

那珂川水系の流水と植生の硫黄同位体比予察*

立岡慎太郎・伊東大輔・田澤孝一・佐々木 昭**

(1992年10月7日受理)

Sulfur Isotopes in Stream Water and Plant from the
Naka River Drainage: A Reconnaissance

Shintaro TATSUOKA, Daisuke ITOH, Koichi TAZAWA and Akira SASAKI

(Received October 7, 1992)

緒 言

水圏の硫黄は主に硫酸イオンの形で広く存在し、とくに海水では、 SO_4^{2-} 含量は平均 2650ppmに及んでいる。地球上の水の大部分 (>97%) は海洋として存在するので、海洋は地球化学的に重要な硫黄リザーバーの一つをなしている。一方、河川水・湖沼水・地下水などの陸水は水圏全体の高々1%程度を占めるに過ぎず、その硫酸イオン含量も、塩湖のような特殊な例を除けば一般に低く、例えば河川水での平均は10ppm程度とみられる (Livingstone 1963)。したがって硫黄リザーバーとしての陸水の意義は微々たるものに過ぎないが、地球表層部での物質循環、わけても生物圏との係わりにおいて、その硫黄は不可欠の重要性をもっている。

水圏の硫黄の同位体的研究は、海水については現海洋はもちろん、蒸発岩を用いた地質時代の海洋硫黄に関するものまで少なくない (例えば Sasaki 1972, Claypool *et al.* 1980) が、陸水についてはまとまった研究はごくわずかであり、とくにわが国の河川水については公表されたデータは皆無に近い。ここでは、わが国の河川水硫黄についての1事例研究として、水戸市を流れる那珂川 (本流) につき、その河口から源流までの流水中の硫酸イオン濃度と硫黄同位体比を予察的に検討した。また、河床・河岸の植物に含まれる硫黄をヨモギを材料に検討し、河川水の硫黄と比較した。

試料および実験法

流水17試料を全長約130kmの那珂川本流沿いに、源流から河口まで5~10kmの間隔で採取した(図

*本研究の一部に文部省科学研究費補助金(一般研究B, 課題番号01460064)を使用した。記して謝意を表する。

**茨城大学教育学部地学研究室 (〒310 水戸市文京2丁目1番地, Geological Laboratory, Faculty of Education, Ibaraki University, Mito 310, Japan).

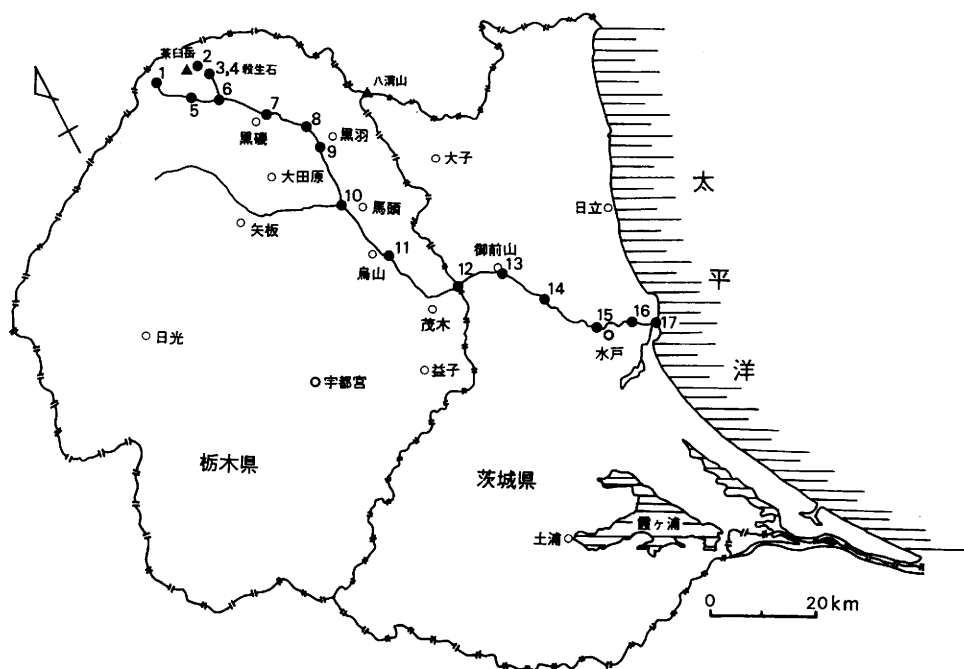


図1 那珂川水系試料採集点位置図.

