



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	アムール川流域における溶存鉄生成メカニズムのモデル化
Author(s)	大西, 健夫; 楊, 宗興; 白岩, 孝行 他
Citation	低温科学, 74, 13-20
Issue Date	2016-03-31
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.74.13
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/60991
Type	departmental bulletin paper
File Information	013-020.pdf



アムール川流域における 溶存鉄生成メカニズムのモデル化

大西 健夫¹⁾, 楊 宗興²⁾, 白岩 孝行³⁾, 長尾 誠也⁴⁾

アムール川流域からは高濃度の溶存鉄が供給され、オホーツク海の生物生産に深く関与していることが示唆されている。溶存鉄の生物地球科学的プロセスには未解明な点もあるが、流域というマクロな視点にもとづき経験的な生成量予測モデル構築に成功した。しかし、1990年代後半に溶存鉄濃度の急激な上昇が観測され、この要因は解明されていない。このメカニズム解明には複数の要因が関わっていると考えられるが、永久凍土の挙動が深く関わっている可能性が高い。観測とモデリングを通しての溶存鉄生成メカニズムの解明を考察する。

Modeling of dissolved iron production of the Amur River basin

Takeo Onishi¹, Muneoki Yoh², Takayuki Shiraiwa³ and Seiya Nagao⁴

The dissolved iron concentration of the Amur River is about ten times higher than that of the average world river. It is highly possible that the biological production of the Sea of Okhotsk is dependent on rich amount of dissolved iron provision from the river. While biogeochemical processes of dissolved iron is not completely understood, we successfully constructed dissolved iron production model of the basin based on statistically derived empirical formula, which can simulate average value. However, we observed abnormal increase of dissolved iron concentration during the late 1990 s. Amongst several possible mechanisms to produce highly concentrated dissolved iron, we hypothesized that permafrost should have a great impact.

キーワード：溶存鉄, 水文化学モデリング, 永久凍土

Dissolved iron, hydrochemical modeling, permafrost

1. はじめに

従来から沿岸域における生態系に対しては陸から供給される鉄が重要な役割を果たしていることが示唆されてきた (Matsunaga et al., 1984)。一方、外洋の海水中に溶存する鉄の起源は、主として大気であると考えられてきた (Martin and Fitzwater, 1988)。しかし近年になって、

河川経由で外洋にもたらされる鉄も海洋への鉄の供給源として重要であることが指摘されており (Moore and Braucher, 2008)、陸域と海域との密接なつながりが認識されつつある。また、陸域においても、農業や水資源利用といった人間生活との関係という観点から鉄に注目をした研究は比較的早くからなされてきた。しかし、陸域における生態系も含めたトータルな物質循環という視

連絡先

大西 健夫

岐阜大学応用生物科学部

〒501-1193 岐阜県岐阜市柳戸 1-1

Tel. 058-293-2879

e-mail : takeon@gifu-u.ac.jp

1) 岐阜大学応用生物科学部

Faculty of Applied Biological Sciences, Gifu University,
Gifu, Japan

2) 東京農工大学大学院農学研究科

Graduate School of Agriculture, Tokyo University of
Agriculture and Technology, Fuchu, Japan

3) 北海道大学低温科学研究所

Institute of Low Temperature Science, Hokkaido
University, Sapporo, Japan

4) 金沢大学環日本海域環境センター 低レベル放射能実
験施設

Low Level Radioactivity Laboratory, Institute of Nature
and Environmental Technology, Kanazawa University,
Nomi, Japan

点, さらには, 陸域と海域との物質循環のつながりを意識した視点からの研究は, 比較的最近になって注目を集めている研究であると言える (Neal et al., 2008). 本稿では, 陸域における溶存鉄生成モデルの現状を概観し, 未解明の課題として, 1990 年代後半に観測された大きなピーク生成を取り上げ, このメカニズム解明へ向けた展望を考察する.

2. 溶存鉄生成プロセスのモデル化

一般に, 陸域に見出される河川水, 土壌水, 表層水等の一般的な pH や酸化状態の範囲内においては, 検出される鉄の濃度は低い. 反対に還元状態においては鉄還元細菌といった微生物の代謝活動により, Fe(III)が Fe(II)に還元され溶解度が高くなる. しかし還元状態が溶存態鉄形成の必要十分条件ではない. また, 通年で還元的雰囲気が続く地下水と異なり, 酸化状態と還元状態とが周期的に形成されるような表層付近の土壌では, 土壌中への空気の侵入とともに鉄酸化物が形成され土粒子の一部となるため, 安定的な溶存態鉄が形成されにくい. ところが, 未分解の有機物である腐植物質といった有機化合物は, 溶存態の Fe(II)および鉄酸化物の双方と強く反応し, 鉄錯体を形成 (Tipping et al., 1981; Davis, 1982; Warren and Haack, 2001) するため, 安定した溶存態鉄を形成することができる.

