原 著 [Original article]

夏季停滞期の群馬県榛名湖における溶存無機炭素の起源
および供給プロセスに関する評価

山 中 勝¹⁾

Origins and supply processes of dissolved inorganic carbon during the summer stagnant period
in Lake Haruna, Gunma Prefecture, Japan

Masaru YAMANAKA¹⁾

Abstract

A combination of carbon stable isotopic compositions ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) and chemical compositions of the water in Lake Haruna (LH) was used to investigate origins and supply processes of dissolved inorganic carbon (DIC) during the summer stagnant period in LH, located in the central part of Gunma Prefecture. The temperature depth profile illustrated that the lake water could be divided into two main layers: an epilimnion and a hypolimnion, and the boundary was 7 to 8 m deep as thermocline. Higher values of pH and dissolved oxygen (DO) were observed to be associated with lower values of DIC, partial CO_2 pressure ($\log P_{\text{CO}_2}$), and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ in the epilimnion than those in the hypolimnion. This can be attributed to photosynthesis occurring in the epilimnion, since it is the euphotic zone. A Rayleigh model with -16.6‰ as the isotopic enrichment factor (ϵ) demonstrated that a photosynthesis process, which consumed up to approximately 30% of DIC, sufficiently accounts for the decreases in the DIC concentrations and the increases in the $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ values, upon moving upwards from the hypolimnion to the epilimnion. Moreover, $\delta^{13}\text{C}$ value for the CO_2 gas, which initially equilibrated with DIC in LH, was calculated to be approximately -21‰ , which indicated that DIC in LH originated entirely from the decomposition of organic materials through a respiration process and was not likely to be derived from atmospheric CO_2 .

Keywords: Carbon Stable Isotope, Respiration and Photosynthesis, Stagnant Conditions, Epilimnion and Hypolimnion

摘 要

群馬県中央部に位置する榛名湖を対象として、夏季停滞期における溶存無機炭素 (DIC) の起源および供給プロセスについて、炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) と水質組成を用いて検討を行った。水温の深度プロファイルから榛名湖水は表水層と深水層という大きく二つの層に分類され、その間にある深度7~8 mには水温躍層を持つことが明らかとなった。表水層では深水層と比較して、より高いpHと溶存酸素(DO)、より低いDIC濃度、 CO_2 分圧 ($\log P_{\text{CO}_2}$)、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値を持っており、これらは有光層としての表水層における光合成の結果により生じたものといえる。同位体濃縮係数 (ϵ) を -16.6‰ としたRayleigh modelによる検討を行った結果、深水層から表水層にかけて認められたDICの濃度低下および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値の上昇は、

¹⁾ 日本大学 文理学部 地球科学科 〒156-8550 東京都世田谷区桜上水3-25-40 Department of Earth and Environmental Sciences, College of Humanities and Sciences, Nihon University, 3-25-40 Sakura-josui, Setagaya, Tokyo 156-8550, Japan

最大30%のDIC消費をともなう光合成で十分に説明することができた。さらに、榛名湖水と初期状態で平衡にあるCO₂ガスの $\delta^{13}\text{C}$ 値について算出を行ったところ、約-21‰と求められた。この値から判断して、榛名湖水のDICのほとんどは呼吸を通じた有機物分解によりもたらされており、大気CO₂ガスの影響は無視できるものといえる。

キーワード：炭素安定同位体、呼吸と光合成、停滞状態、表水層と深水層

(2017年1月25日受付；2017年4月13日受理)

はじめに

国土の大部分が温帯に位置する日本においては、一定以上の水深を持つ湖沼はその水温の鉛直構造の観点から大きく二つの季節サイクルを持つ。すなわち、秋季から春季にかけて認められる全循環期と主に夏季に水温の成層構造が形成される停滞期である（ただし、冬期に水面が凍結する湖沼では、二回の停滞期が存在する）。なかでも水温の成層構造が形成される夏季停滞期には湖内の循環による混合が起こらず、各層で生じる植物プランクトンによる光合成・呼吸プロセスが水質組成の鉛直的变化となって表れる。換言すればこの期間には両プロセスの影響が水質組成の鉛直プロファイルとして保持されているといえ、この検討を行うことにより湖沼内で起こる光合成・呼吸プロセスを定量的に評価できる可能性がある。また、流域内に湖沼が存在する場合、湖沼はしばしば多量の水を包蔵することから、流域内の水収支・物質収支を捉える上でも重要な要素となる。したがって、このような湖水の水質形成機構を定量的に理解することは、湖沼内のみにとどまらず、地域スケールの水循環・物質循環の観点からも重要といえる。

光合成および呼吸プロセスは有機物の生成および消費のプロセスであり、CO₂を固定あるいは放出する。この際にCO₂は、水中に溶解する溶存無機炭素（DIC）や、生成される有機物との間で炭素の同位体分別をともなう。例えば、光合成プロセスでは、利用されるCO₂と生成される有機物との間には炭素の同位体分別が生じる。また、呼吸プロセスでは、発生したCO₂は水中に溶解する際に主にpHに応じてH₂CO₃*（CO_{2(aq)}およびH₂CO₃を表す）、HCO₃⁻、CO₃²⁻という三つの溶存無機炭素種の形態を取り、この際にCO₂とこれら溶存炭素の間で同位体分別が生じる。このような特徴を持つ炭素同位体組成は、溶存無機炭素の挙動やCO₂を利用・放出する光合成・呼吸のプロセスを定量的に把握する上で有効なトレーサーとなる可能性がある。例えば地下水を対象とした研究で

は、土壤微生物の呼吸プロセスや火山活動により生じたCO₂が水質組成に与える影響を定量的に評価する試みが行われている（Federico et al., 2002; 鈴木・田瀬, 2010; Yamanaka, 2012）。また、湖沼を対象とする場合には、呼吸に加えて光合成プロセスが影響を与えるため、湖内における溶存無機炭素の挙動を把握することは、より複雑となる。これまでの湖沼研究において炭素同位体を指標とした研究は数多く行われている（Bade et al., 2004; Quay et al., 1986; Herczeg, 1987; Stiller and Nissenbaum, 1999; Wang and Veizer, 2000）。しかしながら、これら研究では溶存無機炭素の濃度および同位体組成の変化要因を季節的要因や湖沼形態に求めて検討を行ったものがほとんどであり、停滞期における鉛直プロファイルをもとに光合成・呼吸の両プロセスについて定量的な把握を試みたものは行われていない。また、国内における炭素同位体を指標とした湖沼の事例研究についても極めて限られているのが現状である。

