



原 著

福島県裏磐梯の五色沼流入水系の地球化学的特徴と 化学成分の生成機構

真田哲也^{1)*}, 長島秀行²⁾, 井上源喜³⁾

(平成 25 年 4 月 22 日受付, 平成 25 年 5 月 20 日受理)

Geochemical Features and Formation Mechanism of Chemical Components in the Goshikinuma Water System of Urabandai, Fukushima Prefecture in Japan

Tetsuya SANADA^{1)*}, Hideyuki NAGASHIMA²⁾ and Genki I. MATSUMOTO³⁾

Abstract

We studied geochemical characteristics of water quality, major chemical components and rare earth elements (REE) in the Goshikinuma water system flowing from Akanuma pond to Aonuma pond of Urabandai in Fukushima Prefecture, and the formation mechanism of their water system by the dissolution experiments of chemical components in rocks with sulfuric acid. pH values increased from the upper (Akanuma pond) to the lower stream (Aonuma pond) of the water system, together with changes in the major ionic components of calcium-aluminium-sulfate type to sodium-calcium-chloride type water system indicating the supply of new subsoil water. Low oxidation-reduction potential of Rurinuma pond and Aonuma pond imply the supply of deep groundwater to the ponds. REE concentrations of the Goshikinuma water system and surrounding rocks showed zigzag pattern, following Oddo-Harkins rule, and also showed the right down chondrite-normalized REE pattern (REE/chondrite) all the samples. Dissolution experiment of rocks by sulfuric acid indicates similar REE pattern between rocks and the Goshikinuma water system. These results reveal that REEs are dissolved from the rocks in the Goshikinuma water system. Eu is distributed in acid resistant matrices of rocks, and thus negative anomaly index of Eu to chondrite shows deep (low) values.

¹⁾ 東邦大学大学院理学研究科 〒274-8510 千葉県船橋市三山 2-2-1. *現在: (公財)日本分析センター, むつ分析科学研究所, 〒035-0064 青森県むつ市港町 4-24. ¹⁾ Graduate School of Science, Toho University, Miyama 2-2-1, Funabashi-shi, Chiba 274-8510, Japan. *Present address: Mutsu Analytical Sciences Laboratory, Japan Chemical Analysis Center, Minatomachi 4-24, Mutsu, Aomori Prefecture 035-0064, Japan. *Corresponding author: E-mail t-sanada@jcac.or.jp, TEL 0175-22-9190, FAX 0175-31-0873.

²⁾ 東京理科大学理学部 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3, 連絡先: 〒349-0144 埼玉県蓮田市椿山 2-2-10. ²⁾ Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan. Contact address: 2-2-10 Tsubakiyama, Hasuda-shi, Saitama 349-0144.

³⁾ 大妻女子大学社会情報学部 〒206-8540 東京都多摩市唐木田 2-7-1. ³⁾ School of Social Information Studies, Otsuma Women's University, Karakida 2-7-1, Tama, Tokyo 206-8540, Japan.

Key words : Goshikinuma water system, Urabandai, inorganic component, rare earth element (REE), acid soluble elements, Eu anomaly

要 旨

本研究では、福島県裏磐梯の銅沼から裏磐梯スキー場を経て五色沼に至る五色沼水系の水質、主要化学成分および希土類元素 (REE) の地球化学的特徴を明らかにし、種々の硫酸イオン濃度による岩石からの溶出実験により、水-岩石相互作用による REE の溶出挙動を検討し、Eu の負のアノマリーの解明および REE による五色沼流入水系の沼水の生成機構を考察した。

五色沼流入水系の pH は 3.39~5.90 で銅沼から青沼に流下するに従い高くなる傾向を示し、主要化学成分が銅沼の硫酸カルシウム・アルミニウム型から瑠璃沼や青沼では塩化ナトリウム型の伏流水が供給されていることが示された。また、瑠璃沼と青沼の酸化還元電位は低く、地下深部からの地下水が流入していることが示唆された。銅沼からスキー場を伏流して流下する一連の五色沼水系では、青沼において Na-Cl 型の水の流入が明らかとなり、その寄与は一定ではなく変動していることが示された。五色沼流入水系の水と岩石の REE 濃度は、Oddo-Harkins 則に従いジグザグパターンを示し、右下がりの REE パターンを示したことから、REE は岩石から溶出したものと考えられる。五色沼流入水系の水の流下に伴う LREE 濃度の減少傾向は、水-岩石相互作用による溶出に伴い pH が上昇し、そこで生じた水酸化鉄と共沈することにより水系から取り除かれることが示唆される。また、五色沼流入水系の水の REE 濃度は年によって変化するが、そのパターンは一定であることが明らかとなった。また、各種濃度の硫酸イオンによる岩石からの溶出実験では、コンドライトで規格化した REE パターン (REE/コンドライト) が五色沼水系と類似していることから、五色沼水系の REE は周囲の岩石と H₂SO₄ 型の水との相互作用により生成されたものと思われる。さらに、銅沼の水が裏磐梯スキー場に伏流し瑠璃沼および青沼に流下する過程で、Eu は他の REE と異なり耐酸性の鉱物に含まれていることから、相対的に溶出せず、そのため Eu の負のアノマリーが大きくなったと考えられる。

キーワード：五色沼水系、裏磐梯、無機成分、希土類元素 (REE)、岩石溶出実験、Eu アノマリー

1. はじめに

水系の化学的特徴、温泉の成因、湧出機構の解明および温泉水の流動経路の地球化学的研究には、主要化学成分 (高松, 1986; 木川田ら, 2002) や δD や $\delta^{18}O$ などの安定同位体比 (Sakai and Matsubaya, 1974; 武藤・松葉谷, 2002) などが用いられている。また、微量元素は岩石や鉱物の生成過程を推定するなど、地球上での物質循環を明らかにすることができ、とくに希土類元素 (REE) をコンドライト (例えば, Leedey Chondrite) で規格化した REE パターン (Masuda *et al.*, 1973; Masuda, 1975) は、地球上の諸現象における元素分配を論ずる上で重要な指標のひとつとなっている。近年分析機器の発達により微量成分の測定が容易になり、火山性酸性水の REE の挙動 (Gammons *et al.*, 2005) や中性温泉中のランタノイド元素存在量 (Kikawada *et al.*, 1999)、太平洋の REE に関する地球化学的研究 (本郷, 2005) など、様々な天然水中の REE の研究が報告されている。

REE はスカンジウム (Sc)、イットリウム (Y) およびランタノイド (La~Lu) 15 元素の総称である (本研究では Pm を除く La~Lu のランタノイド 14 元素を「REE」とする)。REE の特徴のひとつは、原子番号の増加と共にイオン半径が連続的に減少するランタノイド収縮である。これは 4f 軌道に電子が順次充填されていくためであり、REE はイオン半径の効果が大きく反映される元素群であり、様々な地球化学的過程を考察する上で有用な手段である。また、元素の存在量は Oddo-