この数十年の間に, 酸化還元反応については, 移流拡散反応方程式の枠組みのもとで (Van Cappellen and Wang, 1996), 精緻な数理モデルが構築されてきており, 基礎理論, 実験室内での基礎実験, 環境中での観測・モデリングにまで豊富な研究蓄積がある (Hundsdoerfer and Verwer, 2003; Šimunek et al., 2006). また, 錯体形成プロセスについても NICA-Donnan 方程式をはじめといくつかのモデルが考案されており, 現象論的な記述は進んでいる (Tipping et al., 1998; Kinniburgh et al., 1999; 足立・岩田, 2003; Weber et al., 2006). しかし, いずれの数理モデルを用いるにしても, 計算機の演算処理能力, 土壌の空間的な不均一性, 検証データの不足などが障害となり, 水文学的な循環を取り扱う空間スケールにまでミクロスケールのモデルを演繹的に拡張することは困難である.

現象のモデル化におけるもうひとつの可能なアプローチには, マクロな空間スケールに対応した観測データにもとづき, マクロスケール自体の中でのモデル化がある. つまり, マクロスケールを記述するのにふさわしい指標を新たに導入することにより, マクロスケールでの観測

データをマクロスケールの中で適切に記述するということである. このような観点からの研究事例はあまり多くはないが, 流域の地形条件や地質条件と水文・水質特性とを結びつける試みが継続してなされてきている. 実際, 複数の異なる地理条件のもとで, 流域の地形と河川水質との間に関係性が見出されている (Vitousek, 1977; Shibata et al., 2004; Ogawa et al., 2006; Anderson and Nyberg, 2009). 地形条件は気象条件や地質条件とならんで陸域における水文現象を支配する主要な要因であり, 流域の水質形成とも密接な関係をもつ情報として有効である. 中でも流域の乾湿を表現する指標として地形指標 (湿潤度指標) は有効である. そこで, このようなアプローチのもと, アムール川流域における溶存鉄の生成モデルを構築した.

3. アムール川における溶存鉄生成モデルの構築

3.1 アムール川流域の概要

アムール川は, 流域面積約 210 万 km², 河川延長約 4,400 km の世界有数の国際河川である. 流域の平均降水量は約 490 mm (Asian Precipitation - Highly - Resolved Observational Data Integration Towards Evaluation of Water Resources: APHRODITE Water Resources にもとづき 1981 年~1990 年の期間で算出) であり, 上流のモンゴル高原周辺における 200 mm から中流~下流のウスリー川流域や本流沿いの 700 mm まで変動する (図 1) (Simonov and Dahmer, 2008). また, 年平均気温も南部の 6℃ から北部の -7℃ まで変動し, アムール川本流は 11 月末から翌年 4 月初旬まで結氷する. 2000 年における流域の土地利用・土地被覆の状態を図 2 に示す (Yermoshin et al., 2007). 主要な土地利用・土地被覆は森林 (59.5%), 農地 (18.3%), 草地 (12.2%), 湿地 (6.9%) である. 森林は針葉樹や針広混交林 (図中の緑色系統の領域) であり, 大部分がアムール川を境にした北側のロシア国内に広がっている. これとは対照的にアムール川を境にした南側の中国国内には農地が広がっており, 溶存鉄の重要な供給源である湿地は流域中下流域に広がっている.

3.2 溶存鉄濃度と地形指標

河川中の溶存鉄濃度と流域の地形湿潤度指標 (Topographic Wetness Index: TWI) との関係性を検討した結果を示す (Onishi et al., 2010). なお以下では簡単のために, 地形湿潤度指標のことを TWI と略記する. TWI は, $a/\tan\beta$ と定義される量であり, a は任意の地点

