

第1節 自然科学的立場からのモニタリング

2. ミクロ視点より一圃場レベルの管理—

2.4 硫黄・ストロンチウム同位体比およびマルチ元素を用いた施肥と代掻きによる田面水の水質変化

細野高啓、中野孝教、井桁明文、田中拓弥、谷内茂雄

総合地球環境学研究所

要旨

施肥と代掻きが水田の水質におよぼす影響を理解するため、田面水の硫黄・ストロンチウム同位体比およびマルチ元素を測定した。主要イオンに基づく、田面水の水質バランスは代掻き前ではCa-HCO₃型なのに対し、代掻き後はCa-SO₄-HCO₃型へと変化した。こうした硫酸の増加は代掻きによって促進された肥料からの溶出に起因すると考えられる。硫酸の増加は若干のpHの低下(7.8→7.3)をまねき、こうしたpHの低下に応じて田面水中の鉛や希土類元素の濃度は大きく上昇した。一方、硫酸のカウンターパートとして増加する水田水中のカルシウムの多くは水田粘土から陽イオン交換反応を通して供給されたと考えられる。

1. はじめに

近年、施肥と代掻きが及ぼす田面水への影響を評価するため、窒素やリンなどの栄養塩を用いた研究が多くなされている^{1,2)}。しかし、硫黄(S)やカルシウム(Ca)など基本水質を構成する主要元素の挙動に関する研究は少ない。一般に、S同位体比($\delta^{34}\text{S}$)^{注1)}は水に溶存する硫酸硫黄の起源を知るトレーサーとして利用されてきた^{3~5)}。一方、ストロンチウム(Sr)同位体比($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)はこうしたトレーサーの他、鉱物の風化や陽イオン交換反応を知る手段として用いられる^{6~10)}。最近ではこうした同位体比は肥料など、農業活動を介した物質の起源を知るツールとして応用されてきている^{11~14)}。さらに、Srは地球表層プロセスにおいてCaと挙動が類似するため、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ はCaのトレーサーとしても有効である¹⁵⁾。本研究ではこれら同位体比を初めて水田に応用させ、他の元素を合わせ、施肥と代掻きによる基本的な水質形成機構に関して理解を深めることを目的とする。

2. 地域概要

宇曾川流域に位置する水田一枚を用いて田面水のモニタリング調査を行った(図1)。

後背地の地質は主として中・古生代の堆積岩類、白亜紀の流紋岩、鮮新世から更新世の花崗岩質碎屑性堆積物、沖積層からなる。後背地に石灰岩は分布していない。灌漑水の導入、代掻き、田植えは5月初旬から中旬にかけて行われ、灌漑水にはポンプアップされた琵琶湖の水が用いられている。肥料は主として次の二種類が使用されている：(1)10月から翌年4月までの休閑期に水田土壌に馴染まされる窒素、リン酸、カリウム、苦土、アルカリ炭酸塩、珪酸、鉄、微量成分を主体とする化合物—土作り—、および(2)田植えと同時に施される窒素、リン酸、カリウムを主体とする化合物—追肥—。

3. サンプリングおよび分析

2005年5月13日から17日の五日間にかけて調査を行った。灌漑水(琵琶湖水)試料(NT 0)を出発とし、時間の経過と共に13の田面水試料(NT 1-13)を採取した。まず、灌漑水の導入と同時にNT 1を採取した。灌漑水の供給は代掻き開始時には終わり、代掻き直後にNT 2を採取した。その後水田は二日間以上静止され、その間にNT 3-10を採取した。続いて田植えと追肥の施肥が同時に行われ、その直後にNT 11を、翌日にNT 12およびNT 13を採水した。田植え開始時から調査終了時までは常に灌漑水が供給され続けた。期間を通して降水は無く、粗く見積もった蒸発量は一日およそ1%であった。分析用に水田土壌および使用された二種類の肥料(土作り肥料、追肥)も得た。田面水および水田泥は図1に示した四つの点で採取し、これを均等に混合した試料を測定・分析用とした。

