初期状態)におけ る硫酸還元菌の活性について検討した(表-2).

本活性試験の方法では,硫酸還元菌の数は不明であ るが,硫酸還元菌はどの地点においても存在すること がわかった.特に最上層で硫酸還元菌の活性が見られ たことは,堆積物直上の表層水が貧酸素状態になった 場合,硫酸還元に必要な有機物量が存在すれば,表層 においても硫酸還元過程が進行する可能性があること を示すものと考えられる.



図-2 堆積物の粒度組成鉛直分布

4.現地堆積物の組成および硫黄同位体比変化

(1) 堆積物粒度組成と間隙水イオン濃度

粒度組成の分析結果を図-2 に示す.3月は C-1 と C-2 でその粒度組成が異なっていた.C-1 では75µm 以下の サイズが下層(9cm 以下)では50%程度と少なく細砂 分が目立った.また,C-2 の方ではシルト分が多く腐 植葉やメタンと推測される気泡の発生も堆積物中層 (4cm)付近から確認できた.一方,出水後の9月はA 地点の表層部分で大半が160µm 以上であり,8cm 以深 では75µm 以下が90%を占め,小枝や葉が出現してい た.また,C 地点においても表層2~4cm 付近までは 160µm 以上が多くなり,出水により表層に粗い組成の 堆積物が堆積したためと考えられる.

図-3 に堆積物間隙水中の SO42-とアンモニアイオン (NH₄⁺) および硝酸イオン(NO₃⁻)の鉛直分布(-部)を示す.間隙水の分析は試料が採取できた 2006 年 3月と9月の2回実施した.その結果,間隙水中のNH4 濃度は各月および各地点ともに下層方向に増加する傾 向をみせた. 一方, NO₃ は 3月 C-2 地点では表層数cm で高く下層方向に低下していたが,9月 A 地点では出 水による新生堆積により濃度はばらついていた.3月 C-2 地点の表層は好気的雰囲気であり, 硝化が進行した と推察される.また,プランクトンの異常増殖がある 貯水池の堆積物では,堆積物中有機物含量が高くなる 傾向があり²¹⁾.表層部では酸化的分解および硝化によ って NH4+は速やかに分解され蓄積されない.一方,下 層では無酸素状態になり,脱窒(硝酸還元)過程や異 化的硝酸還元による有機物の分解によって,NH₄⁺が増 加したものと推察される.

一方, SO₄²⁻濃度は3月C-2地点では表層で高く下層



図-3 堆積物間隙水中のイオン濃度 (上段:3月C-2地点,下段:9月A地点)

では極めて低くなっている.下層における SO4²⁻の減少 は,上層から供給された SO4²⁻が速やかに還元されてい ることが考えられ,これは SO4²⁻の少ない淡水域におけ る特徴ともいえる.また,9月 A 地点は中層以下にピ ークがあり,下層で高い部分が存在した.NO3⁻の濃度 や,堆積物組成から,上層より下層で細粒分が増加し ていた.つまり,出水により系外から運ばれた粗い成 分が以前存在した堆積表層を撹乱しつつ上層に堆積し たためと考えられる.

(2)堆積物の硫黄同位体比

C地点およびA地点の硫黄同位体比の鉛直分布測定結 果を図-4に示す.

3月C-1, C-2および9月C地点では,ともに鉛直方向へ δ^{34} Sの変化が確認でき(2~6‰)た.特に,9月C地点は その変化幅が大きいものの,極大層は3月C-2地点と類 似していた.一方,A地点においても両月とも鉛直方向 の変化が確認されたものの,その変化はC地点とは異な り下層方向に低下する傾向が強く,表層で4.0‰が下層 では0.5‰まで低下していた.表層では出水の影響によ って,9月と11月では傾向が異なるが5cm以深になると 硫黄同位体比の鉛直分布増減傾向は同じであった.

現地観測の結果,堆積物中の硫黄安定同位体比³⁴Sは 鉛直方向に変化することがわかった.また,同じ水系 であっても場所や時期(イベント)によって,反応が 変化していることが推察された.

