

鍾乳石に記録された山口県秋吉台カルスト地域の植生変遷

栗崎 弘輔*・中村 久**・川村 秀久***
畑江 久美*・吉村 和久*
(2005年12月16日受付, 2006年4月5日受理)

Past vegetation change recorded of a speleothem in the Akiyoshi-dai Plateau karst area, Yamaguchi, Japan

Kousuke KURISAKI*, Hisashi NAKAMURA**, Hidehisa KAWAMURA***,
Kumi HATAE* and Kazuhisa YOSHIMURA*

- * Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Kyushu University
4-2-1 Ropponmatsu, Chuo-ku, Fukuoka 810-8560, Japan
- ** Akiyoshi-dai Museum of Natural History
Shuho-cho, Mine-gun, Yamaguchi 754-0511, Japan
- *** Kyushu Environmental Evaluation Association
1-10-1 Matsuka-dai, Higashi-ku, Fukuoka 813-0004, Japan

Speleothems record successive information on terrestrial paleoenvironment. The vegetation change in the Akiyoshi-dai Plateau, Yamaguchi Prefecture, was examined using the ^{13}C values of a stalagmite formed in the grassland area. The stalagmite ^{13}C values largely reflect those of the soil CO_2 derived from organic carbon associated with the ^{13}C values dependent on the vegetation type. The soil ^{13}C values in the forest areas ($-23 \sim -21\%$) were lower than that in the grassland area (-15%). A 50/50 contribution from rock carbonate ($+3\%$) and the soil CO_2 resulted in HCO_3^- with ^{13}C values reflecting the vegetation. When the seepage water was exposed to cave air of a lower CO_2 concentration, the speleothems were formed from the water in the cave. The ^{13}C values of the speleothems in the forest areas were in the range of $-7.8 \sim -5.5\%$, whereas that in the grassland area was -4.3% . The 7 cm growing stalagmite sample from the Kitayamakita-no-yokoana Cave in the grassland was found to have recorded the artificial vegetation change in the Akiyoshi-dai Plateau as variations in the ^{13}C values of the carbonate. The average growth rate of a separate stalagmite ($24 \mu\text{m y}^{-1}$) formed under circumstances similar to the stalagmite examined in the Akiyoshi-dai Plateau made it possible to estimate that yearly burning of the dead grass on the Akiyoshi-dai Plateau had started about 400 years ago.

Key words: terrestrial carbonates, speleothem, vegetation change, carbon isotope ratio, Akiyoshi-dai Plateau

1. はじめに

- * 九州大学大学院理学研究院化学部門
〒810 8560 福岡市中央区六本松4 2 1
- ** 秋吉台科学博物館
〒754 0511 山口県美祿郡秋吉町秋吉
- *** 財九州環境管理協会
〒813 0004 福岡市東区松香台1 10 1

鍾乳石は縞状構造を持ち時間軸を設定しやすいことから、陸域における過去の環境情報の記録媒体として注目されてきた (Ford and Williams, 1989; Hill and Forti, 1997)。カルスト地域の水にウランは炭酸錯体として溶存できるのに対し、トリウムはほとんど溶存

しないため、生成した鍾乳石にはトリウムがほとんど含まれず、絶対時間軸を U-Th 法により決めることができる (Ford and Williams, 1989; Hill and Forti, 1997)。また生成条件が整えば、これらの炭酸塩堆積物は紫外線を当てた際に、年縞を示すフルボ酸由来の蛍光が観測される (Shopov, 1987; Baker *et al.*, 1993)。この年縞を利用して木の年輪と同様に目視での絶対年代計測も可能である。等時間部位からの試料採取の容易さと年縞の発達しやすいことから、絶対年代時間軸が確定した試料としては主に石筍が環境情報復元に用いられてきた。石筍の成長は長期間継続し、その速度は年あたり数十 μm と遅いので、長さが数十 cm の石筍は数千～数万年単位の情報を蓄積していることになる。例えば Schwarcz (1986) や Gascoyne (1992) は、サンゴ骨格の酸素同位体比が海水温を反映するように、陸域の鍾乳石の酸素同位体比も沈殿時の水温の情報を保存すると考え、その測定結果から完新世の気温変化を復元した。Lauritzen *et al.* (1986) や Baker *et al.* (1999) は、石筍中の腐植物質濃度変動を測定し、腐植物質が高濃度に存在する部分は植物が大量に繁茂した温暖・湿潤な気候のもとで生成したと推定した。また Broecker *et al.* (1960) や Dorale *et al.* (1992) は、石筍に記録された数千年にわたる酸素同位体比と炭素同位体比変動に注目した。酸素同位体比変動と炭素同位体比変動には相関関係があり、それは気候変動による植生変遷に起因する可能性が高いことを指摘している。

