

温泉流動の理解を目的とした温泉水中希土類元素の 地球化学的指標性の検討

齊藤由倫^{1)*}, 飯島明宏²⁾, 木村真也³⁾, 小澤邦壽¹⁾

(平成 25 年 4 月 1 日受付, 平成 25 年 7 月 31 日受理)

Preliminary Study on Evaluation of Rare Earth Elements in Hot Spring Water as a Geochemical Indicator Intended to Understand Hot Spring Water Flow

Yoshinori SAITOH^{1)*}, Akihiro IJIMA²⁾, Shinya KIMURA³⁾
and Kunihisa KOZAWA¹⁾

Abstract

Better understanding of hot spring water flow will contribute to conserve and effective use of hot spring resources. We focused on the rare earth elements (REE) which are considered to be a remarkable geochemical indicator, and statistically analyzed REE patterns in hot spring water samples collected from Tanigawa-Minakami hot spring area, Gumma Prefecture. Although compositions of the major ion species (e.g., Na⁺) of 12 wells were very similar to each other, REE patterns in filtrate and residue fractions (filtered through a filter paper of 0.45 μm pore size) of the wells showed different characteristics, respectively. By a cluster analysis, chondrite-normalized REE patterns in the filtrate and residue fractions were grouped into 3 clusters each, but the combinations of wells in each cluster was not identical between the filtrate and residue fractions. REE patterns in the filtrate tended to be rich in HREE (Heavy REE) or flat, and showed anomalies of Ce and Eu. These characteristics were likely to be affected by the physicochemical conditions, such as redox condition and coexistence of carbonate in the underground that hot spring water flowing. On the other hand, REE patterns in the residues showed negative slope, which is commonly observed in the REE patterns in rock samples. Moreover, wells grouped into the same clusters were located closely each other. Hence, REE patterns in the residues might be reflected by the geological compositions of host rock. Based on the knowledge of REE patterns, the distribu-

¹⁾群馬県衛生環境研究所 〒371-0052 群馬県前橋市上沖町 378. ¹⁾Gunma Prefectural Institute of Public Health and Environmental Sciences, 378 Kamioki, Maebashi, Gunma 371-0052, Japan. *Corresponding author : E-mail sai-yosi@pref.gunma.lg.jp, TEL 027-232-4881, FAX 027-234-8438.

²⁾高崎経済大学 〒370-0801 群馬県高崎市上並榎町 1300. ²⁾Takasaki City University of Economics, 1300 Kaminamie, Takasaki, Gunma 370-0801, Japan.

³⁾群馬県環境保全課 〒371-0026 群馬県前橋市大手町 1-1-1. ³⁾Environmental Protection Division of Gunma Prefecture, 1-1-1 Ohtemachi, Maebashi, Gunma 371-0026, Japan.

tions of geological structures and fractured zones in the underground were assumed and applied to a numerical simulation model. As a result, good agreements between calculated and observed water heads were obtained. Consequently, REE in hot spring water were considered to be a remarkable geochemical indicator to provide a new clue for establishing the model of complicated hot spring water flow.

Key words : Tanigawa-Minakami hot spring area, Major ion species, Hexa-diagram, Rare earth elements, Cluster analysis, MODFLOW

要 旨

温泉流動の解明は、温泉資源の保全とその有効活用にとって重要である。本研究は、希土類元素 (REE) の地球化学的指標としての可能性に着目して、群馬県の谷川・水上温泉地域において温泉水中 REE の特徴を解析した。Na⁺ 等の主要イオン成分の組成は 12 源泉で類似したが、ろ液および残渣分画 (孔径 0.45 μm のろ紙でろ過) における REE の組成は源泉間で異なる特徴を示した。コンドライト組成で規格化したろ液および残渣中 REE パターンをそれぞれクラスター分析した結果、12 源泉はどちらも 3 群に大別されたが、その分類は一致しなかった。ろ液中 REE パターンは全体的にフラットか HREE (Heavy REE) に富み、Ce および Eu の異常を示したことから、これらに寄与する地下の酸化還元状態や炭酸塩等の共存といった物理化学的条件が反映された可能性が考えられた。一方、残渣中 REE パターンは一般的な岩石の特徴と同様に概ね右下がりやでならぬ傾向を示し、地理的に近接した源泉同士の REE パターンが類似した。したがって、これは地下の湧出母岩の地質を反映している可能性が考えられた。REE パターンに関する知見から、12 源泉が位置する地下の地質構造と破碎帯などの水脈の分布を仮定して数値解析モデルに応用したところ、各源泉における観測水頭と計算水頭は概ね一致し良い再現性が確認された。このため、温泉水中 REE は動態が複雑な温泉流動を理解するためのモデル化に向けて、新たな糸口を与える地球化学的指標になる可能性が示唆された。

キーワード：谷川・水上温泉地域、主要イオン成分、ヘキサダイアグラム、希土類元素、クラスター分析、MODFLOW

1. はじめに

地下における複雑な温泉流動を解明することは、温泉資源の保全およびその有効活用にとって重要である。地下深部の複雑な水の動態を理解するアプローチとしては、放射性廃棄物の地層処分分野において、数値解析モデルを用いた地下水流動解析の試みが行われている (Gedeon *et al.*, 2007; 久保ら, 2013)。数値解析モデルで重要となるのは、各グリッドセルに与える透水係数の設定であり、地下深部の地質に関する情報を得ることはモデルの再現性向上にとって不可欠である。温泉水の化学成分は火山ガスや海水の流入等様々な地球化学的要因によってもたらされるが、いずれの場合も地層との相互作用による影響を必ず受ける。そのため、地下の地質情報が温泉水の化学成分に反映されることから、地質情報を含む地球化学的な温泉水の成因を解釈する手法として、これまで Na⁺ や Ca²⁺ 等の主要イオン成分が着目されてきた (木川田ら, 2002; 町田ら, 2007)。これは温泉地間の泉質の判別等にも活用される。しかし、同一温泉地内では巨視的な地質組成は類似するため、源泉間の主要イオン成分の組成も一般的には類似する。そのため、源泉間の地下における地質学的な隔たりや、地下の詳細な地球化学的特徴を主要イオン成分から窺い知ることは難しい。

一方、近年では分析技術の発展に伴い地下水中の微量元素が注目され、特に希土類元素 (REE; Rare Earth Elements) の挙動に関する研究は、地下水の地球化学的な成因や流動に関する知見の集積に貢献している (Nelson *et al.*, 2003; 真田ら, 2003; Ronnback *et al.*, 2008)。La~Lu の REE は原子番号の増加とともに内側の 4f 電子が順次充てんされ、物理化学的な性質に寄与する最外殻

電子の配置が変わらない。そのため、ほとんどが同様の性質を有する 3 価の陽イオンとして存在する。しかし、イオン半径や錯生成定数等は原子番号の増加に伴い少しずつ変化するため、個々の元素の物理化学的性質はわずかに異なる。また、Ce は 4 価、Eu は 2 価の酸化数をとりやすく、これらの状態における物理化学的性質は 3 価のそれとは異なる。こうした特性により、岩石の生成過程における続成作用や風化等の地球化学的な履歴が REE の組成に反映することが期待でき、水-岩石相互作用によって地下水にもたらされる REE は、詳細な地質情報を与える有効なトレーサーになり得る。地下水中の REE の組成を決定づける支配因子は、pH や酸化還元状態、接触する岩石の地質学的特徴、REE と錯体を生成する炭酸イオンや逆に共沈を引き起こす Fe および Mn の水酸化物の存在など様々存在し (Goldstein *et al.*, 1988 ; Nelson *et al.*, 2003 ; Biddau *et al.*, 2009), それらが複雑に作用し合って REE の濃度組成が形成される。そのため、温泉水中の REE の濃度組成が類似する源泉同士は、胚胎されている地下の地球化学的特徴が近似することを示し、この情報は温泉水の流動を数値解析モデルによって予測する際に有用になることが期待できる。

そこで本研究は、群馬県の谷川・水上温泉において、温泉水中 REE の地球化学的指標性を検討するために、その濃度組成について解析を行った。REE 濃度組成から源泉を分類し、分類結果から地下の地質情報を仮定して、数値解析モデルに応用する試みも行ったので報告する。

