

# 砂岩・粘板岩互層における赤石沢トンネル湧水の水質について

## Water Quality of Seepage in the Akaishizawa Tunnel within the Sandstone and Clay Slate Regions

塩崎 功\*、向上拡美\*\*、高木不折\*\*\*、松林宇一郎\*\*\*\*、林 好克\*\*\*\*\*

By Isao SHIOZAKI, Hiromi KOJO, Fusetsu TAKAGI, Uichiro MATSUBAYASHI, Yoshikatsu HAYASHI

Hydrogeochemical investigations were carried out for the seepage water in Akaishi tunnel which was under construction in sandstone and clay slate regions. Cations, anions, pH, electric conductivity, Eh, dissolved oxygen, tritium and oxygen isotope ratio were analysed.

From the results, it was made clear that the deep groundwater is characterized by higher pH, higher  $\text{Na}^+$  concentration, lower Eh than the stream water. The relationship between the oxygen isotopic ratio and Eh showed that Eh can be the index of residence time of groundwater.

Keywords : groundwater, tunnel, water quality, isotope, Eh

### 1. はじめに

トンネル施工において最も問題となるのは大量湧水に伴って発生する事故や工事の遅れ、湧水による地表水の枯渇である。しかし、事前に大量湧水を予知したり、地表水との関連性を予測することは、地質調査が十分に行われたとしても非常に困難である。赤石沢トンネルにおいても事前に予測できなかった大量湧水が発生し、それを契機として湧水の水質調査が開始された。本研究は、水質データを利用した大量湧水の予知を念頭に置いて開始され、その結果、トンネル掘削に伴う岩盤地下水の流動変化、湧水の滞留時間の推定方法、赤石沢トンネル周辺の地下水の流動系についていくつかの知見が得られたのでここに報告する。

### 2. 調査地域の概要

本調査の対象となった赤石沢トンネルは、静岡市の最北端の間ノ岳に源を発する大井川の上流部にあたり、畠瀬第1ダムより約18km上流の樋島の西方に位置する赤石沢発電所の導水路トンネルである。

\* 正会員 工修 (株)間組技術研究所技術研究部主任研究員 (〒305 つくば市苅間字西向515-1)

\*\* 工修 (株)間組葛野川作業所調査設計課長 (〒409-06 大月市七保町瀬戸字ヲモレ1598)

\*\*\* 正会員 工博 名古屋大学教授 工学部土木工学科 (〒464-01 名古屋市千種区不老町)

\*\*\*\* 正会員 工博 名古屋大学助教授 工学部土木工学科 (〒464-01 名古屋市千種区不老町)

\*\*\*\*\* 正会員 中部電力(株)静岡支店工務部土木課課長 (〒420-91 静岡市本通2-4-1)

導水路トンネルの地質は全域にわたり四万十累帯の白根帯に属し、粘板岩、砂岩およびそれらの互層を主体とし、輝緑凝灰岩、緑色岩、チャートの薄層を挟在している。この付近においては、地層の一般走向はNE～SW方向で、西側に急傾斜した同斜構造を示している。

段丘堆積物や崖錐堆積物の未固結な被覆層は、河床部や崩壊地の末端部等で局所的に分布する程度である。トンネル位置図および地質縦断面図を図-1に示す。

トンネルからの湧水量は、坑口から410mまでは約 $1.0\text{ m}^3/\text{分}$ を推移していたが、430m付近を掘削以降、進行に伴い切羽からの湧水量が著しく増加し、450m付近では $13.5\text{ m}^3/\text{分}$ に達した。

掘削後の地質観察結果から、この大量湧水は、坑口から410m～430mの粘板岩優勢砂岩粘板岩互層をトンネルが貫通することによって、430m～480mに存在していたクラッキーな塊状砂岩層、砂岩優勢砂岩粘板岩互層内の滞留地下水およびその周辺の地下水がトンネルに湧出したものと考えられる。

### 3. 水質調査の概要

#### 3. 1 調査位置と調査時期

水質調査は、トンネル坑内での湧水箇所、周辺の沢である熊打沢、N0.14沢、赤石沢で実施した。トンネル湧水の採水位置は、坑口基準点からの距離TD(単位m)で示され、主要な採水地点は、TD160m、TD255m、TD330m、TD405m、TD430m、TD460m、TD580m、TD750m、TD822m、TD940m、TD1172m、TD1279m、TD1339m、TD1401m、TD1940mである。

調査期間は、TD430m付近の大量湧水が発生した1992年5月から1993年12月までの約1年半である。調査頻度は、調査開始直後は1～2週間間隔とし、最終的には1～2ヶ月間隔となった。

