川原谷浩**, 三浦理司***, 松葉谷治****, 石山大三**

Geochemical characteristics and origin of groundwater draining into a large-scale tunnel, northern part of Iwate Prefecture

Hiroshi Kawaraya**, Hiroshi Miura***, Osamu Matsubaya**** and Daizo Ishiyama**

Abstract

The purpose of this study is to investigate sources and style of migration of spring water discharging from fracture zones in a large-scale tunnel occurring at 150 to 200 meters below the surface of the ground. The water samples collected were spring water 200 meters below the surface and subsurface water 100 meters below the surface in the tunnel, well water, river water and precipitations. The properties of the water samples are discussed on the basis of concentrations of the major chemical components, including Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and HCO₃⁻ and the oxygen and hydrogen isotopic ratios of those water.

The oxygen and hydrogen isotopic ratios of the spring water in the tunnel have almost constant values of $\delta^{18}O=-11.0$ ‰ and $\delta D=-70$ ‰, respectively, and the isotopic ratios are lower than those of subsurface water, well water, river water and precipitations. On the other hand, the oxygen and hydrogen isotopic ratios of subsurface water show weak seasonal variation. The residence time of the spring water in the tunnel is estimated to be about over 2years. Based on the results of concentration ratio for major chemical components of water in the area, river water and well water having a short residence time and spring water having a long residence time. The subsurface water is thought to have been formed by water/rock interaction between water of meteoric origin with Quaternary and Tertiary volcanics in a short time, while the spring water is thought to be water formed by reaction of subsurface water with Paleozoic \sim Mesozoic to Quaternary strata over a long period.

1. はじめに

地下水は降水が地下に浸透し,ある涵養域で帯水 層を形成し,一部は河川へ流出する.地下水の化学 組成の決定には,降水中の海塩やエアロゾル成分の 取り込み,地下に浸透後は二酸化炭素の溶解および 岩石成分の溶出などがあり,それに加え,人為的成 分の付加などが複雑に組み合わされる⁽¹⁾. 広域地下 流動調査に物理的手法を適応し,その特性を評価す るには,水理地質構造の調査に基づく水分布や透水

2010年7月30日受理

**秋田大学大学院工学資源学研究科附属環境資源学研究センター Center for Geo-Environmental Science, Akita University

***明治コンサルタント株式会社

Meiji Consultant Co. Ltd.

****秋田大学名誉教授

Professor Emeritus of Akita University

係数などの物理量を求める必要がある.このため, 特定の地域に限定される場合が多い.酸素·水素同位 体比や溶存成分を利用し,地下水流動を総合的に評 価する地球化学的手法は,比較的容易に河川水など の水試料採取ができるため,山麓や丘陵域など広域 の地下水涵養源や貯留様式の推定,流動過程の評価, さらに汚染物質の挙動を明らかにするには適した手 法である.このような手法による地下水流動に関す る研究は,1980年代以降始まり現在も精力的に行わ れている^{(2),(3)}.

研究対象とした東北新幹線盛岡以北延伸に伴い 掘削された約26kmのトンネルは、地表から数百メ ートルの深度に位置し、トンネル内では地下水(以 下トンネル内湧水)の湧出が観測される.そのよう な長大トンネルの建設が、施工に伴い付近の住民の 生活に支障を来す場合がある.トンネル周辺では酪 農や野菜栽培が盛んで、トンネル内湧水の起源が日 48

常使用している井戸水や周辺河川水であれば,農業 活動に大きな支障を生じる.本研究では、トンネル 内湧水と河川水,井戸水,降水の主化学成分と酸素・ 水素安定同位体比を比較し、トンネル内湧水の地球 化学的特徴と貯留様式の把握を目的とした.

2. 調査地域の概要及び調査・分析方法

調査地域は盛岡市北方約 50km, 西岳東麓に位置 し、平均標高は約 450m である. トンネルは地表か ら150~200m 深度の標高275m 前後に位置する(Figs. 1 and 2). 試料の採取は, 2000 年 5 月から 3 ヶ月ご とに定期的に実施した.トンネル内湧水のほか、周 辺河川水17箇所,井戸水4箇所,降水をそれぞれ採 取した.トンネル内湧水は入坑時期が限られたため, 2000年5月,2001年2月の2回実施した.降水の採 取は、冬季降雪の収集が困難なため、春季から秋季 に実施した. 主な3つの河川は、すべて西岳山麓に 源流域を有する. 平糠川 (Nos. 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15,16 and 17) は調査地域南側の分水嶺を東方向へ流 れ、国道4号線を横切り北方向へ流路を変える.小 繋川(Nos. 1, 4, 5, 6 and 7)は平糠川の北に位置し、 西岳山腹を東へ流下し,国道に沿って北へ流れ, No.10 で平糠川と合流する. 女鹿川 (Nos. 2 and 3) は、西岳山腹を北東方向へ流下し、調査地域北部の



Fig. 1 Map showing sampling points of river water, well water and tunnel spring water in the area studied 50km north of Morioka City in Iwate Prefecture.