2. 方 法

2.1 調査地域の地質と試料採取

谷川・水上温泉は標高 800 m 程度に位置し、周りを標高 1,700 m 程度の山々に囲まれている (Fig. 1)。20 以上の源泉が谷川および利根川に沿って 3 km × 4 km 程度の範囲に分布し、そのほとんどは動力揚湯泉である。このあたりは第三紀のグリーンタフが広範囲に広がる岩石地帯であり (高橋ら, 1991)、地質図からは、源泉が分布する谷川に沿って上流から大倉層、水上石英閃緑岩、流紋岩が地表面に分布していることが概観できる。谷川と利根川の合流点以南の流域については飯島・木崎 (1980) が、水上層群の玄武岩溶岩/凝灰岩が分布していることを報告している。すなわち、源泉が分布する表層地質は上流から下流にかけて概ね 4 つに区分される。本研究では、Fig. 1 に示す源泉のうち T-3, T-5, T-7, T-12, T-13, T-19, T-20, T-21, T-22, M-4, M-7 および M-9 の 12 源泉を対象に REE の分析を行った。2008 年 6 月に各源泉から約 5 L の温泉水を採取して REE の定量分析に供した。

2.2 水温, pH, 主要イオン成分の分析

現地において 2008 年 3 月に T-5, T-7, T-12, T-13, T-19, T-20, M-7 および M-9 の水温および pH をサーモメーター (SK-1250, 佐藤計量器製作所) およびポータブル pH メーター (D-24, 堀場製作所) を用いて測定し、同時に 0.01 N 塩酸を用いた滴定法により HCO_3^- 濃度を求めた。この時採取した温泉水を孔径 0.45 μm のメンブランフィルター (ミリポア) を用いてろ過したのち、イオンクロマトグラフィー (DX-500, Ion Pac AS15, Ion Pac CS10, ダイオネクス) により Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- および SO_4^{2-} の濃度を測定した。T-3, T-21, T-22 および M-4 については、水温, pH および主要イオン成分濃度のデータを、各源泉所有者が 2004~2009 年に実施した温泉分析の結果から引用した。

2.3 イミノ二酢酸キレート樹脂を用いた REE 分離濃縮および REE 分析

採取した温泉水は、孔径 0.45 μm のメンブランフィルター (ミリポア) を用いてろ過をし、温泉水中 REE をろ液と残渣に分画した。ろ液中の REE 濃度は低く、そのままでは ICP-MS による検出が困難であることから、イミノ二酢酸キレート樹脂 (住友スリーエム) を用いた分離濃縮操作を

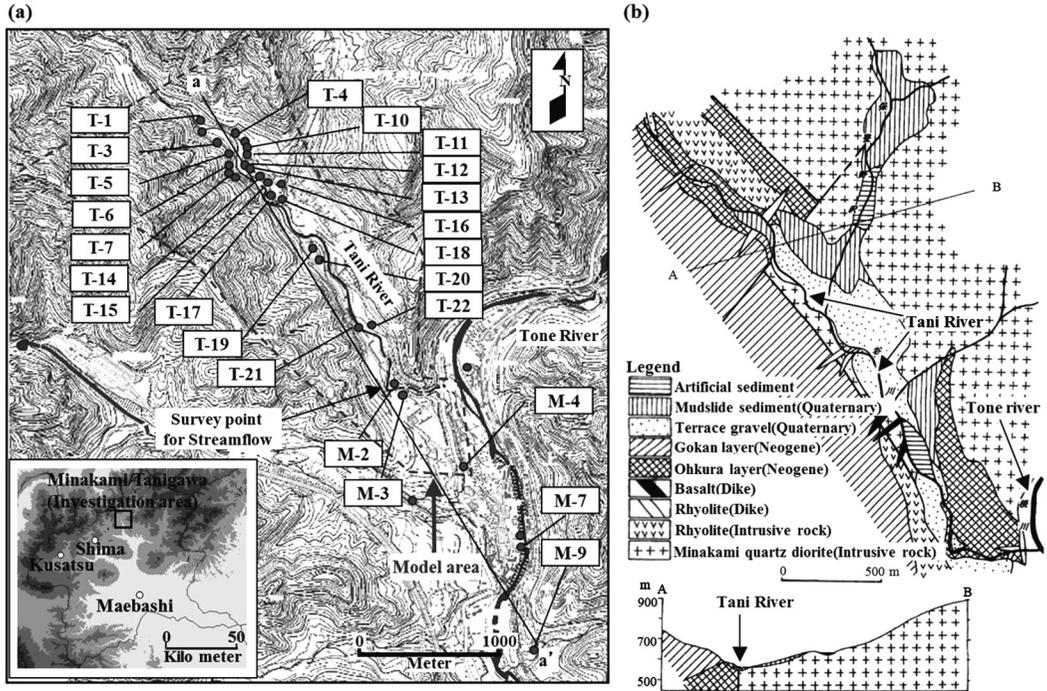


Fig. 1 Investigation area (a), and geological map (b) cited from Kubo, 2002. ● indicates the locations of wells, and line a—a' indicates the cut edge of the cross-sectional diagram depicted in Fig. 7.

行った。硝酸 (60% 原子吸光分析用, 関東化学) を用いて pH4 に調整した温泉水 500 mL をイミノ二酢酸キレート樹脂に通水させ, その後 3M の硝酸 5 mL により REE を抽出し, 超純水により 10 mL に定容した。これにより REE 濃度を 50 倍濃縮でき, 同時に分析干渉を引き起こすマトリックスの除去もできる。本操作に対する添加回収実験の結果から, 91~97% の十分な回収率が得られた REE (La および Pm を除く Ce~Lu の合計 13 元素) に対してのみ以後の検討を行った。ICP-MS (7500cx, Agilent) の定量用に用いた m/z は ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{166}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb および ^{175}Lu とした。ICP-MS による REE の分析では, ^{153}Eu に対する $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$ および $^{136}\text{Ba}^{16}\text{O}^{\text{H}}$ の干渉に特に注意する必要がある (竹田・蟻川, 2005)。そこで, 予め 100 $\mu\text{g/L}$ の Ba 標準溶液を分析したところ, ^{153}Eu に対する干渉が 0.0161 $\mu\text{g/L}$ に相当したことから, Eu の定量においては Ba 存在量の 0.0161 % を差し引いた。

一方, 残渣については 1,550 mL の温泉水をろ過したろ紙を PTFE 容器に投入し, フッ化水素酸 1 mL (50% 原子吸光分析用, 関東化学), 硝酸 3 mL (60% 原子吸光分析用, 関東化学), 過酸化水素水 0.5 mL (30% 原子吸光分析用, 関東化学) を加えて, 700 W/10 分, 1,000 W/10 分の条件下でマイクロ波分解 (Multiwave, Anton Paar GmbH) した。分解溶液をテフロンビーカーに移し, 200°C のホットプレート上にて 1 滴大まで揮散させ, 1.5 M 硝酸にて 10 mL に調製し REE 分析に供した (濃縮率は 155 倍)。なお, ろ液および残渣いずれも操作ブランク濃度を予め求め, 実サンプルの濃度から差し引いた。

2.4 解析対象エリアのモデル化と源泉井戸の設定

数値解析モデルに用いた MODFLOW は, ダルシー法則を仮定した水の質量保存則を有限差分法

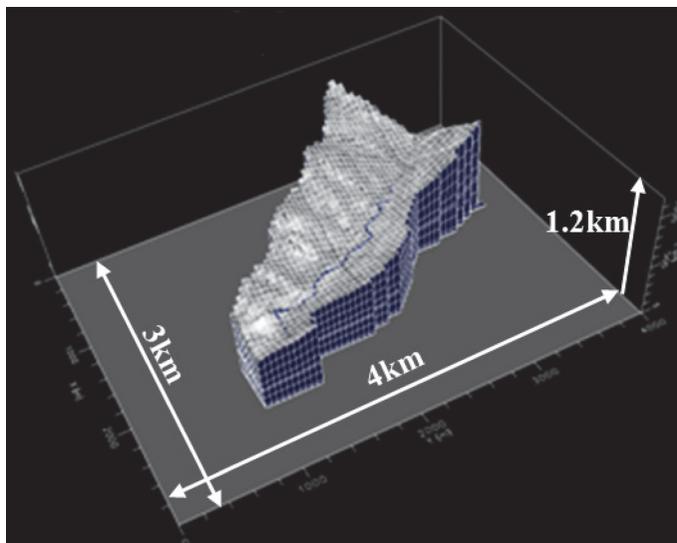


Fig. 2 Three-dimensional structure of model area in Fig. 1 (a) for MODFLOW.