群馬県中央部の榛名山山頂に位置する榛名湖は夏季に水温成層が形成されることが知られている。また、榛名山麓には湧水も存在しており、湖水との間で水質組成の比較検討を行うことも可能となっている。本研究は榛名湖を対象に夏季停滞期における湖水の水質形成機構、特に湖内の生物活動を顕著に反映する湖水の溶存無機炭素の起源および供給プロセスについて定量的に明らかにすることを目的として行った。今回はこの検討結果について報告を行う。

研究方法

対象地域概要

群馬県中央部に位置する榛名湖は、水面標高1084 m、最大水深15 m、平均水深10.2 m、湖面積1.12 km²、容積0.01145 km³、湖岸線延長4.6 km、長径約1.5 kmの榛名火山カルデラ内にある火口原湖である（森・佐藤, 2015; Figs. 1 and 2）。その周囲は榛名火山の外輪山に囲まれて

Fig. 1. Location of Lake Haruna and Hakoshima Spring.

図1. 榛名湖および箱島湧水の位置。

おり、湖面積を除く榛名湖の集水域面積は4.56 km²と小さい。このため、榛名湖は顕著な流入河川を持たず、主に湖面への降水および地下水によって涵養されていると考えられている。一方で湖水の流出水としては、湖北東部の沼尾川と、灌漑用水の取り入れ口として南西部の長野堰が存在する。また、佐藤ら（1977）は長期的な水収支計算をもとに0.03～0.19 m³ s⁻¹の湖底流出が存在することを指摘している。

榛名火山の活動は、主成層火山が形成された約50～24万年前までの古期活動期と、榛名カルデラ・溶岩円頂丘が形成された約4万年前の新期活動期の大きく二つ

に分けられる（佐藤ら，1977；大島，1986）。構成岩石もこの活動期により異なり、古期および新期火山活動によるものは、それぞれ輝石安山岩、角閃安山岩よりなる。また渡部（1980）によれば山頂カルデラの形成は洪積世末期に属しており、榛名湖の形成はこれ以降といえる。

調査・分析方法

2016年8月28日に榛名山の火口原湖である榛名湖の湖心付近において湖水調査を実施した（Fig. 2）。現地では表層より1 m毎に水深13 mまで、Horiba社製マルチ水質チェッカ U-50 シリーズを用いて電気伝導度（EC）、

Fig. 2. Bathymetric map of Lake Haruna showing the sampling location of lake water. (Modified after Mori and Sato, 2015)

図2. 榛名湖の湖盆図と採水位置 (森・佐藤, 2015を改変)。

pH, 酸化還元電位 (ORP), 溶存酸素 (DO), 水温の測定を行い、セッキ円盤による透明度の測定を行った。これとともに採水器を用いて 250 mL のポリエチレン瓶で水試料を採水した。また、溶存無機炭素 (DIC) を炭酸塩として固定するため、750 mL ~ 1 L の水試料に対し 10N の NaOH を 1 mL 程度加えて塩基性にした後、約 7 % の BaCl₂ 溶液を加えて実験室に持ち帰った。また、榛名山北東麓に位置する山麓湧水である箱島湧水について (Fig. 1), ORP, DO を除く項目の測定を行うとともに、水試料・炭酸塩試料の回収を行った。

実験室に持ち帰った後、水試料についてイオンクロマトグラフィー (Class LC-10, Shimadzu Co.) により陽イオン (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) および陰イオンの一部 (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) の濃度測定を行った。pH4.8 アルカリ度の算出は 0.02N 硫酸滴定により行った。アルカリ度を含む無機イオンについての電荷バランスは、ほとんどの水試料で ± 5 % 以内であった。なお、DIC 濃度および CO₂ 平衡分圧 (P_{CO₂}) の算出方法については後述することとする。

回収した炭酸塩試料約 30 mg は、十分な減圧環境下 (< 数十 Pa) において P₂O₅ を加えて脱水した H₃PO₄ 5 mL と反応させた。これにより発生した CO₂ ガスは、十分な精製を行った後に質量分析装置 (Micromass 社製 IsoPrime) で 1 試料につき 7 回の測定を行った。溶存無機炭素の炭素同位体組成 (δ¹³C_{DIC}) は次式で示すように、Vienna Pee Dee Belemnite (V-PDB) からの千分率偏差 (‰) で表示した。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = ((^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{V-PDB}} - 1) \times 10^3 \quad (1)$$

なお、本分析システムにおける分析精度は ± 0.1 ‰ であった。

溶存無機炭素濃度および CO₂ 平衡分圧

湖内における溶存無機炭素の起源および供給プロセスについて検討を行う上では、溶存無機炭素の総量である全溶存無機炭素 (DIC) 濃度やこの供給源となる CO₂ が溶解する際の平衡分圧 (P_{CO₂}) を求めることが必要不可欠である。そこで DIC 濃度および P_{CO₂} について以下のように算出を行った。

DIC は以下の反応式を通じて、主に H₂CO₃* (CO_{2(aq)}) および H₂CO₃), HCO₃⁻, CO₃²⁻ の三つの形態をとる。

三つの反応式の平衡定数 K_H, K₁ および K₂ は以下のように表せる。

$$K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / [\text{P}_{\text{CO}_2}] \quad (5)$$

$$K_1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] \quad (6)$$

$$K_2 = [\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] \quad (7)$$

なお、[] は活量であるが、イオン強度の低い本湖水ではモル濃度 (mol L⁻¹) として扱って差し支えない。

P_{CO₂} は CO₂ 分圧 (atm) を表す。また、平衡定数 K_H, K₁ および K₂ と温度 T (°C) との間には以下のような関係がある (Clark and Fritz, 1997)。

$$\text{p}K_H = -7 \times 10^{-5} T^2 + 0.016 T + 1.11 \quad (8)$$

$$\text{p}K_1 = 1.1 \times 10^{-4} T^2 - 0.012 T + 6.58 \quad (9)$$

$$\text{p}K_2 = 9 \times 10^{-5} T^2 - 0.0137 T + 10.62 \quad (10)$$

上記の関係から 25°C において HCO₃⁻ の DIC に占める割合が最も高くなるのは pH = 8.3 のときであり (pH に応じた DIC 種割合の詳細については Langmuir, 1997; Stumm and Morgan, 1996 などを参照), これ以下の領域では H₂CO₃* および HCO₃⁻ が、これ以上の領域では HCO₃⁻ および CO₃²⁻ が DIC のほとんどを占める形となる。本湖水の pH (7.6 ~ 9.0) から判断すれば、湖水の DIC 種はそ