Fig. 2 Geological cross section (A-A' in Fig. 1) around the Sinkansen bullet train tunnel (Miyakita et. al., 1984).

女鹿口で先に述べた2河川と合流する. これら主要 3 河川の調査地域における集水面積は,約 375km² である.

トンネル周囲の地質は、下位から中古生界の砂岩、 チャート、石灰岩を挟在する粘板岩、破砕帯を伴う 第三系の凝灰岩類、トンネル東側は、第四系の火山 噴出物の順で重なる.トンネル西側の西岳山麓には、 先述の火山噴出物が厚く分布する⁽⁴⁾ (Fig. 2).中古 生界と第三系、第三系と第四系は不整合で接する. 本地域の基幹産業は、丘陵地域で行われている酪農 とレタスなどの野菜栽培である.

現地で収集した水試料について,主化学成分濃度 (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)ならびに酸素・ 水素同位体比を測定した.主化学成分濃度は,水試 料をセルロースアセテート 0.45 µ m フィルターでろ 過し,イオンクロマトグラフ法で測定した.酸素・ 水素同位体比の測定は,酸素同位体比は注射器を用 いた CO₂-H₂O 平衡法⁽⁵⁾,水素同位体比は亜鉛還元 法⁽⁶⁾を用いて試料を調製し,秋田大学資源素材シ ステム研究施設(現:環境資源学研究センター)の VarianMAT 社製 MAT250 質量分析計で測定した.測 定された同位体比は,標準平均海水 SMOW (Standard Mean Oceanic Water) との同位体比の差を千分偏差 (‰)として,次の式で表す.

$$\delta = \left(\frac{\text{Rsample}}{\text{Rsmow}} - 1\right) \times 10^3 \tag{(1)}$$

ここで R は ¹⁸O/¹⁶O, D/H で, δ 値は δ ¹⁸O, δ D で表す. 測定精度は、 δ ¹⁸O で±0.1‰, δ D で±2‰ である.

3. 結果及び考察 3-1. 溶存化学成分の特徴

全試料の溶存成分組成をパイパー・ダイアグラム (Fig. 3) に,また,各採取地点の各成分濃度の平均 値を Table 1 に示した.各成分の濃度範囲はそれぞれ Na⁺=3.6-10.1ppm, K⁺=0.4-5.2ppm, Mg²⁺=1.3-5.9ppm, Ca²⁺=4.8-21.4ppm, Cl⁻=3.0-8.9ppm, SO₄²⁻= 1.4-8.1ppm,



Fig. 3 Standard Piper Plot showing the types of groundwater. The types were divided into 3 groups: river and stream water, well and tunnel spring water.

NO₃⁻=0.3-61.7ppm, HCO₃⁻=23.4-68.6ppm である.

パイパー・ダイアグラムは、地球化学的な水質区 分の手法の1つで、地質的特徴との関連を定性的に 把握するのに有効である.ダイアグラムは、陰イオ ンと陽イオンの2つ三角図と1つの菱形図からなり、 各軸の目盛りは, 矢印で表示された成分の当量 (meq/l)の割合(%)で表される. なお, HCO₃ 濃 度は実測値ではなく、陽イオン当量の総和から CI, SO42-, NO3の当量の和を差し引いて求めた推定値で ある. 河川水, 井戸水およびトンネル内湧水のいず れも陽イオン三角図では Ca²⁺, 陰イオン三角図では HCO_3 の割合がそれぞれ大ききため、 $Ca^{2+}-HCO_3$ 型に属する. HCO3の起源は、主に地下浅所での有 機物の酸化により生じたものと推定され、そのよう なHCO₃が地下の土壌や岩石からCa²⁺などの陽イオ ンを溶出させてきたと考えられる.しかし、これら の溶存成分をさらに詳しく見ると、以下に示すよう な差異が認められる.