#### 3. 2 調査項目と分析方法

調査項目は、pH、電気伝導度、水温、酸化還元電位(Eh)、溶存酸素(DO)、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、トリチウム、酸素-18( $^{18}\text{O}$ )である。pHはガラス電極式センサー(横河電機、pH-81)を用い、電気伝導度と水温は電気伝導度計(横河電機、SC-82)、酸化還元電位は白金複合電極(横河電機、pH-82)、溶存酸素は隔膜式ガルバニ電池式のDOメーター(飯島電子工業、F-102)を用いて採水時に測定した。また、pHと電気伝導度は室内にても測定した。 $\text{HCO}_3^-$ 以外のイオン濃度はイオンクロマトグラフ(DIONEX、2020i-3)を用いて測定し、 $\text{HCO}_3^-$ の測定は上水試験法に従った。

トリチウム濃度は、試料500mlを電解濃縮した後、ローバックグラウンド型の液体シンチレーションカウンター(アロカ、LSC-LB1)を用いて測定した。

酸素-18については、 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比を測定した。酸素同位体組成は、試料を $\text{CO}_2$ ガスとともに密閉容器に入れ、恒温水槽中で25°Cの一定温度で4時間以上振とうし、 $\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}_2$ の間で酸素同位体の交換平衡の状態にした後、 $\text{CO}_2$ のみを高真空システム中で取り出し精製したものを、質量分析計(フィネガンマット、Delta-E)により測定した。測定結果は、世界共通の標準海水(SMOW)の $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 比からの千分偏差( $\delta^{18}\text{O}$ 、単位‰)で表示した。分析精度は±0.05‰である。

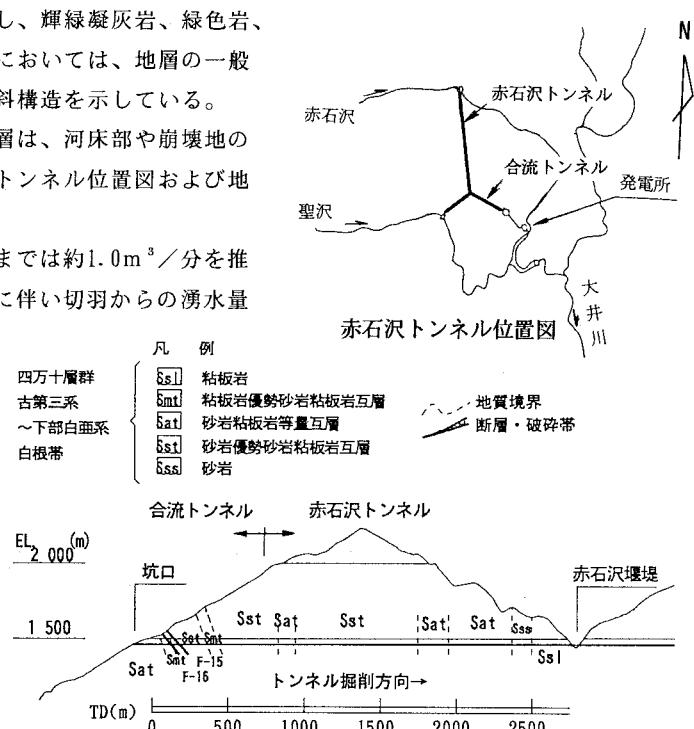


図-1 赤石沢トンネル位置図および地質縦断面図

#### 4. 調査結果

トンネル掘削では、大量湧水が発生した場合現地において迅速な判断が必要とされることが多い。この場合、最も必要とされるのは、その湧水が長期化するか否かの判定、湧水の起源に関する情報であろう。一般的には、滞留時間が長く地表水との関連性が薄い地下水であれば、湧水量は短期に減少すると考えられるので、これらの情報を把握することはトンネル施工上非常に重要となる。

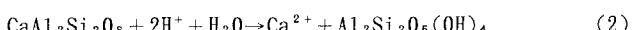
地下水の滞留時間、地表水との関連性を知るための指標としては環境同位体が有効であるが、一方現場で迅速な判断を下すためには現地において測定可能な項目を利用する必要となる。そこで、これらの項目についてその調査結果を以下に示し、比較検討する。

##### 4. 1 pH、電気伝導度、水温、酸化還元電位、溶存酸素

現場測定可能な項目であるpH、電気伝導度、水温、酸化還元電位、溶存酸素の場所的な変化を見るために各測点毎に測定データを時間的に平均化し、採水地点にプロットしたものを図-2に示す。