のほとんどが HCO_3^- であり、 H_2CO_3^* および CO_3^{2-} を一部含んでいるといえる。

pH4.8アルカリ度法で求められたアルカリ度 (Alk) が溶存無機炭素に由来すると考えた場合、次式が成り立つ。

$$[\text{Alk}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] \quad (11)$$

この関係のもと Alk, pH, 水温を(5)～(11)式にあてはめることで各DIC種 (H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-}) の濃度が、さらに以下の式から湖水のDIC濃度がそれぞれ求められる。

$$[\text{DIC}] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (12)$$

これとともに、求められた H_2CO_3^* 濃度から(5)式により P_{CO_2} が可能である。これら方法によって、調査・採水した湖水および湧水試料についてDIC, H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} 濃度および $\log P_{\text{CO}_2}$ の算出を行った。

溶存無機炭素と同位体平衡にある $\text{CO}_2(\text{g})$ の炭素同位体組成

同位体平衡を仮定した場合の $\text{CO}_2(\text{g})$ が持つ炭素同位体組成を求めることは、湖水におけるDICの起源を知る上で、また、その供給プロセスを理解する上で重要な手がかりを与えてくれる可能性がある。そこで湖水DICと同位体平衡にある $\text{CO}_2(\text{g})$ が持つ炭素同位体組成 (以下 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-CO}_2(\text{g})}$ と表記) の算出を以下に行った。

湖水のDICが溶解する $\text{CO}_2(\text{g})$ と平衡状態にある場合、DIC種ごとに炭素の同位体組成は異なる値を持つ。前述のように本湖水のDIC種は H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} の何れもが存在する。したがって、湖水のDICの炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) は、各DIC種の炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$) をもとに次式により表すことができる。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = (\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*} [\text{H}_2\text{CO}_3^*] + \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] + \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3} [\text{CO}_3^{2-}]) / [\text{DIC}] \quad (13)$$

また、各DIC種と $\text{CO}_2(\text{g})$ との間の同位体分別係数 ($\alpha^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*-\text{CO}_2(\text{g})}$, $\alpha^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})}$, $\alpha^{13}\text{C}_{\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})}$) は、温度 $T(\text{K})$ との間に以下のような関係式をもつ (Vogel et al., 1970; Mook et al., 1974; Denies et al., 1974)。

$$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*-\text{CO}_2(\text{g})} = -0.373(10^3 T^{-1}) + 0.19 \quad (14)$$

$$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})} = 9.552(10^3 T^{-1}) - 24.10 \quad (15)$$

$$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} = 0.87(10^6 T^{-2}) - 3.4 \quad (16)$$

本湖水の水温をもとに算出した結果、 $10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*-\text{CO}_2(\text{g})}$, $10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})}$, $10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})}$ はそれぞれ $-1.13 \sim -1.07\text{‰}$, $8.19 \sim 9.63\text{‰}$, $7.67 \sim 7.73\text{‰}$ と求められた。 $\text{CO}_2(\text{g})$ によってDICが供給され、これと平衡状態にあると仮定した場合、これらの値は $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-CO}_2(\text{g})}$ と比較した

ときの $\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$ とのおおよその値の差を表すものである。

実際にDICと平衡状態にある $\text{CO}_2(\text{g})$ の炭素同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-CO}_2(\text{g})}$) を求める上では、(13)式の関係を用いて求められる。このとき、左辺の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ は溶存無機炭素についての炭素同位体の測定値を、 H_2CO_3^* , HCO_3^- , CO_3^{2-} 濃度は(5)～(11)式で求めた値をそれぞれ与えることができる。また、各溶存炭素種の同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_3}$) は、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-CO}_2(\text{g})}$ 値を仮に与えることで同位体分別係数 (α , (14)～(16)式) から求められる。以上のことより、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値および各溶存炭素種濃度を与えた上で、(13)式において左辺の測定値 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) と右辺の算出値が一致するような $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-CO}_2(\text{g})}$ 値を求めた。

結 果

榛名湖の水温, EC, pH, DO, ORPの深度プロファイルおよび透明度の結果をFig. 3に示す。

榛名湖の水温は水深7～8 mにかけて 20.7°C から 16.5°C へと急激に低下しており、この水深において水温躍層が形成されている。この躍層より上位・下位における水温変動は小さく、その変動幅は上位の表水層で $20.7 \sim 22.7^\circ\text{C}$ 、下位の深水層では $10.2 \sim 16.5^\circ\text{C}$ であった。このような水温の分布状況から、調査期間における湖水は表水層と深水層の間で混合の起こらない夏季停滞期にあると判断される。各項目における躍層の位置は水温躍層との間で多少の上下移動は認められるものの、水温をもとに区分した表水層と深水層との間でEC, pH, DO, ORPの値は大きく異なる傾向を示した。すなわち、表水層では深水層よりも相対的に低いEC, 高いpH, 高いDO, 高いORPの値を示した。EC値は表水層で $90 \mu\text{S cm}^{-1}$ 前後の値であったものが、深層に向かうにつれて徐々に増加し、水深13 mでは $113 \mu\text{S cm}^{-1}$ という最も高い値を示した。pHは表水層から深水層まで7.0以上の弱塩基性を示した。表層ほどpHの値は高く、水深0 mで $\text{pH} = 9.0$ の値を示した。全層においてDO値は 1.5 mg L^{-1} 以上、ORP値は正の値を取ることから、調査期間における榛名湖は表層から深層に至るまで好氣的環境にあるといえる。DOおよびORP値の深度プロファイルについて詳細に見た場合、深層に向かうにつれて水深11 mまで徐々に低下し、水深12 mで一度上昇した後、水深13 mで再度低下する傾向がともに認められた。透明度は6.0 mであり、この結果から補償深度はその2倍の約12 mと判

Fig. 3. Depth profile of a) water temperature and electrical conductivity (EC) with water transparency (open triangle), b) pH with precision (error bar), c) dissolved oxygen concentration (DO) and oxidation-reduction potential (ORP), and d) chemical composition of water in Lake Haruna. Open and solid circles show water in the epilimnion and hypolimnion, respectively.