河川水は、CI⁻と SO₄²濃度が低いものといずれの 濃度も高い2つのグループがある. CI⁻と SO₄²濃度 がともに低い傾向を示す河川水は、平糠川では上~ 中流(Nos. 8, 9 and 15)とその支流(Nos. 11, 12 and 14),小繋川では上~中流とその支流(Nos. 1, 4 and 7),女鹿川では上~中流(Nos. 2 and 3)で認められ る(Figs 1 and 4). CI⁻と SO₄²濃度の高い河川水(Nos. 10, 13, 16 and 17)は、井戸水に近い平糠川支流の一

Table 1List of the mean concentrations of major chemicalcomponents of each river, well and tunnel spring water.

No.		CI⁻	SO4 ²⁻	NO ₃ ⁻	HCO3_	Na ⁺	К*	Ca ²⁺	Mg ²⁺
1		3.0	1.4	0.7	26.2	3.8	0.4	5.5	1.3
2		3.3	1.9	0.7	25.1	4.0	0.5	4.8	1.6
3		3.9	3.7	0.9	25.7	4.6	0.8	5.3	1.7
4		4.6	4.2	0.6	36.1	5.9	1.9	6.5	2.3
5		7.0	3.4	4.2	33.4	5.1	1.0	7.9	2.9
6		5.9	4.3	1.4	39.5	6.3	1.6	7.7	2.7
7		3.4	2.7	1.3	26.1	4.4	0.4	5.0	1.8
8		3.8	3.4	3.4	23.4	3.6	0.9	5.4	2.0
9	River	4.6	4.1	0.7	41.4	6.3	1.1	7.5	2.7
10		6.5	6.0	3.1	51.9	6.4	1.5	13.1	2.8
11		4.2	3.8	0.9	23.8	3.7	1.1	4.9	2.0
12		3.8	3.0	3.4	29.7	4.5	1.4	6.0	2.2
13		4.6	5.5	2.0	38.1	5.2	1.4	8.0	2.9
14		3.2	3.4	0.4	36.1	4.1	0.6	7.6	2.2
15		4.1	4.5	2.6	34.1	4.9	0.9	7.1	2.6
16		5.6	6.6	7.8	35.0	5.1	1.8	8.9	3.4
17		6.2	7.7	5.2	46.1	6.9	1.8	10.2	3.8
18	Well	8.9	6.8	61.7	45.4	10.1	5.2	21.4	5.9
19		6.5	2.1	19.2	41.8	6.3	0.7	10.9	4.6
20		4.9	1.7	10.6	56.1	6.4	0.9	11.4	4.7
21		6.7	3.2	0.5	39.4	4.1	1.5	9.2	2.8
	Tunnel	3.6	8.1	0.3	68.6	8.9	1.4	16.7	1.7
	Precip.	1.1	1.8	0.6	3.1	0.3	0.4	1.6	0.3

部と本流で認められる. 井戸水は、概ね Ca^{2+} - HCO₃-型に属するが, No. 21 を除くと NO3 濃度が高い (Fig. 4b, Table 1). 調査地域全域の河川水の NO3 濃度範囲 が、0.4-7.8ppm であるのに対して、特に No. 18 の井 戸水は, NO3 濃度が 61.7ppm に達し, 年間を通して NO3~濃度が高い特徴をもつ.NO3~濃度の高い井戸周 辺は、酪農草地で、牛舎や豚舎が点在する. このよ うな地域の井戸水の NO3 濃度は、局所的に著しく高 くなることが報告されている ⁽⁷⁾. 従って,本地域の 高 NO3 濃度の起源は、畜産廃棄物と推定される.ま た, 井戸水は, いずれも CI濃度が高く, No. 18 は SO₄²濃度が高く,他のものは No. 18 に比較すると SO4²⁻濃度が低い.本地域の CIの起源には,降水に 含まれる海塩が考えられるが、No.21を除く井戸水 は、 CI 濃度も NO₃ 濃度も高い (Fig. 4b). これらの 井戸水は、牧畜などの人間活動の影響を受けている 可能性がある. No. 21 は, NO3 濃度が低く, CI 濃度 が河川水や降水より高い特徴がある. No. 21 の NO3 濃度からは明確ではないが,高いCI濃度の特徴から は、No. 21の井戸水も人間活動の影響を受けている 可能性がある. Nos. 10, 13, 16, 17のCIとSO4²⁻濃度 が高い河川水は、それぞれの濃度が No. 18 の CFと SO4²濃度が高い井戸水と類似する.これらの濃度の 高い河川水は、地下で No. 18 のような井戸水と混合 した水が河川へ流出したものと思われる. Nos. 19. 20, 21 の井戸水は, No. 5 の河川水に類似しており,

Akita University

50





Fig. 4 Diagram showing relation between major element concentrations. (a) Cl^{-} and SO_{4}^{-2} , (b) Cl^{-} and NO_{3}^{-} , (c) Cl^{-} and HCO_{3}^{-} , (d) Cl^{-} and Na^{+} , (e) Cl^{-} and K^{+} (f) Cl^{-} and Ca^{2+} , (g) Cl^{-} and Mg^{2+} .