水田土壌に対して水簸を行い、粘土($< 2\mu\text{m}$)

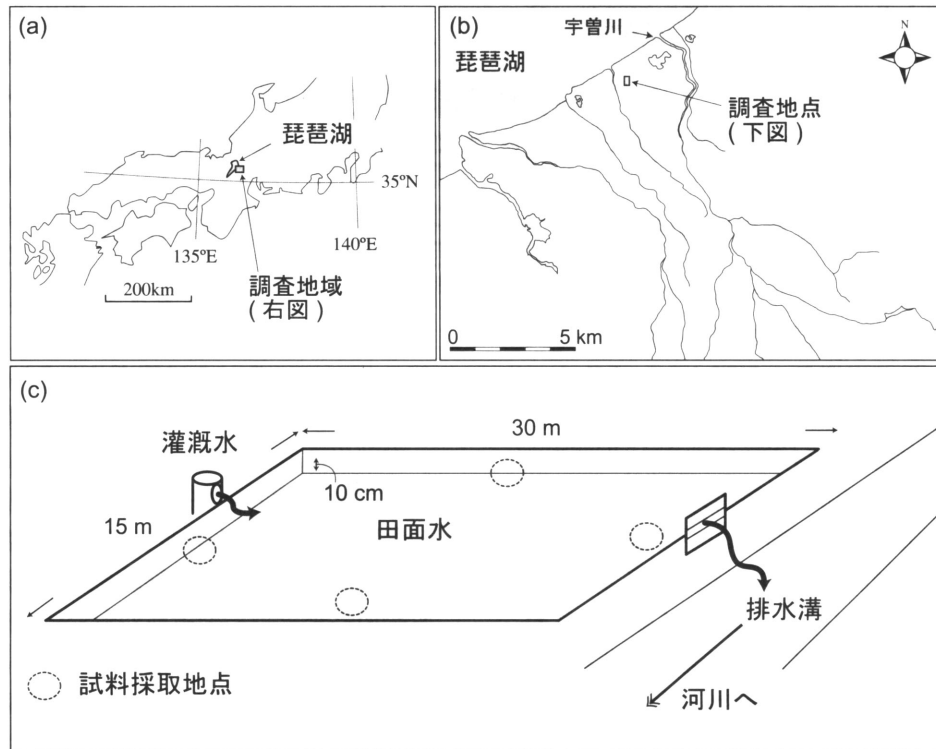


図1 調査地域と調査に用いた水田のスケッチ

のみを抽出した。さらに、この粘土0.3 gを100 ml 1M NH_4Ac 溶液と良く混合させて陽イオン交換性成分を抽出した。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ に関してはこの陽イオン交換成分の他、粘土そのものについても測定を行った。また、肥料からの溶出の効果を評価するため、実際に水田に投与された肥料の量を想定して溶出実験を行った；粉末肥料1 gを1 L超純水と良く混合させた後24 h放置し、その反応液を成分分析および $\delta^{34}\text{S}$ 分析用試料とした。ただし、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 分析用には粉末試料を用いた。全ての溶液試料は孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルターを用いてろ過を行った。

pHは実験室で卓上型pHメーターを用いて測定した。主要イオン (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) 濃度は総合地球環境学研究所設置の日本ダイオネクス社製イオンクロマトグラフICS-90を用いて測定した。その他の元素濃度はカナダのActlabsによりICPMSを用いて測定された。 $\delta^{34}\text{S}$ はアリゾナ州立大学設置のcontinuous-flow gas-ratio mass spectrometer (ThermoQuest Finnigan Delta PlusXL) により測定され、その分析誤差は $\pm 0.2\%$ 以内であった。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の分析には総合地球環境学研究所設置の表面電離型質量分析計 (Triton) を用いた。 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値は

$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}=0.1194$ で規格化し、分析期間中の標準試料NIST-SRM987の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ の値は 0.710250 ± 0.000005 (2σ , $n=8$) であった。灌漑水および田面水の分析結果を表1に、水田粘土鉱物および肥料の実験結果を表2にそれぞれ示す。