図3. 榛名湖水における a) 水温、電気伝導度 (EC) および透明度 (Δ), b) pH およびその精度 (エラーバー), c) 溶存酸素濃度 (DO) および酸化還元電位 (ORP), d) 一般水質組成の深度プロファイル。○、●はそれぞれ表層水および深層水を表す。

Fig. 4. Depth profile of a) carbon stable isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) of dissolved inorganic carbon (DIC), b) DIC concentration, and c) partial CO_2 pressure in logarithm scale ($\log P_{\text{CO}_2}$) with the error derived from the pH precision (error bar) of water in Lake Haruna. Open and solid circles show water in the epilimnion and hypolimnion, respectively.

図4. 榛名湖水における a) 溶存無機炭素の炭素安定同位体組成 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$), b) 溶存無機炭素濃度, c) CO_2 分圧 (対数表示) と pH 精度に起因するその誤差 (エラーバー) の深度プロファイル。○、●は、それぞれ表層水および深層水を表す。

断される。

榛名湖の水質組成は、表層においてNa-HCO₃型であり、深層に向けてCa-HCO₃型への変化が確認された。これとともにアルカリ度（主にHCO₃⁻濃度であるためHCO₃⁻と図中では表記）が徐々に増加する傾向が認められた。また、水深13 mでのみNO₃⁻が検出されるとともに(0.092 mmol L⁻¹)、この水深以浅では水深とともに増加していたアルカリ度が低下することが確認された。

溶存無機炭素の炭素同位体組成(δ¹³C_{DIC})の鉛直プロファイルを図4aに示す。δ¹³C_{DIC}値は表水層と深水層では顕著な違いを示した。表水層では-6‰前後の相対的に高い値を持つのにに対し、深水層では徐々に低下し、水深11 mで極小値(-12.2‰)を示した後に上昇する。このように水深11 mで極小値を示す深度プロファイルの特徴は、ORPおよびDOと一致するものである。

算出を行ったDIC濃度およびlogP_{CO₂}の深度プロファイルを図4b, 4cにそれぞれ示した。DIC濃度およびlogP_{CO₂}の鉛直プロファイルは、比較的良好に似ており、表水層では低く、深水層では高い値を示した。この結果は、深層において高いCO₂分圧が生じ、これが溶解することでDIC濃度が増加していることを示唆するものである。

考 察

湖内の光合成および呼吸反応の影響

佐藤ら(1977)は年間を通じた月ごとの計測をもとに、榛名湖の水温躍層は4月に形成され始めた後、秋季循環期となる11月に消滅することを報告している。高橋(2012)はこの報告と同様に水温躍層が5月に形成され10月まで存在することを報告している。これら報告から榛名湖では年間を通じて4・5月頃から11月頃まで水温の成層構造が形成され、同期間は夏季停滞期と位置づけることができる。本調査を行った8月も同期間内にあることから、本研究における榛名湖水についての結果・考察は本観測期間のものにとどまらず、一般的な夏季停滞期における普遍的な結果・考察として捉えることが可能といえる。

上述のように本調査では水深7～8 mにかけて水温躍層が存在することが確認された。これより浅層の表水層では深水層よりもpH、DO、ORPの値が相対的に高く、EC、DIC濃度、logP_{CO₂}が低い傾向が認められた。補償深度は約12 mと判断されるが、太陽光が多く届く表水層では湖内の植物プランクトンによる光合成がより活発に起こると考えられる。有機物をCH₂Oとして表記した場合、この反応は以下のように表される。

また、この反応にともなう湖内のCO₂が消費されるため、次の反応が湖内で促進される。

したがって、湖内におけるpHおよびDOは反応(17)にともなう上昇し、好気的環境が形成されるにともなうORPも上昇する。また、反応(17)によるCO₂の消費にともなうlogP_{CO₂}は低下し、これに付随して反応(18)が起きることでECおよびDIC濃度は低下すると期待される。このように表水層におけるpH、DO、ORP、EC、DIC濃度、logP_{CO₂}に認められた特徴は、光合成およびこれに付随して起こる反応によって定性的に説明することができる。

この反応についてさらに定量的な検討を行うため、湖水におけるDOとDICとのモル濃度の関係を図5に示した。この関係において深層から表層に向けてDOが上昇するとともに、DIC濃度が低下する傾向が認められた。先に示した光合成反応に付随して起こる反応(18)において、左辺はHCO₃⁻ + H⁺として表現している。この左辺はpHに応じて変化し、pHが低い状態ではH₂CO₃*が、pHが高い状態ではCO₃²⁻ + 2H⁺が主となる。(12)式に示すようにDICはH₂CO₃*、HCO₃⁻、CO₃²⁻の総量であるから、反応(17)および(18)から光合成反応が進んだ場合、DIC(反応(18)ではHCO₃⁻):DO(反応(17)ではO₂)=-1:1のモル比となることが期待される。湖水の実測値における両者の関係は、DIC = -0.938 DO + 0.665 (R² = 0.767)となり、傾きが-1の理論値に近い値となった。このような結果は定性的のみならず定量的な観点からも、表水層では光合成反応が湖水の水質組成に強い影響を与えているといえ、さらに図5の関係から光合成の影響は深層から表層へ向けて徐々に強くなっているといえる。

一方で深水層では、反応(17)と逆の反応である呼吸反応(反応(17)')およびこれに付随する反応(18)と逆の反応(反応(18)')が卓越する環境になると考えられる。

深水層において認められた水質の特徴はこれらの反応によって整合的に説明され、深水層では主に呼吸反応が湖水の水質組成を規制しているといえる。

Fig. 5. Relationships between DO and DIC concentrations of water in Lake Haruna with the regression line expressed as a broken line. Open and solid circles, and error bars show water in the epilimnion and hyperlimnion, and errors derived from the pH precision, respectively. Each number beside plot shows water depth of the sample.