No. 5 の河川水は, Nos. 19, 20, 21 の井戸水が流出し た河川水の可能性がある.トンネル内湧水は、Ca²⁺ -HCO3型に属するが、その陰イオン化学組成は、 河川水や井戸水のそれらと比較すると,明らかに SO_4^{2-} と HCO₃ 濃度が高い (Figs. 4a and c, Table 1). トンネル内湧水は、NO₃および CI濃度が低く, SO₄²⁻ 濃度が高いので、牧畜活動よる人為的な影響を受け ず、岩石と地下水の反応により化学組成が決められ ていると思われる. 今回検討した水の Na⁺と CF濃度 の関係を Fig. 4 (d)に示す. 図中の点線は、海水の Na⁺/CI濃度比を示す.降水を除くすべての水試料は、 海水の濃度比より高 Na⁺側に位置する. 降水中の Na⁺ 濃度の平均は 0.3ppm と低いが, 河川水, 井戸水, トンネル内湧水のNa⁺濃度は高く,Na⁺は、土壌や岩 石からの溶脱したものと考えられる.特に、トンネ ル内湧水は、河川水や井戸水と比較して Na⁺濃度が さらに高い. トンネル内湧水で同様な傾向を示す Na⁺以外の陽イオン溶存成分は, Ca²⁺ (Fig. 4 (c)) が ある. トンネルは、中古生界が存在する地表から深 度 150~200m に位置する. トンネル内湧水は, 浸透 した降水がトンネル周辺の地下水涵養域に達するま でに第四系~第三系と反応するほかに粘板岩、砂岩 あるいは石灰岩質なこれらの岩石から構成されると 思われる中古生界と反応した可能性がある.

以上のことから、本地域の井戸水は、人為的な影響が認められること、井戸水が人為的影響のない地 下水と地下で混合し、河川水として流出しているこ と、トンネル内湧水は、降水、河川水、井戸水とは 異なる地下水であると考えられる.

3-2.酸素·水素安定同位体比の特徴

酸素・水素安定同位体比の関係図を Fig. 5 に示す. 図中の直線は、日本における天水ライン($\delta D = 8$ $\delta^{18O} + 17$)⁽⁸⁾を示す.採取したすべての水試料は、 天水ラインに沿い分布する.従って、本地域の河川 水、井戸水、トンネル内湧水は、いずれも浸透した 降水を起源とする地下水である.切片となる d 値 (d = $\delta D - 8 \delta^{18O}$)は、酸素・水素同位体比と同じよう に降水や地下水の特徴を表す指標である.

春季から秋季の降水の酸素・水素同位体比は,δ ¹⁸Oが-6.4から-10.2‰に,δDが-45から-86‰ の範囲でばらつきが大きく,d値も6から23の変動 幅を持つ.河川水はδ¹⁸Oが-10.2から-11.2‰に, δDが-55から-73‰の範囲にプロットされる. 各河川のd値は,平糠川で14から19,小繋川で13 から20,女鹿川で16から19の範囲で,河川ごと に多少異なる.井戸水はδ¹⁸Oが-9.9から-10.7‰,



Fig. 5 Relationship between the δ^{18} O and the δ D values of waters obtained from the area studied.