Harkins 則として知られているように、偶数の原子番号の元素の存在量が両側の奇数の原子番号のそれより大きいので、ジグザグのパターンを示す。一方、REE は通常 3 価の陽イオンになるが、還元的环境下では Eu は 2 価の陽イオンとなり、その結果イオン半径が変化し他の REE と異なった挙動を示す。これが、Eu の異常 (アノーマリー) として現れ、分別が起きた際の酸化的あるいは還元的环境下にあったかどうかの情報を得ることができる (松尾, 1999)。さらに、液体と固体 (例えば水と岩石、溶とコロイドなど) の相互反応を解明する上で REE パターンは地球化学的トレーサーとしての役割を果たし得る。

福島県裏磐梯にある五色沼は、青、青白、青緑、緑青、赤褐色等の様々な色を呈する瑠璃沼、青沼、弁天沼、赤沼、毘沙門沼などの湖沼群である (千葉ら, 1986; 千葉, 1989; Takamatsu *et al.*, 2010)。五色沼が形成されたのは 1888 年の磐梯山の噴火で、その五色沼の水源の一つとして銅沼 (あかぬま) があり、この沼の水が北側にある裏磐梯スキー場に伏流して、五色沼の瑠璃沼に達し、青沼そして弁天沼へ流れ最終的に毘沙門沼へ水が流動している (千葉ら, 1986; 千葉, 1989)。

本研究では、裏磐梯の銅沼から裏磐梯スキー場を経て五色沼に至る五色沼水系の水質や主要化学成分および REE の地球化学的特徴を明らかにし、それらの起源や挙動を調べた。また、pH や水-岩石比を変えた岩石からの溶出実験により、水-岩石相互作用による REE の溶出挙動を明らかにし、Eu の負のアノーマリーの解明および REE による五色沼流入水系の沼水の生成機構を考察した。

2. 材料と方法

2.1 試料

2005 年 8 月に五色沼流入水系より 7 試料 (①銅沼, ②銅沼下の沼, ③スキー場湧水-1, ④スキー場湧水-2, ⑤スキー場湧水-3, ⑥瑠璃沼, ⑦青沼) を採取した (Fig. 1)。REE 測定用試料は孔径 0.45 μm メンブランフィルターでろ過後、少量の硝酸を添加してスピッツ管に保存した。Ca, Mg, Fe 測定用および SiO_2 測定用試料は、それぞれポリビンに採取し、Ca, Mg, Fe 用には硝酸、 SiO_2 測定用

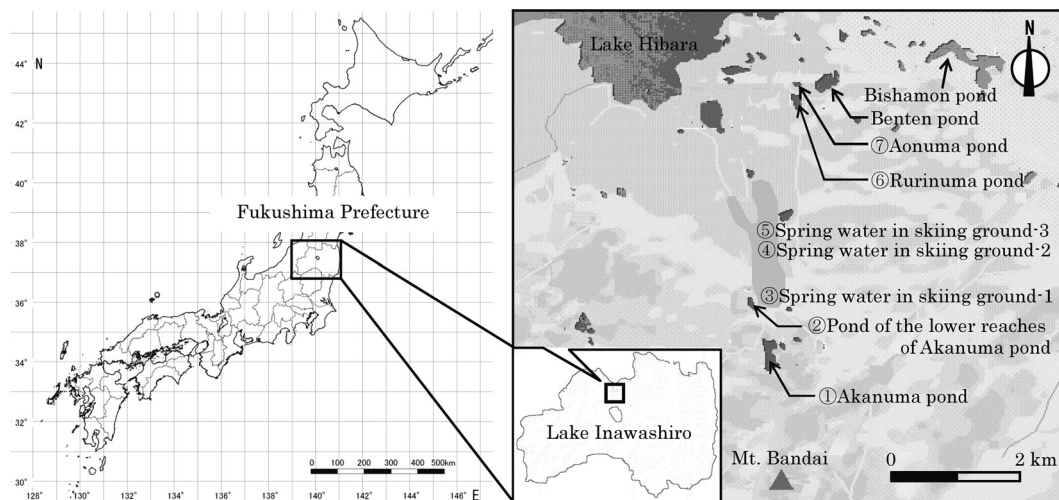


Fig. 1 Sampling sites of water samples in the Goshikinuma water system of Urabandai in Fukushima Prefecture.

には塩酸を添加し保存した。水試料の pH, ORP, 水温, 電気伝導度は, それぞれ東亜電波工業製 HM-14P, CUSTOM 製 CT-500, 東亜電波工業製 CM-14P を用いて採取時に現地で測定した。また同時に銅沼と青沼の中間に位置する裏磐梯スキー場で, 比較的風化していない岩石試料を 2002 年 (岩石 A) および 2005 年 (岩石 B) に採取した。

2.2 試薬

試薬は全て特級 (和光純薬工業製) または分析用超高純度試薬 (多摩化学工業製, TAMAPURE-AA-100) を用いた。REE の標準液は多元素同時標準溶液 10 ppm (SPEX Industries, Inc 製) を用いた。試料および試薬の希釈, 器具の洗浄には日本ミリポア社製 Milli-Q Element A-10 超純水製造装置により製造した超純水を用いた。

2.3 方法

1) 無機主要成分および REE の定量

水試料の Na^+ , K^+ は原子吸光光度計 (HITACHI 製 A-1800 型), Ca^{2+} , Mg^{2+} は誘導結合プラズマ発光分光分析装置 (SEIKO 製 SPS3000 型), SiO_2 , ΣFe は吸光光度計 (HITACHI 製 U-3210), 陰イオンの Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} はイオンクロマトグラフ (Dionex 製 QIC ANALYZER) を用いて測定した。REE 濃度は誘導結合プラズマ質量分析装置 (Hewlett Packard 製 HP 4500 および Aglient Technologies 製 Aglient 7500) を用いて内標準元素に In を添加し測定した。

裏磐梯スキー場で採取した岩石試料は, 表面をハンマーで削り取り, 可能な限り均質かつ中心部の新鮮な部分を適当な大きさまで粉碎した後, 自動乳鉢 (日陶科学製 AMN-1000) で粉碎し 200 メッシュ以下にして分析試料とした。分析試料 0.1 g を精秤したのち, 硝酸, フッ化水素酸および過酸化水素水を加え, 加圧分解装置 (サンプラテック製 Super 耐圧分解容器) で分解した。その後, 分解液をテフロン皿へ移しホットプレート上で蒸発乾固させ硝酸 10 cm^3 を加え再び乾固し, フッ化水素酸を完全に取り除き, 最後に硝酸を添加して乾固物を溶解し定容した。この溶液を用いて, Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} は原子吸光光度法 (HITACHI 製 170-10 型), Ti^{4+} , Al^{3+} , Mn^{2+} は ICP-AES 法 (SEIKO 製 SPS3000 型), ΣFe は吸光光度法 (HITACHI 製 U-3210 型) でそれぞれ測定した。また, 別途試料を精秤しアルカリ溶融後塩酸で溶解してろ過した後, 残渣を白金るつぽに入れ電気炉で灰化し秤量した。これにフッ化水素酸を添加して蒸発乾固し, 再び秤量してその差から SiO_2 含量を求めた。 $\pm\text{H}_2\text{O}$ は重量法により求めた。