秋吉台は草原植生を保った日本型カルストの模式地としてよく知られている。この草原植生は極相であり、毎年早春にネザサ、ススキ等を焼き払う“山焼き”により維持されてきた。山焼きは元来牧畜用の飼料確保および耕作のために行われてきたが、現在は観光目的となっている。この草原植生が継続的に維持され始めた時期は未だ不明であり、古文書に江戸中期には既に草原であった記述はあるものの、草原化が始まった時期を示す直接的な証拠は存在しない (喜多, 1996; 庫本, 1996)。そこで本研究では秋吉台の石筍を用い、炭素同位体比から過去の植生変遷を読み取ることを試みた。

2. 試料と方法

試料採取地点：土壤二酸化炭素、滴下水中溶存無機炭素、鍾乳石に関する炭素同位体比測定のために、山口県秋吉台 (Fig. 1) において試料採取を行った。

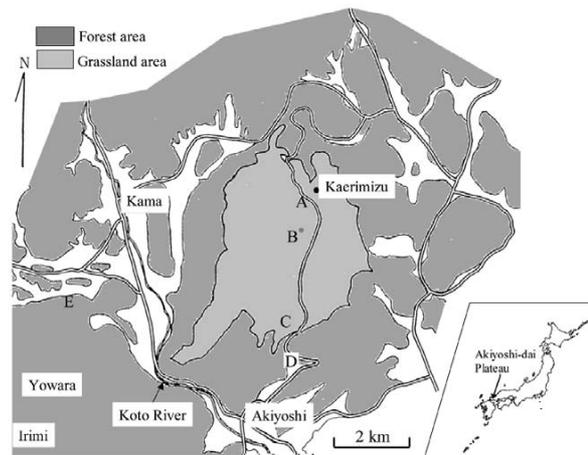


Fig. 1 Map of Akiyoshi-dai Plateau, showing the localities of sample collection points (vegetation: Kuramoto *et al.* (1990)). A: Kitayamakita-no-yokoana Cave; B: Choja-ga-mori (Small forest in the grassland area); C: Akiyoshi-dai Museum of Natural History; D: Koumori-ana Cave; E: Kanekiyo-do Cave.

土壤二酸化炭素に関しては、秋吉台科学博物館付近の草原(C)および台上の草原に残された長者ヶ森(B)と台麓のコウモリ穴付近の林地(D)で調査を行った。秋吉台の草原地域にある北山北の横穴(A)で石筍を採取した。草原内にある北山北の横穴との比較のために、コウモリ穴および西秋吉台の林地内にある兼清穴(E)において滴下水を採取した。

試薬：用いた試薬はすべて特級である。Milli-Q SP型高純度水製造装置 (Millipore) により調製した水を用いた。水酸化バリウム飽和溶液は、使用直前に 0.20 μm PTFE メンブレンフィルター (DISMIC 25 HP, Advantec) によりろ過することで炭酸バリウムを除いたものを用いた。

土壤二酸化炭素：直径30 mm のアクリルパイプを土壤に深度別に挿入し、Gastec 801型ポンプで土壤大気を吸引し二酸化炭素濃度を測定した。濃度測定にはガス検知管 (Gastec 2 LL および 2 L) を用いた。土壤温度もサーミスタ温度計により同時に測定した (井倉ほか, 2004)。また、炭素安定同位体比分析のために、あらかじめ20 cm^3 の水酸化バリウム飽和溶液を入れた1 dm^3 のテドラーバッグ (サンブラテック) に、注射筒と三方活栓を用いて外気に触れることなくアクリルパイプから土壤大気を採取した。全ての二酸化炭素が炭酸バリウムとして固定されるまで、よく振り混