図5. 榛名湖水のDO濃度とDIC濃度との関係およびその回帰直線(破線) ○, ●, エラーバーは、それぞれ表層水、深層水およびpHの精度に起因するDIC濃度の誤差を表す。各プロット横の数値は水深を表す。

Rayleigh modelによる光合成プロセスの定量評価

上述のように湖水のDIC濃度は深層から表層に向けて徐々に低下する傾向が認められ、これは光合成反応の活発化によるものと結論づけられた。換言すれば、深層では光合成の影響は小さく、呼吸の影響が強く表れるものといえる。実際に深層にある水深11 mにおいて湖水は 0.65 mmol L^{-1} という高いDIC濃度を示しており、これは呼吸反応およびこれに付随する反応(反応(17)および(18)')による影響が強く表れたものといえる(DICは反応(18)')で HCO_3^- として表記される)。

これまでの報告によれば、反応(17)'の呼吸反応で有機物(CH_2O)と供給される CO_2 との間における $\delta^{13}\text{C}$ の同位体分別は一般的に1‰前後と小さいものである(Hains, 1977; Fenton and Ritz, 1988; 吉岡, 2005; 金ら, 2008)。これに対して、植物プランクトンなどの水生植物が行う反応(17)の光合成反応において利用される CO_2 と生成される CH_2O との間の同位体分別は大きい。Hollander and McKenzie (1991)は実測値をもとにこの反応の同位体濃縮係数($\epsilon = 10^3(\alpha - 1)$)を $-26.8 \sim$

-17.8‰ と求めており、さらに水温の高い夏季にその同位体効果は $-18.0 \sim -17.8\text{‰}$ と相対的に小さくなることを指摘している。この指摘は生成される CH_2O の $\delta^{13}\text{C}$ 値がその際に利用される CO_2 に比べて $18 \sim 27\text{‰}$ 程度軽くなり、特に夏季には 18‰ 程度軽くなることを意味している。

したがって光合成反応が起こる場合、これにより相対的に軽い $\delta^{13}\text{C}$ 値をもつDICから選択的に利用されることで、湖水中のDIC(主に HCO_3^-)濃度は減少し、その同位体組成である $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値は上昇する。DICについての閉鎖系を考えた場合、このような光合成にともなうDIC濃度および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ の変化は以下のRayleigh modelにより近似することが可能である。

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-0}} + \epsilon \ln f \quad (19)$$

この式で $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-0}}$ は初期物質の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 、 ϵ は同位体濃縮係数、 f はDICの残存割合をそれぞれ表す。

(19)式における $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC-0}}$ としては、光合成の影響が最も小さいと判断される水深11 mの湖水を用いる。この湖水は榛名湖の中で二番目に高いDIC濃度(0.65 mmol L^{-1})とともに、 -12.2‰ という $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ の最も低い値を持つ。

光合成反応が湖水に与える影響についての経時的な変化をmodelにより捉える上では、この初期物質は停滞期となる直前の循環期末期における湖水を用いることが適当であろう。しかしながら、夜間には呼吸反応が生じるため、この初期物質を用いたとしても光合成反応のみの影響を評価できる訳ではない。本研究において評価を行うべきは、光合成反応の湖水に対する定量的な影響評価である。また、湖水は昼夜を通して光合成および呼吸反応の何れかの影響を受けているといえる。このため、光合成評価を行うmodelの初期物質としては、光合成の影響をほとんど受けていない湖水であることが最も重要な条件となる。水深11 mにおける湖水は光合成反応の影響を受けていない箱島湧水の $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値 (-13.1‰) と近い $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値を持ち、この条件を満たすものといえる。この場合にmodelの初期物質（水深11 mの湖水）が表すのは呼吸の影響を受けつつ循環期末期から採水時まで“光合成の影

響を受けなかった場合の結果”であり、また、後述する表層水が表すのは同期間に呼吸の影響を受けつつ、さらに“光合成の影響を受けた場合の結果”といえるだろう。

一方で(19)式の ϵ 値としては -16.6‰ を与えた。夏季における水生植物の ϵ に関する従来の報告値 ($-18.0 \sim -17.8\text{‰}$, Hollander and McKenzie (1991)) とほぼ同様の値である。また、Rayleigh modelによる光合成の定量評価を行う上では、DIC種間の同位体分別の影響を考える必要がある。このようなDIC種間における同位体分別が与える影響については、これまででも報告されている。例えば山中・坂本 (2016) は地下水からの脱 CO_2 ガスにともない、相対的に $\delta^{13}\text{C}$ 値の軽い H_2CO_3^* が選択的に脱ガスすることで、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値が約 2‰ 上昇することを定量的に説明している。しかしながら、本湖水ではpHから判断してDICの92~98%を HCO_3^- が占めるため、DIC種間の同位体分別が与える影響は小さい。このため、

Fig. 6. Relationships between DIC concentrations and $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ of water in Lake Haruna with a Rayleigh model with $\epsilon = -16.6\text{‰}$ expressing the photosynthesis process. The f values show ratios of remaining initial substance (lake water at 11 m deep). Solid square, open and solid circles, and error bars show water in Hakoshima Spring, the epilimnion and hyperlimnion, and the errors of DIC concentration derived from the pH precision, respectively. Each number beside plot shows water depth of the sample.