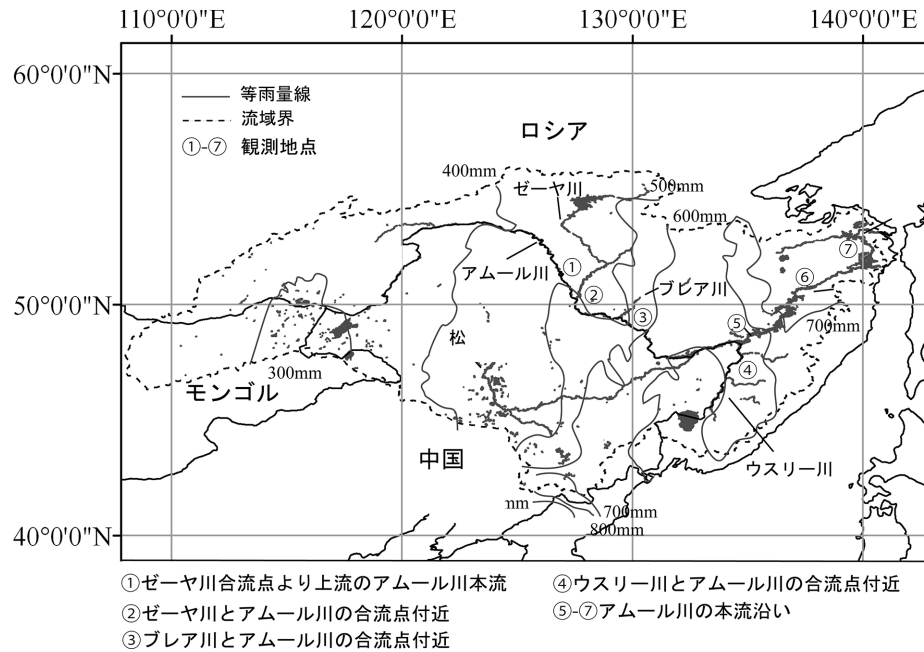


図1：アムール川流域の概要および年降水量の分布 (Yatagai et al., 2009). 図中の観測地点①-⑦は、溶存鉄生成モデルの再現性を確認するために用いたデータ観測地点.

Figure 1: Outline of the Amur River basin and the spatial distribution of precipitation (Yatagai et al., 2009). Observation point ①-⑦ are corresponding to the dissolved iron concentration validation points.

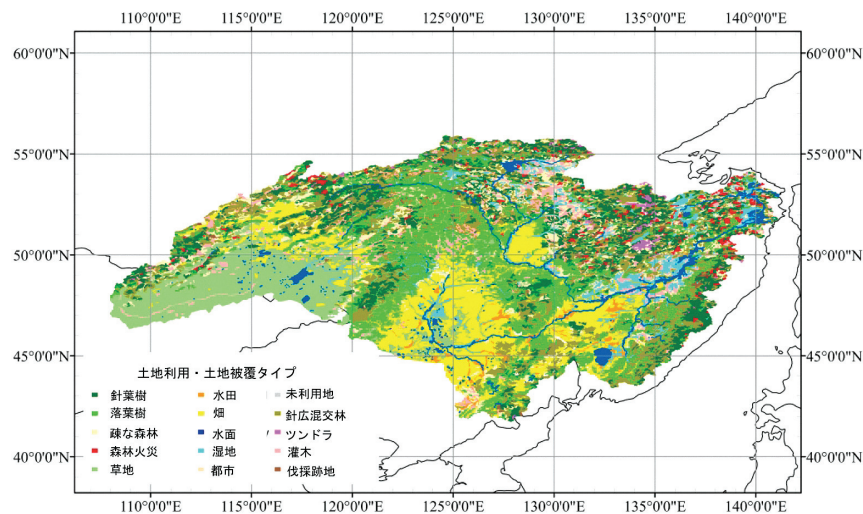


図2：アムール川流域における土地利用・土地被覆状況.

Figure 2: Land use and land cover types of the Amur River basin.

における集水域の面積, $\tan\beta$ は同地点における勾配である. 定義から TWI は流域中の任意の地点で算出することができるが, 実際には離散的な標高データを用いて算出するため標高データの空間解像度に依存して算出可能な点も離散的になる. なお, ここでは, SRTM3 (Shuttle Radar Topography Mission, 2015) より求めた空間解像度 200 m の標高データを用いて TWI を計算している.

図3は, 溶存鉄濃度の観測地点の集水域における

TWI の平均値と溶存鉄濃度との関係をプロットしたものである. ただし, 森林あるいは湿地が全体の 95% 以上を占める流域のみを対象としている. 河川中の溶存鉄濃度と TWI との間に有意な関係があることがわかる. 指数関数によるフィッティングが最も相関係数が高い. 溶存鉄の生成は還元状態の形成と腐植物質の存在が複合したものであることを考えると, TWI はこれらの要因が複合した総体としての指標とみなすことができ, そのため TWI に対して非線形な挙動を示すのではないかと

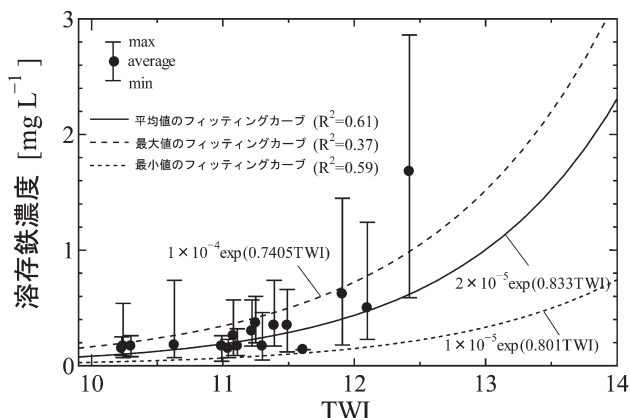


図3：河川の溶存鉄濃度とその集水域におけるTWIの平均値との関係。

Figure 3: Relationships between dissolved iron concentration of rivers and average TWI of watersheds.