せて放置する操作を繰り返した。炭酸バリウム試料はバイアルに移して密栓し、ソーダライムの入ったシール付ビニル袋中に保存して研究室に持ち帰った。できるだけ短時間で吸引ろ過、水による洗浄および80℃での乾燥を行い、測定まで密栓したバイアル中に保存した。

石筍および鍾乳管：石筍を採取した北山北の横穴は、北山の北方約70 mの道路際の崖に開口する洞窟である。地表より15 mのほぼ垂直のメアングートレンチを下ると、SE方向にのびた大きなホールに出る。ホールの洞床部には大きな落石が多く、その上に二次生成物が発達していたが、この洞窟の鍾乳石は以前から人為的に持ち出されていた(帰水会, 1980)。今回採取したものは、大きな崩落石上に成長した高さ7 cmの石筍である。人為的に崩落石からはがれているが、もとの位置にそのまま放置され、現在も滴下水が落ちて成長を続けていたものである。透明度が高くほぼ純粋な方解石であった。これを表層から2 mmずつ削り取り、炭素同位体比を測定した。

石筍試料とは別に、方解石と滴下水との間の無機炭素の同位体分別を明らかにするために、滴下水から方解石が直接沈殿する鍾乳管および滴下水を採取し、その炭素同位体比を測定した。

滴下水：ポリエチレン製50 cm³注射筒(テルモ)に採取した滴下水を、注射筒に取り付けた駒形0.45 μmメンブレンフィルター(DISMIC 25, Advantec)でろ過し、20 cm³の水酸化バリウム飽和溶液を直前に入れた100 cm³のポリエチレン瓶にとった。瓶を試料で満たした後、密栓し、土壌二酸化炭素と同様の方法で保存、炭酸バリウムの回収を行った。

炭素同位体比測定：全ての炭素同位体比測定は、財九州環境管理協会を通じて Finnigan MAT 社251型あるいは252型を用いて行い、その同位体組成は標準試料 V-PDB の同位体比に対する千分率偏差(1式)として表した。測定誤差は±0.1‰であった。

$$\delta^{13}\text{C}(\text{‰}) = \left(\frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{Reference}}} - 1 \right) \times 1000 \quad (1)$$

化学分析と化学平衡計算：水の化学分析は既報に従って行った(Yoshimura *et al.*, 2001)。滴下水に溶存する無機炭素化学種の平衡分布に関しては PHREEQC (Parkhurst *et al.*, 1980) を用いて計算した。

3. カルスト地域における炭素同位体

3.1 植生と土壌二酸化炭素

地表が植物で覆われている場合、地中には植物の呼吸あるいは細菌による有機物の分解により豊富に二酸化炭素が存在している。秋吉台、平尾台、台湾太魯閣において、土壌中の二酸化炭素濃度に明瞭な季節変化が見られること、深さにより振幅、位相遅れ、平均値などが異なること、さらに草地土壌と森林土壌では濃度に差があるものの土壌温度と高い相関があり、その濃度は数%に達する(井倉ほか, 2004; Yoshimura *et al.*, 2001; 2003)。またその濃度分布は植物根や微生物等の分布、土壌の孔隙構造、土壌水分および温度等が関係して、土壌内各地点での二酸化炭素生産速度とその拡散速度によって決定される(熊谷, 1998)。さらに実測される土壌二酸化炭素の炭素同位体比の値は土壌有機物質の炭素同位体比を反映することが報告されている(Cerling *et al.*, 1991)。植物の炭素同位体比は植物の種類により大別することができ、ほとんどの樹木が属するC3植物は-22~-32‰、熱帯原産のイネ科、カヤツリグサ科の植物などが属するC4植物は-10~-20‰の値を取る(酒井・松久, 1996)。測定地点における土壌二酸化炭素は時期によって異なるものの0.5~数%と高い濃度を維持しており、その炭素同位体比は秋吉台の草原地域では-15‰、台上および台麓の林地では-21~-23‰と大きく異なることがわかった(Table 1)。

3.2 滴下水と鍾乳石

雨水が土壌層に浸透した際、3.1で述べたように植物由来の二酸化炭素が土壌層では高い濃度で存在するため、浸透水に二酸化炭素が溶け込む。この水が石灰

Table 1 ¹³C values of soil CO₂ and stalactite carbonate in forest and grassland areas.