(3) 堆積した葉の硫黄同位体比

各樹木の種類によりその含有量は異なるが,葉には 必須アミノ酸の硫黄分が微量ながら含まれている.今 回は,支川上流地点にて岩床に引っかかっていた葉 (上流葉)と貯水池堰堤の流木ゲート付近で採取した 葉(浮遊葉)さらに堆積物中で黒色化していた葉(黒



色葉)の3種類について硫黄同位体比を測定した.

その結果,分析に用いた葉は同一樹木ではないもの の上流葉(7.16‰)から浮遊葉(5.79,5.50‰ (Ave. 5.64‰)),さらに堆積物中の黒色葉(1.38‰)へと δ^{34} S の値は徐々に低くなる傾向を示した.酸化分解もしく は嫌気的な分解のどちらにしても,葉に含まれるアミ ノ酸の硫黄分が分解され SO_4^{2*} となる場合,重たい同位 体(34 S)は SO_4^{2*} に集積するため葉内に残存する硫黄の δ^{34} S は低い方にシフトする.つまり,今回の調査におけ る葉の δ^{34} S の変化から,水中に存在する形状を残して いる葉においても分解が進行していることがわかった. 泥や葉の黒色化は,葉のアミノ酸が分解され SO_4^{2*} にな り,それが還元され硫化物(FeS等)となっていること が原因と考えられ,落ち葉や流木の堆積が SO_4^{2*} の供給 に関与していると考えられる.

5. 嫌気化過程と硫黄同位体比の関係

-般的に, SO_4^{2-} が存在し有機物や鉄が存在する場合, 硫酸還元反応によって SO_4^{2-} は最終的に硫化水素 (H_2S)まで変化するが,その間の反応過程で³⁴Sや³²S などの同位体比の変化がおき, H_2S 側に軽い硫黄分 (^{32}S)が濃縮する.これは,硫黄と酸素の結合が³⁴Sよ り³²Sの方が弱いため,バクテリアによる異化硫酸還元 においては上記のように生成物(H_2S)に軽いものが集 まることになる.生成された H_2S は周辺の鉄やマンガ ンなどと反応し硫化鉄や硫化マンガンを形成するが, 同反応では同位体分別がほとんど起こらないため²²⁾, 硫酸還元菌による H_2S の同位体組成がそのまま鉱物 (FeS₂, MnS等)に保存される.

既存のバクテリア培養試験に関する報告では,硫酸 還元菌による硫酸から硫化水素への還元にともなう硫 黄同位体比の変化(同位体効果=硫酸の硫黄同位体比 - 全硫化水素の硫黄同位体比)は,複数のバクテリア による反応を経て,平均-15(‰)程度であることが分





っている⁶²³.しかし,これは硫酸還元菌の純粋培養によ る場合であり,自然界では,上記以外の複数の反応が 関与し,基質や生成物の移入・移出等の動きがあるた め,上記と同様の変化量にはならないが,硫酸還元菌 による反応は,硫黄化合物の δ³⁴S を低下させる方向に 作用する.一方,堆積物の硫黄分の変化は生成された 硫化物の変化に現れ,硫黄分の逆数(1/S)をとると, 値が増加する場合は酸化的,低下する場合は還元的環 境に進行しているといえる²⁴⁾.

そこで,各地点・時期ごとに鉛直方向を対象に,堆 積物粒度組成や落ち葉の状況から表層から5cmまでを 上層,それ以深を下層とし,硫黄同位体比と硫黄分の 逆数(1/S)の平均値をそれぞれプロットした(図-5).

その結果,上流A地点は上層より下層へ硫黄分が減少し同位体比も低下する傾向,3月C-1地点では硫黄分増加に伴いる³⁴Sが低下する傾向,3月C-2地点および9月C地点は下層方向に硫黄分が減少し同位体比は増加する傾向 にわけられた.