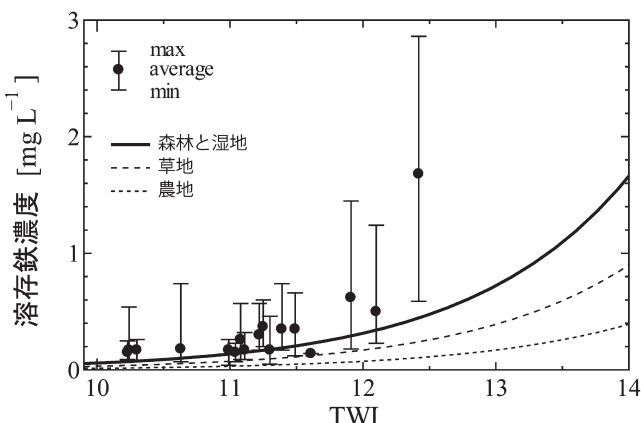


図4：異なる土地利用（森林と湿地，草地，農地）に対する溶存鉄生成曲線。

Figure 4: Dissolved iron production curves for different land use types (forest and wetland, grassland, and agricultural land)

考えられる。しかし、現時点では溶存鉄生成に関わる生物地球化学的プロセスと、地形指標との関係性を合理的に説明する理論は存在しないため、現象論的な定式化にとどまるものである。

ここで得られた関係式は森林と湿地のみに適用可能な式であり、アムール川本流における溶存鉄濃度を計算してみるとそのままでは過大評価になることがわかっている。このことは、アムール川を構成する主要な土地利用のうち、森林と湿地以外の「農地」および「草地」からの溶存鉄生成量が、森林や湿地に比べて少ないということを示唆する。実際、圃場レベルでの現地観測から得られている知見でも農地からの溶存鉄生成濃度は低く (Kirk, 2004; Yoh et al., 2007)、整合的な結果であると言える。さらに、森林と湿地に対して得られた指数関数の関数形は変化させず、指数関数にある定数を乗ずることで、アムール川本流の観測値を比較的良好に再現する

ことが可能であることもわかっている (Onishi et al., 2010)。得られた関係を図4に示す。こうして得られた関係式を、以下「溶存鉄曲線」と呼ぶ。溶存鉄曲線は、土壌中の乾湿に応じた溶存鉄生成濃度のダイナミックな時間変化は表現できない。そこで、流域の水文諸量を定量的に記述することが可能な水文モデルと、本節で得られた関係式とを組みあわせることで、溶存鉄生成量の時間変化を表現できるようにした。

3.3 溶存鉄生成モデル — 水文モデルの構造と溶存鉄生成アルゴリズム —

流域単位での溶存鉄フラックスの時間変化を定量的に計算するためには、河川からの流量を計算する水文学的な流出モデルに、溶存鉄生成のメカニズムを何らかの形で明示的に組み込むことが不可欠になる。そこで、アムール川を対象として溶存鉄生成アルゴリズムを組み込んだ水文モデルを構築した (大西・楊, 2009)。図5に水文モデルの概要を示す。構築したモデルでは、図5の右側に示すように、最初に流域全体を1,036の0.5°グリッドの格子で分割する。各グリッドからは河川流出量が計算され、流出量が順次追跡されることにより、河口を含む任意のグリッドでの流出量が算出される。さらに、各グリッドはひとつの流域とみなされ、TOPMODEL (Beven and Kirkby, 1979) のアルゴリズムにしたがってグリッドからの流出量が得られる。本モデルでは、個々の0.5°四方の流域が、さらに細かく1 km四方のサブグリッドに分割される。分割された個々のグリッドにおいて水文素過程が計算されることを示したのが同図の左側である。本水文モデルで考慮している水文素過程は、降水の降雨と雪への分配、樹冠遮断、積雪と融雪、蒸発散、表面流出、地下水流出である。また、人為的な水循環への影響要因として、水田への地下水灌漑も考慮している。土壌中に貯留することのできる最大水分量 S_{rmax} を超えると地表流が発生するとともに、土壌が飽和状態になると見なされる。

溶存鉄生成の計算アルゴリズムを図6に示す。酸化還元電位の低下とともに $Fe(II)$ の生成は進行する。実際、土壌が飽和状態になった直後から $Fe(II)$ が生成されはじめるわけではなく、一定時間飽和状態が継続した後に生成されることが観測されている (Yoh et al., 2007)。また、湿地土壌を用いて鉄の形態変化を詳細に検討した室内実験においては、数日から10日程度の期間が必要であることが示されている (Roden and Wetzell, 2002)。そこで、土壌の飽和状態が実現してから飽和状態が継続した日数を飽和継続日数 SD と定義し、飽和継続日数が