2) 岩石の硫酸溶液による溶出実験

岩石の溶出実験はバッチ法により行った (真田ら, 2003, 2013)。反応液は銅沼の主要な成分が硫酸イオンであることを考慮し, (A) $5 \times 10^{-2}\text{ mol dm}^{-3}$, (B) $5 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$, (C) $5 \times 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸酸性溶液とした。反応温度は銅沼の水温が 23.9°C だったことを考慮して $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に設定した。

上述のように調製した硫酸溶液 300 cm^3 を反応容器に入れ, REE の定量に用いた岩石 B と同じ試料を 10 g 量りとり, 反応容器に加えた。テフロン製の攪拌子を取り付けたガラス製の攪拌棒にて回転速度約 200 rpm で攪拌させ, 一定時間 (10, 20, 30, 60, 120, 240 および 360 min) ごとに試料を $9\sim 10\text{ cm}^3$ ずつシリンジで採取した。採取した試料は直ちに孔径 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過し, 分析試料とした。

また, 上述の条件と比較するために水-岩石比と硫酸イオン濃度を変えたものとして, (D) $25 \pm 1^\circ\text{C}$ で $5 \times 10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$, (E) $60 \pm 1^\circ\text{C}$ で $5 \times 10^{-1}\text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸酸性溶液 300 cm^3 に岩石 1 g を加え, 同様に溶出実験を行った。

さらに pH が上昇するに従い水酸化鉄沈殿が生成し, 共沈殿により水系から REE が取り除かれ

ることを確認するために、(A) では 360 min 攪拌した後ろ過して岩石粉末を取り除いた溶液に、 FeSO_4 を超純水に溶解して過酸化水素水を加えたものを混合し一晩攪拌した。生成した水酸化第二鉄 (III) 沈殿を孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ メンブランフィルターでろ過し、ろ液中の REE 濃度を測定した。

3. 結果および考察

3.1 五色沼流入水系の地球化学的特徴

1) 水質および主要化学成分

五色沼流入水系の水の T_w (水温), pH, EC (電気伝導度), ORP (酸化還元電位) および無機主要成分濃度をそれぞれ Table 1 および Table 2 に示した。五色沼流入水系の水温は, $17.1\sim 27.8^\circ\text{C}$ で、比較的溫度の変動は小さかった。pH は $3.39\sim 5.90$ と変動は小さく銅沼から青沼に流下するに従い高くなる傾向を示した。電気伝導度は, $65.5\sim 179.6\ \text{mS/m}$ で銅沼およびスキー場湧水-1 が低く、その他の水は高く 3 倍以上の大きな変動であった。酸化還元電位は $206\sim 491\ \text{mV}$ で、瑠璃沼と青沼

Table 1 Water temperature, pH, electric conductivity (EC) and oxidation-reduction potential (ORP) in the Goshikinuma water system of Urabandai (Sampling date : Aug. 11, 2005).

Sampling site	Water temp. ($^\circ\text{C}$)	pH	EC (mS/m)	ORP (mV)
① Akanuma pond	23.9	3.39	176.6	491
② Pond of the lower reaches of Akanuma pond	23.7	3.48	65.5	477
③ Spring water in skiing ground-1	26.4	3.72	91.5	452
④ Spring water in skiing ground-2	18.2	3.93	179.6	430
⑤ Spring water in skiing ground-3	17.1	4.09	166.5	471
⑥ Rurinuma pond	27.8	4.90	122.7	288
⑦ Aonuma pond	25.3	5.90	135.4	206

Table 2 Concentrations of major chemical components (ppm) in the Goshikinuma water system.

Sampling site	Na^+	K^+	Al^{3+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	ΣFe	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_2	Ion equivalent balance* (%)
① Akanuma pond	29.2	2.59	99.1	246	38.2	5.02	1.31	1380	117	-2.56
② Pond of the lower reaches of Akanuma pond	7.39	0.75	24.3	60.7	9.52	0.811	0.290	328	25.7	-7.13
③ Spring water in skiing ground-1	16.3	3.31	43.5	117	19.6	0.197	1.21	494	71.6	2.62
④ Spring water in skiing ground-2	36.7	6.06	n.a.*	288	48.6	0.057	1.89	1210	115	-10.6
⑤ Spring water in skiing ground-3	33.3	6.19	n.a.*	249	44.4	0.287	1.60	1080	112	-11.5
⑥ Rurinuma pond	59.8	11.8	n.a.*	150	31.2	0.116	59.3	551	75.7	-0.65
⑦ Aonuma pond	105	18.3	n.a.*	125	30.2	0.128	129	495	78.8	-0.64

* n.a. : not analyzed.

* Ion equivalent balance : $\frac{(\Sigma \text{ cation} - \Sigma \text{ anion})}{(\Sigma \text{ cation} + \Sigma \text{ anion})} \times 100$

は他の沼と比較して約2分の1の値であった。この2つの沼水が他の水と比較して還元的になっているのは、地下深部からの地下水が流入していることを示唆している。

五色沼流入水系のpHの変化は銅沼のpHは最も低い3.39で、流下していくにつれて高くなり、青沼では5.90となった。銅沼からスキー場湧水-3にかけて水-岩石相互作用と沢水などの天然水による希釈によって徐々にpHが上昇し、瑠璃沼でNa-Cl型の水が混合し始め、青沼ではNa-Cl型の水の混合割合が増加することによってさらにpHが上昇したと考えられる (Table 1)。

流下過程におけるECの変化については最高値は179.6 mS/mのスキー場湧水-2で、最低値は65.5 mS/mの銅沼下の沼であった。銅沼からスキー場湧水-2、スキー場湧水-3に流下し、瑠璃沼付近で沢水、Na-Cl型の地下水の混合により希釈されECが減少し、青沼ではNa-Cl型の地下水が混入したことによりECが上昇したと考えられる (Table 1)。

銅沼下の沼は銅沼と比較してpHおよびORPは変わらないが、ECや主要成分濃度、硫酸イオン濃度が低い (Table 2)。これは地下水や表流水による希釈が考えられ銅沼から銅沼下の沼へ水の寄与は少ないと考えられる。

スキー場湧水-1は銅沼と比較してpHがやや上昇し、ECが約2分の1と低く、ORPもやや低い値となった。K⁺以外の主要成分濃度も低く、これはスキー場湧水-1が銅沼から流下していく途中で地下水や表流水により希釈されているためと考えられる (Table 1)。

スキー場湧水-2および-3はスキー場湧水-1と比較してpHがやや上昇し、ECが約2倍と高い値となった。主要成分濃度も高く、特にNa⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻およびSO₄²⁻濃度が著しく高く、これはスキー場の湧水が流下していく過程でNa-Cl型およびCa-SO₄型の地下水が混入したためと考えられる (千葉ら, 1986)。

主要化学成分の結果から求めたイオン当量濃度の割合をFig. 2に示した。イオン当量濃度はAl³⁺の測定データが無いスキー場湧水-2および-3を除き、10%の範囲内で陽イオンおよび陰イオンでバランスが取れていた。瑠璃沼および青沼もAl³⁺のデータは無いが、pHがそれぞれ4.90および5.90で、鉄と同様に沈殿が生成し沼水から除去されその濃度は低く差が認められなかったものと考えられる。なお、ECが上昇し溶存成分が増加しているが、これはNa⁺、K⁺やCl⁻が寄与しているものと考えられる。