図6. 榛名湖水のDIC濃度と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ との関係およびRayleigh model ($\epsilon = -16.6\text{‰}$) による光合成プロセスの影響評価 f は初期物質（深度11 m湖水）からの残存割合を表す。また、■, ○, ●, エラーバーは、それぞれ箱島湧水、表層水、深層水およびpHの精度に起因するDIC濃度の誤差を表す。各プロットの横の数値は水深を表す。

Rayleigh modelを適用するにあたり、この影響は無視できるものとした。

湖水のDIC濃度および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値の関係、および水深11 mの湖水を初期の湖水として光合成反応の影響を見積もったRayleigh model ((19)式) の結果をFig. 6に示す。水深0～6 mの表水層は非常に均質なDIC濃度および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値を持っており、層内における攪拌・混合が十分に生じていると解釈される。さらにmodel結果にもとづけば、この表層水は呼吸反応のみの影響を受けた水深11 mの湖水と比べて光合成反応によりDIC（主に HCO_3^- ）を約30%失ったものと考えることができる。一方で、深層水では表層水とは異なりDIC濃度および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ の値について大きなばらつきが認められ、深層水層内で十分な攪拌・混合が生じておらず層内で停滞していると示唆される。また、ここで特筆すべきことは、深層水がこのような値のばらつきを示しつつもmodel曲線付近にプロットされ、さらに水深11 mまで水深の増加とともにDIC濃度の増加と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値の低下を示すことである。このような結果から、水深11 mまではその水深とともに湖内の光量が減少することで光合成反応の影響が徐々に弱くなり、深層に向かうにつれて相対的に呼吸反応の影響が増大しているといえる。このような結果は、湖内のDICについては閉鎖系が成立しており、湖内のDIC濃度および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値についてmodelの適応が十分に可能であることを意味している。

水深11 m以浅で認められた変化とは対照的に、12 m以深では水深の増加とともにDIC濃度の低下と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値の上昇が認められた (Fig. 6)。このような変化から、光量の相対的に低い水深12 m以深で光合成反応が活発化していることが示唆される。光合成反応が活発化しているという考えは水深12 mでDOとORPの値が上昇したこととも整合するものであり (Fig. 3c), modelの結果 (Fig. 6) をもとにすれば、補償深度の12 m付近に位置する水深13 mでも光合成反応により相対的に約15%のDICが失われていると解釈できる。一般に湖沼では水深とともに相対的に光合成に利用できる光量が減少する。このため、深度の増加とともに植物プランクトンによる光合成反応の量は減少すると期待される。このように光量が減少するにもかかわらず榛名湖の12 m以深で光合成反応の水質に与える影響が強くなった要因としては、水中における植物プランクトンの偏在性が関係するのかもしれない。今回の調査ではクロロフィルa量の測定値はないものの、採水時の目視により湖底付近における植物プランクトン量が増大することが確認された。また、

今回の結果と深度は異なるものの、夏季榛名湖の水温躍層付近においてDOとクロロフィルa量の極大値を示すことが報告されている (市村ら, 1968)。DIC濃度と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値に認められた結果は、榛名湖では湖底付近における植物プランクトンが沈降・濃集することで、光量の相対的に低い水深12 m以深において光合成量が増大したことを表すのかも知れない。

以上のように、水深11 mの湖水を初期物質としたRayleigh modelを用いることで、湖内におけるDIC濃度

Fig. 7. Schematic images of photosynthesis and respiration processes in both the epilimnion and hyperlimnion of Lake Haruna. In the epilimnion, lake water is sufficiently circulated and is affected by both photosynthesis and respiration. In the hyperlimnion, where lake water is stagnated, the influence of photosynthesis on the lake water chemistry gets weaker while that of respiration becomes relatively stronger with increasing water depth in Lake Haruna as the whole. The influence of atmospheric CO_2 on DIC in the epilimnion is negligible.

図7. 榛名湖水における表水層および深層水層における光合成・呼吸反応に関する模式図 表層では湖水の十分な循環が生じるとともに光合成・呼吸反応がともに卓越する。これに対して湖水が停滞する深層水層においては、おおまかに水深とともに光合成反応は弱くなり、これとともに相対的に呼吸反応の影響が強くなる。また、大気 CO_2 の表水層DICに与える影響はほとんど無視できる。

と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ との関係を定量的に説明することができた。ただ、上述のようにこの model 結果は光合成反応が与える経時変化を評価するものではない。成層状態が形成されてから採水時まで生じた光合成・呼吸反応の量的バランスが表層水と深層水の間で異なり、model 結果はこれを反映した DIC 濃度および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値の関係について近似的に捉えることができたものといえる。なお、湖内におけるこの光合成・呼吸反応のバランス関係については模式的に Fig. 7 のように表すことができる。

DIC の供給源となる CO_2 の起源

上述のように本湖水の DIC および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値の関係 (Fig. 6) は、呼吸反応と光合成反応の量的バランスの違いを反映したものと解釈された。換言すれば、DIC の起源は呼吸反応により供給される CO_2 であるといえる。しかしながら、榛名湖表層は大気と接しており、両反応以外にも大気 CO_2 の溶解がこの関係に影響を与える可能性も考えられる。そこで、大気 CO_2 の溶解の可能性について以下に検討する。

CO_2 の水へ溶解は主に反応式 (18)' により生じるが、その反応は極めて短時間のうちに平衡に達することが知られている。例えば、 25°C における pH が 7~9 の水に対して CO_2 は約 100 s で平衡に達する (Usdowski, 1982)。このため本研究において榛名湖水は DIC の供給源である CO_2 との間で十分な平衡状態にあると考えられ、算出した $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ はその同位体組成を表すものといえる。そこで、湖水および箱島湧水の $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ と $\log P_{\text{CO}_2}$ の関係とともに大気 CO_2 の値を Fig. 8 に示す。水深 11 m の湖水は光合成の影響を受けていない箱島湧水とほぼ同様の $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ および $\log P_{\text{CO}_2}$ を持つとともに、その $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ 値は -21‰ であった。植物プランクトンにおいて C4 型光合成の関与はほとんどなく (Leboulanger et al., 1995; 吉岡, 2005), 一般的に有機物分解における炭素の同位体効果は 1‰ 前後と小さい (Hains, 1977; Fenton and Ritz, 1988; 吉岡, 2005)。また、湖水中の有機物は相対的に低い $\delta^{13}\text{C}$ (約 -28‰) を持つ陸上植物由来と相対的に高い $\delta^{13}\text{C}$ (多くの場合 -20‰ 前後) を持つ湖沼内部で生産された植物プランクトン由来の有機物の混合からなると報告されている (金ら, 2008)。水深 11 m における -21‰ という $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ 値は C3 植物由来の有機物が持つ $\delta^{13}\text{C}$ 値の範囲 ($-22\sim-32\text{‰}$; 酒井・松久, 1996) よりも若干高い値ではあるが、湖沼内部で生産される植物プランクトンの報告値 (-20‰ 前後; 金ら, 2008) とほぼ一致するものである。この結果は湖水の