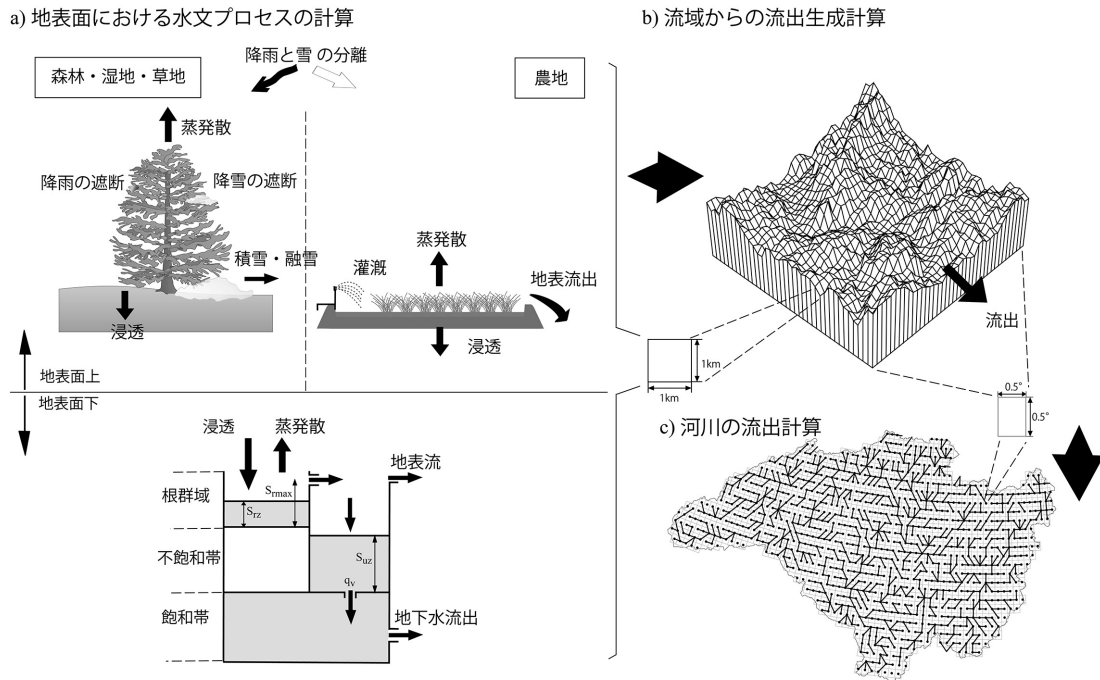


図 5：溶存鉄フラックスを計算する水文モデルの構造。「a) 地表面における水文プロセスの計算」の地表面下の計算において、各時間ステップで土壌中の水分量が更新され、 S_{rz} が S_{rmax} を上回ると土壌が飽和しているとみなされる。

Figure 5：Structure of hydrological model to calculate dissolved iron flux.

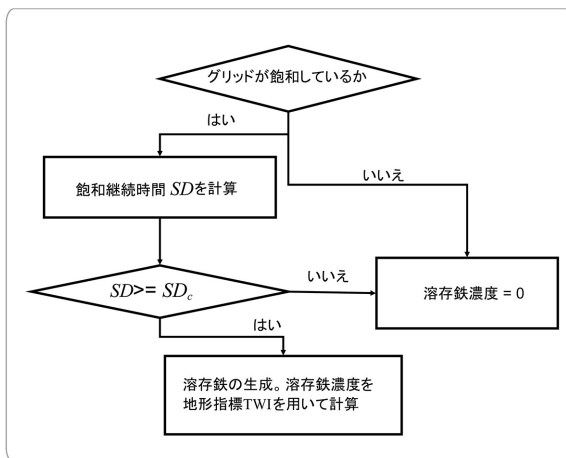


図 6：溶存鉄濃度計算のためのアルゴリズム。

Figure 6：Algorithm to calculate dissolved iron concentration.

ある閾値 SD_c を超えると溶存鉄が生成されるようにした (図 6 の左側のフロー)。反対に、飽和継続時間が SD_c 以下の場合には、溶存鉄生成濃度は 0 となる。この判定をサブグリッドごと (1 km 四方のグリッド) に行い、溶存鉄の生成が発生していると判定されたグリッドでは、前節で定式化された「溶存鉄曲線」を用いて溶存鉄濃度が算出され、流出水量に掛け合わされることにより溶存鉄フラックスが計算される仕組みになっている。なお、溶存鉄の生成が開始するか否かを決定するという意味で重要な閾値 SD_c は、計算結果と観測値とを合わせるための

キャリブレーションパラメータとしている。

3.4 溶存鉄生成モデルの再現性

構築した溶存鉄生成モデルを実行するためには、気温、湿度、風速、短波・長波放射量といった気象データ、飽和透水係数や最大保留量といった土壌データ、植物生態に関わる葉面積指数、樹高、蒸発抵抗など、多くのパラメータが必要となる。流出計算に対しては、地下水流出の通減係数および地下水への土壌からの涵養速度を決める定数などである。他方、溶存鉄生成アルゴリズムに関しては、前節でも述べたように、 SD_c である。これらのパラメータを 1981 年～1983 年のデータを用いてキャリブレーションした後に、1984 年～1990 年のデータを用いてその妥当性を検証した。その結果を図 7 と図 8 とに示す。流量については、本流中下流域の 3 地点 (ハバロフスク、コムソモレスク、バガロツカ) における観測値と実測値を比較している。また、溶存鉄濃度については、主要な支流と本流の計 7 地点での比較結果を示している。なお、流量、溶存鉄濃度ともに観測地点の番号は、図 1 に示した番号と対応している。