1)。同時に、採水点付近の河床・河岸からヨモギを採集した。ヨモギを選定した理由はそれがほとんど全流域にわたって豊富に自生し採集が容易であることと、予察の結果、比較的高い硫黄含有量をもつことが確認されたためである。試水1000ml（硫黄含有量に応じて適宜増減）につき懸濁物・浮遊物などを濾過により除去した後、微酸性下に塩化バリウムを加えて硫酸バリウムを沈殿させ、重量法により硫酸イオン濃度を求めた。次いで Sasaki *et al.* (1979) にしたがって硫黄を硫化銀に変換の後、Robinson and Kusakabe (1975) の方法で二酸化硫黄ガスを調製、MAT-250質量分析計により同位体比を測定した。結果は Canyon Diablo 隕石のトロイライト硫黄の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比に対する千分率偏差、 $\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ 値として示した。一方、ヨモギについては試料を110℃で24時間乾燥の後ステンレス乳鉢で粉碎、約1gをParr Instruments社製Oxygen Combustion Bomb #1108を用いる高圧酸素燃焼法 (Arikawa and Sasaki 1987) により処理、硫黄を硫酸バリウムとして回収した。以後は上述の水試料と同様の手順により同位体比を求めた。結果は表1、2ならびに図2にまとめた。なお関連試料として天水および水道水の若干も検討した。

結果および考察

1. 那珂川流水の硫黄

那珂川流水のデータ（表1）を見ると、まず、上流域の数試料（No.1～5）および河口の1試料（No. 17）を除き他の中・下流域からの試料は、硫酸イオン濃度、 $\delta^{34}\text{S}$ 値の双方とも相互にかなり

よく似ていることがわかる。No. 6 ~ 16 の 11 試料で硫酸イオン濃度は $20.9 \pm 4.5 (1\sigma)$ ppm, $\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ 値は $+4.4 \pm 0.5\%$ となる。なお、流水試料の採取は表 1 に示すごとく 1991 年 5 月から 11 月の期間に地域別に 3 回にわたって行なわれたものであるにもかかわらず、測定値に一貫性が見られることは、流水中の硫黄の供給源に関し季節的変動が余りないことを示唆している。陸水中の硫黄の起源としては(1)水の源となる天水(雨・雪)中に元々含まれるもの、(2)地殻物質(岩石・土壌)からの溶脱によるもの、(3)火山・温泉活動などから直接供給されるもの、(4)人間活動に由来するもの、などさまざま考えられる。これら相互の寄与がどの程度かは個々の河川により、また同一河川でも場所によりまちまちであろう。天水の硫酸イオン濃度は一般に $1\sim 4\text{ppm}$ 程度 (Schwarcz and Cortecchi 1983) であるから、河川水の硫黄含有量を説明するにはならず、一般には(2)が主役であるらしいことが、硫黄同位体的研究の行なわれている諸河川、例えばカナダ Mckenzie 水系 (Hitchon and Krouse 1972)、旧ソ連邦各地の河川群 (Rabinovich and Grinenko 1980)、南米アマゾン水系 (Longinelli and Edmond 1983) などのデータにより示されている。那珂