一方、スキー場湧水-2および-3のイオンバランスは、それぞれ-10.6%および-11.5%で陽イオンが足りない結果となり、pHが4前後であることを考慮すると溶存成分としてAl³⁺が寄与しているものと考えられる (Table 2)。なお、イオンバランスから試算した両湧水中のAl³⁺濃度は90 ppm程度となった。この試算値はスキー場湧水-1 (43.5 ppm)と比較して約2倍の濃度であるが、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺およびSO₄²⁻濃度も同様に2倍程度となっており、前述のように流下の過程でNa-Cl型およびCa-SO₄型の地下水がスキー場の湧水に混入しているものと考えられる。

銅沼の沼水は他の沼からの水の流入がなくこの沼の南にある噴気孔でH₂SやSO₂などが地上付近で酸化され、硫酸となって沼水にもたらされることで酸性のH-SO₄型の沼水となっている。また、五色沼水系の沼水は銅沼から流下してくるH-SO₄型の水と地下深部のマグマからもたらされる火山性のNa-Cl型の地下水が瑠璃沼付近で混合して生成しているものと推定されている (千葉, 1989)。瑠璃沼でNa⁺およびCl⁻の濃度が銅沼~スキー場湧水-3の水に比べ非常に高い値を示したことは瑠璃沼からNa-Cl型の水が混合していることを示しており、青沼ではさらにNa⁺およびCl⁻の濃度が高く、瑠璃沼よりもその寄与が大きいことを示している。

青沼のpHおよびNa⁺の濃度変化を1999年から2005年の6年間についてFig. 3に示した。わずかな期間の測定結果ではあるが、その値は大きく変動しさらに両データは同期しており、これは地下深部からNa-Cl型の水が流入していることを示している。真田ら (2008)によると、Na-Cl型の温

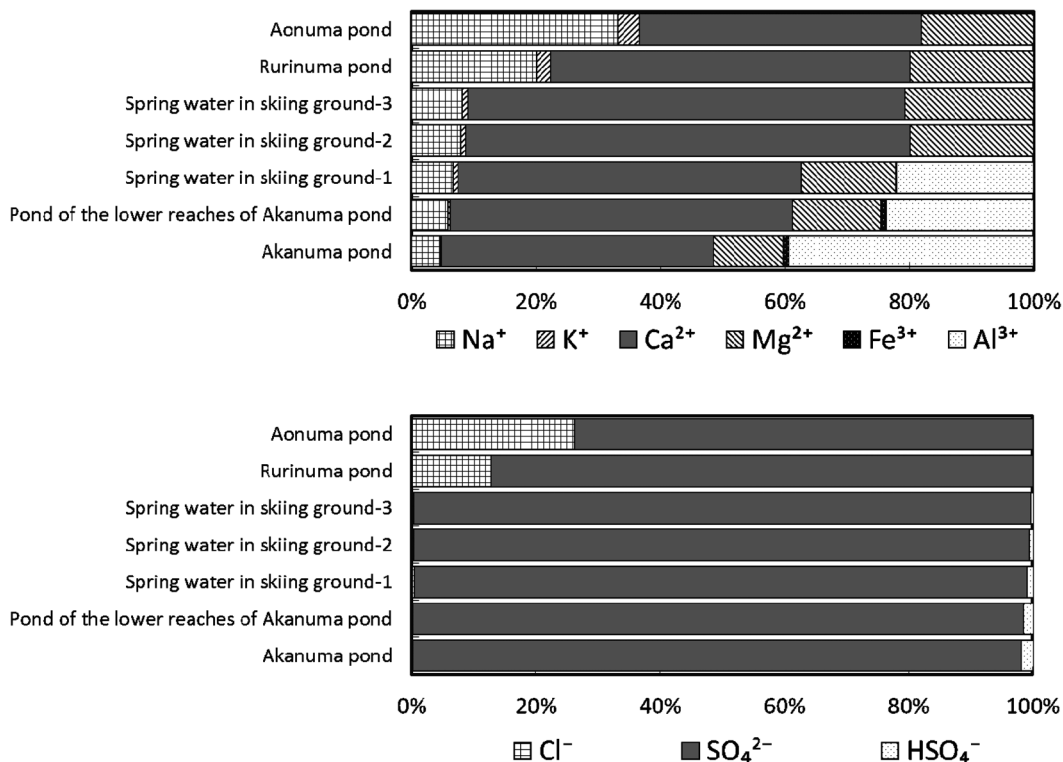


Fig. 2 Relative abundance of cation and anion equivalents in the Goshikinuma water system. Relative abundance of cation equivalents in spring water in skiing ground-2, 3, Rurinuma pond and Aonuma pond were shown except for Al^{3+} .

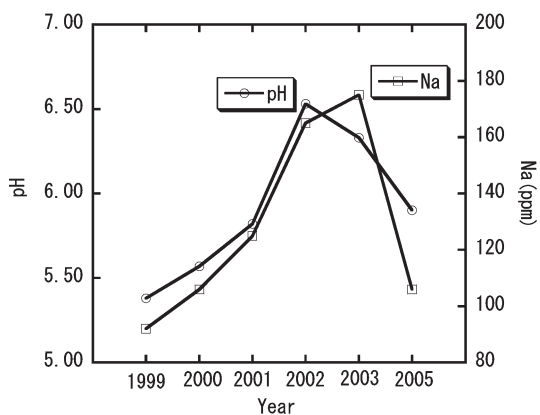


Fig. 3 Change s in pH and sodium ion concentrations in Aonuma pond in the Goshikinuma water system.

泉水にはREEはほとんど含まれていないことが明らかとなっており、瑠璃沼および青沼に地下深部からNa-Cl型の地下水が流入すればREEは希釈されることになり、さらにその流入量が変動していればREE濃度も大きく変動することが考えられる。

2) 希土類元素 (REE)

五色沼流入水系のREE濃度はスキー場湧水-2のCeが83.34ppbで最も高く、銅沼下の沼のLuが0.12ppbで最も低かった (Table 3)。いずれの試料もOddo-Harkinsのジグザグパターンを示していた。また、五色沼流入水系のREEでは軽希土類元素 (LaからSm; LREE) が高く重希土類元素 (EuからLu;

HREE) が低い右下がりのパターンを示した。LREEではPrを中心に凸型の傾向を示し、HREEではGdからLuまで緩やかに右下がりの傾向を示した。また、いずれの試料においてもEuの負のアノマリーが顕著に見られた (Fig. 4)。

Table 3 REE Concentration (ppb) in the Goshikinuma water system.