4. 硫黄およびカルシウムの起源

期間を通した最もドラスティックな田面水の変化の一つは、代掻き後の SO_4^{2-} と Ca^{2+} の増加である (図2, 表1)。また、田面水の $\delta^{34}\text{S}$ 値は -0.6% から $+1.3\%$ の範囲を示した (表1)。

代掻き後、田面水NT 2および3の $\delta^{34}\text{S}$ 値は濃度の増加に伴い灌漑水導入前に施された土作り ($\delta^{34}\text{S} = -0.5\%$) と類似した組成へと変化した (図3; -0.6% から -0.3%)。逆に、田植え以降、田面水NT 11-13の $\delta^{34}\text{S}$ 値は田植えと同時に施された追肥 ($\delta^{34}\text{S} = +0.9\%$) と類似した組成へと変化した (図3; $+0.7\%$ から $+1.3\%$)。

もし、田面水の SO_4^{2-} 中のSが水田土壌物質からもたらされたとしたら、 $\delta^{34}\text{S}$ 値は濃度の増加に伴いあるユニークな値へと変化するはずである。したがって、施された肥料の種類に応じた田面水の $\delta^{34}\text{S}$ 値の変化は、田面水のSが基本的にはそれぞれの肥料に由来する考えを強く支持する。詳細

表1 田面水および灌漑水の化学組成およびS-Sr 同位体組成

試料番号 試料タイプ	NT0	NT1	NT2	NT3	NT4	NT5	NT6	NT7	NT8	NT9	NT10	NT11	NT12	NT13
	灌漑水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水	田面水
日	13	13	13	13	14	14	14	15	15	15	15	16	17	17
時間	10:00	13:10	14:55	18:40	09:00	14:50	16:40	06:20	10:30	15:00	17:10	12:25	10:30	15:15
pH	7.79	7.80	7.44	7.55	7.31	7.38	7.45	7.51	7.53	7.37	7.61	7.64	7.51	7.47
アルカリ度 ppm	35.0	32.5	32.5	25.0	22.5	25.0	30.0	35.0	30.0	30.0	35.0	37.5	25.0	27.5
Na meq/L	362	363	375	375	372	411	421	433	438	464	488	444	507	483
K meq/L	52	59	124	131	135	166	172	173	180	199	216	128	240	221
Mg meq/L	216	218	364	336	384	397	423	481	469	496	557	362	528	450
Ca meq/L	635	617	841	769	823	887	962	1017	995	1061	1183	842	1131	987
Cl meq/L	294	297	371	381	397	445	461	480	488	524	559	424	668	614
HCO ₃ meq/L	762	735	759	619	647	660	722	799	758	799	930	912	972	1002
SO ₄ meq/L	207	224	569	606	662	748	790	818	827	890	945	439	655	521
NO ₃ meq/L	3	2	5	5	9	7	5	6	10	8	10	1	111	3
Al ppb	6	10	62	86	141	104	56	59	73	105	108	51	53	34
Ti ppb	0.6	0.7	2.1	2.4	3.1	3.5	2.2	2.4	2.7	3.1	3.1	1.4	3.4	2.3
Sr ppb	38.6	34.1	35.4	32.3	34.5	36.5	38.6	41.0	40.9	43.7	46.4	38.5	46.7	43.4
Y ppb	0.009	0.022	0.177	0.196	0.281	0.229	0.201	0.197	0.208	0.222	0.222	0.074	0.190	0.125
La ppb	0.005	0.017	0.137	0.159	0.250	0.187	0.154	0.148	0.166	0.178	0.183	0.055	0.126	0.083
Ce ppb	0.011	0.027	0.242	0.305	0.475	0.349	0.291	0.260	0.298	0.305	0.285	0.092	0.217	0.123
Nd ppb	0.004	0.013	0.157	0.176	0.275	0.207	0.172	0.177	0.181	0.192	0.192	0.053	0.153	0.089
Sm ppb	n.d.	0.004	0.035	0.043	0.063	0.055	0.046	0.039	0.042	0.045	0.049	0.014	0.037	0.024
Eu ppb	0.002	0.002	0.011	0.011	0.015	0.013	0.012	0.011	0.013	0.014	0.014	0.006	0.012	0.007
Gd ppb	0.002	0.005	0.037	0.044	0.061	0.052	0.051	0.042	0.046	0.051	0.052	0.017	0.040	0.025
Dy ppb	0.001	0.004	0.025	0.031	0.046	0.038	0.033	0.028	0.031	0.034	0.033	0.011	0.026	0.019
Er ppb	0.001	0.003	0.016	0.019	0.027	0.021	0.020	0.018	0.021	0.020	0.020	0.007	0.017	0.011
Yb ppb	0.003	0.005	0.015	0.021	0.029	0.025	0.021	0.021	0.020	0.021	0.023	0.008	0.017	0.014
Pb ppb	0.03	0.04	0.14	0.21	0.34	0.19	0.26	0.13	0.13	0.78	0.16	0.13	0.15	0.05
δ ³⁴ S	0.5	-0.4	-0.3	-0.6	0.0	0.1	0.2	0.2	0.2	0.1	0.4	0.7	1.3	1.2
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0.71234	0.71046	0.71144	0.71138	0.71131	0.71131	0.71126	0.71128	0.71129	0.71129	0.71129	0.71167	0.71145	0.71158