によって数値的に解く 3 次元地下水解析プログラムである。本研究では MODFLOW を活用して温泉流動の定常状態の流れ場（定常流）を計算した。22 源泉が集中して分布する地域をモデルの解析エリアとし（Fig. 1），これを 50 m メッシュに区切り国土地理院の標高データを与え，鉛直方向を 9 レイヤーに分割してモデルを作成した（Fig. 2）。

22 源泉の井戸深度および湧出量を Table 1 に示す。T-15 は自然湧出泉，T-4, T-7, T-22 は掘削自噴泉であり，その他の源泉は全て動力揚湯泉である。T-6, T-7, T-10, T-13, T-16 の源泉は正確な井戸深度が不明であったが，付近源泉の井戸深度の状況から 50 m と仮定した。また全源泉のストレーナー位置が不明であったため，解析においては井戸深度が 50 m より浅い源泉は井戸先端から上位 10 m に，その他の源泉については井戸先端から上位 20 m にストレーナーがあると仮定した。湧出量は，現地において容量法によって計測した 1 分間あたりの湧出量（L/min）から求めたが，各源泉において 24 時間連続で利用し続ける場合は考えにくいいため，モデルにはその 8 割を投入した。源泉のグランドレベル水位が把握できた T-3, T-5, T-12, T-14, T-19, T-20, T-22 および M-4 について，地表面標高からグランドレベル水位を差し引いて地下水頭とした（Table 1）。上流域の T-3, 中流域の T-22 および下流域の M-4 の地下水頭は定水頭境界条件としてモデルに投入し，その他の源泉の地下水頭については，観測水頭としてモデルのキャリブレーションに利用した。

3. 結果および考察

3.1 主要イオン成分について

T-3, T-5, T-7, T-12, T-13, T-19, T-20, T-21, T-22, M-4, M-7 および M-9 の水温および pH を Table 1 に示した。pH は中性から弱アルカリ性（7.66～9.06）であり，水温は 24.3～56.3℃と源泉間に差がみられた。主要イオン成分に基づくヘキサダイアグラム（Fig. 3a）では，谷川・水上温泉の源泉は共通して Na^+ , Ca^{2+} および SO_4^{2-} に富む傾向が見られた。源泉間における主要イオン成分組成の類似度をみるために，主要イオン成分の当量濃度に対して源泉間の相関係数を求めた（Table 2）。す

Table 1 Water temperature, pH, and dataset applied to MODFLOW.

Well	Water temperature (°C)	pH	Depth of well (m)	Discharge rate (m ³ /day)	Observed water head ³ (m)	Use of observed water head for MODFLOW
T-1			200	149		
T-3	52.5	8.72	450	565	620	B.C.H.
T-4			106	32		
T-5	24.3	9.06	30	20	634	H.O.W.
T-6			50 ²	13		
T-7	49.3	8.46	50 ²	57		
T-10			50 ²	128		
T-11			70	103		
T-12	45.0	8.54	70	119	589	H.O.W.
T-13	56.3	8.32	50 ²	103		
T-14			60	120	578	H.O.W.
T-15			0	161		
T-16			50 ²	99		
T-17			50	147		
T-18			90	9		
T-19	48.9	8.00	480	110	553	H.O.W.
T-20	46.6	7.97	499	165	551	H.O.W.
T-21	40.0	7.84	300	281		
T-22	33.2	8.37	550	22	530 ⁴	B.C.H. ⁴
M-2			350	20		
M-3			685	31		
M-4	40.1	7.79	520	226	569	B.C.H.
M-7 ¹	29.5	7.66	295			
M-9 ¹	40.1	7.79	550			

B.C.H. ; Boundary of Constant Head, H.O.W. ; Head Observation Well

1 : M-7 and M-9 were not applied to MODFLOW.

2 : Assumed depth.

3 : Calculated from groundwater level and ground level.

4 : Treated as B.C.H.. Groundwater level of T-22 was assumed to be 0m because of an artesian.

なわちこれは、一方の源泉の各イオン成分当量濃度 (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} および HCO_3^-) に対する他方の源泉の各イオン成分当量濃度の相関であり、主要イオン成分の組成が一致する場合には相関係数は1をとる。この相関係数は、T-5を除いて0.76~1.00 (中央値0.96) と高く相互によく類似していた。T-5は掘削深度が浅く低水温 (Table 1) であり、主要イオン成分濃度も低い (Fig. 3a) ことから、近傍の谷川から低温かつ低濃度の河川水が流入している可能性が考えられた。

比較のため Fig. 3b には群馬県内の草津温泉、四万温泉および前橋温泉のそれぞれ3源泉に対するヘキサダイアグラム (温泉分析の結果を引用) を示した。また、これらの源泉と谷川・水上温泉の12源泉との相関係数を Table 2 に示した。草津温泉は pH 2 程度の典型的な火山性温泉であり、 Cl^- および SO_4^{2-} に顕著に富む傾向が見られ、谷川・水上温泉との相関係数は0.22~0.73 (中央値0.64) と比較的広い範囲をとった。四万温泉は谷川・水上温泉と同様に山岳部に位置するグリーンタフ地帯であるが (吉川ら, 2010), 谷川・水上温泉よりも相対的に Na^+ および Cl^- に富み、両者の相関係数は0.17~0.86 (中央値0.45) とやはり広い範囲をとった。前橋温泉は関東平野に位置す

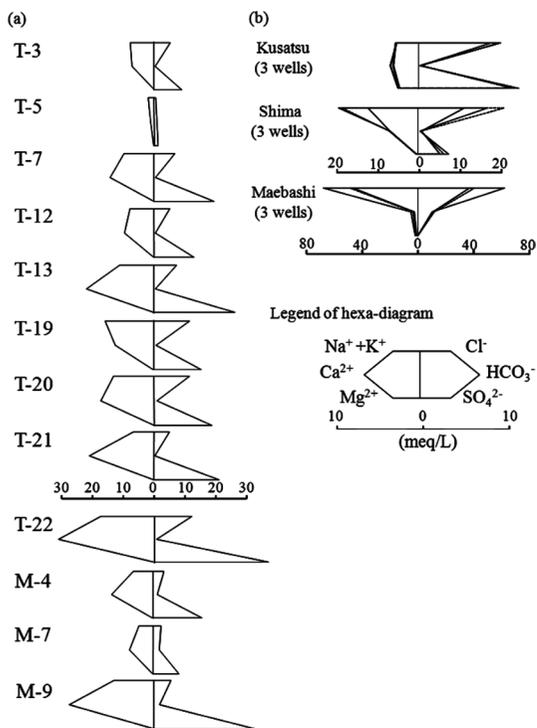


Fig. 3 Hexa-diagrams of ion species from investigated wells (a), and from Kusatsu, Shima, and Maebashi hot spring areas (b). The locations of Kusatsu, Shima, and Maebashi hot spring areas are shown in Fig. 1 (a).

る掘削井戸深度が 1,000 m 程度の大深度掘削泉であり, Na^+ および Cl^- が顕著に富む典型的な化石海水型温泉の特徴が見られる. 前橋温泉と谷川・水上温泉の相関係数は $-0.19 \sim 0.50$ (中央値 0.01) と低かった.

以上のように, 主要イオン成分の濃度組成は温泉地ごとに異なる特徴が見られたため, 温泉地間の水質の比較や, 温泉地ごとの代表的な温泉水の成因に関する解釈にとっては有効な指標になるであろう. しかしながら, 同一温泉地内の源泉同士ではそれはよく類似したため (Fig. 3a および b), たとえば水脈の違いに起因するようなわずかな地質の隔たりを検出することは困難であると考えられた.