δD が-61 から-71‰の範囲にプロットされる. 井戸水のd値は, No. 18 が 14 から 20, No. 19 が 14から21, No. 20が15から22, No. 21が12か ら 19 の範囲である. 井戸水は, 河川水の同位体比 と比較的類似した範囲にプロットされる. トンネル 内湧水は、δ¹⁸Oが-10.8からに-11.2‰、δDが -68から-75‰の範囲で,河川水や井戸水の同位体 比と比較して,酸素同位体比で 0.5‰,水素同位体 比で 8‰程度低い. 深部の地下水の同位体比が浅部 よりも低いことは、よく見られる傾向である. 例え ば、調査地点より北西約70kmに位置する大館市釈 迦内地域の黒鉱鉱山では, 地表水や浅層井戸水の同 位体比は、δ¹⁸Oが-8.9から-9.2‰、δDが-54 から-56‰であるが、これに対して、坑内水(深度 300m)の同位体比は、δ18Oが-9.9から-10.6‰、 δD が-63 から-67‰で,酸素同位体比で 1.3‰, 水素同位体比で 10‰程度低い (9). このような同位 体比の傾向は,深層地下水の特徴と考えられており, トンネル内湧水も釈迦内の坑内水と同じような深層 地下水の特徴を有していると思われる. トンネル内 湧水の酸素・水素同位体比の測定は、2000年5月、 2001年2月の2回,合計21箇所実施した.試料採 取時期は、冬季と融雪期に限られるが、d 値はいず れの時期も概ね 16 から 17 を示す. この一定した値 は,主要河川や井戸水の d 値が変動幅を示すのとは 対照的である.この d 値の変動については、次項で 議論する.

3-3. トンネル内湧水の平均滞留時間

降水の同位体比は,気団や気象条件変化に伴い,

52

年間を通じて大きく変化することが知られている ⁽¹⁰⁾.例えば、2000年秋田大学構内(以下秋田市) で月ごとに採取された降水の酸素・水素同位体比は、 δ^{18} のが-6.8‰から-11.2‰に、 δ Dが-42‰から -73‰の範囲で、d値も6から30の変動幅を持つ. このような季節変化を示す降水が地下に浸透し、涵 養域で混合されることにより、降水の同位体比は平 滑化される.この同位体比の経時変化は、地下水の 貯留層N(m³)を1つの箱とするボックスモデルを 用いて表すことができる^{(11),(12)}.この貯留層に流入 量J(m³/year)で δ^{10} の同位体比の降水が流入し、そ れと同量Jの地下水が貯留層から流出する定常状態 を想定し、貯留層中の地下水が十分に混合され均一 とすると、貯留層Nの同位体比 δ wの経時変化は、 以下の収支の式で表すことができる.

$$N\frac{d\delta w}{dt} = J\delta i - J\delta w \qquad (2)$$

貯留層に流入したある時期の降水成分が河川水や湧水として流出するまでの時間は,貯留層中で混合されることにより様々であるが,その平均的な時間は, 平均滞留時間τとして,次式で定義され,時間の単位で表される.

$$\tau = \frac{N}{J} \tag{3}$$

したがって,(2)式は,次式のように表すことができる.

$$\tau \frac{\mathrm{d}\delta w}{\mathrm{d}t} = \delta \mathbf{i} - \delta \mathbf{w} \tag{4}$$

また,(4)式は,同位体比δの代わりにd値を用い ても全く同様に表すことができる.本研究のトンネ ル内湧水の平均滞留時間の見積もりにも,ボックス モデルの適応を試みた.モデル計算の際,調査地域 の降水の同位体比の季節変化を観測する必要がある が,冬季の試料採取は行わず,春季から秋季の降水 試料を採取し,酸素及び水素同位体比の測定を実施 した.そこで,観測された調査地域の降水のd値の 季節変化が,秋田市で月ごとに観測されている降水 のd値の5年間の月別加重平均値(1998から2002 年)と類似する(Fig.6)ため,秋田市の降水のd値 の季節変化を調査地域の降水のd値の季節変化とみ なし,次式で近似した.



Fig. 6 Seasonal d-value variations of waters obtained from the area studied and Akita City precipitations.



Fig. 7 Variation with time calculated d-value of the outflow water using the residence time as a parameter; variation of the inflow water is added for comparison.

は,(4)式の δ 値の代わりにd値を用い, δ iに(5) 式を代入して積分を行うと,定常状態においては次 式のように求められる.

$$d = 17 + \frac{10(2\pi\tau\sin 2\pi t + \cos 2\pi t)}{1 + 4\pi^2\tau^2}$$
 (5)

この式の関係を Fig.7 に示す. 平均滞留時間が長く なるほど地下水の d 値の変動は小さくなり,2年以 上の平均滞留時間では d 値の値はほぼ一定になる. 河川水の d 値の変化の幅は,平糠川で5,小繋川で 7,女鹿川で3 と河川により差異があり,それに伴 い平均滞留時間は,小繋川で数ヶ月から6ヶ月程度, 平糠川で6ヶ月から1年程度,女鹿川で1年程度と 見積もることができる. 井戸水の平均滞留時間は, d 値の変化幅が6から7であることから,数ヶ月か ら6ヶ月程度と見積もられ,河川水の中では小繋川 と類似する.一方,トンネル内湧水のd値は,16 から17でほぼ一定の値を示す.トンネル内湧水の 平均滞留時間は,d値の変動幅が誤差の範囲に入る ため正確に見積もることができないが,少なくとも 2年以上の平均滞留時間を有していると推定される.