HCO₃濃度は陽イオンと陰イオンのバランスが釣り合うことを考慮して見積もられた。
meq/Lはミリグラム等量
n.d. = 検出限界以下

表2 水田泥と肥料の化学組成およびS-Sr 同位体組成

試料		NT 0	Clay 20	土作り	追肥
試料タイプ		灌漑水	NH ₄ Acとの 混合溶液	蒸留水との 混合溶液	蒸留水との 混合溶液
		NH ₄ Ac溶液もしくは水試料			
Na	meq/L	362	14	535	1627
K	meq/L	52	133	213	34483
Mg	meq/L	216	230	1711	1292
Ca	meq/L	635	863	1417	n.d.
Cl	meq/L	294	n.d.	164	24485
SO ₄	meq/L	207	n.d.	7933	14553
Al	ppb	6	11	15	n.d.
Ti	ppb	0.6	1.5	n.d.	580
Sr	ppb	39	55	17	52
Y	ppb	0.009	4.810	n.d.	n.d.
La	ppb	0.005	4.460	0.001	0.100
Ce	ppb	0.011	8.370	n.d.	0.100
Nd	ppb	0.004	5.160	n.d.	n.d.
Sm	ppb	n.d.	1.470	n.d.	n.d.
Eu	ppb	0.002	0.336	n.d.	n.d.
Gd	ppb	0.002	1.560	n.d.	n.d.
Dy	ppb	0.001	0.904	n.d.	n.d.
Er	ppb	0.001	0.387	n.d.	n.d.
Yb	ppb	0.003	0.233	n.d.	n.d.
Pb	ppb	0.033	0.870	0.050	n.d.
$\delta^{34}\text{S}$		0.5		-0.5	0.9
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$		0.71234	0.71128 粉末試料		
$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$			0.71983	0.70827	0.70894

n.d. = 検出限界以下

にみると、田面水NT 4-10の $\delta^{34}\text{S}$ 値は田面水NT 1-3の値と比較して若干高い(図3; +0%から+0.4%)。このことは以前に施されていた種類の異なる肥料、もしくは硫酸還元細菌による影響³⁾があったのかも知れない。

田面水の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値は多少のばらつきがあるが、灌漑水の値($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.71233$)と比較して有意に低い(0.71046-0.71145)(図4)。したがって、より低い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値を持つ物質からの供給が示唆される。水田粘土の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値(0.72133)はこうした考えられる寄与物質の値と比較して明らかに高い。逆に、土作りと追肥の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値は互いに類似し(それぞれ0.70827と0.70894)、ヨーロッパやアメリカで使用されている肥料の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値(0.7079-0.7095)^{12, 13)}とも良く一致する。SrはCaと化学的特徴および挙動が類似する¹⁵⁾。もし、代掻き後のCa²⁺の増加がこうした肥料の溶解によりもたらされたとすれば、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs.