Grassland area	
near Akiyoshi-dai Museum of Natural History	δ ¹³ C soil CO ₂ (‰) -15.0
Kitayamakita-no-yokoana Cave (Straw stalactite)	δ ¹³ C speleothem (‰) -4.3
Forest area	
Koumori-ana Cave (30 cm deep)	δ ¹³ C soil CO ₂ (‰) -20.8
Choja-ga-mori (60 cm deep)	-23.2
Choja-ga-mori (100 cm deep)	-21.2
	δ ¹³ C speleothem (‰)
Koumori-ana Cave (Stalagmite)	-7.8
Koumori-ana Cave (Straw stalactite)	-5.5
Kanekiyo-do Cave (Straw stalactite)	-6.1

岩と接触した際、(2)式の平衡反応が右に移動して石灰岩が溶解する。したがって生成した炭酸水素イオンには石灰岩と土壌二酸化炭素がほぼ1:1で関与していることになる。



この炭酸カルシウムを溶解した水が地下の洞窟内に到達した際、鍾乳石が生成する。洞窟内大気中の二酸化炭素分圧が土壌中に比べて低く、脱二酸化炭素のために(2)式の反応が左に移動するためである(吉村, 2003)。

このような化学的な過程に伴い同位体分別も起こる。水谷・山本(1993)および Emrich *et al.*(1970)のデータに基づいて、15℃における各無機炭素化学種間の同位体分別を模式的に Fig. 2 に示した。このような同位体分別が植生の異なる地域の3洞窟(Fig. 1)の鍾乳石の同位体比に反映されていることを確認するために、滴下水中の溶存無機炭素およびその滴下水から生成する鍾乳石(鍾乳管)の炭素同位

体比を測定した。炭酸バリウムとして滴下水から回収した溶存無機炭素の炭素同位体比($^{13}\text{C}_{\text{obs}}$)は、それぞれの化学種の炭素同位体比とモル分率との幾何平均であるため、各化学種の同位体比は滴下水の測定値と Fig. 2 中の値を用いて(3)式から求めることができる。ここで ^{13}C と x はそれぞれ滴下水中における炭素同位体比とモル分率であり、それぞれの溶存無機炭素化学種を下付文字で示した。

$$^{13}\text{C}_{\text{obs}}(\text{‰}) = x_{\text{CO}_2(\text{aq})} \text{ } ^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} + x_{\text{HCO}_3^-} \text{ } ^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} + x_{\text{CO}_3^{2-}} \text{ } ^{13}\text{C}_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3)$$

滴下水の化学組成、滴下水の炭素同位体比の実測値、(3)式に基づいて算出された炭酸水素イオンの炭素同位体比を Table 2 に示した。また、植生の異なる地域での洞窟で測定した滴下水と鍾乳石(鍾乳管)の炭素同位体比の実測値を Table 1 に示した。(2)式から明らかなように、炭酸水素イオンの炭素同位体比の値は次式で決まる(Reardon *et al.*, 1979; Yoshimura *et al.*, 2001)。

$$^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}(\text{‰}) = 1/\alpha (^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})} + ^{13}\text{C}_{\text{limestone}}) \quad (4)$$

石炭紀 ベルム紀秋吉石灰岩の炭素同位体比は0.9~5.2‰であり平均値は3.0±1.0‰(n=23)と報告されている(武蔵野ほか, 1992)。 $^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = 3.0\text{‰}$ として、草原および森林における土壌二酸化炭素から滴下水の炭酸水素イオンの炭素同位体比を(4)式を用いて算出すると、それぞれ-6.5‰および-9.4~-10.6‰となり、実測値から求められた Table 2 の値とほぼ一致することがわかった。

