

京都府下で発見された酸性泉の性状 とその成因について

京都女子大学家政学部

浅見益吉郎, 桂 京造, 高桑 進

(昭和60年1月17日受付, 昭和60年6月4日再受理)

Characteristics and Causation of an Acid Spring, Newly Found in Kyoto Prefecture

Masukichiro ASAMI, Kyozo KATSURA and Susumu TAKAKUWA

Faculty of Home Economics, Kyoto Women's University

Abstract

We found recently an acid cold spring containing free sulfuric acid at Mizuho Town in Kyoto Prefecture. The rock around the spring composed mainly of shale belong to so-called "Tamba Formation (Palaeozoic)" and contained such sulfide minerals as pyrite and weathered hardly.

The spring is characterized by small content of dissolved matters and having no evidences of volcanic activity and metallic mining drainage.

Some rock samples collected at the spot were air-dried and pulverized for the immersion test; each filtrate from water suspension of that rock powder reached to constant low pH (about 3.0) after 2 or 3 days standing. Furthermore, acidophilic sulfur-oxidizing microorganisms were able to detect and isolated from the rock samples with using Starkey's medium.

These results suggest that the sulfuric acid formation in the spring water might be due to the action of aerobic bacteria, living in the top crushed layer of the rock base.

To confirm this hypothesis, an all-core boring was done at the spring site down to 10m depth from the ground surface. The ground water freshly rose up in the boring hole was almost neutral and did not show any abnormalities. However, the immersion tests of sampled core-rocks from different layers indicated distinctive results; a sharp boundary existed at 3 to 4m depth of the rock and below that depth no sulfuric acid was detected. Moreover, the presence of sulfur-oxidizing bacteria were shown after the incubation of core samples taken above the boundary under aseptic condition on a Starkey's medium, whereas the samples taken below the boundary did not show any microbial activity with this procedure.

In conclusion, we confirm that all these data should support our hypothesis above mentioned, and we will discuss the results in detail in this report.

1 はじめに

筆者らの1人, 桂は1979年に京都府船井郡瑞穂町において地下水調査を行っていた際, 異常に強い硫酸酸性冷泉が湧出しているのを偶然発見した。わが国に最も多く分布している硫酸酸性泉

は火山地帯に湧出する高温泉であるが、京都府下にはこの種のもの存在せず、既存の類似泉質泉として知られているものに、本泉の北西約25kmに所在する旧富国銀・銅山の坑道より湧出する岩戸鉱泉(福知山市宮垣)がある。^{1)~3)}この他にも温泉としての登録はされていないが、丹波高原の各所で休廃止鉱山から類似水質の坑道排水が漏出し、これらが流入する水系に重金属汚染を起している事例もいくつか報告されている。^{4)~6)}

しかし本泉は火山帯や金属鉱床のいずれにも関係を持たず、しかも後述するように、その強い酸性に拘らず、溶存物質量のきわめて少い点が、他に余り類例を見ない泉質の特徴であるといえよう。

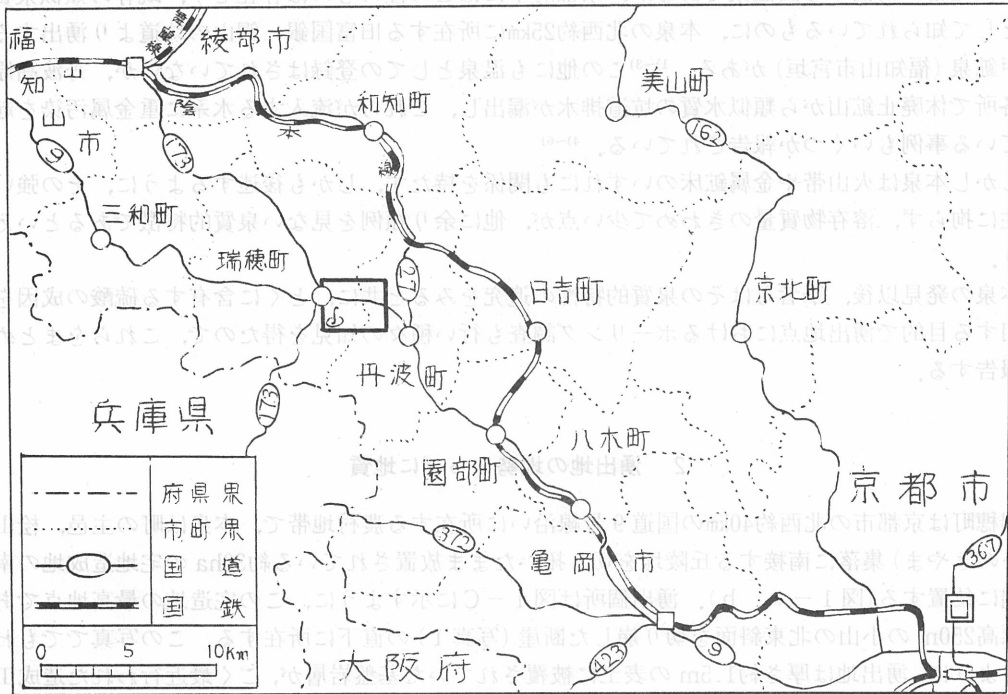
本泉の発見以後、筆者らはその泉質的特性の追究をみると共に、とくに含有する硫酸の成因を解明する目的で湧出地点におけるボーリング調査も行い種々の知見を得たので、これらをまとめて報告する。