以上のことから、トンネル内湧水の起源は、河川 水や井戸水の貯留層と比較して、年間降水量を十分 涵養できる大規模な貯留層からの湧出と推定される.

4. まとめ

大規模トンネル内で観測される湧水の起源及び地 球化学的特徴を酸素・水素同位体比,溶存化学成分よ り考察した結果,以下の結論を得た.

- 河川水,井戸水及びトンネル内湧水は、いずれ も Ca²⁺-HCO₃型に属する.個々の溶存成分をさ らに詳しく見ると、井戸水は牧畜などの人間活動 の影響により、CIと NO₃濃度が高い.井戸水の人 為的な影響受ける河川水も一部認められる.
- 2. トンネル内湧水の溶存化学成分は, 陰イオンで は SO4²と HCO3 濃度, 陽イオンでは Na⁺と Ca²⁺ 濃度が高い.これは, トンネル周辺の中古生層を 含む非常に長い期間の水/岩石反応に起因すると 考えられ,河川水や井戸水とは異なる地下水であ る.
- 3. トンネル内湧水の酸素及び水素同位体比は,浅 層の地下水である河川水や井戸水の同位体比よ り低くなる傾向を示すため,深層地下水の特徴を もつ.
- 4. 降水のd値の季節変化を利用したボックスモデ ルから考えられるトンネル内湧水の平均滞留時 間は、少なくとも2年以上と見積もられる.また、 トンネル内湧水の起源は、河川水や井戸水の貯留 層と比較して、年間降水量を十分涵養できる大規 模な貯留層からの湧出と推定される.

謝辞

本研究にあたり,(財)環境科学技術研究所の長谷 川英尚研究員には主化学成分の測定及び測定結果に 関するコメントを頂いた.この場を借りて深謝致し ます.

参考文献

(1) Marcus L., Christina S. and Erik S. (1999) : Mulivariate mixing and mass balance (M3) calculations, a new tool decoding hydrogeochemical information, *Applied Geochemistry*, **14**, 861-871. (2) 加藤聡,水谷義彦,内田啓男,飯田忠三
 (1984):富山県庄川扇状地浅層地下水の水系区分, 地球化学,18,29-35.

(3) 池田光良, 操上広志, 三浦均也(2000):地 下水温と安定同位体比から推定した十勝平野の地下 水流動系, 日本地下水学会誌, **42**, 3-26.

(4) 宮北順一,河野芳輝,大森正一,中原正幸
(1984):岩手県西岳東麓地域の地熱開発(その1)
一地下地質-,日本地質学会学術大会講演要旨,91,
475.

(5) Yoshida, N. and Mizutani, Y. (1986): Preparation of Carbon dioxide for oxygen-18 determination of water by use of a plastic syringe, Anal. Chem., **58-6**, 1273-1275.

(6) Coleman, M.L., Shepherd, T. J., Durham, J. J., Rouse, J. E. and Moore, G. R. : Reduction of water with Zinc for hydrogen isotope analysis, Anal. Chem., **54**, 993-995.

(7) 臼田誠,浅沼信治,佐々木喜一郎,黒沢和雄,松島松翠(1990):地下水中の硝酸態窒素濃度の1年間の変動,日農医誌,39,726-727.

(8) Matsubaya O., Sakai H., Kusachi I. and Satake H. (1973) : Hydrogen and oxygen isotopic ratios and major element chemistry of Japanese thermal water system, *Geochemical Journal*, **7**, 123-151.

(9) Matsubaya, O. and Sakai, H. (1973): Oxygen and hydrogen isotopic study on the water of crystallization of gypsum from Kuroko mineralization, *Geochemical Journal*, **7**, 153-165.

(10) 早稲田周,中井信之(1983):中部日本・ 東北日本における天然水の同位体組成,地球化学, 17, 83-91.

(11) Kusakabe M., Wada H., Matsuo S. and Horibe Y. (1970): Oxygen and hydrogen isotope ratios of monthly collected waters from Nasudake volcanic area, Japan, J. Geophys. Res., **75-30**, 5941-5951.

(12) 川原谷浩,松田英裕,松葉谷治(2000): 酸素・水素同位体比を利用した秋田県谷地地すべり 地の地下水の混合と起源について,地すべり,36-4, 48-55.