DIC が箱島湧水と同様に呼吸反応を通じて供給される有機物分解由来の CO_2 に由来することを強く示唆しており、上述した model による考察とも整合するものである。また、この水深より 7 m までは水深が浅くなるにしたがって $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ および $\log P_{\text{CO}_2}$ が徐々に低下する傾向を示している。このような結果は上述した各水深における光合成・呼吸の両反応の量的バランスの違いによって生じたものと考えられる。

一方で水深 7 m からそれ以浅に向けて値の変化をみた場合、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ はほとんど変化せず、 $\log P_{\text{CO}_2}$ のみが低下していると捉えられる。仮に大気 CO_2 の溶解が表層水の DIC に強く影響を与えるのであれば、深層から浅層へと向かうにしたがって、湖水の値は大気 CO_2 が持つ値の方向へとシフトすることが期待される。水深 7 m 以浅に認められる $\log P_{\text{CO}_2}$ のみの低下は、湖水面からの大気 CO_2 の溶解が $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ を変化させるほどには影響を与えておらず、榛名湖の DIC が全層にわたって湖内の有機物分解の CO_2 に由来することを強く示唆している (Fig. 8)。

次に Fig. 8 から得られたこの結果の妥当性について、湖内の DIC 包蔵量の観点から検討を試みる。湖盆図 (Fig. 2) および各深度の DIC 濃度をもとに表層水における DIC 包蔵量を算出したところ、およそ $3.17 \times 10^6 \text{ mol C}$ と求められた。一方で、藤井ら (2013) は約 3 年間の計測をもとに、大阪湾奥部における平均 CO_2 吸収フラックスが $0.10 \text{ gC m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ 程度であると報告している。榛名湖への CO_2 吸収フラックスがこの報告値と同様であった場合、榛名湖面からの吸収量はおよそ $9.33 \times 10^3 \text{ mol C d}^{-1}$ となる。このときの 1 日あたりの算出吸収量は榛名湖表水層における DIC 包蔵量に対して僅か 0.29% を占めるに過ぎない。これに加え、藤井ら (2013) は夏季には溶解度の低下にともなって、冬季よりも CO_2 吸収フラックスが低下することも指摘している。海水に対する報告値を用いたこの吸収量の信頼性は必ずしも高いとはいえないが、夏季における大気から榛名湖への炭素吸収量が表水層の DIC 包蔵量と比較して非常に小さいことは事実といえるだろう。また、上述のように 0~6 m の表水層は非常に均質な DIC 濃度および $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ 値を持つことから、層内における攪拌・混合が十分に生じていると解釈された。このように大気 CO_2 吸収量が榛名湖の DIC 包蔵量に対して非常に小さいこと、表水層における攪拌・混合が十分に生じていることが、榛名湖の表水層における $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-}\text{CO}_2(\text{g})}$ と $\log P_{\text{CO}_2}$ の関係 (Fig. 8) において大気 CO_2 の影響が確認されなかった要因と考えられる。さらに、榛名湖は中

Fig. 8. Relationships between partial pressure (logarithm scale; $\log P_{\text{CO}_2}$) and $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-CO}_2}$) of CO_2 gas, which is under equilibration with water samples in Lake Haruna with the value of atmospheric CO_2 (a star mark). Solid square, open and solid circles, and error bars show water in Hakoshima Spring, the epilimnion and hyperlimnion, and the errors of $\log P_{\text{CO}_2}$ derived from the pH precision, respectively. Each number beside plot shows water depth of the sample.

図8. 榛名湖水と CO_2 との平衡状態を仮定した場合における CO_2 の分圧($\log P_{\text{CO}_2}$)と $\delta^{13}\text{C}$ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-CO}_2}$)との関係および大気 CO_2 の分圧と $\delta^{13}\text{C}$ 値との関係(星印)。
■, ○, ●, エラーバーは、それぞれ箱島湧水、表層水、深層水およびpHの精度に起因する $\log P_{\text{CO}_2}$ の誤差を表す。各プロット横の数値は水深を表す。

栄養湖に分類され(森・佐藤, 2015), 栄養塩を十分に持つ湖である。これにより呼吸反応の影響が大気 CO_2 の溶解に比べて相対的に大きくなったこともその要因の一つかも知れない。Fig. 8では榛名湖のDICは湖内の有機物分解の CO_2 に由来しており, 大気 CO_2 の影響はほとんど確認できなかった。しかしながら, この結果は榛名湖において大気 CO_2 の吸収が起きていないことを示すものではなく, 光合成・呼吸反応の影響と比較して非常に小さいためその影響を確認できなかったことを意味すると考えられる。

以上のように, 榛名湖のDICが全層にわたって湖内の有機物分解の CO_2 に由来する一方で, 湖水面からの大気 CO_2 の溶解が $\delta^{13}\text{C}_{\text{Equil-CO}_2(\text{g})}$ を変化させるほどには影響を与えていないという考察は, 湖内のDIC包蔵量の観点からも十分妥当なものと判断される。

まとめ

水温の成層構造が認められる夏季停滞期の榛名湖を対象に, 水質および炭素同位体組成を指標として溶存無機炭素(DIC)の起源およびその供給プロセスについて検討を行った。その結果, 以下のような知見が得られた。

榛名湖水は水深7~8 mに存在する水温躍層を境として表水層と深水層に区分された。表水層では深水層と比べてpH, DO, ORPの値が相対的に高く, EC, DIC濃度, $\log P_{\text{CO}_2}$, $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ が低い傾向が認められた。このような結果は, 表水層において植物プランクトンによる光合成反応が起き, 深水層では呼吸反応が卓越して起きることで説明された。

深水層から表水層にかけてのDIC濃度と $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ との間で認められた関係は, Rayleigh modelにもとづけば表層水では深層水から $\epsilon = -16.6\text{‰}$ で光合成反応により消費

することで説明され、各水深における呼吸反応と光合成反応について量的なバランスの違いを反映したものといえる。その量として、表層水は深層水と比較して約30%のDICを呼吸により消費していると解釈された。