2 湧出地の地勢ならびに地質

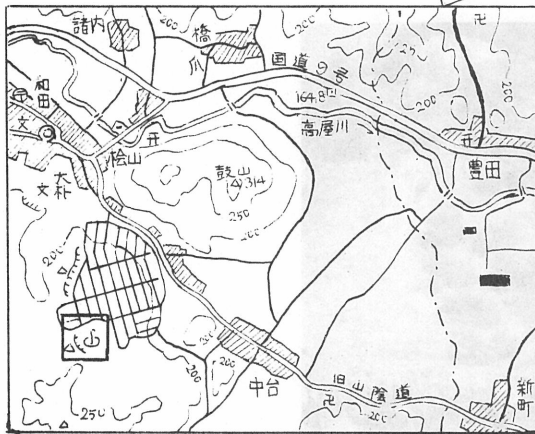
瑞穂町は京都市の北西約40kmの国道9号線沿いに所在する農村地帯で、本泉は町の主邑、桧山(ひのきやま)集落に南接する丘陵地を切り拓いたまま放置されている約30haの宅地造成地の南西端に位置する(図1-a, b)。湧出箇所は図1-cに示すように、この宅造地の最高地点である標高250mの小山の北東斜面を切り崩した断崖(写真1)の直下に所在する。この写真でもわかるように、湧出地は厚さ約1.5mの表土に被覆されていた基盤岩層が、ごく最近行われた造成工事によりはじめて大気下に曝露されたという特殊な条件下にある地域である。



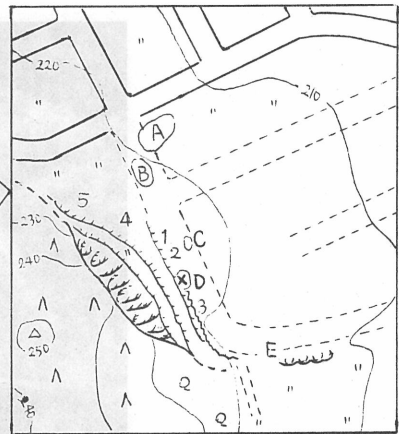
写真1 源泉付近の景観
(崖下の管はボーリング地点)



A



B



C

図1 源泉所在地

地質的には、この辺りは主として古生代の海成堆積層で構成されている広大な“丹波帯”の一角に位置する。湧出地付近の基盤岩は黒色～暗灰色の頁岩層を主体とし、一部千枚岩質となっている個所もある。灰褐色のチャートも夾在しているが、これらの岩盤が人為的に切削された表面はいずれも著しく風化が進んでいる。また湧出地の中央部には、走向 $N85^{\circ}W$ ；傾斜 $85^{\circ}N$ と、走向 $80^{\circ}E$ ；傾斜 $55^{\circ}N$ の2本の断層が存在し、その北側の巾30mほどは破碎帯となっている。この帯内には写真2のようなパイライトの結晶が散在しているほか、石英脈の走行も観察される。

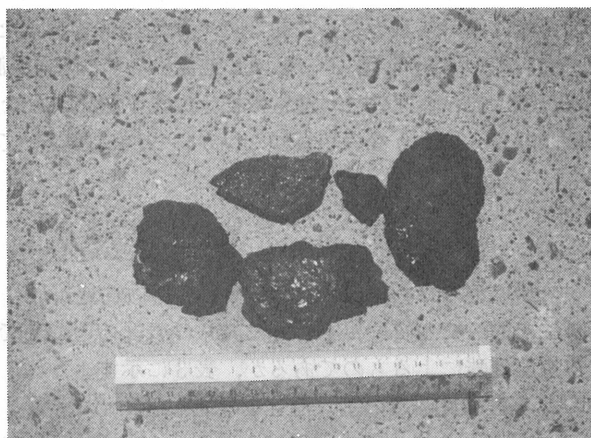


写真2 パイライトの結晶

本泉の湧出地一帯は南北約100m, 東西約15m の範囲内に, 地下からの滲出水が凹所に溜まっていくつもの浅い湧水池となった小規模な湿潤地帯を形成している。これらの溜まり水がいずれも pH: 2~3 位の強酸性を呈しており, 本泉には別段, 特定の湧出孔がある訳ではない。図1-C のA~Dは主要な湧水池の位置を示し, これらの貯溜水の性状は表1に掲げたとおりである。