1/Ca²⁺図(図4)において田面水の試料は灌漑水と肥料との混合直線上にプロットされるはずである¹⁶⁾。しかし、ほとんどの田面水試料はこうした直線上から大きく外れる(図4)。

対照的に、代掻き後、田面水NT 2-10は時間と共に $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値一定のまま濃度が上昇する(図4)。これらの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値(0.71126-0.71144)は水田粘土の交換性成分の値(0.71128)と良く一致し、田面水のCa²⁺が陽イオン交換反応により水田粘土から放出された考えを強く支持する。代掻き前の田面水NT 1は低Ca²⁺濃度、低 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値(0.71046)で特徴付けられる(図4)。このことは陽イオン交換反応が平衡に達する前には肥料の直接溶解による若干の寄与があったことを示しているのだろう。一方、田植え以降、図4において田面水NT 11-13試料は共通して水田粘土交換性成分と灌漑水との混合直線上にプロットされ、このことはかけ流しにされた灌漑水による希釈の影響を反

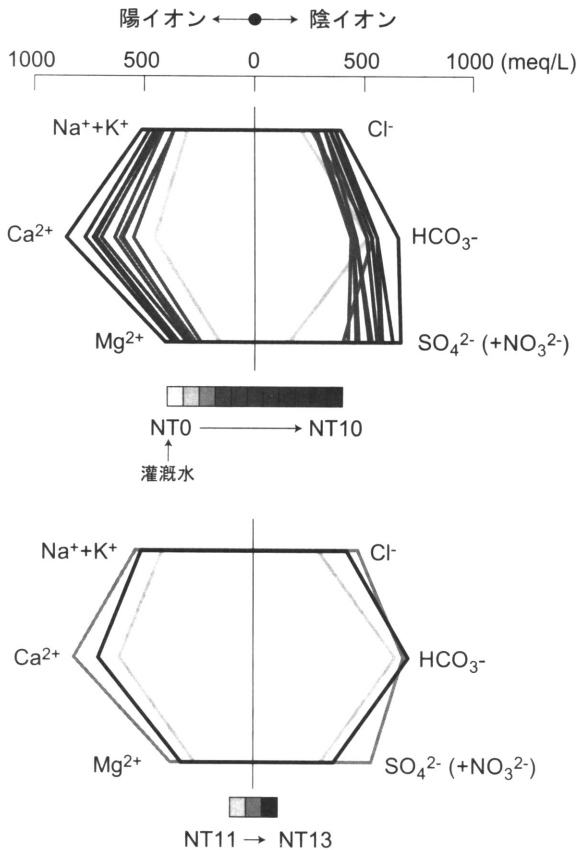


図2 田面水の水質バランスの変化

映しているものと考えられる。

5. 田面水の水質変化

上述の様に、代掻き後の肥料の溶解と水田粘土の交換性成分の放出により、 SO_4^{2-} と Ca^{2+} がそれぞれ時間と共に増加したことが明らかとなった。図2はこうした元素の増加により水質全体のバランスが Ca-HCO_3 型から $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$ 型へと変化したことを示す。もう一つの注目したい水質変化は代掻き後に起こるpH (図5) およびアルカリ度 (表1) の低下である。例えば田面水のpHはほぼ中性からアルカリ性だが (7.31-7.61)、灌漑水のpH (=7.79) と比べると明らかに低い (図5, 表1)。

田面水のpHもしくはアルカリ度は一義的には陰イオンと陽イオンの競合により決定される。したがって、田面水のこれらの値の低下は陰イオンである SO_4^{2+} が増加したためであると考えられる。それでも田面水のpHが7を下回らなかったのは、水田粘土から陽イオンである Ca^{2+} が相補的に供給されたためだと解釈される。