流量は、Nash and Sutcliffe の適合度基準 (Nash and Sutcliffe, 1970) により評価した場合、0.6～0.8 の値をとる。0.7 以上の値をとった場合にはよい適合度であると一般に考えられており、この基準に照らしても比較的良

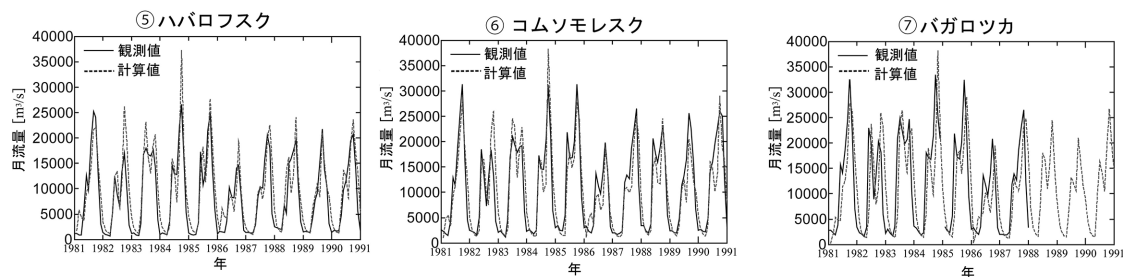


図7：流出量の観測値と計算との比較。⑤-⑦の番号は図1中の観測地点番号と対応。

Figure 7: Comparison between observed and calculated discharges. ⑤-⑦ are corresponding to numbers shown in Figure 1.

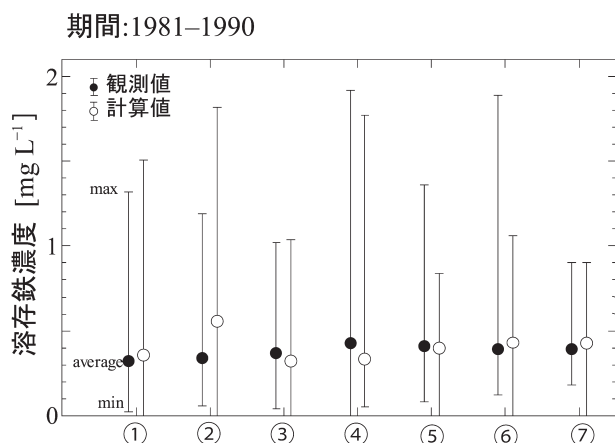


図8：溶存鉄濃度の観測値と計算値との比較。①-⑦は図1中の観測地点番号と対応。

Figure 8: Comparison between observed and calculated dissolved iron concentration. ①-⑦ are corresponding to numbers shown in Figure 1.

好な結果を得ていると言える。また、溶存鉄濃度については、同期間における変動の幅および平均値が観測値と計算値とで比較的良好一致を示しており、おおその挙動を再現していると言える。さらに、キャリブレーションで得られた最適飽和継続時間の閾値 SD_c は10日であり、室内実験や圃場での観測から得られている知見とも整合的であると言える。溶存鉄濃度については、観測データ自体の取得頻度が月に1回程度であることを考慮すれば、モデルの再現可能性を実際に検証できる範囲内では、比較的良好結果が得られていると言える。紙幅の関係から詳述することはできないが、本モデルを用いて土地利用変化の影響を仮想的な数値シミュレーションにより評価したところ、湿地の農地化が顕著な溶存鉄生成量の低下を引き起こしていることが示されている(大西・楊, 2009)

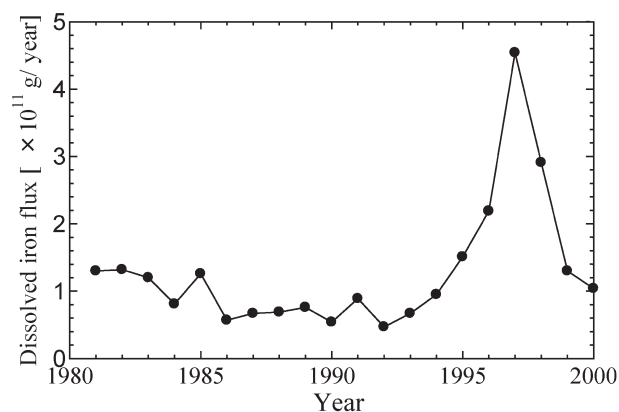


図9：ハバロフスクにおける溶存鉄フラックスの長期変動

Figure 9: Long term trend of dissolved iron flux near the Khabarovsk.