Fig. 2 に示したように、炭酸水素イオンと方解石間の炭素同位体分別は15℃において+2‰となる(Emrich *et al.*(1970))。しかし、鍾乳石の炭素同位体比は予想される値よりも1~4‰大きな値をとることがわかった。炭酸水素イオンと方解石間の炭素同位体分別が同位体平衡から予測される値よりも大きくなる原因として、滴下水からの速い脱二酸化炭素が関係

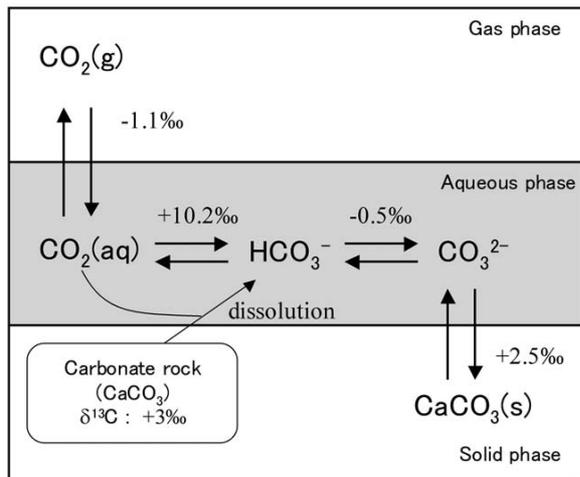


Fig. 2 Schematic diagram on isotope fractionation among inorganic carbon species at 15℃ (based on data from Mizutani and Yamamoto (1993) and Emrich (1970)).

Table 2 Chemical composition and ^{13}C values of drip water and stalactite carbonate in Akiyoshi-dai Plateau.

Site	Date	Temp. (°C)	pH	Na ⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	HCO ₃ ⁻ (mmol dm ⁻³)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{obs}}$ (‰)	$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-}$ (‰)
Kitayamakita-no-yokoana Cave	05.8.20	14.2	7.62	2.1	0.12	36	0.75	7.3	0.11	3.2	1.55	-8.0	-7.4
Koumori-ana Cave	05.8.20	14.8	7.25	3.0	0.07	52	0.81	7.3	6.2	6.2	2.19	-12.9	-11.6
Kanekiyo-do Cave	05.8.20	12.8	7.51	3.8	0.23	43	1.2	9.4	14	1.6	1.91	-10.5	-9.7

している可能性が挙げられる (Hendy, 1971)。 ^{13}C 値の小さな二酸化炭素の脱ガスが起こるとともに、pH が上昇して溶存無機炭素化学種の存在分率が変化するために、沈殿が生成するまでの脱ガスの程度に応じて生成した方解石の同位体比がシフトする。そこで、北山北の横穴において採取した滴水水から脱ガスが起こったとして、その程度を変化させながら、沈殿する方解石の同位体比を予測するシミュレーションを行った。その結果、全溶存無機炭素の5%が二酸化炭素として脱ガスしたときであっても、有効数字の範囲内で炭素同位体比の値に変化は生じないことがわかった。滴水水の主要陰イオンは炭酸水素イオンであり、脱ガス後であっても X_{HCO_3} の変化はわずかで、 $^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3}$ はほとんど変化しないためである。用いた滴水水の分析値が8月の1回分だけでもあり、さらに測定数を増やすことで、陸域の炭酸塩堆積物生成時の同位体分別を定量的に再評価する必要がある。

ただし、土壌二酸化炭素と石筍中の炭素同位体比の値は、森林においてはそれぞれ $-23\sim -21\text{‰}$ 、 $-8\sim -6\text{‰}$ であるのに対して、草原では -15‰ 、 -4‰ と、森林と草原で有意の差が見られ、石筍の炭素同位体比の値を用いて植生を読み取ることが可能であると考えられる。