3.2 谷川・水上温泉における温泉水中 REE の挙動

ろ液および残渣中 REE 濃度を Table 3 に示す. なお, ICP-MS における分析誤差 (%RSD) は, 検出下限値をわずかに超える低濃度試料で大きく (ろ液では T-3, 残渣では T-12), ろ液では $0.12 \sim 47\%$ (中央値 6.8%), 残渣では $0.03 \sim 25\%$ (中央値 1.9%) であった. 主要イオン成分と同様にろ液および残渣中 REE (Ce~Lu) 濃度組成に対する源泉同士の相関係数

を求めたところ, ろ液中 REE が $-0.11 \sim 1.00$ (中央値 0.61), 残渣中 REE が $0.42 \sim 1.00$ (中央値 0.97) であり, いずれも主要成分のそれに比べて値の幅は広く, 特にろ液中 REE は源泉間において異なる特徴を示した. REE 濃度組成の類似度から 12 源泉を分類するため, コンドライトの REE 濃度組成で規格化したろ液および残渣中 REE パターンに対してクラスター分析 (統計的距離の計算: ピアソンの積率相関係数, クラスター化: 最遠接法) を行った (Fig. 4a および c). Fig. 4a および c のデンドログラムの横軸は, 源泉同士の最大の相関係数を 1, 最小の相関係数を 25 としたときの相対的な距離であり, 距離が短いほど REE パターンが類似していることとなる. なお, クラスター分析における標本のグループ分けは, 解析者の主観によりなされるのが一般的であるが, 本研究では群と群との距離が長くなり, 群同士の類似性が低下するポイントでグループ分けした. すなわち, Fig. 4a は距離 10, Fig. 4c は距離 5 において 12 源泉を 3 群 (ろ液: F1, F2, その他 (M-7), 残渣: R1, R2, その他 (M-7)) に大別した. ただし, 3 群を構成する源泉の組み合わせはろ液と残渣で一致しなかった.

ろ液および残渣中 REE パターンの傾きを比較すると, 概してろ液中 REE パターンはフラットか, あるいは Lu 等の重希土類元素 (HREE; Heavy REE) に富む傾向が見られたが, 残渣中 REE パターンは右下がりの傾向が見られた. ただし, T-13 および T-21 のろ液中 REE パターンは残渣のそれと同様右下がりの傾向であった. 中性から弱アルカリ性の溶液においては, Ce 等の軽希土類元素 (LREE; Light REE) よりも HREE の方が塩と錯体を生成しやすく (例えば REECO_3^+ , REE

Table 2 Pearson's correlation coefficient between wells for the compositions of major ion species.

Well	T-3	T-5	T-7	T-12	T-13	T-19	T-20	T-21	T-22	M-4	M-7	M-9
T-3												
T-5	0.77											
T-7	0.95	0.67										
T-12	0.97	0.71	1.00									
T-13	0.91	0.62	0.99	0.98								
T-19	0.99	0.77	0.89	0.93	0.84							
T-20	0.98	0.70	0.97	0.98	0.95	0.96						
T-21	0.84	0.53	0.95	0.93	0.99	0.76	0.91					
T-22	0.93	0.64	0.99	0.99	1.00	0.86	0.96	0.98				
M-4	0.88	0.63	0.98	0.96	1.00	0.80	0.92	0.99	0.99			
M-7	0.90	0.72	0.97	0.96	0.98	0.83	0.93	0.97	0.98	0.99		
M-9	0.87	0.62	0.97	0.96	0.99	0.78	0.91	0.99	0.99	1.00	0.98	
K-1	0.64	0.22	0.68	0.68	0.63	0.66	0.67	0.57	0.64	0.60	0.52	0.56
K-2	0.64	0.22	0.69	0.68	0.63	0.66	0.67	0.57	0.64	0.60	0.53	0.56
K-3	0.66	0.24	0.73	0.72	0.68	0.66	0.69	0.63	0.69	0.66	0.58	0.62
S-1	0.77	0.62	0.55	0.61	0.47	0.86	0.72	0.37	0.51	0.40	0.47	0.38
S-2	0.61	0.44	0.36	0.43	0.27	0.72	0.56	0.17	0.32	0.20	0.25	0.17
S-3	0.71	0.58	0.46	0.53	0.36	0.81	0.63	0.25	0.41	0.29	0.36	0.27
M-1	0.34	0.48	0.03	0.11	-0.08	0.48	0.23	-0.19	-0.02	-0.13	-0.03	-0.15
M-2	0.33	0.47	0.03	0.11	-0.08	0.47	0.23	-0.19	-0.03	-0.13	-0.03	-0.16
M-3	0.36	0.42	0.05	0.14	-0.05	0.50	0.26	-0.16	0.00	-0.12	-0.02	-0.14

Hot spring water in Kusatsu : K-1~K-3, Shima : S-1~S-3, Maebashi : M-1~M-3.

($\text{CO}_3)_2^-$), 可溶性の割合が増すことが報告されている (Nelson *et al.*, 2003; Tang and Johannesson, 2006). そのため, 本研究結果も HREE が炭酸塩錯体などとしてろ液分画に存在していることが推測された. なお, Ronnback *et al.* (2008) の報告の中では, 中性から弱アルカリ性の地下水において, 地下水中 REE パターン (孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のフィルターでろ過したろ液) が HREE に富む一方で, 同一の掘削口から採取した岩石の REE パターンはむしろフラットになる結果が見られている. 本研究のろ液および残渣中 REE パターンにおける HREE と LREE の関係も, その結果と整合する. そのため, 温泉水のろ過残渣は源泉井戸のストレーナー付近の岩石の微細粒子そのものか, あるいは岩石から溶出した REE がその REE パターンを保持しながら粒径 $0.45\ \mu\text{m}$ 以上の粒子に吸着したのかもしれない.

Takahashi *et al.* (2002) は, 東濃ウラン鉱床の 1 つのボーリング井戸に対して, 地下 100 m 付近 (花崗岩層) とそのわずか数 m 上層 (不整合層: 下層の花崗岩層と上層の堆積岩層の境界) の近接した 2 地点から採取した地下水試料と, そのボーリングコア (花崗岩質岩石) について REE 濃度を示している. なお, 2 つの地下水試料はダブルバッカー工法により相互に遮水した状態で採取された. この中で示されている地下水中 REE の全量濃度と, ろ液中濃度 (孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターでろ過) から, 残渣中 REE 濃度を求め (全量濃度からろ液中濃度を引いた), 各試料中の REE 濃度をコンドライトの REE 濃度組成で規格化した (Fig. 5). いずれの地下水試料もろ液中 REE パターンの HREE が, 残渣のそれよりも相対的に富む傾向がみられる. そして, ボーリングコアの REE パターンに対する相関係数は, ろ液 (花崗岩層地下水): 0.94, 残渣 (花崗岩層地

Table 3 Concentration of rare earth elements in the filtrate and residue fractions of hot spring water.