一方,長期室内嫌気化試験の結果では嫌気化の時間 的進行に伴い,堆積物中の δ^{34} S が低下する傾向と下層 では増加する傾向が見られた.それぞれを硫酸還元過 程,メタン生成過程と仮定し,現地調査の鉛直方向の 変化と比較した(図-6).上流 A 地点の傾向 は硫酸 還元傾向にあてはまるが,堆積物間隙水中における SO4²⁻や NO3濃度は下層方向に低下せず,さらに 1/S も 増加する酸化傾向にあり嫌気的な雰囲気ではない.つ まり,傾向 の硫黄同位体比の低下は硫酸還元による



図-6 嫌気化進行過程の評価

ものではないと考えられる.本調査時の上流地点では, 堆積物の撹乱や新生堆積物の影響があり, 粒度組成も 砂分出現層が変化し,酸化的雰囲気が持続していた結 果と考える.また,上層から下層に硫黄同位体比は低 下し硫黄分変化も還元方向に進んでいる傾向 では, 硫酸還元が進んでいると推察される . C 地点では時期 によって砂分が見られる場合があったが, 有機物源と 考えられる腐植した葉の堆積も散見でき,SO42-のソー スも十分であったと考えられる.傾向 は硫黄同位体 比傾向からみるとメタン生成と考えられるが、硫黄含 有量(1/S)は酸化される傾向を示しており嫌気的傾向 を示していない.しかし,堆積物を現場にてスライス した結果、下層では気泡の存在も確認できたことから メタン生成である可能性が推察される.本観測結果に て見られた,メタン生成過程における δ³⁴S の増加や硫 黄含有量の低下については,これまでの研究において 知見はなく,今後の課題である.硫酸還元がメタン生 成に与える影響は生成されるメタンの炭素同位体比 $(\delta^{13}C_{CH4})$ に反映されることが知られており²⁵⁾, さらに 堆積物中のメタン生成には堆積物中の有機酸も大きく 関与していることから,炭素(δ¹³C)や窒素(δ¹⁵N)の 同位体比も含めた情報が今後必要と考える.

6.結語

長期室内嫌気化実験の堆積物サンプルを用い嫌気化 進行過程における硫黄安定同位体比の変化を検討した. さらに,現地調査により貯水池堆積物と堆積物中の葉 について硫黄同位体比の測定を行い,嫌気化進行にお ける硫黄同位体比の変化について検討した.以下に主 な成果をまとめる.

(1)長期嫌気化実験試料を分析した結果,ある層を 境に硫黄同位体比の鉛直分布の変化に違いが見られた. 目視では,腐植した葉が各層にて散見されたこと,同 位体比の変化が見られた層以下ではメタンガスが発生 したこと,表層にも硫酸還元菌の存在が確認されたこ とから,硫黄同位体比変化からメタン生成と硫酸還元 反応を区別できる可能性がわかった.

(2)硫黄同位体比の鉛直分布には地点環境に応じ, 同一地点の左岸・右岸や,出水後の堆積物,アオコ発 生地点などの場所やイベントによって安定同位体比の 変化傾向は異なることが示された.さらに,貯水池に 流入した葉や堆積物中の腐植葉の硫黄同位体比は低下 する傾向が見られ,貯水池での SO4²⁻イオンの供給源と なっていると考えられた.

(3)長期嫌気化試験の試料を用いて得られた硫黄同 位体比の変化について,時間経過とともに低下する傾 向を硫酸還元反応,増加する傾向をメタン生成反応と した場合,それらの傾向と現地調査の結果を比較した. その結果,現地調査試料における表層から下層への硫 黄同位体比変化から,現地堆積物の嫌気化進行を推定 することができた.

硫黄の形態(硫酸塩態,硫化鉄態,黄鉄鉱態,元素 態)はさまざまである.また,嫌気的微生物反応では 有機物(炭素・窒素)の関与も大きい.そのため, 硫酸イオンや硫黄鉱物の形態別解析, 炭素や窒素の 安定同位体比による解析を加えることによって,メタ ン生成過程における硫黄同位体比増加の関係解明や, 硫黄同位体比が貯水池土砂堆積物中の環境変化および 管理に有用な指標となる可能性があると考える.