表1 主要な湧水池貯溜水の性状

No.	採取場所	外観	pH	導電率(μs)	蒸発残留物(mg/l)	SO ₄ ²⁻
i	湧出口 (A)	無色・透明	2.70	670	157.	+
ii	湧出口 (B)	同上	2.68	450	185.	+
iii	湧出口 (C)	無色・微濁	2.40	1,200	270.	+
iv	湧出口 (D)	微褐色・微濁	2.40	1,700	386.	+
v	Dの下流約60m	帯褐色・混濁	3.00	525	7.	+

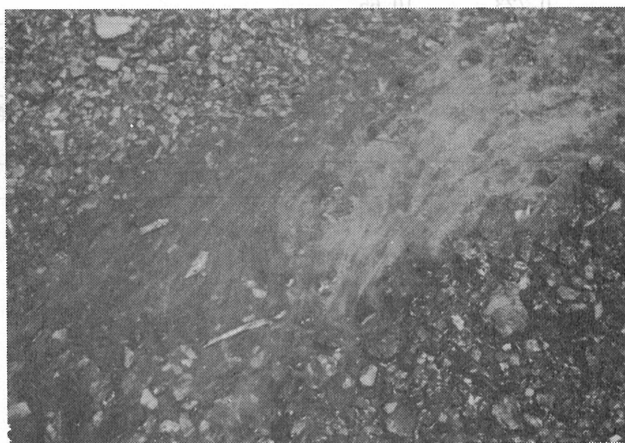


写真3 湧水池・Cに繁殖する藻類

個々の湧水池ごとの湧出量は、いずれもごく少量なので測定困難であったが、各湧水池からの溢流水が合一して細流をなしている場所(図1-CのE地点)でその流量を測定したところ、2.0 l/分の値を得た。湧出地一帯は強い酸性のため通常の植生は全く認められない。その中において、B、C等の湧水池中には、写真3のような緑色藻類だけが優占的に繁茂している。

4 泉 質

表1に掲げたいくつかの湧水池のうち、pHが最も低く溶存物質質量が最も多いDの湧出水を対象とし、ほぼ鉱泉中分析法に従って水質分析を行った結果は表2のとおりである。すなわち、本泉の酸性は全く含有する遊離硫酸によるものであるが、表3に示すように、通常と同質泉の分析値¹⁴⁾と対比すれば、本泉はその酸性強度の割に溶存物質質量がきわめて少く、わずかに温泉規格に達する成分としてFe³⁺が目されるにすぎない。また、Fe²⁺は検出されなかった。

表2 本泉の水質分析成績

所在地：京都府船井郡瑞穂町桧山(東経・135°22'45", 北緯・35°09'58")				標 高：220 m			
外 観：無色、透明(長期放置すれば微褐変)				臭 味：無臭、強酸味、収斂味			
泉 温：18.0℃(気温：21.5℃)				pH：2.4(ガラス電極)(試験室：2.4)			
比重(20°/4°)：0.9985				蒸発残留物：386.0mg/kg			
カチオン	mg/kg	m·Val	m·Val%	アニオン	mg/kg	m·Val	m·Val%
H ⁺	3.981	3.950	58.19	Cl ⁻	6.03	0.167	3.04
K ⁺	0.68	0.017	0.25	HSO ₄ ⁻	31.81	0.328	5.98
Na ⁺	2.05	0.089	1.31	SO ₄ ²⁻	239.7	4.990	90.93
Ca ²⁺	0.10	0.005	0.07	PO ₄ ³⁻	0.32	0.003	0.05
Mg ²⁺	6.37	0.524	7.71				
Mn ²⁺	3.80	0.138	2.03				
Ni ²⁺	0.29	0.009	0.13				
Zn ²⁺	0.43	0.013	0.19				
Cu ²⁺	0.51	0.160	2.36				
Fe ³⁺	21.6	1.160	17.09				
Al ³⁺	6.50	0.723	10.65				
計	46.3	6.788	99.98	計	277.9	5.488	100.00
非解離成分	mg/kg	m·mol		溶存固形物合計：380.7mg/kg			
H ₂ SiO ₃	56.5	0.724		判定泉質：酸性一鉄(III)一硫酸塩泉 (低張性酸性冷鉱泉)			
現地採水：1981・4・30		分析完了：1981・6・20		分析者：浅見 益吉郎			