Well	Concentration in the filtrate fractions (ng/L)												
	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
T-3	0.15	0.039	0.16	0.06	0.166	0.08	0.007	0.04	0.007	0.018	0.003	0.021	0.002
T-5	0.13	0.242	1.27	0.33	0.192	0.50	0.080	0.52	0.123	0.361	0.046	0.305	0.048
T-7	0.81	0.233	0.99	0.14	0.179	0.22	0.024	0.14	0.035	0.117	0.014	0.095	0.019
T-12	1.17	0.181	0.79	0.17	0.311	0.24	0.032	0.19	0.056	0.230	0.036	0.235	0.045
T-14	2.69	0.263	1.17	0.20	0.194	0.28	0.032	0.16	0.034	0.097	0.011	0.045	0.008
T-19	0.36	0.073	0.38	0.13	0.517	0.19	0.023	0.17	0.042	0.127	0.016	0.096	0.020
T-20	0.18	0.039	0.18	0.06	0.368	0.10	0.008	0.05	0.013	0.037	0.006	0.046	0.009
T-21	4.48	0.485	2.26	0.35	0.183	0.70	0.069	0.37	0.080	0.170	0.013	0.066	0.009
T-22	0.50	0.075	0.36	0.05	0.261	0.14	0.010	0.07	0.014	0.045	0.003	0.038	0.006
M-4	0.21	0.059	0.29	0.12	0.841	0.21	0.024	0.21	0.063	0.222	0.028	0.156	0.022
M-7	0.47	2.049	9.75	2.96	1.320	6.93	1.315	10.42	2.932	9.886	1.274	7.443	1.036
M-9	5.54	0.714	3.08	0.85	0.401	1.83	0.230	1.37	0.293	0.772	0.088	0.514	0.067
MDL ¹	0.07	0.005	0.04	0.01	0.004	0.03	0.005	0.01	0.003	0.005	0.001	0.006	0.001
Well	Concentration in the residue fractions (ng/L)												
	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
T-3	5.31	0.63	2.57	0.59	0.183	0.797	0.116	0.665	0.141	0.377	0.045	0.258	0.037
T-5	2.61	0.24	0.81	0.19	0.048	0.229	0.032	0.196	0.038	0.110	0.014	0.101	0.015
T-7	15.37	1.00	3.66	0.56	0.121	0.566	0.063	0.306	0.057	0.159	0.018	0.129	0.019
T-12	0.98	0.09	0.16	0.02	0.007	0.036	0.012	0.020	0.004	0.014	0.002	0.008	0.001
T-14	13.49	1.24	4.90	1.28	0.309	1.514	0.222	1.214	0.223	0.578	0.070	0.416	0.058
T-19	5.98	0.76	3.28	0.93	0.344	1.377	0.209	1.216	0.237	0.577	0.063	0.326	0.046
T-20	3.97	0.51	2.27	0.56	0.265	0.861	0.117	0.687	0.141	0.344	0.033	0.164	0.023
T-21	7.29	0.92	4.20	1.18	0.439	1.712	0.219	1.089	0.190	0.384	0.030	0.117	0.014
T-22	12.02	1.43	6.38	1.37	0.525	2.074	0.254	1.319	0.245	0.507	0.037	0.134	0.020
M-4	10.52	1.36	5.73	1.70	0.433	2.707	0.479	3.021	0.593	1.492	0.167	0.949	0.132
M-7	1.05	0.36	1.58	0.54	0.104	0.947	0.176	1.086	0.217	0.590	0.078	0.492	0.070
M-9	2.42	0.30	1.41	0.55	0.143	0.854	0.121	0.569	0.088	0.187	0.020	0.098	0.012
MDL ²	0.007	0.01	0.05	0.01	0.001	0.003	0.0009	0.002	0.0007	0.001	0.00009	0.002	0.0006

MDL : Method detection limit, calculated from blank value (n = 3).

1 : It was divided by 50, concentration rate of pretreatment for filtrate fractions, the detection limit of ICP-MS.

2 : It was divided by 155, concentration rate of pretreatment for residue fractions, the detection limit of ICP-MS.

下水) : 0.99, ろ液 (不整合層地下水) : 0.40, 残渣 (不整合層地下水) : 0.92 であり, 花崗岩層地下水ではろ液と残渣に差があまりないものの, 不整合層地下水では明らかに残渣の方が高い相関係数を示した. このことは, 残渣中 REE パターンが井戸ストレーナー先端の岩石地質を定常的に反映していることを示唆するのかもしれない. すなわち, 残渣中 REE は湧出母岩の REE を識別できる指標になる可能性が期待できる.

なお, Takahashi *et al.* (2002) は花崗岩層地下水と不整合層地下水の酸化還元電位のデータも示しており, それぞれ 0mV と -300mV とその値は異なっていた. 両者のろ液中 REE パターンには差異がみられたが (Fig. 5) (両者の相関係数は 0.56), それはこの物理化学的な条件の違いが影響

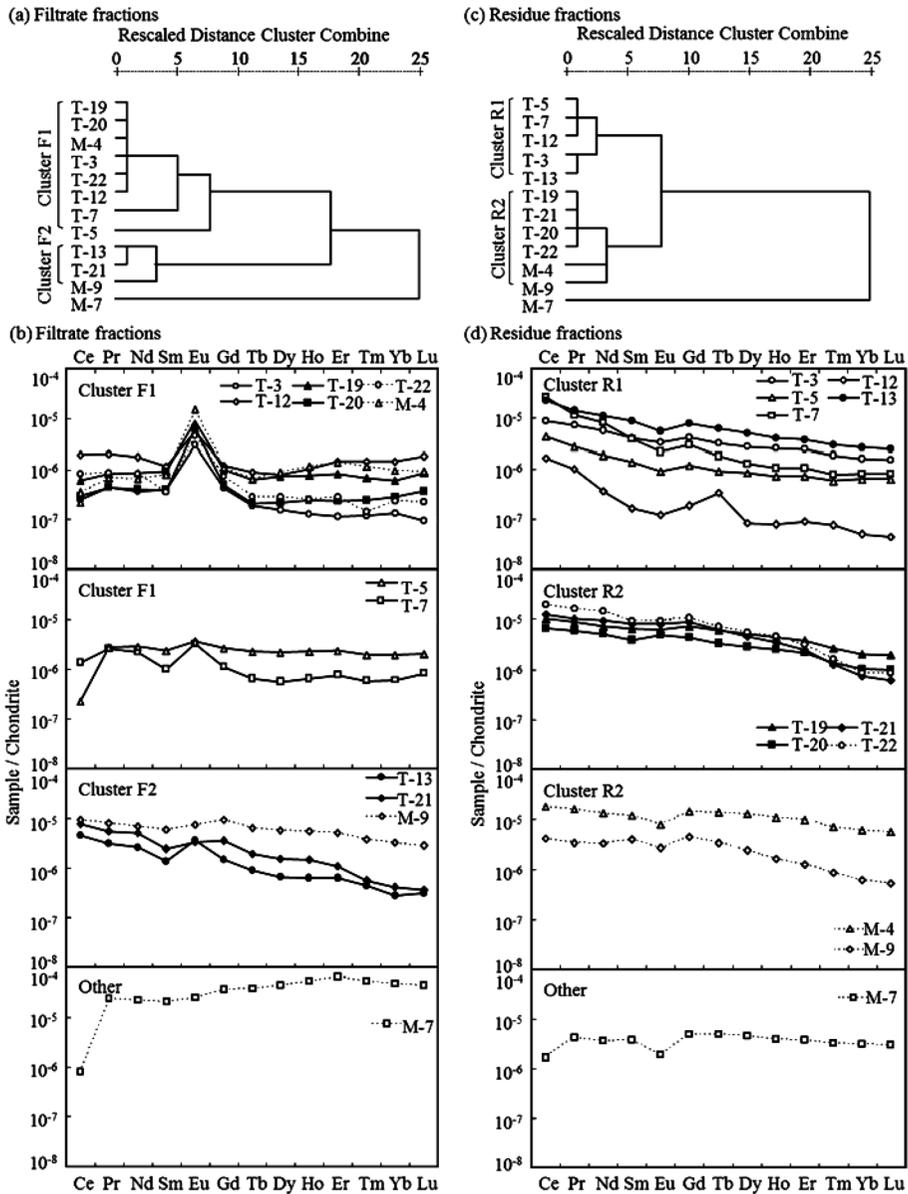


Fig. 4 Dendrograms and classifications of chondrite-normalized REE patterns in the filtrate (a and b) and residue (c and d) fractions. Statistical distance was defined by a Pearson's correlation coefficient, and individual wells or clusters were grouped by a furthest-neighbor method.

したのかもしれない。

以上のことから、温泉水に含まれる粗大粒子（粒径 $\geq 0.45 \mu\text{m}$ ）中のREEパターンは、源泉井戸ストレーナー付近の岩石の地質組成を区別する指標になり得る可能性が期待できる。一方ろ液中REEは、地下の物理化学的条件に応じてHREEの炭酸塩錯体の存在割合が増すことなどからも、地下の物理化学的条件をそのREEパターンに反映させている可能性が考えられる。すなわち、地

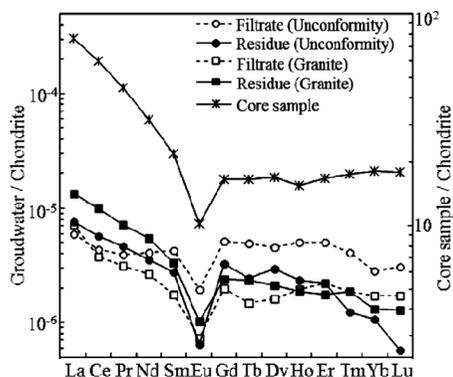


Fig. 5 Chondrite-normalized REE patterns in the drill core (granitic rock) and groundwater samples collected from Tono area. Groundwater samples were collected from boreholes which were located in the granite and the unconformity between the granite and the sedimentary rocks. Groundwater samples were separated to the filtrate and residue fractions by using membrane filter with pore size of 0.45 μm . This dataset was cited from Takahashi *et al.*, 2002.