田面水のpHの低下はNT 4 (7.31) とNT 9 (7.37) で極小値をとり、Al、Ti、rare earth ele-

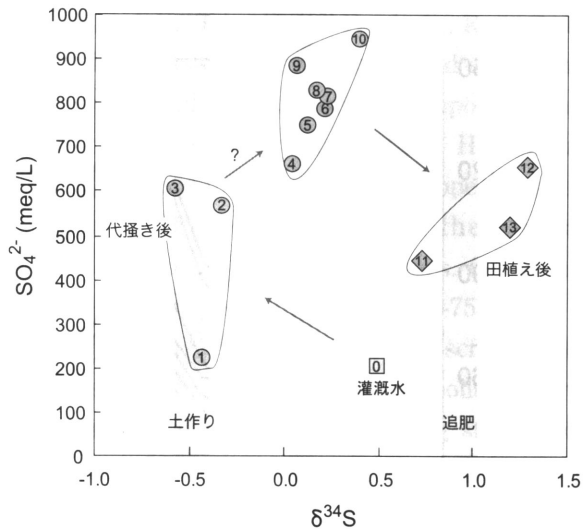


図3 田面水および灌漑水試料に対する $\delta^{34}\text{S}$ vs. SO_4^{2-} 図

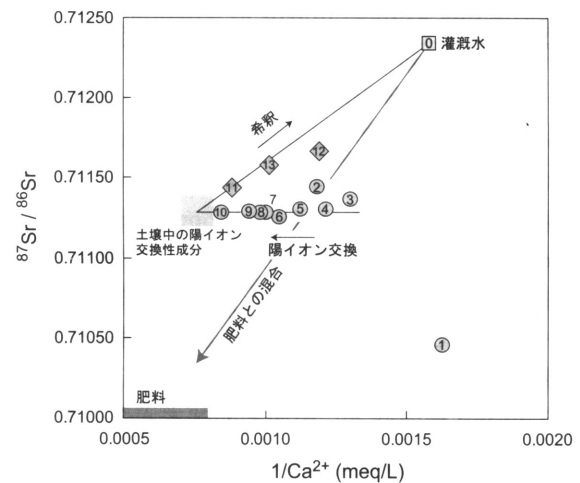


図4 田面水および灌漑水試料に対する $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Ca}^{2+}$ 図

ments (REE) —Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb—、PbはこうしたpHの低下に応じて濃度が大きく増加した (図5)。AlやPbは一般にpHの低下に伴い溶液中に分配されることが知られている。また、REEは溶液中でbicarbonate complexes (i.e., $\text{REE}(\text{CO}_3)_2^-$) として存在するため、アルカリ度の低下に伴い溶液中に指数関数的に増加する特徴が知られている¹⁷⁾。したがって、これらの元素は代掻き後の肥料溶解に伴う SO_4^{2-} の増加に起因した酸性化が原因で田面水に濃集したものと考えられる。窒素やリンなどの栄養塩に加え^{1, 2)}、これら元素も水田代掻きが及ぼす周辺環境への影響評価に利用できると提案でき