表 1 那珂川流水および関連水試料の硫酸イオン濃度と硫黄同位体比。

No.	試料	採集地点	採集日	河口からの距離(km)	標高(m)	SO_4^{2-} (ppm)	$\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ (%)
1	流水	那珂川源流地点	'91.11.22	132.9	1100	2.84	+7.2
2	"	茶臼岳	'91. 6.18	126.1	1200	14.83	+1.4
3	"	殺生石	"	122.9	900	568.48	-6.5
4	"	殺生石	"	122.8	900	91.85	+4.6
5	"	黒磯市板室温泉	"	122.4	600	42.15	+5.0
6	"	黒磯市西岩崎	"	114.7	460	28.50	+4.5
7	"	黒磯市高久	"	104.5	300	26.62	+4.9
8	"	黒羽町寒井	"	95.9	240	25.83	+4.7
9	"	黒羽町奥沢	"	91.8	200	15.18	+3.3
10	"	箒川合流点	'91.11.22	80.0	160	17.95	+4.5
11	"	烏山町宮原	"	62.7	150	17.57	+4.6
12	"	御前山村野田	'91.11. 5	46.3	100	17.32	+4.4
13	"	御前山村野口	"	37.7	100	16.87	+4.2
14	"	桂村下坪	"	29.1	50	17.56	+4.4
15	"	水戸市千歳橋下	'91. 5.30	15.9	20	22.26	+3.8
16	"	水戸市吉沼	'91.11. 5	9.1	20	24.41	+4.9
17	"	那珂川河口地点	"	0.0	0	62.07	+13.3
18	積雪	那珂川源流地点	'91.11.22	132.9	1100	2.51	+8.1
19	雨水	茨城大学構内	'91. 5.-	-	-	1.59	+0.3
20	"	"	'91. 7.20	-	-	2.43	+0.2
21	"	"	'91.11. 8	-	-	0.20	+2.3
22	水道水	"	'91. 5.14	-	-	19.17	+4.1
23	"	"	'91. 9.27	-	-	16.19	+3.5
24	"	"	'91.12.17	-	-	14.24	+3.1

川の場合、源流は現在も硫気孔活動の盛んな那須岳に発しており、流水への火山起源硫黄の直接の関与が当然考えられる。また、流域には耕地が広がり市街地も多いので、さまざまの人為起源硫黄の混入も明らかである。

表1のデータを眺めると、まず源流地点の流水試料（No.1）が、同地点付近の積雪試料（No.18）と硫酸イオン濃度、 $\delta^{34}\text{S}$ 値とも相互によく似ていることに気づく。少なくとも硫黄に関しては源流の水は天水そのものと言ってよいであろう。硫気孔近くの流水試料（No.3）が示す異常に高い硫酸イオン濃度（568ppm）ならびに -6.5% の $\delta^{34}\text{S}$ 値は、この硫黄が主に火山ガス起源のものであること示している。硫気孔ガス中の硫黄については今回は検討していないが、Ueda *et al.* (1979)は那須岳産自然硫黄5試料につき $-3.1\sim-6.7$ （平均 -4.6 ） $\%$ の $\delta^{34}\text{S}$ 値を報告している。源流付近の他の試料（Nos. 2,4,5）についても、それぞれ天水に火山起源硫黄が多少とも混入したものとして理解できる。

中・下流域の試料（No. 6~16）が上述のごとく硫黄含有量、同位体比ともきわめて一様であることは、流域の地質の不均一性、考えられる人為起源硫黄の多様性などから推してむしろ意外な結果であった。那珂川流域の地質は上流域が那須岳を構成する火山岩・火山砕屑岩類、中・下流域は主に中・古生界八溝層群または下部更新統川崎層群の堆積岩類からなるが、一部には新第三系の緑色凝灰岩類も分布する（栃木県 1963, 地質調査所 1969）。これら基盤中の硫黄については現在ほとんど情報がないので具体的な議論は難しいが、中・下流域の流水の $\delta^{34}\text{S}$ 値の一様性は、これら各基盤の硫黄の同位体組成が平均的には余り大きく異なっていないことを示唆しているのかも知れない。流域の地質を考慮した支流ごとのきめ細かい検討が問題解決には不可欠である。耕地からの流出や生活排水の流入など、人為起源硫黄の影響も現段階ではとくに明瞭に指摘できるものはない。

試料No. 22~24の水戸市水道水は、同市渡里町で揚水された那珂川の流水を原水としている。浄化過程で硫黄含有薬品の使用はなく、また浄化中に原水の硫酸イオンが除去される過程もない（水戸市水道局談）ので、浄水中の硫黄は取水点での那珂川の流水のそれを代表していると考えられる。事実、取水点近くの千歳橋下で1991年5月に採取した流水試料（No. 15）と同月の水道水（No. 22）とを比べると、硫酸イオン濃度はそれぞれ、22.26ppm, 19.17ppm, $\delta^{34}\text{S}$ 値は $+3.8\%$, $+4.1\%$ ときわめてよく似ている。