を示す蛇紋岩 (Dwijesh *et al.*, 2005) 等に地下水が胚胎され、その岩石の REE パターンが地下水のろ液分画に反映される。

本研究結果を概観すると、T-12 を除いて Eu の正の異常が出現した源泉は、その掘削深度が 500 m 程度と深く (Table 1)、次項で詳述するが、ストレーナー付近の岩石を反映する可能性が考えられた残渣中 REE パターンには Eu の正の異常が見られない (Fig. 4d)。これらのことから、前述の (3) の可能性は低く、(1) や (2) などが支配要因である可能性が考えられた。

一方、統計的距離がわずかに離れた T-5 および T-7 は比較的小さい Eu の正の異常が見られ、T-5 については顕著な Ce の負の異常も見られた。天然水において Ce の負の異常が起こる要因としては次のことなどが考えられる。(1) 溶存する REE^{3+} を含む天然水が酸化的雰囲気にとりやされ、その他の REE よりも 4 価の化学形態をとりやすい Ce が CeO_2 として酸化 (Ce^{4+}) および沈殿することで溶液中から除去される (Braun *et al.*, 1998)。(2) 水中の REE^{3+} が Mn や Fe の水酸化物に取り込まれて共沈する過程で Ce^{3+} の一部は CeO_2 に酸化され、その他の REE が 3 価のイオンとして再び溶出する際に、溶解度の低い Ce^{4+} (Sholkovitz, 1992) は沈殿物に取り残される (Ohta and Kawabe, 2001)。(3) 酸化的な河川水では Ce の負の異常が一般に見られる (Goldstein and Jacobsen, 1988)。(4) Ce の負の異常を示す石灰岩 (田中, 2005) などに地下水が胚胎され、その岩石の REE パターンが反映される。

本研究結果を概観すると、T-5 の残渣中 REE パターン (Fig. 4d) には Ce の負の異常が認められないため (4) の可能性は低く、主要イオン成分の考察で前述したように、(3) の河川水が流入している可能性が考えられた。ただし、Eu と Ce の挙動に関する厳密な解釈のためには、源泉井戸におけるボーリングコアから岩石情報を直接取得するか、酸化還元電位を測定することなどが必

下水中 REE を残渣とろ液に分画してそれぞれの特徴を解析することは、地下の地質の差異と物理化学的条件の差異を感度良く検出できる利点が期待できるかもしれない。次項ではろ液中 REE パターンと残渣中 REE パターンをそれぞれ詳しく考察する。

3.2.1 ろ液中 REE パターン

F1 は共通して Eu の正の異常が見られたが、特に統計的距離が近かった T-3, T-12, T-19, T-20, T-22 および M-4 はその異常が顕著であった (Fig. 4b)。天然水において Eu の正の異常が出現する要因としては次のことなどが考えられる。(1) 地下深部でマグマが有機物に接触するなどして還元的雰囲気にさらされ、 Eu^{3+} が Eu^{2+} へと還元され (Lee *et al.*, 2003)、そのマグマが晶出して Eu^{3+} と Eu^{2+} が共存する岩石が生成する。 Eu^{2+} はその他の REE^{3+} よりも溶解度が高いため (Hein *et al.*, 1988)、水-岩石相互作用によって相対的に Eu が多く天然水中に溶出する。(2) 還元的かつ 100°C 以上の高温の水溶液中では、溶解度の高い Eu^{2+} が支配化学種となることが熱力学的計算から求められており (Sverjensky, 1984)、顕著な正の Eu 異常をもつ還元的かつ高温の熱水 (Michard, 1989) が寄与する。(3) Eu の正の異常

要であろう。

F2のREEパターンは、T-13およびT-21については残渣中REEパターン (Fig. 4d)と同様にLREEからHREEにかけて右下がりの傾向が見られた。M-9については残渣中REEパターンに比べてろ液中REEパターンのHREEが若干富むものの、概ね両者は類似した。このF2のグループの源泉は、ろ液と残渣のREEパターンの相関係数が高く (T-13:0.85, T-21:0.94, M-9:0.91)、他の源泉のそれ (-0.52~0.39) に比べてよく類似していた。これらの源泉が胚胎された地下の環境は、ろ液中REEパターンの挙動に影響を与える錯生成や酸化還元状態などがあまり作用しない物理化学的な特徴を有するのかもしれない。

M-7のろ液中REEパターンには、T-5と同様に明確なCeの負の異常が現れた。しかしながら、M-7はT-5よりも掘削深度が深いことから (Table 1)、M-7の温泉水脈に河川水が流入する可能性は低い。なお、T-5とM-7はいずれも泉温 (Table 1) および主要イオン成分の濃度 (Fig. 3a) が周囲の源泉より相対的に低いものの、主要イオン成分の組成はT-5が他の源泉とは類似しないことに対して、M-7のそれは他の源泉と似ている。そして、M-7の残渣中REEパターンには、石灰岩に共通してみられる負のCe異常と負のEu異常 (田中, 2005)が見られる。本調査地域は海底火山に起因するグリーンタフ地帯が広く分布することから、海由来の石灰岩地層の影響をM-7は受けた可能性が考えられた。

以上のことから、全源泉のろ液中REEパターンは残渣中REEパターンに比べてHREEに富み、顕著なCeおよびEuの異常が見られた。これは岩石がマグマから晶出する際の酸化還元状態や、地下における熱水の酸化還元状態、あるいは溶液化学としてREEの存在分画に影響を与える炭酸塩やFeおよびMnの水酸化物の共存など種々の物理化学的条件を反映しているものと考えられた。すなわち、ろ液中REEパターンは温泉水が存在する地下の物理化学的な条件の指標として活用できる可能性が考えられた。

3.2.2 残渣中REEパターン

R1のREEパターンはT-12が低濃度であったものの、概してLREEからHREEにかけて右下がりの傾向が見られた。これらの源泉は共通して谷川に沿って上流域に分布する地理的特徴が見られた (Fig. 1a)。

R2の中でも特にクラスターの統計的距離が近く、類似性が高かったT-19, T-20, T-21およびT-22のREEパターンには、HREEのTmからLuにかけてわずかに右下がりの傾きが大きくなるように見られる。これらの源泉は谷川の中流域に位置した。一方、統計的距離がわずかに離れたM-4およびM-9には小さいEuの負の異常が現れており、この2つの源泉は前述の類似性が高かった源泉からは谷川の下流方向に約2km程離れていた。

M-7の残渣中REEパターンには、前述したとおり石灰岩地層由来と考えられたCeとEuの負の異常が見られ、ろ液および残渣中REEパターンとも他の源泉とは独立した特徴を示した。M-7はM-4とM-9の間に位置するが (Fig. 1a)、M-4とM-9の源泉井戸深度がどちらも500m程度であったのに対して、M-7のそれは300m程度と浅かった (Table 1)。

以上のように、残渣中REEパターンの分類は、源泉の地理的な近接性と良い対応を示した。そのため、温泉水に含まれる粗大粒子 (粒径 $\geq 0.45\mu\text{m}$) 中のREEパターンは、源泉井戸ストレーナー付近の岩石のREEパターンを反映している可能性が考えられた。これは地下の地質を区別する指標になることが期待できる。

3.3 数値解析モデル

3.3.1 涵養量の計算

温泉水の水素・酸素安定同位体比の調査から、谷川温泉はほぼ全て降水由来であることが示されている(酒井・松葉谷, 1985)。そこで、降水の地下涵養量を見積もるために集水域内の水の収支計算を行った。集水域は調査地域を囲む山の尾根に沿って設定し(面積: 18 km²)、集水域から流出する唯一の河川である谷川の最下流地点(Fig. 1a)において、河川流量調査を行い河川流出量を求めた(Table 4)。これから、集水域内における単位面積当たりの河川流出量を 552 mm/yr (= 9.9 × 10⁶ m³/yr ÷ 18 km²) と算出した。なお、蒸発散量はソンスウェイト法(Thornthwaite, 1948)により求め、降水量から蒸発散量および河川流出量を差し引いて当該集水域の単位面積当たりの地下涵養量を 390 mm/yr と計算した(Table 4)。