###### (a) pH

pHは、大部分のデータが7.5~8.5の範囲に入っているが、TD822m、TD1401m、TD1940mの3地点のpHが高いことが特徴的である。岩盤中で水の滞留時間が長いと以下の反応によって地下水中の水素イオンが除去され、pHが高くなることが知られている<sup>1)</sup>。したがって、TD822m、TD1401m、TD1940mの3地点の湧水の高いpHは、岩盤中の滞留時間が他の地点より長いことを示している。



###### (b) 電気伝導度

現場測定データの中では、電気伝導度の時間変化が最も大きいのでその時間変化を図-3に示す。これより、TD255m、TD330m、TD940mの電気伝導度の時間変化が大きいことが示される。図-4は、湧水初期からの水質の時間変化をキーダイヤグラムに示したものであるが、これより、電気伝導度の時間変化は、主にカルシウムイオン、マグネシウムイオン、硫酸イオンの増加によるものであることが示される。これは、トンネル切羽の進行に伴う地下水運動の時間変化、坑内空気中のCO<sub>2</sub>による岩石からの溶解量の増加等による影響と推定される。

###### (c) 水温

年平均気温と恒温層上限地温（恒温層以浅の地下水の年平均温度）との関係は次式で示される<sup>2)</sup>。

$$T = 0.83T_a + 3.7 \quad (3)$$

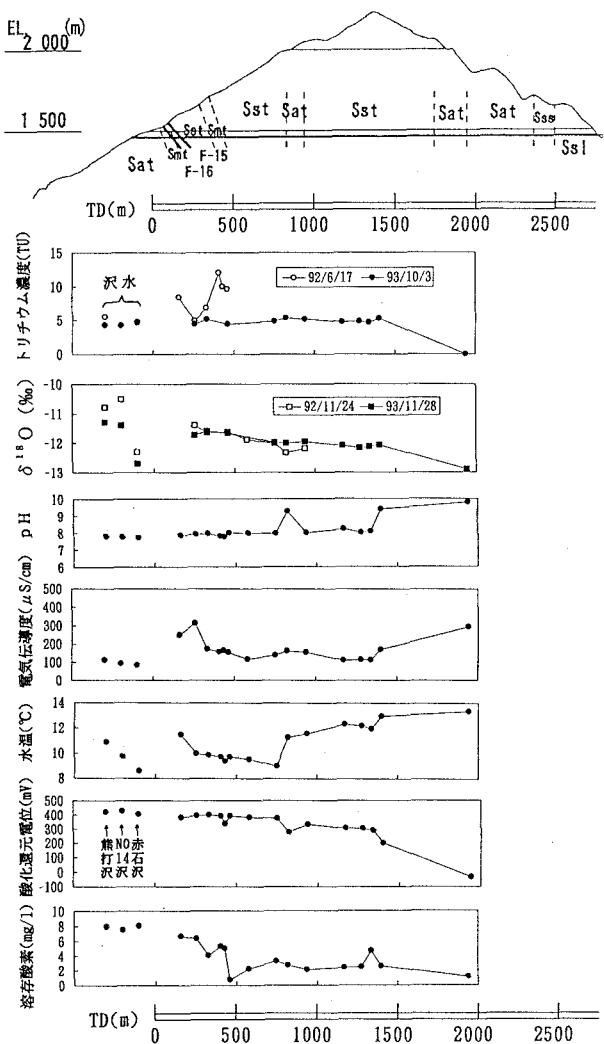


図-2 環境同位体とpH、電気伝導度、水温、酸化還元電位、溶存酸素

ここで、Tは恒温層上限地中温度、Taは年均気温である。

また、年平均気温と標高との関係は、八ヶ岳のデータ<sup>3)</sup>を用いれば、次式で示される。

$$Ta = -0.00665H + 15.4 \quad (4)$$

本地点では、トンネル付近での気温のデータが取得されていないので、トンネルより約500m下に位置する畠薙ダム(EL. 950m)の1992年4月から1993年3月までの気温データによる年平均気温10.2°Cを、(4)式の温度勾配を用いてトンネル標高の年平均気温に換算し、(3)式に代入するとトンネル標高(EL. 1450m)における恒温層の温度は9.4°Cとなる。

今回測定された湧水の水温は、地表面の気温変化を受けている坑口近傍のTD160mを除けば、TD750mまでは9~10°Cと坑口標高レベルの恒温層と同レベルとなる。また、TD822mより奥側では11°Cから13°Cへと増加の傾向を示す。

図-2の平面図に示されるように、トンネル掘削方向は坑口部の合流トンネルと赤石沢トンネルで異なっている。この分歧点はTD750m付近に位置するために、上記の水温の変化は、トンネル進行方向の変化による地層構造の変化を反映しているものと考えられる。