表3 わが国主要酸性泉の化学組成比較

源 泉 名 (府県)	pH	Na ⁺ +K ⁺		Ca ²⁺ +Mg ²⁺		Fe ³⁺ +Al ³⁺		Cl ⁻	HSO ₄ ⁻ +SO ₄ ²⁻	文献
		m·Val	m·Val%	m·Val	m·Val%	m·Val	m·Val%			
玉川温泉・大沸(秋田)	1.2	5.1	8.7	19.0	32.2	34.8	59.1	88.3	26.4	
草津温泉・湯畑(群馬)	1.5	2.2	8.1	3.5	12.9	21.4	80.0	23.2	36.0	
蔵王温泉・大湯(山形)	1.3	5.3	9.4	10.1	17.8	41.2	72.8	25.8	76.3	
香草温泉・2号(群馬)	1.6	8.9	7.9	31.7	28.4	71.6	63.7	75.4	81.6	
御生掛温泉(秋田)	2.4	0.34	3.8	2.5	27.8	6.1	68.4	0.03	12.4	7)
一切経山湯(福島)	1.4	6.9	5.2	31.9	24.3	92.5	70.5	0.98	159.9	
箱根温泉湯花沢(神奈川)	2.2	2.0	7.0	9.3	32.4	17.3	60.6	0.05	29.8	
塚原 鉱 泉 (大分)	1.2	13.6	7.8	36.6	21.1	122.9	70.9	0.84	239.1	
硫黄島北平温泉(鹿児島)	1.1	40.0	16.1	48.9	19.7	159.4	64.2	32.6	296.7	
宮 垣 鉱 泉 (京都)	2.7	21.6	11.9	5.8	3.2	147.6	81.1	2.00	180.0	1)
本 泉 (京都)	2.4	0.1	1.6	0.5	7.8	1.9	27.7	0.17	5.3	-

5 表層固体試料の諸性状

筆者らは本泉湧出地域内で代表的と思われる岩石3種と、対照試料として湧出地にごく近接した非酸性地帯(写真1でもわかるように、植生の有無で酸性化地帯と容易に識別できる)の土壤2種を採取した。これらを風乾、摩砕(岩石試料も著しく風化して脆くなっているため、磁製乳鉢で完全に粉砕することができた)、篩別(<48mesh)して粉体試料を調製した。

各試料の外観ならびに物理的諸性状は表4のとおりであるが(表中の試料番号は図1-Cの採取地点番号〔1~5〕に対応している)、とくに岩石試料は対照土壌より熱灼減量(550℃)が大きい点に差異が認められた。

次に各試料の水浸液が経時的にどのようなpH変化を示すかを知る目的で、次の実験を行った。すなわち、各試料の絶対乾燥物10g相当量をそれぞれ数個の共栓フラスコに秤取し、これらに蒸留水100mlずつを加え、時々振とうしながら室温に放置したもののろ液(対照土壌水浸液は完全ろ過

表4 源泉付近で採取した各種表層試料とその性状

No.	採 取 場 所	外 観	風乾物水分(%)	熱灼減量(%)	比 重
1	湧出口(D)の北約10 m	灰褐色塊状 (風化チャート)	4.09	5.19	2.40
2	湧 出 口 (D)	黒色劈開性 (風化頁岩)	1.92	7.12	2.57
3	湧 水 流 路 上 (Dの下流約20 m)	同 上 (同 上)	2.83	6.28	2.51
4	湧出口上手の乾燥地	(対照) 淡褐色土 (風化チャート)	1.03	2.91	2.67
5	落削表土の堆積地	(対照) 帯赤褐色土 (表 土)	1.63	3.36	2.58

が困難だったので、3,000 rpm, 30分遠心分離後の上澄液) についての pH の経時的消長を 7 日間にわたって測定した。結果は図 2 のとおりで、対照土壌 (No. 4, 5) の水浸ろ液はほとんど pH 低下を示さず 7 日後でも精々 pH : 6 前後だったのに対し、岩石試料 (No. 1 ~ 3) のろ液はいずれも水浸開始直後より pH の著明な低下を示し、2 ~ 3 日後にはほぼ恒常値に達して、 SO_4^{2-} 陽性を示した。