4. 溶存鉄フラックスの長期変動とモデル化の課題

4.1 溶存鉄フラックスの長期変動

上記のように、溶存鉄濃度およびフラックスをある程度まで表現可能なモデルを構築した。しかし、図9に示すように、1990年代後半に、それまで観測されたことのないような大きなピークが発生していることがわかってきた(Shamov et al., 2014)。現在までにあり得る2つの可能性、中国側の農地における灌漑地下水の急増、大規模な洪水の可能性を、数値シミュレーションを通して探索してきたが、決定的な証明に至っていない。実は、溶存鉄濃度の急増が観測されている地点が広範囲にわたっており、全流域的な現象である可能性が高いことが示唆されている(Shamov et al., 2014)。また、予備的なデータ解析や調査もその可能性を支持している。現在、我々は、永久凍土の変動が溶存鉄生成量に及ぼす影響に注目しており、研究を進めている。

4.2 モデル化の課題

既述のように、本研究において構築したモデルは、マ

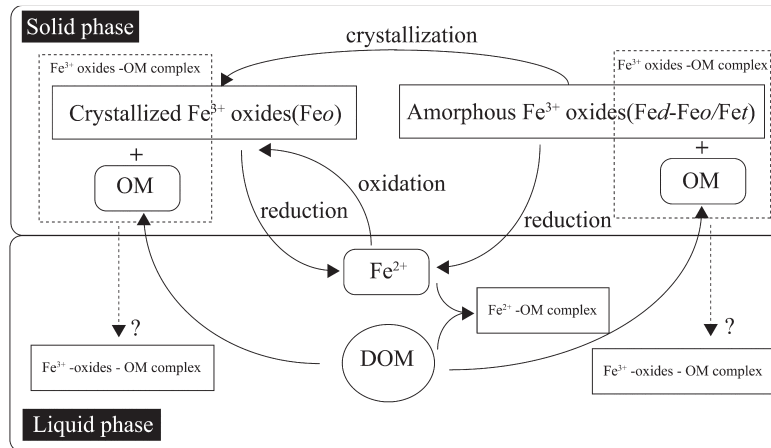


図 10：溶存鉄生成メカニズムの模式図

Figure 10: Schematic diagram of dissolved iron production mechanism.

クロススケールにおける現象論的モデルに留まるものである。前節で述べたような溶存鉄フラックスの急増を説明するためにも、今後は、マクロとミクロとを結びつける生物地球化学的な機構をパラメータ化したモデル開発を進めることが急務である。土壤中における有機物動態と鉄の挙動とは密接な関係にあるため、この点を中心としたモデル化を推し進める必要があると考えている。未知の挙動も含めて、有機物動態と鉄との関係を模式的に示したのが、図 10 である。土壤中の溶存有機物には易分解性と難分解性の双方が含まれる。易分解性有機物は微生物活動に媒介された酸化鉄の還元に参加する。また難分解性有機物のうちカルボキシル基をもつグループは鉄の溶解と輸送を促す錯体を形成する。しかし、難分解性有機物は溶存態のみならず酸化鉄や酸化アルミニウムとともに、土壤粒子に収着している。現時点では、この収着分子がどの程度溶存鉄生成量に影響を及ぼすかは不明である。しかし、土壤粒子のコロイド輸送が無視できないことを考慮すると、重要な影響を及ぼすのではないかと推察する。溶存有機物の収着量は、非晶質の鉄と結晶性の鉄と相関性があることが知られており、溶存有機物の収着・脱着量を鉄の存在形態と関連付けて記述することができれば、溶存鉄生成量の生物地球化学的なモデリングに展開できると考えている。

謝辞

本研究の一部は、総合地球環境学研究所研究プロジェクト『北東アジアの人間活動が北太平洋の生物生産に与える影響評価』（研究代表者：白岩孝行、平成 17～21 年度）の研究資金により行われた。また、本研究で用いた流量データおよび溶存鉄濃度データは、すべてロシア連

邦水文気象環境監視局（Federal Service for Hydrometeorology and Environmental Monitoring of Russia: ROSHYDROMET）から提供を受けたものである。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- Anderson, J. O. and L. Nyberg (2009) Using official map data on topography, wetlands and vegetation cover for prediction of stream water chemistry in boreal headwater catchments. *Hydro. Earth Sys. Sci.*, **13**, 537-549.
- Beven, K. J. and M. J. Kirkby (1979) A physically based, variable contributing area model of basin hydrology. *Hydro. Sci. Bull.*, **24**, 43-69.
- Davis, J. A. (1982) Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **46**, 2381-2393.
- Hundsdorfer, W. and J. G. Verwer (2003) *Numerical solution of time-dependent advection - diffusion - reaction equations*, Springer series in computational mathematics, Springer - Verlag, Berlin Heidelberg.
- Kinniburgh, D. G., W. H. van Riemsdijk, L. K. Koopal, M. Borkovec, M. F. Benedetti and M. J. Avena (1999) Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **151**, 147-166.
- Kirk, G. (2004) *The biogeochemistry of submerged soils*. John Wiley and Sons, West Sussex.
- Martin, J. H. and S. E. Fitzwater (1988) Iron deficiency limits phytoplankton in the northeast Pacific subarctic. *Nature*, **311**, 341-343.
- Matsunaga, K., K. Igarashi, S. Fukase and H. Tsubota (1984) Behavior of organically-bound iron in seawater of estuaries. *Estuarine. Coast. Shelf Sci.*, **18**, 615-622.