4. 石筍に記録された植生変遷

秋吉台は日本有数の草原カルストである。台上では縄文期に属する土器・石器も見つかっており、古代からの人間生活との関わりが指摘されている (小野, 1957)。江戸時代には草原であった記載が古文書にあり、当時から人為的な山焼きが牧草を得るために毎年継続して行われてきた可能性がある (喜多, 1996)。山焼きが行われない場合、秋吉台は森に覆われる。そのため縄文時代以前からの情報が記録されている石筍を用いることで、山焼きにより森林から草原へと変化する植生変遷の様子を炭素同位体比の変化として見ることができる。現在地表が草原である北山北の横穴から得られた石筍の炭素同位体比変動を Fig. 3 に示した。表面から深さ 8 mm の位置で炭素同位体比は $-8\sim -7\text{‰}$ から $-5\sim -4\text{‰}$ へと増加する。この増加の原因としては C3 植物の森林型から C4 植物に由来する草原型への植生遷移が挙げられる。石筍には腐植物質の濃度変化による年単位の層が存在し、紫外線を照射することによってマイクロな蛍光バンドとして検出可能である。現在、本試料に関して測定の準備を進めて

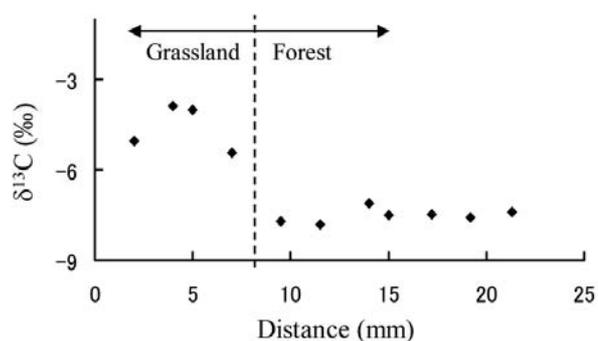


Fig. 3 Variation of ^{13}C values as a function of the distance from the surface of the stalagmite from Kitayamakita-no-yokoana Cave in Akiyoshi-dai Plateau.

いるところであるが、同じ秋吉台から得られた別の石筍の年縞を検出した結果、その成長幅は約 $24\ \mu\text{m}$ であった (栗崎・吉村, 未公表データ)。年縞が得られた石筍の生成環境は、洞内気温、滴水水の量とともに北山北の横穴で採取した石筍とほぼ同じであった。そこで、今回測定対象となった石筍も成長速度が同じであると仮定すると、炭素同位体比の変動が見られた位置は今から約400年前に相当する。北山北の横穴付近ではこの時期に山焼きが始められ、そのために植生が森林から草原へと変化したことが示唆された。

5. おわりに

人間活動による過去の植生変遷を秋吉台の石筍に記録された炭素同位体の変動として追跡することができた。土壌中の二酸化炭素と鍾乳石の炭素同位体比には相関が見られたが、その同位体平衡に関する詳細な議論は今後の課題である。今回研究を行った石筍が持つ年縞を分析することにより、植生変遷の絶対年代の信頼性を向上させることが可能となるが、それについては別に報告する予定である。

本研究に要した費用の一部は文部科学省平成15~17年度科学研究費補助金 (萌芽研究, 課題番号: 15651006), (財)日本科学協会平成18年度笹川科学研究助成金 (研究番号: 18 108) を用いた。記して感謝の意を表す。

文 献

Baker A., Smart P. L., Edwards R. L. and Richards D. A. (1993) Annual growth banding in a cave