3.3.2 源泉間の REE の分類に基づく透水係数の設定とモデル実行

前述のとおり調査地域の表層地質は、上流から下流にかけて 4 区分であったが、地下の地質構造についての情報は乏しく、推測に基づく Fig. 1b の I-II の断面図のみである。そこでまずは、地表面の地質分布がそのまま地下へ垂直に連続すると仮定したモデルを作成した(Model-A, Fig. 6a~c)。なお、Fig. 1b における谷川左岸は上流から下流にかけて後閑層が一様に広がっていることから、I-II の断面図に応じて上位に後閑層および下位に大倉層が連続的に分布すると仮定した。すなわち、Fig. 6a~c は、A: 大倉層、B: 水上石英閃緑岩、C: 流紋岩、D: 玄武岩溶岩/凝灰岩、E: 後閑層、F: 大倉層とした。

一方、本研究では源泉間の REE パターンの類似性に関する情報から、乏しい地下の地質情報を補完してモデル解析に応用する試みを行った。前述のとおり残渣中 REE パターンは、源泉井戸ストレーナー付近の岩石を区別する指標になる可能性が考えられたため、Fig. 4c の分類に基づき、谷川の上流から下流にかけての地下の地質区分を A: R1 (T-3, T-5, T-7, T-12 および T-13), B: R2 (T-19, T-20, T-21 および T-22), C: R2 (M-4, M-9), D: M-7 と仮定した(Fig. 7)。

ろ液中 REE パターンは、地下の物理化学的条件を反映している可能性が考えられたことから、残渣中 REE パターンに加えてろ液中 REE パターンも同一の群に属した源泉同士(Fig. 4a)は、地球化学的特徴がよく類似した地質に胚胎されている可能性が高い。そこで、Fig. 7 に示すとおり T-3, T-7 および T-12 の源泉同士、T-19, T-20 および T-22 の源泉同士はそれぞれ破碎帯などの水脈 α および β により繋がっていると仮定した。この水脈を考慮したモデル(Model-B, Fig. 6d)では、地表面の 4 区分の地質が Fig. 7 の A~D に沿って傾斜して地下へと連続的に続くとして、地下の地質区分を仮定した。したがって、Model-B の A~D に該当する地質は、前述の Model-A と同一であり、E および F も同じである。A~F に対する地質透水係数は文献値を引用したが(Table 5)。

Table 4 Calculation result of groundwater recharge.

Water catchment area	18 km ²
Precipitation ¹	1591 mm/yr
Evapotranspiration ²	650 mm/yr
Discharge from model area by Tani river	9.93 × 10 ⁶ m ³ /yr
	552 mm/yr
Amount of groundwater recharge	390 mm/yr

1: Data from Minakami station of JMA in 2009.

2: Calculated by thornthwaite method using monthly mean temperature.

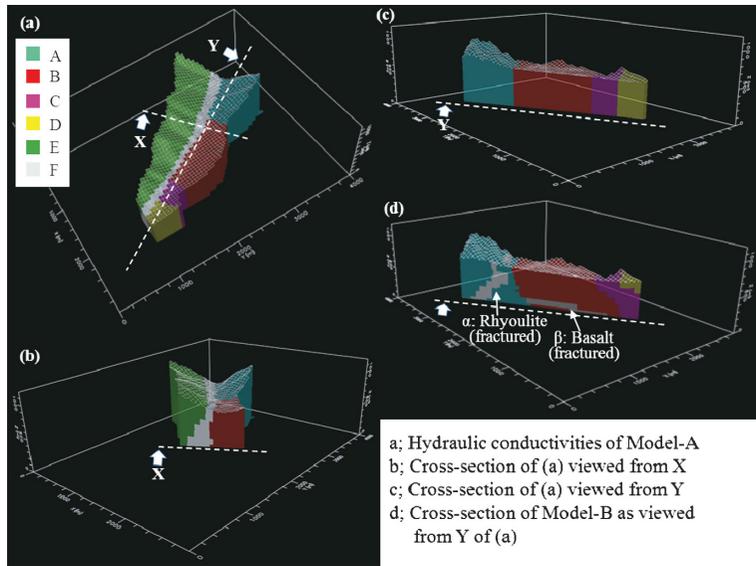


Fig. 6 Three-dimensional distribution of assumed hydraulic conductivities applied to MODFLOW. A : Ohkura layer, B : Minakami quartz diorite, C : Rhyolite, D : Basaltic lava/Tuff, E : Gokan layer, F : Ohkura layer.

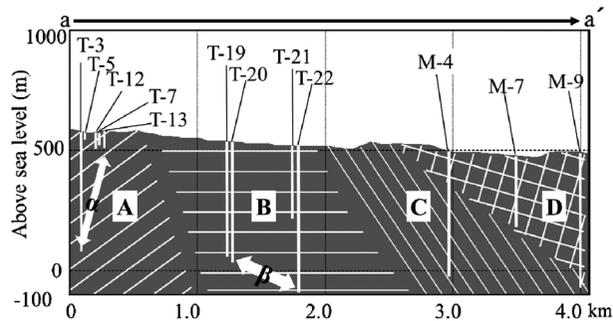


Fig. 7 Schematic diagram of the depth of 12 wells, vertical geological configuration and fractured zone assumed by the results from REE patterns. The cross-sectional view was depicted along line a—a' in Fig. 1 (a).

B に対する透水係数の文献値が得られなかったため、この B には岩石の組成が類似する花崗岩 (豊・青木, 1996) の文献値を代用した。一方、水脈 α および β に対しては、各水脈が属する地質の破碎帯部の透水係数を文献から引用した (Table 5)。

Model-A および B によってそれぞれ温泉流動の定常流を計算し、T-5, T-12, T-14, T-19 および T-20 における計算水頭と観測水頭の比較を行った (Fig. 8a)。計算水頭と観測水頭の誤差の指標である NRMS (Normalized Root Mean Squared) は、Model-A が 38% であったのに対し、Model-B では 10% と再現性は大幅に向上した。この Model-B では、掘削深度の浅い T-5, T-12 および T-14 と、掘削深度の深い T-19 および T-20 (Table 1) の水位がどちらも概ね良く再現されている。特に、Model-A において誤差が大きかった T-19 および T-20 については、計算水頭が観測水頭を大きく

Table 5 Hydraulic conductivities corresponding to each rock type.

Level ¹	Geology ²	Rock type ³	Hydraulic conductivity (m/s)	Reference
A	Ohkura layer	Basalt	1.2×10^{-7}	MODFLOW ⁴
B	Minakami quartz diorite	Granite	1.0×10^{-7}	Umeda <i>et al.</i> , 1995
C	Rhyolite (intrusive rock)	Rhyolite lava	3.0×10^{-8}	Hanamoto <i>et al.</i> , 2009
D	Basaltic lava/Tuff	Basalt	1.2×10^{-7}	MODFLOW ⁴
E	Gokan layer	Tuff	1.7×10^{-6}	MODFLOW ⁴
F	Ohkura layer	Basalt	1.2×10^{-7}	MODFLOW ⁴
α		Basalt (Fractured)	3.0×10^{-5}	MODFLOW ⁴
β		Granite (Fractured)	3.2×10^{-5}	MODFLOW ⁴

1 : Corresponds to legend in Fig. 6.

2 : Corresponds to legend in Fig. 1b. Basaltic lava/Tuff was cited from Iijima and Kizaki, 1980.

3 : Corresponds to the description in the references listed in the rightmost column.

4 : Data prepared in advance by MODFLOW.

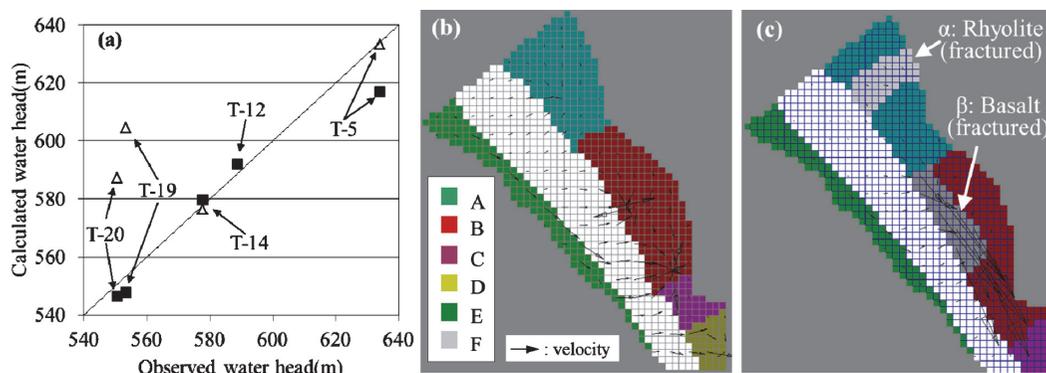


Fig. 8 Comparison between observed and calculated water heads (a), Δ indicates Model-A, \blacksquare indicates Model-B. Velocity at 7th layer obtained from Model-A (b) and Model-B (c).