参考文献

- 1) 角哲也:ダム貯水池土砂管理の将来,貯水池土砂管理国 際シンポジウムワークショップ論文集,pp.117-126,2000.
- 小久保鉄也:出し平ダムの排砂実績と黒部川の土砂流出 に与える影響,貯水池土砂管理国際シンポジュウムワー クショップ論文集,pp.99-115,2000.
- 松梨史郎,今村正裕,井野場誠治:貯水池堆積物の嫌気 化に関する実験的検討,電中研報告書 V05015,2006.
- 4) 松梨史郎,今村正裕,井野場誠治:貯水池堆積物の嫌気 化予測モデルの開発,電中研報告書 V05016,2006.
- 5) 栗原康:河口・沿岸域の生態とエコテクノロジー,東海 大学出版会,1988.
- Kaplan J. R., K. O. Emery and S. C. Rittenberg : The distribution and isotope abundance of sulfur in recent marine sediments off southern California, Geochim. Cosmochim. Acta, 27, pp.297-331,1963.
- Jørgensen B. B.: A thiosulfate shunt in the sulfur cycle of marine sediments, Science, 249, pp.152-154,1990.
- 酒井均,松久幸敬:安定同位体地球科学,東京大学出版, pp.73,1996.
- 9) 佐々木克之:干潟域の物質循環,沿岸海洋研究ノート, 26,pp.172-190,1989.

- Canfield D. E. : Organic matter oxidation in marine sediments. In Interactions of C, N, P, and S Biogeochemical Cycles and Global Change, (eds. R. Wollast, F. T. Mackensie & L. Chou), pp. 333-363. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1993.
- Habicht K.S. and D. E. Canfield : Sulfur isotope fractionation during bacterial sulfate reduction in organic-rich sediments, Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, 24, pp.5351-536,1997.
- 12) 酒井正治,岡田真紀:コジイ林における雨水の硫黄同位 体比,九州森林研究,No.57, pp.253-254,2004.
- 大泉毅:新潟県の清浄湖沼における生物的緩衝作用,新 潟県健康保科学研究所年報,18,pp.74-79,2003.
- 14) 水谷義彦,吉田健治:同位体比から見た富山県の温泉水の起源,温泉科学,141,2, pp.116-125,1991.
- 15) Asmussen G. and G. Strauch : Sulfur reduction in a lake and the groundwater of a former lignite mining Area studied by stable and carbon isotopes, Water Air and soil pollution, 108, pp.284,1998.
- 16) Doi H., E. Kikuchi, C. Mizota, N. Satoh, S. Shikano, N. Yurlova, E. Yadrenkina and E. Zuykova: Carbon, nitrogen, and sulfur isotope changes and hydro-geological processes in a saline lake chain, Hydrobiologia, 529, pp.225-235,2004.
- Ingri J., P. Torssander, P. S. Andersson, C-M. Morth and M. Kusakabe : Hydro geochemistry of sulfur isotopes in the Kalix river catchments, Applied, Applied Geochemistry, Vol. 12,1997.
- 18) Donald E. C., B. P. Bernard, M. Alfonso and K.G. Jens : The early digenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 62, No. 5, pp.767–781,1998.
- Volker B and M. P. Liasa : Stable Sulfur isotopic evidence for historical changes of sulfur cycling in estuarine sediments from Northern Florida, Aquatic Geochemistry, 5, pp.249-268,1999.
- Hoef J. : Stable isotope Geochemistry 3rd Edition, Springer-Verlag, pp49,1987.
- Thomton K.W, B.L.Kimmel and F.E. Payne : Reservoir Limnology; Ecological Perspectives, Jon Wiley & Sons, inc, 1990.
- 22) 掛川武:太古代海洋における硫酸還元菌の活動と生息環境,地学雑誌,112,2,pp218-225,2003.
- 23) Andrea F., Bernhard M., Rene' F, Kurt F., Jan V. : Chemical and isotopic evidence for accelerated bacterial soleplate reduction in acid mining lakes after addition of organic carbon: laboratory batch experiments, Chemical Geology, 204, pp.325–344,2004.
- 24) 永田俊,宮島利宏:流域環境評価と安定同位体-水循環 から生態系まで-,京都大学学術出版会,2008.
- 25) Miyajima T. and Wada E. : Sulfate-induced isotope variation in biogenic methane from a tropical swamp without anaerobic methane oxidation. Hydrobiologia, 382, pp.113-118,1998.

(2009.9.30受付)