	① Akanuma pond	② Pond of the lower reaches of Akanuma pond	③ Spring water in skiing ground-1	④ Spring water in skiing ground-2	⑤ Spring water in skiing ground-3	⑥ Rurinumama pond	⑦ Aonuma pond
La	15.75	3.60	10.72	28.10	26.10	15.84	9.60
Ce	46.36	10.63	29.50	83.34	74.10	35.52	19.74
Pr	6.96	1.57	4.18	12.39	10.93	5.32	3.00
Nd	34.77	7.94	19.68	58.49	51.86	23.84	13.63
Sm	10.06	2.15	5.04	16.33	13.80	5.91	3.34
Eu	2.23	0.52	0.81	2.50	2.32	0.86	0.46
Gd	12.37	2.75	6.33	20.15	18.76	7.59	4.22
Tb	1.94	0.44	0.94	3.16	2.89	1.22	0.64
Dy	10.99	2.37	5.38	18.42	16.61	7.18	3.71
Ho	2.11	0.48	1.06	3.66	3.37	1.42	0.74
Er	5.55	1.23	2.77	10.22	9.27	3.98	2.03
Tm	0.70	0.15	0.35	1.31	1.18	0.52	0.25
Yb	4.06	0.88	2.10	8.06	7.58	3.11	1.38
Lu	0.60	0.12	0.32	1.19	1.09	0.45	0.21

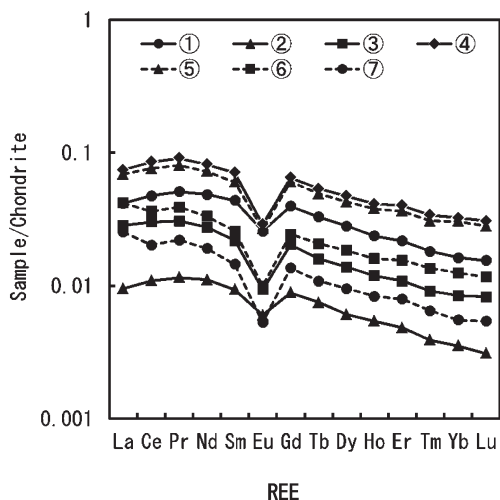


Fig. 4 Chondrite-normalized REE patterns in the Goshikinuma water system in 2005. ① Akanuma pond, ② Lake of the lower reaches of Akanuma pond, ③ Spring water in skiing ground-1, ④ Spring water in skiing ground-2, ⑤ Spring water in skiing ground-3, ⑥ Rurinumama pond, ⑦ Aonuma pond

次にREEパターンの変化の指標の一つであるEuの負のアノマリーを定量的に評価するため、2000年、2001年、2002年および2005年の6年間に採取された五色沼流入水系の湧水等のEuの負のアノマリーをEu/Eu*という指標(Worash *et al.*, 2001)で評価した(Table 4)。この値が低いほどEuの負のアノマリーが深いことを示す。いずれの試料も場所によりその値に差はあるが年変動は小さく(変動係数は最大で4.0%)、ほぼ一定の値を示していることが明らかとなった。

場所ごとに見ていくと、銅沼と銅沼下の沼では約0.62でほぼ同じ値で、スキー場湧水-1, -2, -3はともに約0.43で銅沼よりもEuの負のアノマリーが深くなった。また、瑠璃沼(0.37)、青沼(0.39)と水が流下していくに従いEuの負のアノマリーが深くなった。これは岩石からREEが溶出する際、Euは他のREEと異なり耐酸性の鉱物に含まれているため溶出速度が遅いため、水-岩石相互作用における酸濃度によ

りアノマリーの深さに違いが現れたと考えられる。

銅沼と銅沼下の沼のREEパターンを5つの指標で評価し、数値化してTable 5に示す。LREE/HREE, La_N/Yb_N, La_N/Lu_NはLREEとHREEの減少や増加を表し、この値が高ければLREEがHREE

Table 4 Annual changes of Eu anomaly (Eu/Eu*) in the Goshikinuma water system.

Sampling site	2000	2001	2002	2005	RSD (%)
① Akanuma pond	0.615	0.621	0.617	0.632	0.379
② Pond of the lower reaches of Akanuma pond	0.615	n.a.**	n.a.**	0.651	4.04
③ Spring water in skiing ground-1	n.a.**	n.a.**	n.a.**	0.445	—
④ Spring water in skiing ground-2	0.435	0.430	0.427	0.426	1.02
⑤ Spring water in skiing ground-3	n.a.**	n.a.**	n.a.**	0.446	—
⑥ Rurinuma pond	0.375	0.360	0.371	0.375	1.87
⑦ Aonuma pond	0.378	0.370	0.398	0.398	3.17

Eu/Eu was defined by $\text{Eu}_N/\sqrt{(\text{Sm}_N \times \text{Gd}_N)}$, N = chondrite normalized value

** n.a. : not analyzed

Table 5 Ratio of LREE to HREE and selected elements in Akanuma pond and the lake of the lower reaches of Akanuma pond.

	② Akanuma pond	② Pond of the lower reaches of Akanuma pond
LREE/HREE	1.05	1.06
La _N /Yb _N *	2.55	2.70
La _N /Lu _N *	2.67	2.97
La _N /Sm _N *	0.95	1.02
Gd _N /Yb _N *	2.44	2.51

*REE_{1N}/REE_{2N} was defined by $\frac{REE1_{sample}/REEchondrite}{REE2_{sample}/REEchondrite}$

に比べて高濃度に含まれていることを示す。一方、La_N/Sm_N は LREE の傾きを示し、Gd_N/Yb_N は HREE の傾きを示す。

LREE と HREE の比は銅沼が 1.05、銅沼下の沼が 1.06 でほぼ一致していた。また、La_N/Yb_N、La_N/Lu_N は銅沼下の沼の値がいずれもやや高い値となり、銅沼下の沼の LREE が高いことを示している。また、La_N/Sm_N および Gd_N/Yb_N はほぼ同じ値となり、LREE と HREE の傾きは同じであった。以上のことから、銅沼下の沼の REE パターンは、銅沼のそれより LREE がやや高い形を示しているが LREE/HREE、La_N/Sm_N および Gd_N/Yb_N は同程度の値であることから二つの沼の REE パターンは酷似していることが明らかとなった。

以上のことから銅沼と銅沼下の沼は、沼水の生成機構は類似していると考えられ、例えば異なる噴気孔由来の硫酸酸性沼水が流入してその過程で周囲の岩石成分を溶出していると考えられる。しかし、前述のように主要成分濃度や硫酸イオン濃度が異なることから、銅沼は銅沼下の沼への寄与は少ないと考えられる。

3.3 化学成分の生成機構

1) 岩石の無機主要成分濃度と REE 濃度

Table 6 に 2002 年と 2005 年に裏磐梯スキー場で採取した岩石の無機主要成分の分析結果を示した。両岩石の化学組成は良く一致しており、同種の岩石であると考えられる。これらの岩石の化学成分の合計はほぼ 99% で、繰り返し精度も変動係数で最大約 3.9% であり分析結果は妥当と考えら

Table 6 Comparison of chemical compositions (%) of rock A and rock B collected from the Goshikinuma water system.