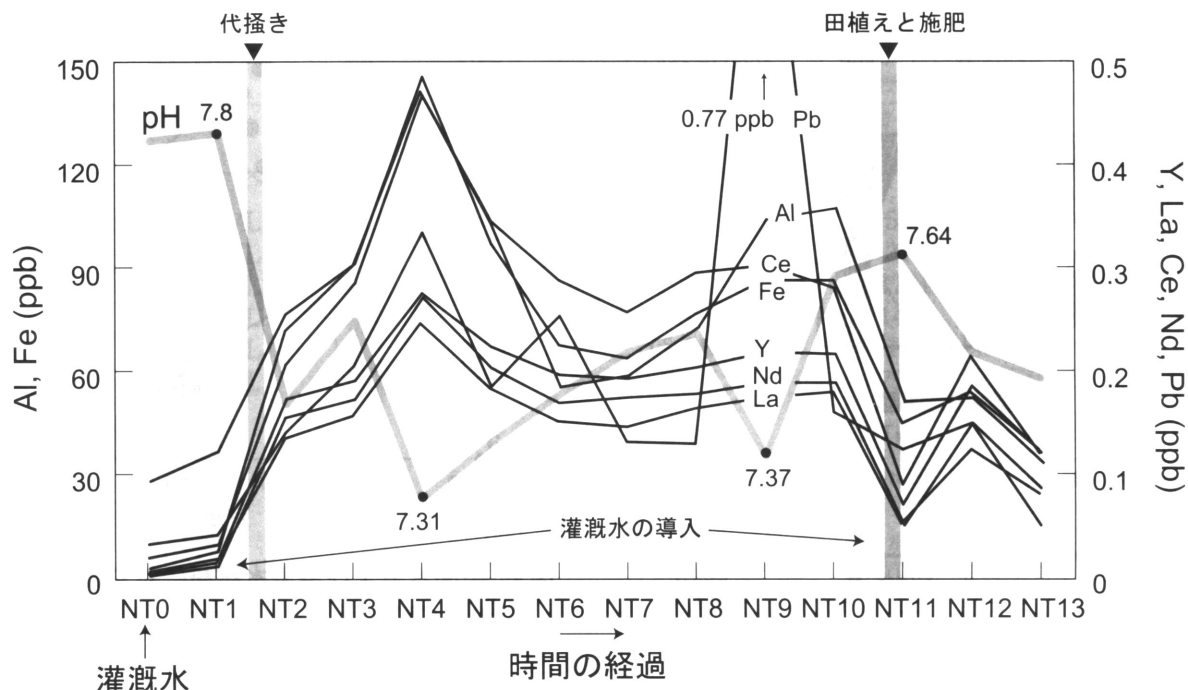


図5 各農業イベントに対応した田面水のpHおよびAl、Fe、REE (Y、La、Ce、Nd)、Pbの濃度変化

る。

6. 結論

$\delta^{34}\text{S}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、マルチ元素を用いた解析から、田面水の水質変化は以下の三つの現象が原因で起こったとまとめられる：(1) 肥料の溶解、(2) 水田粘土からの交換性成分の放出、(3) pHもしくはアルカリ度の低下。田面水の基本水質の変化は代掻きにより促進された肥料硫黄の溶出による SO_4^{2-} の増加と、そのカウンターパートとして水田粘土から供給された Ca^{2+} の増加に特徴付けられる。さらに、 SO_4^{2-} の増加は田面水のアルカリ度を若干低下させ、Al、重金属 (Fe、Ti、Pb)、REEの溶出を促進させるため、田面水の水質変化メカニズムの中核を担っていると結論できる。我々の研究は $\delta^{34}\text{S}$ 、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 、マルチ元素をもちいた手法が水田で起こる自然現象や農業活動に伴う変化を知るのに有効な手段であることを示している。

謝辞

本研究を進めるにあたり、水田のモニタリングを許可していただいた西川禎人さんに感謝の意を表す。また、地球環境フロンティア研究センターの和田英太郎博士、香川大学農学部の山田佳裕博士、京都大学生態学研究センターの陀安一郎博士、

総合地球環境学研究所の兵藤不二夫博士には有益な助言をいただいた。

注釈

注1) 硫黄には質量の異なる ^{32}S 、 ^{33}S 、 ^{34}S 、 ^{36}S の四つの安定同位体が存在する。そのうち、一般に測定されるのは自然界において最も存在度の大きな ^{32}S と ^{34}S の比であり、 $\delta^{34}\text{S}$ と表される。 $\delta^{34}\text{S}$ は一般に千分偏差(‰)で表現され、以下の式で求められる。

$$\delta^{34}\text{S} (\text{‰}) = \left[\frac{(\text{試料の}^{34}\text{S}/^{32}\text{S}\text{比} - \text{標準物質の}^{34}\text{S}/^{32}\text{S}\text{比})}{\text{標準物質の}^{34}\text{S}/^{32}\text{S}\text{比}} \right] \times 1000$$