また、同位体平衡状態にある $\text{CO}_{2(g)}$ が持つ炭素同位体組成を求め、これと湖水に対する $\log P_{\text{CO}_2}$ との間の関係について検討を行った。その結果、DICの供給源となる CO_2 は全層にわたって呼吸反応を通じた有機物分解に由来するものと結論づけられた。一方で湖水面からの大気 CO_2 の溶解の影響は相対的に小さいものであり、表層水においてもほとんど確認されなかった。

謝 辞

長崎大学水産学部の梅澤有准教授には植物プランクトンの光合成プロセスに関する貴重な助言を頂いた。また、本稿執筆にあたり、2名の匿名査読者の方には適切な助言を頂いた。ここに記して甚大なる謝意を表します。

引用文献

- Bade, D.L., S. R. Carpenter, J. J. Cole, P. C. Hanson and R. H. Hesslein (2004): Controls of $\delta^{13}\text{C}$ -DIC in lakes: Geochemistry, lake metabolism, and morphometry. *Limnology and Oceanography*, 49: 1160 – 1172.
- Clark, I. D. and P. Fritz (1997): *Environmental Isotopes in Hydrology*. Lewis Publishers, New York.
- Deines, P., D. Langmuir and R. S. Harmon (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate ground waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38: 1147 – 1164.
- Federico, C., A. Aiuppa, P. Allard, S. Bellomo, P. Jean-Baptiste, F. Parello, M. Valenza (2002): Magma-derived gas influx and water-rock interactions in the volcanic aquifer of Mt. Vesuvius, Italy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66: 963 – 981.
- Fenton, G. E. and D. A. Ritz (1988): Changes in carbon and hydrogen stable isotope ratios of macroalgae and Seagrass during decomposition. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 26: 429 – 436.
- 藤井智康・藤原建紀・中山浩一郎 (2013): 大阪湾東部の二酸化炭素の放出・吸収量。土木学会論文集B2 (海岸工学), 69; I_1111 – I_1115.
- Hains, E. B. (1977): The origins of detritus in Georgia salt marsh estuaries, *Oikos*, 29: 254 – 260.
- Herczeg, A. L. (1987): A stable carbon isotope study of dissolved inorganic carbon cycling in a soft water lake. *Biogeochemistry*, 4: 231 – 263.
- Hollander, D. J. and J. A. McKenzie (1991): CO_2 control on carbon-isotope fractionation during aqueous photosynthesis: A paleo- $p\text{CO}_2$ barometer. *Geology*, 19: 929 – 932.
- 市村俊英・永沢祥子・田中寿栄 (1968): 中栄養湖の変水層にみられる酸素およびクロロフィル量の極大について。植物学雑誌, 81: 1 – 10.
- 金詰九・永田俊・宮島利宏 (2008): 有機物の生産と分解 (I) – 溶存無機炭素安定同位対比による評価 –。流域環境評価と安定同位体 水循環から生態系まで, 永田俊・宮島利宏 (編著): 133 – 152. 京都大学出版会, 京都。
- Langmuir, D. (1997): *Aqueous Environmental Geochemistry*. Prentice Hall, New Jersey.
- Leboulanger, C., C. Descolas-Gros, M. R. Fontugne, I. Bentaleb and H. Jupin (1995): Interspecific variability and environmental influence on particulate organic carbon $\delta^{13}\text{C}$ in cultured marine phytoplankton. *Journal of Plankton Research*, 17: 2079 – 2091.
- Mook, W. G., J. C. Bommerson and W. H. Stavermann (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth Planetary Science Letters*, 22: 169 – 176.
- 森和紀・佐藤芳徳 (2015): 図説日本の湖, 朝倉書店, 東京。
- 大島治 (1986): 榛名火山。日本の地質3 関東地方, 日本の地質『関東地方』編集委員会 (編): 222 – 224. 共立出版, 東京。
- Quay, P. D., S. R. Emerson, B. M. Quay and A. H. Devol (1986): The carbon cycle for Lake Washington – A stable isotope study. *Limnology and Oceanography*, 31: 596 – 611.
- 酒井均・松久幸敬 (1996) 安定同位体地球化学, 東京大学出版会, 東京。
- 佐藤芳徳・中川慎治・高野昇・上妻聖二 (1977): 榛名湖の水文環境, 水文科学会誌 (ハイドロロジー), 8・9: 37 – 45.
- Stiller, M. and A. Nissenbaum (1999): A stable carbon isotope study of dissolved inorganic carbon in hardwater Lake Kinneret (Sea of Galilee). *South African Journal of Science*, 95: 166 – 170.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996): *Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed., Wiley, New York.

- 鈴木秀和・田瀬則雄 (2010) : 浅間山における湧水の溶存炭酸の炭素同位対比－火山性CO₂の寄与率の推定－, 地下水学会誌, 52: 247 – 260.
- 高橋愛巨 (2012) : 榛名湖における水質の季節変化と物質収支, 日本大学文理学部地球システム科学科2011年度卒業テーマ研究.
- Uzdowski, E. (1982): Reactions and equilibria in the CO₂-H₂O and CaCO₃-CO₂-H₂O (0 °-50 °C) A review. Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen Band, 144: 148 – 171.
- Vogel, J. C., P. M. Grotes and W. G. Mook (1970): Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. Zeitschrift für Physik, 230: 225 – 238.
- Wang, X. F. and J. Veizer (2000): Respiration-photosynthesis balance of terrestrial aquatic ecosystems, Geochimica et Cosmochimica Acta, 64: 3775 – 3786.
- 渡部景隆 (1980) : 榛名火山. 関東地方 改訂版, 猪郷久義ら (編著) : 296 – 297. 朝倉書店, 東京.
- Yamanaka, M. (2012): Contributions of C3/C4 organic materials and carbonate rock to dissolved inorganic carbon in a karst groundwater system on Miyakojima Island, southwestern Japan. Journal of Hydrology, 412 – 413: 151 – 169.
- 山中勝・坂本圭之祐 (2016) : 群馬県大間々扇状地における地下水の水質形成機構, 地下水学会誌, 58:165 – 181.
- 吉岡崇仁 (2005) : 生物圏における安定同位体の挙動. 地球科学講座5 生物地球化学, (南川雅男・吉岡崇仁著) : 93 – 143. 培風館, 東京.