Chemical component	Rock A (collected in 2002)	RSD (n=6)	Rock B (collected in 2005)	RSD (n=5)
SiO ₂	59.50	1.17	58.44	1.81
Na ₂ O	3.00	0.56	3.52	2.75
K ₂ O	1.00	1.00	1.12	3.86
MgO	6.77	1.16	3.54	2.50
CaO	3.22	0.32	5.60	3.29
TiO ₂	8.18	0.38	0.76	0.72
Al ₂ O ₃	15.78	0.73	16.26	1.16
MnO	0.85	0.52	0.16	2.76
ΣFe ₂ O ₃	0.16	0.72	7.90	1.18
H ₂ O (+)	0.18	3.54	1.29	2.60
H ₂ O (-)	0.16	3.53	0.57	2.01
Total	98.80	—	99.16	—

れる。この岩石の SiO₂ 濃度は 2 試料とも 60% と比較的高く、磐梯火山を構成している岩石は安山岩であり (中村, 1978), 安達太良火山の岩石 (主として安山岩) の SiO₂ 濃度も 60% 程度である (藤縄, 1980; Fujinawa, 1992; 藤縄・鎌田, 2005) ことから、今回の結果はこれと同程度であるので安山岩質であると判断される。また、Al₂O₃ 濃度が約 16% で安達太良火山の岩石の Al₂O₃ 濃度 (藤縄, 1980; 藤縄・鎌田, 2005, 大久保・藤田, 2007) と同程度 (通常 15~20%) であることからそのように考えられる。次に、風化による変質は主要成分では、SiO₂, Al₂O₃, CaO, FeO (ΣFe) 等の濃度で判断することができる (西村, 1987)。すなわち、岩石 A および岩石 B のこれらの濃度を、岩石の新鮮な部分を分析に供し得られたこれまでの報告値 (藤縄, 1980; Fujinawa, 1992; 藤縄・鎌田, 2005) と比較するといずれも同程度であるので、未変質に近いものであると考えられる。

裏磐梯スキー場で 2002 年 (岩石 A) および 2005 年 (岩石 B) に採取した岩石の REE 濃度を Fig. 6 に示す。両岩石の REE 濃度は無機主要成分濃度と同様によく一致していた。もっとも高い値は、Ce の 23.7 ppm で最も低い値は Lu の 0.33 ppm であった。REE 濃度は原子番号が偶数の元素は隣接する奇数の元素よりも高濃度に存在するという Oddo-Harkins 則に従った典型的なジグザグパターンを示した。

2002 年および 2005 年に裏磐梯で採取した岩石の REE パターンを Fig. 6 に示した。両岩石の結果を比較すると軽希土類元素で若干の差が認められるもののほぼ同様なパターンを示しており、軽希土類元素が重希土類元素よりもやや高かった。また、Eu の負のアノマリーは認められなかった。

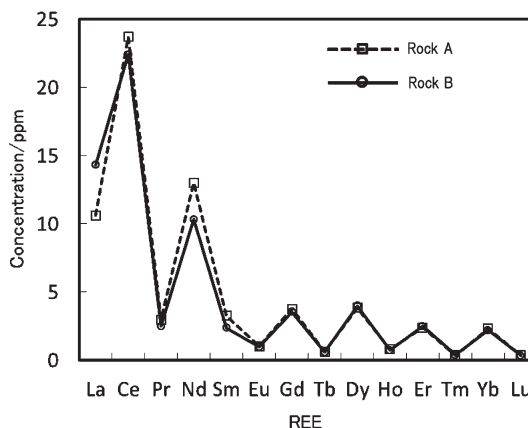


Fig. 5 REE concentration of rocks collected from the Goshikinuma water system in 2002 and 2005.

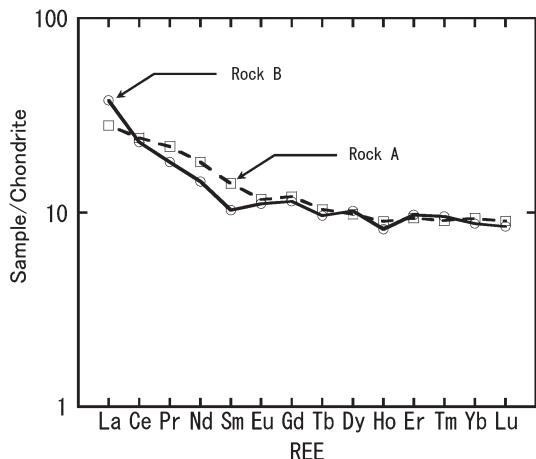


Fig. 6 Chondrite-normalized REE patterns of rocks collected from the Goshikinuma water system in 2002 (Rock A) and 2005 (Rock B).

溶出条件が同じ (A), (B) および (C) を比較すると, pH が一番低い (A) の溶出量の変化が大きく溶出量も多い. 溶出時間が初期の段階 (10 分) ですでに他と比較して高いため, 変化量が少なく見えるが, これは早い段階で急速に溶出しているためであると考えられる. また, いずれのパターンも Eu の負のアノマリーを示しており, 溶出初期の形を残して逐次溶出している様子が分かる. (C) はさらに pH が高いので, 溶出速度が遅く溶出量も少なくなっている. 次に, (A) の水酸化第二鉄 (Ⅲ) による鉄共沈実験の REE 濃度の変化量を Table 7 に示した. REE が鉄共沈により取り込まれ, 水系から除去されていることが明らかとなった. これは流下に伴い pH が上昇し, 水酸化鉄が生じることにより水系から REE が除去される一つの要因になると思われる. 真田ら (2006) は長瀬川において流下に伴い鉄質沈殿物により REE が河川水から除去されることを示しており, この結果はこれと調和的である.

次に, 水一岩石比と温度を変えた条件の溶出実験 (D) および (E) では, 両条件とも Eu の負のアノマリーが認められ, 上述の 3 つの条件と同じ傾向が見られる. また, 温度が高い (E) は温度が低い (D) と比較して溶出量が多くなっている. ここで特徴的なのは (E) の条件で, 溶出時間と共に Eu の負のアノマリーが小さくなり均一溶解に近い REE パターンを示した. (E) は最も溶出しやすい条件であり (水一岩石比: 300:1, pH≈0.1, 温度: 60℃) 鉱物種による REE の溶出率の差が顕著でなくなり, 結果的に均一溶解に近い溶出になったことが示唆される. 次に, (D) と (E) の溶出時間による Eu/Eu* の変化を Fig. 8 に示した. 硫酸イオン濃度, 水一岩石比は同じ条件で, 溶液の温度のみ異なるが, 温度が 25℃ の (D) では Eu の溶出速度は溶出時間に関係なくほぼ一定で低いままであったが, 温度が 60℃ の (E) では岩石からの Eu の溶出量が溶出時間とともに上昇した. このことから磐梯で採取した岩石からの Eu の溶出速度は温度に大きく支配されることが明らかとなり, 温度が高く pH が低い場合には均一溶解が顕著に起こることが分かった.