現在、標準試料には隕鉄中のトロイライト(FeS)が用いられている。

引用文献

- 1) Kaneki R., Reduction of effluent nitrogen and phosphorus from paddy fields. *Paddy Water Env.* 1, (2003) 133-138.
- 2) Yamada Y., Igeta A., Nakashima S., Mito Y., Ogasahara T., Wada S., Ohno T., Ueda A., Hyodo F., Imada M., Yachi S., Tayasu I., Fukuhara A., Tanaka T. & Wada E., The runoff of suspended substances, nitrogen, and phos-

- phorus by draining during the ploughing season Experiments in paddy fields. *Jpn. J. Limnol.* 67, (2006) 105-112 (Japanese with English Abs.).
- 3) Krouse H.R. & Grinenko V.A., Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulfur in the environment, *SCOPE* 43, (1991) 440 pp. John Wiley and Sons, Chichester.
 - 4) Krouse H.R. & Mayer B. Sulfur and oxygen isotopes in sulfate. In: Cook P.G., Herczeg A.L. [eds.] *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. (1999) pp. 195-231. Kluwer AP, Boston.
 - 5) Torssander P., Morth C.-M. & Kumpulainen R., Chemistry and sulfur isotope investigation of industrial wastewater contamination into groundwater aquifers, Pitea County, N. Sweden. *J. Geochem. Explor.* 88, (2006) 64-67.
 - 6) Åberg G., Jacks G. & Hamilton P.J., Weathering rates and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios: an isotopic approach. *J. Hydrol.* 109, (1989) 65-78.
 - 7) Bullen T.D., Krabbenhoft D.P. & Kendall C., Kinetic and mineralogic controls on the evolution of groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern Wisconsin. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, (1996) 1807-1821.
 - 8) Katz B.G. & Bullen T.D., The combined use of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ and carbon and water isotopes to study the hydrochemical interaction between groundwater and lakewater and lakewater in mantled karst. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, (1996) 5075-5087.
 - 9) Armstrong S.C., Sturchio N.C. & Hendry M.J., Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Mike River Aquifer, Alberta, Canada. *Appl. Geochem.* 13, (1997) 463-475.
 - 10) Singh S.K., Trivedi J.R., Pande K., Ramesh R. & Krishnaswami S., Chemical and strontium, oxygen and carbon isotopic compositions of carbonates from the Lesser Himalaya: Implications to the strontium isotope composition of the source water of the Ganga, Ghaghara and the Indus Rivers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, (1998) 743-755.
 - 11) Robinson B.W. & Bottrell S.H., Discrimination of sulfur source in pristine and polluted New Zealand river catchments using stable isotopes. *Appl. Geochem.* 12, (1997) 305-319.
 - 12) Negrel Ph., Geochemical study in a granitic area, the Margeride, France: chemical element behavior and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ constraints. *Aq. Geochem.* 5, (1999) 125-165.
 - 13) Böhlke J.K. & Horan M., Strontium isotope geochemistry of groundwaters and streams affected by agriculture, Locust Grove, MD. *Appl. Geochem.* 15, (2000) 599-609.
 - 14) Nakano T., Tayasu I., Wada E., Igeta A., Hyodo F. & Miura Y., Sulfur and strontium isotope geochemistry of tributary rivers of Lake Biwa: implications for human on the decadal change of lake water quality. *Sci. Total Env.* 345, (2005) 1-12.
 - 15) Capo R.C., Stewart B.W. & Chadwick O.A., Strontium isotopes as tracer of ecosystem process: theory and methods, *Geoderma* 82, (1998) 197-225.
 - 16) Faure G., *Principles of isotope geology*. (1986) 589 pp. John Wiley and Sons, New York.
 - 17) Johannesson K.H. & Lyons W.B., Rare earth elements in Groundwater. In: Cook P.G., Herczeg A.L. [eds.] *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology*. (1999) pp. 485-492, Kluwer AP, Boston.