- Moore, J. K. and O. Braucher (2008) Sedimentary and mineral dust sources of dissolved iron to the world ocean. *Biogeosciences*, **5**, 631–656.
- Nash, J. E. and J. V. Sutcliffe (1970) River flow forecasting through conceptual models 1. A discussion of principles. *J. Hydro.*, **10**, 282–290.
- Neal, C., S. Lofts, C. D. Evans, B. Reynolds, E. Tipping and M. Neal (2008) Increasing Iron Concentrations in UK Upland Waters. *Aquat. Geochem.*, **14**, 263–288, doi: 10.1007/s10498-008-9036-1.
- Ogawa, A., H. Shibata, K. Suzuki, M. J. Mitchell and Y. Ikegami (2006) Relationship of topography to surface water chemistry with particular focus on nitrogen and organic carbon solutes within a forested watershed in Hokkaido, Japan. *Hydro. Processes*, **20**, 251–265.
- Onishi, T., Y. Muneoki, H. Shibata, S. Nagao, M. Kawahigashi and V. V. Shamov (2010) Topography as a macroscopic index for the dissolved iron productivity of different land cover types in the Amur River Basin. *Hydro. Res. Lett.*, **4**, 85–89.
- Roden, E. E. and R. G. Wetzel (2002) Kinetics of microbial Fe (III) oxide reduction in freshwater wetland sediments. *Limnol. Oceanogr.*, **47**(1), 198–211.
- Shamov, V. V., T. Onishi and V. V. Kulakov (2014) Dissolved iron runoff in Amur basin rivers in the late XX century. *Water Resources*, **41**(2), 201–209.
- Shibata, H., E. Konohira, F. Satoh and K. Sasa (2004) Export of dissolved iron and the related solutes from terrestrial to stream ecosystems in northern part of Hokkaido, northern Japan. *Report on Amur-Okhotsk Proj.*, **2**, 87–92 (<http://www.chikyu.ac.jp/AMORE/>).
- Shuttle Radar Topography Mission (2015) <http://www2.jpl.nasa.gov/srtm/>, last access on October, 2015.
- Simonov, E. A. and T. D. Dahmer (2008) *Amur-Heilong River basin reader*, Ecosystems Ltd., Hong Kong.
- Šimuněk, J. S., D. Jacques, M. T. van Genuchten and D. Mallants (2006) Multicomponent geochemical transport modeling using Hydrus-1D and HP1. *J. Am. Wat. Res. Assoc.*, **42**(6), 1537–1547.
- Tipping, E., C. Woof and D. Cooke (1981) Iron oxide from a seasonally anoxic lake. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **45**, 1411–1419.
- Tipping, E. (1998) Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aqua. Geochem.*, **4**, 3–47. doi: 10.1023/A:1009627214459.
- Van Cappellen, P. and Y. Wang (1996) Cycling of iron and manganese in surface sediments: a general theory for the coupled transport and reaction of carbon, oxygen, nitrogen, sulfur, iron and manganese. *Am. J. Sci.*, **296**, 197–243.
- Vitousek, P. M. (1977) The regulation of element concentrations in mountain streams in the northeastern United States. *Ecol. Mono.*, **47**, 65–87.
- Warren, L. A. and E. A. Haack (2001) Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments. *Earth Sci. Rev.*, **54**, 261–320.
- Weber, T., T. Allard, E. Tipping and M. F. Benedetti (2006) Modeling iron binding to organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 7488–7493.
- Yermoshin, V. V., S. S. Ganzei, A. V. Murzin, N. V. Mishina and E. P. Kudryavtzeva (2007) Creation of GIS for Amur River basin: the basic geographical information. *Annual Report of Amur-Okhotsk Proj.*, **4**, 151–159 (<http://www.chikyu.ac.jp/AMORE/>).
- Yatagai, A., O. Arakawa, K. Kamiguchi, H. Kawamoto, M. I. Nodzu and A. Hamada (2009) A 44-year daily gridded precipitation dataset for Asia based on a dense network of rain gauges. *SOLA*, **5**, 137–140, doi:10.2151/sola.2009-035.
- Yoh, M., B. Ohji and V. V. Shamov (2007) Spatial distribution of dissolved iron in soil water and stream water in wetland and forest in Russia. *Report on Amur-Okhotsk Proj.*, **4**, 79–84 (<http://www.chikyu.ac.jp/AMORE/>).
- 足立泰久, 岩田進午 (2003) 土のコロイド現象—土・水環境の物理化学と工学的基礎—学会出版センター, 東京.
- 大西健夫, 楊宗興 (2009) 土地利用の変化が溶存鉄フラックスに及ぼす影響, *地理*, **54**(12), 52–58.