2) 硫酸溶液を用いた溶出実験による化学成分の生成機構の解明

反応溶液が (A) 25℃ の $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, (B) 25℃ の $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, (C) 25℃ の $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ および水一岩石比が異なる, (D) 25℃ の $5 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, (E) 60℃ の $5 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ のそれぞれの硫酸イオン濃度の条件下における溶出実験の REE パターンを Fig. 7 に示した. なお, La はブランクテストから反応容器によるバックグラウンドの上昇が確認されたので, プロットから除外した. どの条件下でも HREE になるにつれて右下がりになるパターンを示し, このパターンは五色沼流入水系の水の REE パターン (Fig. 4) と類似していることから五色沼流入水系の水の REE は磐梯で採取した岩石と H-

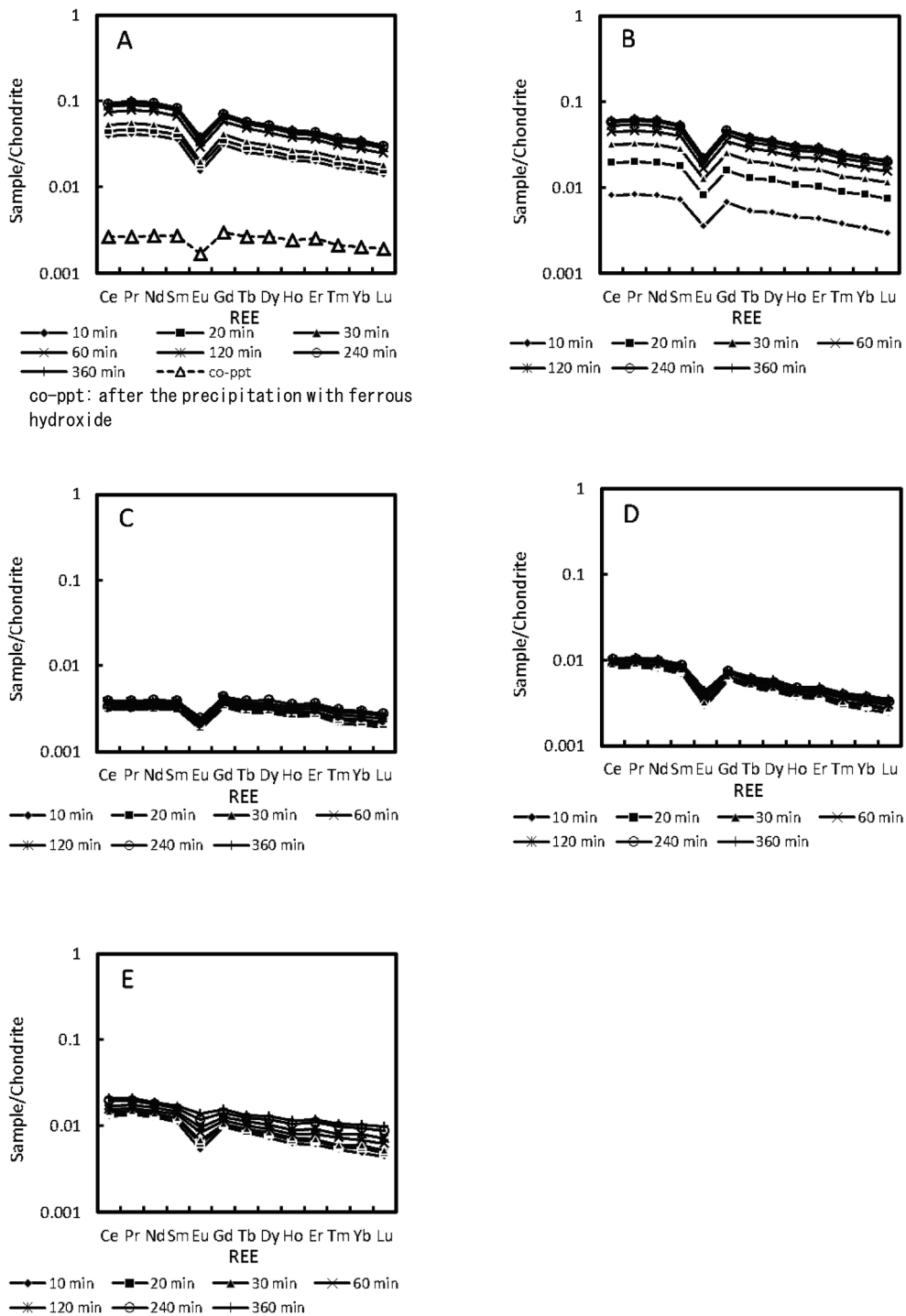


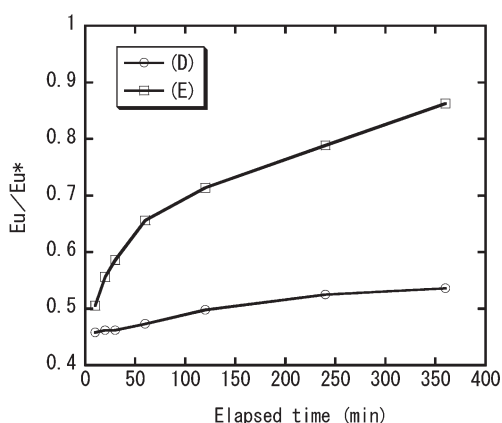
Fig. 7 Chondrite-normalized REE patterns in the dissolution experiments of rock B (10 g) with sulfuric acid $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ at 25°C (A), sulfuric acid $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ at 25°C (B), sulfuric acid $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ at 25°C (C), sulfuric acid $5 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ at 25°C (D), and rock B (1 g) with sulfuric acid $5 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ at 60°C (E).

Table 7 The ratio of REE concentrations after the precipitation with ferrous hydroxide to the concentrations after the dissolution from the rocks by sulfuric acid at condition (A)*

REE**	REE concentrations (ppb) after the dissolution from the rocks (a)	REE concentrations (ppb) after the precipitation with ferrous hydroxide (b)	Ratio (b/a)
Ce	2447	2077	0.849
Pr	345.1	291.4	0.844
Nd	1835	1564	0.852
Sm	584.3	499.8	0.855
Eu	142.1	120.4	0.847
Gd	899.0	756.7	0.842
Tb	151.4	128.8	0.851
Dy	985.7	844.7	0.857
Ho	206.0	177.1	0.860
Er	602.2	516.8	0.858
Tm	80.4	69.6	0.866
Yb	477.1	411.0	0.861
Lu	75.0	65.3	0.871

* Sulfuric acid ($5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) at 25°C.

** Excluded La (lanthanum) because of high blank concentration.

Fig. 8 Time course of Eu to Eu* ratio under (D) and (E) conditions (see Fig. 6). (D), H₂SO₄ solution at 25°C; (E), H₂SO₄ solution at 60°C.

銅沼の水の REE は南にある噴気孔で温度および硫酸イオン濃度が高い環境下で岩石から溶出していると考えられる。そして、銅沼の水が裏磐梯スキー場に伏流し瑠璃沼および青沼に流下する過程で、他の REE と異なり耐酸性の鉱物に相対的に多く含まれており溶出量が少ないため Eu の負のアノーマリーが深くなったと考えられる。

REE は通常 3 価の陽イオンとなるが、鉱物が生成する系が還元的环境であれば 2 価となる。これにより Eu は他の REE とイオン半径が異なり分別が生じる。溶出実験においてこの Eu の負のアノーマリーが見られる原因は、Eu が他の REE と異なる鉱物種に含まれることにより溶出の初期段階において、まず Eu に乏しい比較的耐酸性の弱い鉱物の分解が生じるためだと考えられ、一方溶出の際の温度が高いあるいは硫酸イオン濃度が高い場合は均一溶解に近い反応が進行し、他の REE とともに Eu が溶出し結果的に Eu の負のアノーマリーが生じないと推測される。