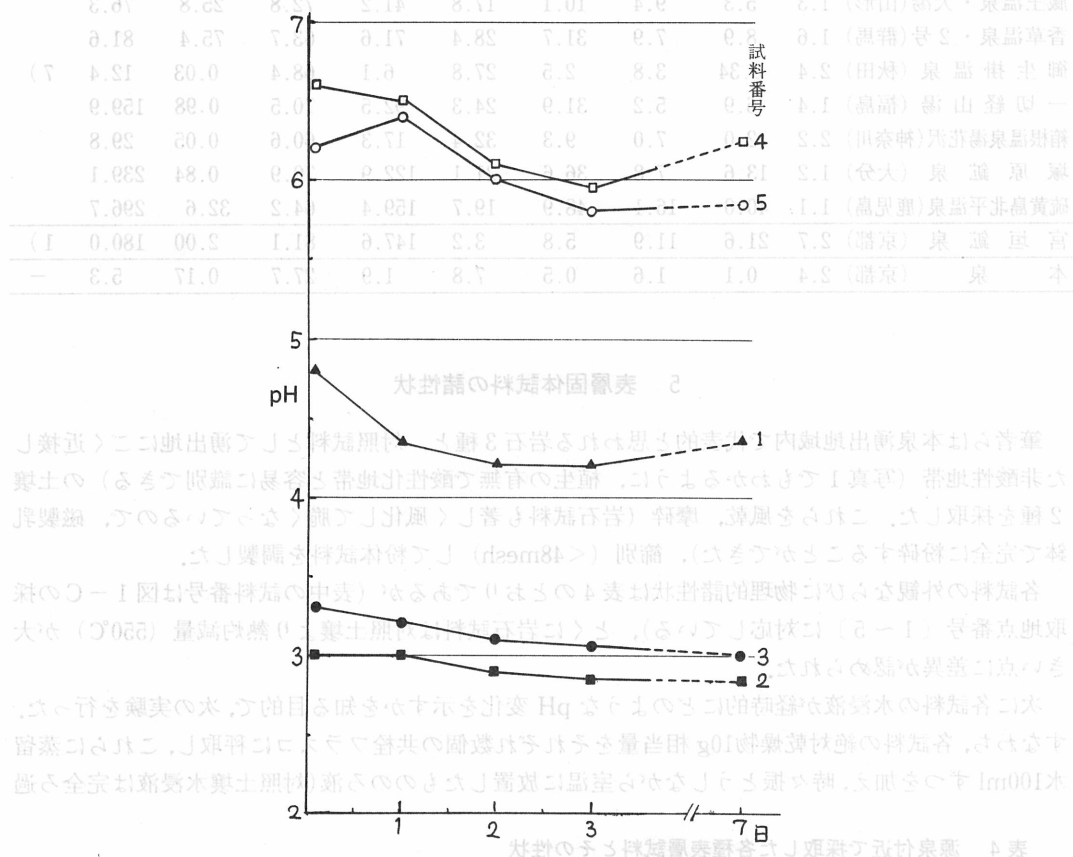


図 2 採取試料水浸液 (10g/100ml) ろ液 pH の経時的変化

この実験結果より、本泉の含有する遊離硫酸は湧出地域の露出岩石に相当量浸潤、吸着されていることが明らかとなった。このような浸潤硫酸は湧出地域の岩石の風化 (脆化) に促進的な役割を演じていることも容易に推察される。

各試料の化学分析はとくに行わなかったが、これらを十分水洗し、乾燥・加圧成型したタブレットを検体として、Ti および Mo をターゲットとする蛍光 X 線による組成元素の走査を試みた結果、各試料とも Al, Si, K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ca, As, Se, Rb および Sr などの諸元素を検出した。しかし岩石諸試料からは、図 3 のように著明な S のピークが検出された。その X 線強度は表 5 に示すとおりで、前述の熱灼減量に見られる岩石試料と対照土壌との差も、硫化物含量の相異とよく対応しているように思われる。

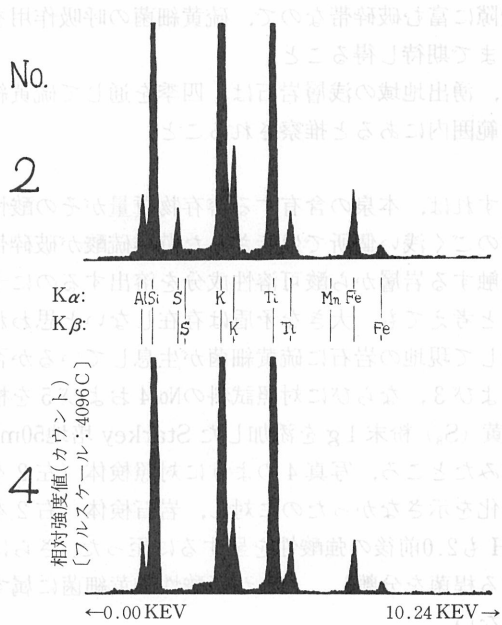


図3 粉末表層試料(水洗・乾燥・加圧成型)の蛍光X線スペクトル
 測定機器：理学電機工業(株)製，エネルギー分散型ウルトラレースシステム
 使用X線管：フィリップ社製，W-対陰極管球
 測定条件：Ti励起，10KEV，30mA，100sec.
 検出器：Si(Li)半導体検出器

表5 蛍光X線による各試料の硫黄含有比の解析結果

試料No.	ピーク高 (カウント)	X線強度 (Int.)
1	58	653
2	853	7,935
3	832	7,833
4	46	470
5	42	435

(測定条件は図3の注に同じ)

6 硫黄細菌の培養と分離

これまで述べてきた諸知見を総合して，筆者らは本泉の含有する硫酸が湧出地域の岩石の表層近辺に生息する硫黄細菌の好氣的代謝によって産生するものではないか，との成因仮説をいだくに至った。その理由として，