河口部で採集された試料（No. 17）が、高い硫酸イオン濃度（62ppm）と高い $\delta^{34}\text{S}$ 値（ $+13.3\%$ ）をもつことは、海水混入の結果として容易に説明できる。表1のデータから、中・下流域の硫酸イオン濃度の平均を約20ppmとみれば、河口部では流水の硫黄の約1/3が本来の河川水に由来し、2/3が海水起源と見積られる。河川水の $\delta^{34}\text{S}$ 値を $+4.4\%$ 、海水のそれを $+20\%$ （Sasaki 1972）とすれば、両起源の硫酸イオンが1:2で混合した水の δ 値は $+14.8\%$ となるはずで、観測された値に近い。また平均的な表面海水の硫酸イオン濃度は約2650ppmであるから、河口部の水の約1.5%程度が海水起源であるとすれば充分であることになる。これは潮の干満に伴う河口部での海水の挙動を考慮すれば容易に期待し得る値であろう。

試料No. 19~21の雨水はいずれも水戸市内（茨城大学構内）で採取されたもので、その $\delta^{34}\text{S}$ 値は $+0.2\sim+2.3\%$ と、上述の那珂川源流地点で採集した積雪試料（No. 18）での $+8.1\%$ よりも顕著に低い。都市部の降水は自動車排気ガスや産業活動に伴い排出される化石燃料起源の硫黄により汚染される結果、東京や名古屋などでは0%付近の値が多いことが報告されている（中井 1984）。水戸

市の値も同様に解釈されよう。一方、那須の積雪によく似た重い $\delta^{34}\text{S}$ 値が新潟県下の天水、とくに冬期のそれに広く見られることが報告されている（大泉ほか 1991）。重い硫黄の起源としては日本海からもたらされる海塩のほかに、中国大陸における多量の石炭消費に伴う排煙の可能性も指摘されているが、結論までにはなお検討が必要である。

2. 河床・河岸のヨモギ硫黄

表2および図2に那珂川の河床・河岸から採集したヨモギの硫黄同位体比を流水硫黄のそれと比較して示した。両者は全般に見事な平行関係を示し、ヨモギの硫黄は流水の硫黄に比し常に軽い硫黄を濃縮している。全14対のデータから求めた $\Delta\delta^{34}\text{S}$ (流水-ヨモギ) の平均は $5.6 \pm 1.8\%$ となる（表2）。植物体中の硫黄は主として蛋白質に含まれ、陸生植物の場合、それら硫黄のほとんどは根部から吸収される可溶性硫酸塩が源と考えられている。ヨモギと流水の硫黄同位体比に見られる顕著な平行性は、ヨモギの硫黄が主として流水中の硫酸イオンから供給されたことを強く示唆している。

植物体の硫黄は根部からの吸収同化過程での同位体分別の結果、源の硫酸塩に比し同位体比が多少とも低下すると言われている。Mekhtiyeva and Pankina (1968)は藻類を含む各種の水生植物につき、植物硫黄の同位体比を生育環境の硫酸イオンのそれと比較し、前者は後者よりも $\delta^{34}\text{S}$ 値が平

表2 那珂川流域のヨモギと流水の硫黄同位体比の比較。

No.	流 水	ヨ モ ギ		$\Delta\delta$ (流水-ヨモギ)
	$\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ (‰)	S (%, DWB)	$\delta^{34}\text{S}(\text{CDT})$ (‰)	
1	+7.2	0.23	+2.4	4.8
2	+1.4	0.60	-1.5	2.9
3	-6.5	—	—	—
4	+4.6	0.85	-3.7	8.3
5	+5.0	0.39	+1.0	4.0
6	+4.5	0.41	+1.6	2.9
7	+4.9	0.42	+0.4	4.5
8	+4.7	0.71	-1.0	5.7
9	+3.3	—	—	—
10	+4.5	0.40	-0.3	4.8
11	+4.6	0.34	-1.9	6.5
12	+4.4	0.34	-1.9	6.3
13	+4.2	0.39	-1.4	5.6
14	+4.4	0.48	-3.7	8.1
15	+3.8	—	—	—
16	+4.9	0.63	-1.0	5.9
17	+13.3	0.30	+4.6	8.7