上回っていたが、水脈 β を設定した Model-B では、水脈に沿った水の流れに伴い計算水頭は低下して、観測水頭に近づくようになった。この T-19 および T-20 の井戸先端が属する深部の第 7 レイヤーの地下水流速を比較すると、Model-A に対して Model-B では水脈 β の中に相対的に高い地下水流速が計算されていることがわかる (Fig. 8b および c)。この流れにより、T-19 および T-20 の計算水頭が低下したものと考えられる。なお、Fig. 8a の Model-A では浅い井戸の T-12 が存在しないが、これは T-12 の井戸深度 70m 付近が乾燥状態になったことに由来する。これに対して Model-B では、水脈 α に沿って地下深部から T-12 に向かう温泉水の流動が再現されたため、T-12 は湿潤状態を保ち計算水頭と観測水頭は合うようになったものと考えられた。

以上のように、温泉水中 REE の知見から仮定した地質および水脈の分布を、数値解析モデルに応用することによって、モデルにおける源泉水位の計算は大幅に改善された。この結果は、地下の複雑な温泉流動を推し測るために、温泉水中 REE が有効な地球化学的指標になる可能性を示唆する結果と考えられた。今後は様々な地層において、温泉水あるいは地下水のろ液および残渣中 REE と、湧出母岩のボーリングコアや地下の酸化還元電位等に関する知見が蓄積され、温泉水 (地下水) 中 REE の地球化学的指標としての有効性が十分に検証されるべきである。

4. 結 論

群馬県の谷川・水上温泉において, 地球化学的に有用な指標と期待される希土類元素 (REE) に着目して, 温泉水中 REE の濃度組成について解析した. Na^+ , Ca^{2+} 等の主要イオン成分の組成は源泉間でよく類似したが, 孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ で分画したろ液および残渣中 REE パターン (コンドライトの REE 濃度組成で規格化) は源泉間で異なる特徴を示した. 残渣中 REE パターンは源泉井戸のストレーナー付近の母岩地質を反映し, ろ液中 REE パターンは温泉が胚胎される地下の酸化還元状態や REE の存在分画に影響を及ぼす炭酸塩の共存等の物理化学的条件を反映している可能性が考えられた. この REE パターンの知見から, 地下の地質情報を仮定してモデル解析に応用する試みを行ったところ, 各源泉における観測水頭と計算水頭は概ねよく一致した. このことから温泉水中の REE は, 動態が複雑な温泉流動のモデル化に向けて, 新たな糸口を与える有効な地球化学的指標になる可能性が示された.

謝 辞

本研究は群馬県研究開発推進費 (群馬県企画課) による研究助成を受けて行われた. 谷川・水上温泉の源泉所有者の方々には本調査へのご協力をいただき, 群馬県温泉協会の酒井幸子氏と飯島静男氏からは, 本研究に対する有意義なご意見をいただいた. また, 論文原稿について 2 名の匿名査読者から貴重な助言・意見をいただいた. ここに記して感謝いたします.

引用文献

- Biddau, R., Bensimon, M., Cidu, R. and Parriaux, A. (2009) : Rare earth elements in groundwater from different Alpine aquifers. *Chemie der Erde-Geochem.*, **69**, 327-339.
- Braun, J.J., Viers, J., Dupre, B., Polve, M., Ndam, J. and Muller, J.P. (1998) : Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 273-299.
- Dwijesh, R., Ranadip, B., Sridhar, F.I. and Rao, T.G. (2005) : Serpentinities from the Northern Central Indian Ridge. *National Institute of Oceanography (India)*, 19-21.
- Gedeon, M., Wemaere, I. and Marivoet, J. (2007) : Regional groundwater model of north-east Belgium. *J. Hydrol.*, **335**, 133-139.
- Goldstein, S.B. and Jacobsen, S.B. (1988) : Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **89**, 35-47.
- 花本孝一郎, 國清智之, 小室祐美, 増本 清 (2009) : トンネル掘削に伴う周辺地下水への影響解析事例. 土木工学報告会セミナー, 山口大学, 2009年7月9日.
- Hein, J.W., German, C.R., Elderfield, H. and Gaans, P. (1988) : Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1203-1219.
- 飯島静男, 木崎喜雄 (1980) : 水上・谷川・上牧・奈女沢温泉地域の地質, 群馬県温泉協会.
- 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.
- 久保誠二 (2002) : 温泉地質図 (谷川). 群馬県温泉協会.
- 久保大樹, 小池克明, 劉 春学, 栗原 新, 松岡稔幸 (2013) : 地球統計学的手法による亀裂性花崗岩体の 3 次元透水係数モデリングと広域地下水流動解析への応用. *地学雑誌*, **122**, 139-158.
- Lee, S.G., Lee, D.H., Kim, Y., Chae, B.G., Kim, W.Y. and Woo, N.C. (2003) : Rare earth elements as

- indicators of groundwater environment changes in a fractured rock system. *Appl. Geochem.*, **18**, 135-143.
- 町田 功, 板寺一洋, 萬年一剛 (2007) : 箱根強羅地区における高温 NaCl 泉の供給源地. *地下水学会誌*, **49**, 327-329.
- Michard, A. (1989) : Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 745-750.
- Nelson, J.B., Wood, A.S. and Osinsky, L.J. (2003) : Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters. *J. Solid State Chem.*, **171**, 51-56.
- Ohta, A. and Kawabe, I. (2001) : REE (III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide : Ce (III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 695-703.
- Ronnback, P., Astrom, M. and Gustafsson, J.P. (2008) : Comparison of the behaviour of rare earth elements in surface waters, overburden groundwaters and bedrock groundwaters in two granitoidic settings, Eastern Sweden. *Appl. Geochem.*, **23**, 1862-1880.
- 酒井幸子, 松葉谷治 (1985) : 群馬県下谷川温泉の地化学的特徴およびその起源. *日本地熱学会誌*, **7**, 99-110.
- 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.
- Sholkovitz, E.R. (1992) : Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **114**, 77-84.
- Sverjensky, D.A. (1984) : Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 70-78.
- 高橋雅紀, 齋藤和男, 梅津浩之 (1991) : 群馬県北部水上地域に分布する中新統の地質と年代. *地球科学*, **45**, 435-452.
- Takahashi, Y., Yoshida, H., Sato, N., Hama, K., Yusa, Y. and Shimizu, H. (2002) : W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water-rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. *Chem. Geol.*, **184**, 311-335.
- 竹田久美子, 蟻川芳子 (2005) : 誘導結合プラズマ質量分析法による石油試料中の希土類元素の定量. *BUNSEKI KAGAKU*, **54**, 939-943.
- 田中万也 (2005) : 海成石灰岩と分配係数を用いた古代海水の希土類元素存在度の新しい推定法. *地球化学*, **39**, 65-72.
- Tang, J. and Johannesson, K.H. (2006) : Controls on the geochemistry of rare earth elements along a groundwater flow path in the Carrizo Sand aquifer, Texas, USA. *Chem. Geol.*, **225**, 156-171.
- Thorntonwaite, C.W. (1948) : An approach towards a rational classification of climate. *Geogr. Rev.*, **38**, 55-94.
- 梅田浩司, 柳澤孝一, 米田茂夫 (1995) : 日本の地盤を対象とした透水係数データベースの作成. *地下水学会誌*, **37**, 69-77.
- 豊 遙秋, 青木正博 (1996) : 検索入門 鉱物・岩石. 31-33, 保育社.
- 吉川和男, 星野充士, 大場 孝 (2010) : 群馬県中之条町四方ろう石鉱床産苦土フォイト電気石. *群馬大学教育学部紀要自然科学編*, **58**, 23-34.