- i. 現地附近には硫黄細菌の生活基質となり得るパイライトなどの硫化鉱物が散在し，酸性化岩石中に相当量の硫黄が含有されていること。

- ii. 湧出地域の岩石は空隙に富む破碎帯なので、硫黄細菌の呼吸作用を維持するに足る空気の流通がある程度の深さまで期待し得ること。
- iii. 最表層部はともかく、湧出地域の浅層岩石は、四季を通じて硫黄細菌の生育可能温度域とされている5~40℃の範囲内にあると推察されること。

などが指摘されよう。

もしこの推論が正しいとすれば、本泉の含有する溶存物質質量がその酸性強度の割に低い理由として、硫黄細菌により地層のごく浅い個所で生産された遊離硫酸が破碎帯の断層沿いに上昇する被圧地下水に獲得され、接触する岩層から酸可溶性成分を溶出するのに十分な時間的余裕もなく地表へ滲出するからであると考えても、大きな矛盾は存在しないと思われる。

このような視点より、果して現地の岩石に硫黄細菌が生息しているか否かを検証する目的で、前記岩石試料のうちNo.2および3、ならびに対照試料のNo.4および5を検体とし、これらの粉砕物各1gをそれぞれ滅菌硫黄(S₈)粉末1gを添加したStarkey培地50mlに接種し、約2週間好氣的条件下で室温培養を試みたところ、写真4のように対照検体(左2本)は全く硫黄を消化せず培地の液性もほとんど変化を示さなかったのに対し、岩石検体(右2本)は添加した硫黄末をほとんど消化し、培地のpHも2.0前後の強酸性を呈するに至った。さらに後2者の培地よりは写真5のような運動性を有する桿菌を分離し、これが好酸性硫黄細菌に属することを確認したが、未だ菌株の同定に至っていない。

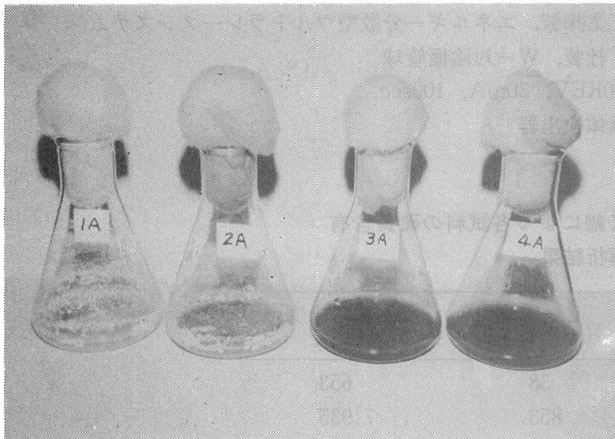
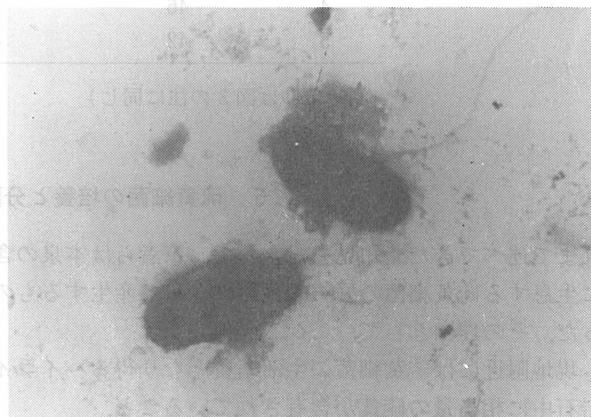


写真4 現地採集試料のStarkey培地培養結果
(左2本:対照検体)

写真5 分離した硫黄細菌の電子顕微鏡写真
(×8,500)



7 現地におけるボーリング調査

筆者らはさらに、上述の推論を裏付けるためには、単に表層の採取試料だけでなく、湧出地域の地下の状況についても調査する必要を感じたので、湧水池・Dの直上を掘さく地点と定め、1984年7月30、31日の両日にわたり、孔径66mm、深度10mのオールコアボーリングによる標品採取ならびに揚水試験を実施した。

図4はその柱状図で、深度6mまでは脆化した黒色頁岩の破碎帯であったが、それ以下は同岩質の比較的堅固な岩盤で構成されていた。コア標品としては深度0～6mの間は1mごとに30cmの層厚で採取し(試料I～VII)、7～9mの岩層を併せて試料VIIIとした。