試料 No. は表1および図1のそれに対応する。

均して 1~2‰軽いことを見いだした。水生植物に比べると一般の陸上植物の場合は、植物が吸収同化する各種成分の土壤中での分布には、常に不均一さが避けられぬであろうし、また個々の植物個体の生育に関与した土壌空間を画定することも容易でないために議論が難しくなるが、ニュージーランドとチュニジアで植生と土壌の硫黄を比較した Kusakabe *et al.* (1976) の研究もほぼ類似の結果を与えている。本研究で得られた流水硫黄とヨモギ硫黄間の同位体分別は明らかにこれらよりも大きい。植物体への硫黄の吸収同化に伴う同位体分別に、種による差異が存在するか否かについては未だ明確な指摘はないが、Mekhtiyeva and Pankina (1968) のデータにも 4 ‰を超える分別を示すものがいくつか見られるので、5 ‰前後の値がヨモギに特有のものである可能性は大きい。同一環境に生育する他の植物種の硫黄同位体比との比較検討は興味ある課題の一つである。

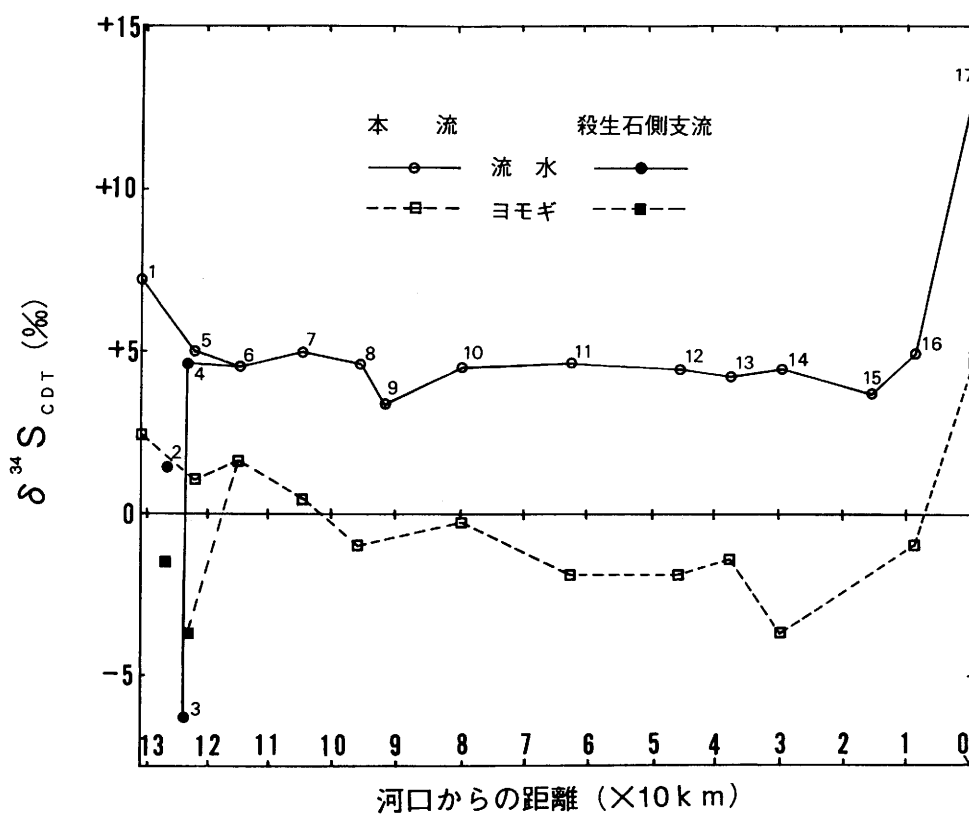


図2 那珂川流域のヨモギと流水の硫黄同位体比の変動。
図中の数字は試料 No. を示す。

ま と め

全長約 130km の那珂川本流につき、流水中の硫酸イオンの濃度とその硫黄同位体比を予察的に検

討した。上流部約 10km および河口付近を除くと硫酸イオン濃度は 20.9 ± 4.5 ppm, $\delta^{34}\text{S}$ (CDT) 値は $+4.4 \pm 0.5\%$ といずれもきわめて狭い範囲にある。硫黄の起源は主として地殻物質からの溶脱と考えられるが、流域の地質の差を反映すると見られる変化は、源流の那須岳山頂付近での火山硫黄の影響のほかは今のところ識別されない。