これらのことから Eu の負のアノーマリーの深さを指標として、銅沼から流下するに従ってそれが深くなったこと (Table 4) を考察すると、

4. 結 論

福島県の裏磐梯に位置する銅沼から裏磐梯スキー場を経て五色沼に至る五色沼水系の水質、主要

化学成分および希土類元素 (REE) の地球化学的特徴を明らかにし, 種々の硫酸イオン濃度による岩石からの溶出実験により, 水-岩石相互作用による REE の溶出挙動を検討し, Eu の負のアノマリーの解明および REE による五色沼流入水系の沼水の生成機構を考察した。

五色沼流入水系の水温は, 17.1~27.8°C で温度の変動は小さかった。pH は 3.39~5.90 で銅沼から青沼に流下するに従い高くなる傾向を示し, 主要化学成分が銅沼の硫酸カルシウム・アルミニウム型から瑠璃沼や青沼では塩化ナトリウム型の伏流水が供給されていることが示された。また, 瑠璃沼と青沼の酸化還元電位は低く, 地下深部からの地下水が流入していることが示唆された。銅沼からスキー場を伏流して流下する一連の五色沼水系では, 青沼において Na-Cl 型の水の流入が明らかとなり, その寄与は一定ではなく変動していることが示された。五色沼流入水系の水と岩石の REE 濃度は, Oddo-Harkins 則に従いジグザグパターンを示し, 右下がりの REE パターンを示したことから, REE は岩石から溶出したものと考えられる。

五色沼流入水系の水の流下に伴う LREE 濃度の減少傾向は, 水-岩石相互作用による溶出に伴い pH が上昇し, そこで生じた水酸化鉄と共沈することにより水系から取り除かれることが示唆される。また, 五色沼流入水系の水の REE 濃度は年によって変化するが, そのパターンは一定であることが明らかとなった。

各種濃度の硫酸イオンによる岩石からの溶出実験では, コンドライトで規格化した REE パターン (REE/コンドライト) が五色沼水系と類似していることから, 五色沼水系の REE は周囲の岩石と H-SO₄ 型の水との相互作用により生成されたものと思われる。さらに, 銅沼の水が裏磐梯スキー場に伏流し瑠璃沼および青沼に流下する過程で, Eu は他の REE と異なり耐酸性の鉱物に含まれていることから, 相対的に溶出せず, そのため Eu の負のアノマリーが大きくなったと考えられる。

今後は磐梯で採取した母岩の造岩鉱物の同定を行い, 鉱物種に分別して REE がどの鉱物にどれくらい含まれているかを検討し, REE の硫酸酸性水との相互作用の機構を詳細に解明する必要がある。例えば, 斜長石, 石英, 輝石, 角閃石等が含まれているのであれば, これらの鉱物の耐酸性を調べた上で, REE の水との相互作用の機構について検討を進めて行くことが重要である。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり, 東邦大学大学院理学研究科の宮川政文氏および東邦大学理学部化学科の松村一輝氏には試料の採取, 分析等でご協力をいただきました。記して感謝申し上げます。また, 2名の査読者には貴重なコメントを頂き感謝致します。

引用文献

- 千葉 茂, 朝倉誠司, 松本仁志 (1986): 裏磐梯五色沼の水質とその成因について, 福島大学理科報告, **38**, 19-29.
- 千葉 茂 (1989): 裏磐梯五色沼の水質と水の色. 化学と教育, **37**, 42-45.
- 藤縄明彦 (1980): 安達太良火山の地質と岩石. 岩鉱, **75**, 385-395.
- Fujinawa, A. (1992): Distinctive REE patterns for tholeiitic and calc-alkaline magma series co-occurring at Adataro volcano, Northeast Japan. *Geochem. J.*, **26**, 395-409.
- 藤縄明彦, 鎌田光春 (2005): 安達太良火山の最近 25 万年間における山体形成史とマグマ供給系の変遷. 岩鉱, **34**, 35-58.
- Gammons, C.H., Wood, S.A., Pedrozo, F., Varekamp, J.C., Nelson B.J., Shope, C.L. and Baffico, G. (2005): Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified

- watershed in Patagonia, Argentina, *Chem. Geol.*, **222**, 249-267.
- 本郷やよい (2005) : 太平洋の希土類元素に関する地球化学的研究, 東京大学大学院理学系研究科博士化学専攻博士論文.
- Kikawada, Y., Oi, T. and Honda, T. (1999) : Lanthanoid abundance in some neutral hot spring waters from Japan, : *J. Balneo. Japan.* **49**, 8-17.
- 木川田喜一, 大井隆夫, 小坂丈予 (2002) : 群馬県万座地域主要源泉の溶存成分濃度経年変化. *地球化学*, **36**, 35-49.
- Masuda A., Nakamura N. and Tanaka T. (1973) : Fine structure of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 239-248.
- Masuda, A. (1975) : Abundance of monoisotopic REE, consistent with the Leedeey chondrite values. *Geochem. J.*, **9**, 183-184.
- 松尾禎士 (1999) : 地球化学. p. 67, 講談社, 東京.
- 武藤倫子, 松葉谷治 (2002) : 秋田県玉川温泉における地熱水の成因及び地球化学的経年変動. *地球化学*, **36**, 81-88.
- 中村洋一 (1978) : アーバン・クボタ, 特集「火山」日本の火山 6, 磐梯山, 株式会社クボタ, 16-17.
- 西村年晴 (1987) : 風化作用による斜長石の変質一人形峠地域の花こう岩の例一, *兵庫教育大学研究紀要*, **8**, 107-115.
- 大久保雅弘, 藤田至則 (2007) : 地学ハンドブック第 6 版, p. 119, 築地書館, 東京.
- Sakai H. and Matsubaya, O. (1974) : Isotope geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solutions. *Econo. Geol.*, **69**, 974-991.
- 真田哲也, 高松信樹, 吉池雄蔵, 今橋正征, 樋口英雄 (2003) : 安山岩の溶出実験による秋田県玉川温泉における希土類元素濃度の経年変化の解明. *温泉科学*, **52**, 146-155.
- 真田哲也, 田中佳孝, 山崎 一, 高松信樹 (2006) : 福島県裏磐梯沼尻水系における酸性河川水中の希土類元素の地球化学. *陸水学雑誌*, **67**, 13-21.
- 真田哲也, 高松信樹, 山崎 一, 網田和宏, 大沢信二 (2008) : 泉質の異なる温泉水の混合における希土類元素の挙動—別府温泉の酸性食塩泉—. *温泉科学*, **58**, 81-98.
- 真田哲也, 井上源喜, 長島秀行 (2013) : 福島県の岳温泉および高湯温泉の地球化学的特徴と化学成分の起源. *温泉科学*, **63**, 28-43.
- 高松信樹 (1986) : 主成分分析による海岸型食塩泉の分類. *温泉科学*, **36**, 158-66.
- Takamatsu, N., Iwasaki A., Kunugi, M., Ohsawa, S. and Matsumoto, G.I. (2010) : Some blue colored lake and pond waters in Japan, *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, **30**, 1416-1420.
- Worash, G. and Valera, R. (2001) : Rare earth element geochemistry of the Antalo Supersequence in the Mekele Outlier (Tigray region, northern Ethiopia). *Chem. Geol.*, **182**, 395-407.