採取試料 柱状図

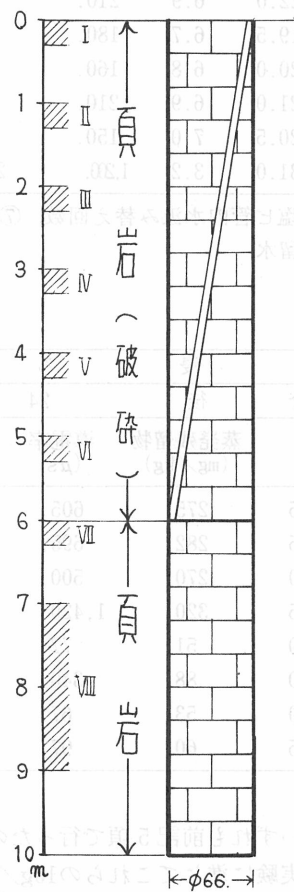


図4 ボーリング柱状図

また掘さく孔内には深度9m付近にストレーナーを設けた内径60mmの塩化ビニル管を挿入し、一夜放置したところ、管内に進入した地下水の水頭は+20cmに達していた。管内の水は手動サクシオンポンプを用いて揚水したが、湧水量が少ないので1回5l前後汲取すれば水位が下がって揚水不能となり、約30～60分放置すると再び水位が回復して汲取可能となる状態であった。

このような汲み上げ操作を6回繰り返して湧出水を順次個別に採取したが、2回目以後の汲取水はいずれも湧出直後の新鮮地下水と見なすことができよう。表6の①～⑥はこれら管内汲取水の性状を示すものであるが、測定した指標値で判断する限りでは、いずれも特に異常性のうかがわれない中性の地下水であった。これに対し、掘さく孔壁の岩盤に接触して地上に滲出して来た塩ビ管外の貯留水（表6-⑦）は顕著な酸性を呈し、導電率、蒸発残留物量ともに管内水を大きく上廻る値を示した。

表6 ポーリング孔挿入管内(外)水の諸性状

試料*	水温 (°C)	pH	導電率 (μs)	蒸発残留物 (mg/kg)
①	22.5	6.9	260.	87.
②	22.0	6.9	210.	71.
③	19.5	6.7	180.	74.
④	20.0	6.8	160.	77.
⑤	21.0	6.9	210.	81.
⑥	20.5	7.0	150.	65.
⑦	31.0	3.2	1,200.	298.

*①～⑥は塩ビ管内水汲み替え回数、⑦は管外貯留水

表7 ポーリングコア試料の性状

試料番号	深 度 (m)	水 浸		ろ 液		硫黄細菌 の 検 出		
		39 分	後	24 時 間	後			
		導電率 (μs)	pH	蒸発残留物 (mg/kg)	導電率 (μs)	pH	蒸発残留物 (mg/kg)	
I	0.0～0.3	450.	3.25	275.	605.	3.05	290.	+
II	1.0～1.3	565.	3.15	282.	695.	3.10	292.	+
III	2.0～2.3	435.	3.40	270.	500.	3.50	270.	+
IV	3.0～3.3	960.	2.85	320.	1,420.	2.80	334.	+
V	4.0～4.3	27.	7.30	51.	72.	7.45	54.	-
VI	5.0～5.3	210.	6.60	88.	340.	7.25	102.	-
VII	6.0～6.3	21.	7.30	53.	67.	7.60	63.	-
VIII	7.0～9.0	35.	7.65	60.	97.	7.80	89.	-

ポーリングコア検体については、いずれも前記5項で行ったのと全く同様の方法で風乾、粉碎*、篩別した粉体試料を調製し、前記の実験に準じてこれらの10g/100ml水浸液の30分および2時間後のろ液についてpH、導電率ならびに蒸発残留物量を測定した。結果は表7のとおりで、各指標値ともNoIVとVとの間に截然とした不連続性が認められ、遊離硫酸の生成は少なくとも4m以下の深度では全く起こっていないことを確認することができた。

*No I～VIの検体は脆く、磁製乳鉢で粉碎できたが、VIIおよびVIIIは堅くて困難だったので、ジョークラッシュャーとステンレス乳鉢を用いて粉碎した。

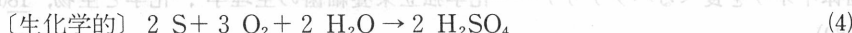
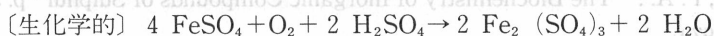
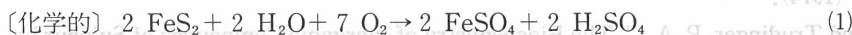
コア諸検体についても前記6項で述べたのと同じ方法でStarkey培地による培養試験を試みたところ、No. I～IVの試料のみ粉末硫黄の消化と培地pHの低下が観察され、上述の水浸ろ液の測定結果と全く符合する成績が得られた。

8 遊離硫酸の成因に関する考察

以上の研究結果は、本泉の含有する遊離硫酸が湧出地の破碎帯岩盤の比較的浅い層で硫化鉱物を基質とする硫黄細菌の呼吸作用により生成するものであろうとする、筆者らの当初いただいた推論を全く支持するものであるといえよう。