流水の硫黄と流域の植物硫黄との同位体的関係を河床・河岸に自生するヨモギにつき検討した結果、両者の $\delta^{34}\text{S}$ 値は見事な平行関係にあり、ヨモギの硫黄が主として流水硫黄から供給されたこと。流水に比べヨモギの硫黄は軽い同位体を濃縮し、同位体分別は 5% 前後に及ぶとみられる。

謝 辞

硫黄同位体比の測定には工業技術院地質調査所の MAT-250 質量分析計を使用した。種々便宜を賜った同所松久孝敬博士に深謝する。

引 用 文 献

- Arikawa, Y. and A. Sasaki. 1987. Extraction and isotope measurement of sulfur in biological samples. *Anal. Sci.*, **3**, 157-160.
- 地質調査所. 1969. 50万分之1地質図幅第8号「東京」第2版. 工業技術院地質調査所.
- Claypool, G. E., W. T. Holser, I. R. Kaplan, H. Sakai and I. Zak. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, **28**, 199-260.
- Hitchon, B. and H. R. Krouse. 1972. Hydrogeochemistry of the surface waters of the Mckenzie River drainage basin, Canada-III. Stable isotopes of oxygen, carbon and sulphur. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 1337-1357.
- Kusakabe, M., T. A. Rafter, J. D. Stout and T. W. Collie. 1976. Sulphur isotopic variation in nature 12. Isotopic ratios of sulphur extracted from some plants, soil and related materials. *New Zealand J. Sci.*, **19**, 433-440.
- Livingstone, D. A. 1963. Chemical composition of rivers and lakes. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **440-G**, 64pp.
- Longinelli, A. and J. M. Edmond. 1983. Isotope geochemistry of the Amazon basin: a reconnaissance. *J. Geophys. Res.*, **88**, 3703-3717.
- Mekhtiyeva, V. L. and R. G. Pankina. 1968. Isotopic composition of sulfur in aquatic plants and dissolved sulfates. *Geokhimiya*, **1968**, 739-742.
- 中井信之. 1984. 硫黄の循環と人間生活. 現代化学, 1984-12, 39-44.
- 大泉 毅・福崎紀夫・森山 登・漆山佳雄・日下部 実. 1991. 硫黄同位体比から見た大気降下物中硫黄の供給源—新潟県の場合. 日化, 1991, 675-681.
- Ravinovich, A. L. and V. A. Grinenko. 1979. Sulfate sulfur isotope ratios for USSR river water. *Geokhimiya*, **1979**, 441-454.
- Robinson, B. R. and M. Kusakabe. 1975. Quantitative preparation of sulfur dioxide, for $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ analyses, from sulfides by combustion with cuprous oxide. *Anal. Chem.*, **47**, 1179-1181.

- Sasaki, A. 1972. Variation in sulphur isotopic composition of oceanic sulphate. *Proc. 24th Int. Geol. Congr., Sec.10*, 342-345.
- Sasaki, A., Y. Arikawa and R. E. Folinsbee. 1979. Kiba reagent method of sulfur extraction applied to isotopic work. *Bull. Geol. Surv. Jpn.*, **30**, 241-245.
- Schwarcz, H. P. and G. Cortecchi. 1974. Isotopic analyses of spring and stream water sulfate from the Italian Alps and Apennines. *Chem. Geol.*, **13**, 285-294.
- 栃木県. 1963. 栃木県地質図説明書. 64pp.
- Ueda, A., H. Sakai and A. Sasaki. 1979. Isotopic composition of volcanic sulfur from Japan. *Geochem. J.*, **13**, 269-275.