- stalagmite. *Nature* **364**, 518-520.
- Baker A., Mockler N. J. and Barnes W. L. (1999) Fluorescence intensity variations of speleothem-forming groundwaters: implications for paleoclimate reconstruction. *Water Resources Res.* **35**, 407-413.
- Broecker W. S., Olsen E. A. and Orr P. C. (1960) Radiocarbon measurements and annual rings in cave formations. *Nature* **185**, 93-94.
- Cerling T. E., Solomon, D. K., Quade and J. Bowman, J. R. (1991) On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 3403-3405.
- Dorale J. A., Gonzalez L. A., Reagan M. K., Pickett D. A., Murell M. T. and Baker R. G. (1992) A high resolution record of Holocene climate change in speleothem calcite from Cold Water Cave, northeastern Iowa. *Science* **258**, 1626-1630.
- Emrich K., Ehhalt D. and Vogel J. C. (1970) Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth Planet. Sci. Lett.* **8**, 363-371.
- Ford D. and Williams P. (1989) *Karst Geomorphology and Hydrology*, Unwin Hyman, London, pp. 601.
- Gascoyne M. (1992) Paleoclimatic determination from cave calcite deposits. *Quat. Sci. Rev.* **11**, 609-632.
- Hendy C. H. (1971) The isotopic geochemistry of speleothems-I. The calculation of the effects of different modes of formation on the isotopic composition of speleothems and their applicability as palaeoclimatic indicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* **35**, 801-824.
- Hill C. and Forti P. (1997) *Cave Minerals of the World, 2nd Ed.*, National Speleological Society, Huntsville, pp. 463.
- 井倉洋二・杉村昭弘・吉村和久 (2004) 秋吉台における土壌 CO₂濃度の季節変化と化学風化に及ぼす影響. 秋吉台科学博物館報告, **39**, 1-11.
- 帰水会編著 (1980) 秋吉台の石灰洞. 帰水会, 秋芳町, pp. 255.
- 喜多朝子 (1996) 秋吉台の土地利用. 漆原和子編著「カルスト」, 大明堂, 45-56.
- 熊谷朝臣 (1998) 森林土壌中における CO₂ガス環境形成過程. 数理モデルを用いた検討. 日林誌, **80**, 214-222.
- 庫本正 (1996) 秋吉台の利用. 漆原和子編著「カルスト」, 大明堂, 21-28.
- 庫本正・杉村昭弘・中村久・配川武彦 (1990) 「秋吉台の自然観察」, 秋吉台科学博物館, 秋芳町, pp. 88.
- Lauritzen S. E., Ford D. C. and Schwarcz H. P. (1986) Humic substances in speleothems matrix - Paleoclimate significance. *Commun. 9th Int. Congress of Speleology* **2**, 77-79.
- 水谷義彦・山本晃一 (1993) 富山県礪波平野浅層地下水中の溶存炭酸の起源. 地下水学会誌, **35**, 77-86.
- 武蔵野実・日下部実・新智之 (1992) 秋吉石灰岩の微量元素及び炭素同位体, C/PB 総研連絡紙「石炭ペルム系の境界策定に関する総合研究」, 課題番号0230412, No. **2**, 84-88.
- 小野忠熙 (1957) 考古学上より見た秋吉台. 山口県教育委員会編「秋吉台学術調査報告書」, 山口県, pp. 1-137.
- Parkhurst D. L., Thorstenson D. C. and Plummer L. N. (1980) PHREEQC; a computer program for geochemical calculations. *U.S. Geol. Surv. Wat. Resour. Investig. Reports* **80-96**, 1-195.
- Reardon E. J., Allison G. B. and Fritz, P. (1979) Seasonal chemical and isotopic variations of soil CO₂ at Trout Creek, Ontario. *J. Hydrol.* **43**, 355-371.
- 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, pp. 403.
- Schwarcz H. P. (1986) Geochronology and isotopic geochemistry of speleothems. In: Fontes J. C., Fritz P. (Eds.) *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. The Terrestrial Environment*, B, Elsevier, 271-303.
- Shopov Y. Y. (1987) Laser luminescent microzonal analysis - A new method for investigation of the alterations of climates and solar activity during Quaternary. *Problems of Karst Study in Mountainous Countries*, Metsniereba, 228-232.
- 吉村和久 (2003) カルストで探る地球の不思議. 化

学, **58**, 20-22.

Yoshimura K., Nakao S., Noto M., Inokura Y., Urata K., Chen M. and Lin P. W. (2001) Geochemical and stable isotope studies on natural water in the Taroko Gorge karst area, Taiwan - chemical weathering of carbonate rocks by deep source CO₂ and sulfuric acid. *Chem. Geol.* **177**, 415

430.

Yoshimura K., Ohashi M., Mukai Y., Urata K., Inokura Y., Noto M. and Kawamura H. (2003) CO₂ flux from the soil zone in the Hirao-dai karst area, Fukuoka, Japan. In: G. Horvath (Ed.) *Soil Effect on Karst Processes*, Eotvos Lorán University, Budapest, Hungary, pp. 141.