*Thiobacillus*属の細菌は化学独立栄養細菌(Chemoautotroph)に属し、通常の独立栄養細菌(光合成細菌)とは異なり、全く太陽エネルギーに依存することなく、 S^{2-} 、 HS^- ないし S^0 を基質として、これらの酸化過程で発生するエネルギーを生体内でATPの生産と共役させる呼吸形式を採っていることが知られている⁸⁾。

現に硫黄細菌類の産生硫酸を有用金属元素の溶解採掘に利用するBacteria leaching法は採鉱上実用化されており、Roy⁹⁾はleachingに際しての硫黄細菌による硫化鉱物よりの遊離硫酸生成機序を、次式のような非生物的化学反応と生化学的反応の連動により進行するものであると、集約的に説明している。



筆者らの1人、高桑¹⁰⁾は上記反応(4)の中間過程として、硫黄細菌の細胞膜表面の特定部位に排列するチオール基によって捕捉された S_8 が、菌体内における水の解離(この際生じた H^+ は膜外に放出され媒体を酸性化させる)と共役して SO_3^{2-} に酸化され、さらにこれがチトクロム系酵素による酸化(この反応も菌体内における $SO_3^{2-}-ATPase$ による $ADP+P \rightarrow ATP$ と共役していると考えられている)により SO_4^{2-} が生成する反応の存在を示唆している。

いずれにしても、基質となる硫化物ないし単体硫黄は終始硫黄細菌の細胞内に摂り入れられることなく酸化が行われ、窮極的に SO_4^{2-} が形成されると同時に、菌体外に放出される H^+ によって媒体の酸性化(生育至適pH:2.0前後)も進行するが、細胞内pHは常に6～7程度の中性域に保たれているので、この大きな膜内外の水素イオン濃度勾配が硫黄細菌の生活エネルギー維持の主要な根源となっていると考えられている。¹⁰⁾

湧出地域で採取した諸試料より検出した硫黄細菌が原在的に生息していたものか、或いは宅地造成工事で破碎帯岩層が大気下に曝露された後にインフェクトしたものであるかについては不詳であるが、そのいずれであるにしても、湧出地域の現状にこの種微生物の生育に不利な条件が全く見当たらないのは、6項に指摘したとおりである。

他方、本泉の含有硫酸の成因を全く微生物の関与しない無機的な機序に求める推論も検討の余地があるかもしれない。しかし本泉の遊離硫酸は明らかに地表下3～4m以浅の表層で形成されるもので、火山帯におけるような高温高压下での硫酸生成反応は起こり得ない。硫化鉄鉱が常温常压下で空気と水の存在下に、加水・酸化される無機的な硫酸生成反応機構も提示されているが¹¹⁾、このような機序による湧泉水の理論的な SO_4^{2-}/Fe^{3+} の重量比が3.44とされているのに対し、本泉のそれは、表2の分析値に據れば12.5前後の値となり、全く一致しない。従って本泉の含有する硫酸は、その生成機序を純無機的な反応に求めるよりは、硫黄細菌の関与する反応に依るもの

と考える方が妥当であると、筆者らは結論づける次第である。

最後に、試料の蛍光X線分析と分離菌の電子顕微鏡撮影にそれぞれ御協力くださった京都府衛生公害研究所の筒井剛毅、降井佐太郎両主任研究員の御厚意に深甚な謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) 浅見益吉郎, 上坂弘, 安井市治: "京都府鉱泉誌(1964)", 京都府衛生研究所年報第12号別冊(1964).
- 2) 浅見益吉郎: "京都府の温泉について" 温泉工学会誌, 3, 72~79 (1965).
- 3) 浅見益吉郎: "京都府温泉誌(1984)" 京都府衛生部(1985).
- 4) 長沢修子, 白井豊造: "休廃止鉱山からの流出水が河川に及ぼす影響について. 第1報", 京都府公害研究所年報, 4, 86~90 (1975).
- 5) 長沢修子, 白井豊造: "[同標題]・第2報", 京都府衛生公害研究所年報, 22, 87~91 (1978).
- 6) 長沢修子, 白井豊造: "[同標題]・第3報", 同上誌, 23, 112~117 (1979).
- 7) 山下幸三郎: "酸性泉の化学組成について", 温泉科学, 28(1), 28~32 (1977).
- 8) Suzuki, I.: "Mechanisms of inorganic oxidation and energy coupling" in Annual Rev. Microbiol., 28, 85~101 (1974).
- 9) Roy, A. B. and Trudinger, P. A.: "The Biochemistry of Inorganic Compounds of Sulphur" p. 326, Cambridge Univ. Press(1970).
- 10) 高桑進: "固体イオンを食べるバクテリア——化学独立栄養細菌の生理学", 化学と生物, 18(11), 748~756 (1980).
- 11) 湯原浩三, 瀬野錦蔵: "温泉学", p. 165, 地人書館(1969).