また、TD822mより奥側では、低い透水性によって地下水の流動速度が遅く、湧水量も少ないために、供給源の地下水の水温よりは地盤そのものの温度勾配によって地下水温が規制されているものと推定される。

#### (d) 酸化還元電位(Eh)

図-2に示すように、河川水の酸化還元電位は概ね400mV程度であり、湧水は200~400mVの値が多い。ただし、TD1940mでは0mV以下と非常に低い値である。これは、TD1940m付近は亀裂がほとんどないB級の砂岩層であるため、他の湧水よりも長期間岩盤内に滞留していた還元性の高い地下水が微少な亀裂を通して湧出しているためと考えられる。

最近の実測値や地球化学的予測によれば、空気に触れていない深部地下水の酸化還元電位は、地表水に比べて数100mVは低くたいていは負の値を示すと言われている<sup>4)</sup>。

#### (e) 溶存酸素(DO)

湧水中の溶存酸素濃度は、トンネル掘削における安全対策上非常に重要な坑内酸素濃度と密接な関係を持

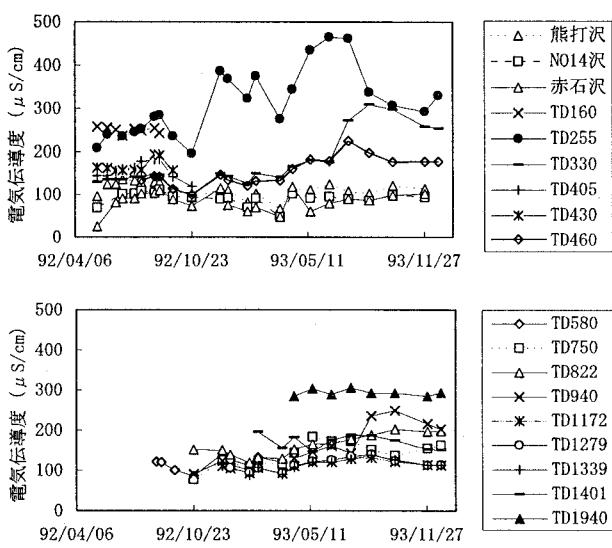


図-3 電気伝導度の時間変化

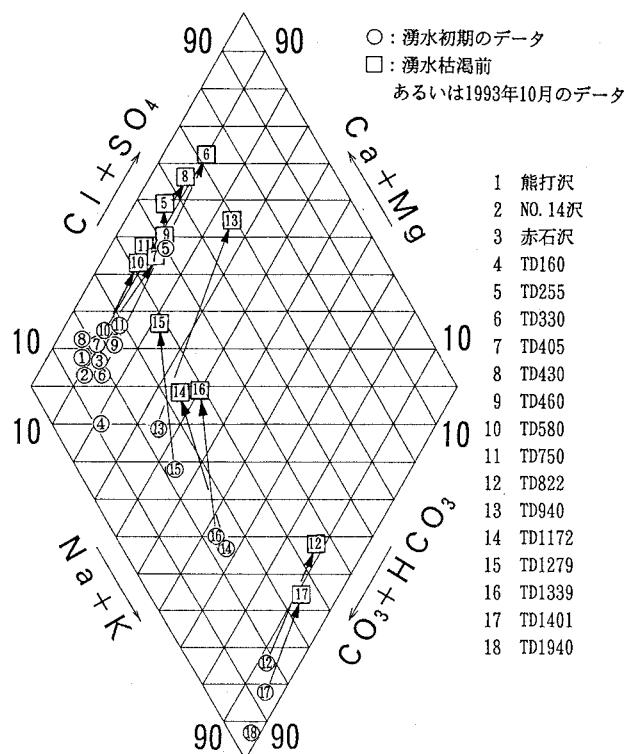


図-4 水質のキーダイヤグラム

っている。また、溶存酸素も空気との接触状況を示す指標となるので、酸化還元電位同様、地下水の滞留時間を知る手がかりとなることが期待される。図-2に示す溶存酸素の測定結果を見ると、奥側になるほど溶存酸素濃度が低くなる傾向が見られるが、TD460mのように部分的に溶存酸素濃度が低い湧水も見受けられる。

図-5は、溶存酸素と酸化還元電位との関係を示したものであるが、その相関性は高くない。これは、例えば大気と遮断された環境で水中で硫酸イオンが還元されるように、酸化還元電位の変化が酸素との接触以外の要因によって変化するのに対し、溶存酸素が岩盤中の酸素との接触状態によってのみ支配されることによるものと考えられる。

#### 4. 2 環境同位体

地下水の循環過程を追跡するために使われる環境同位体としては、トリチウム、酸素-18、重水素が代表的である。今回、湧水中のトリチウムを、1992年6月17日、1993年10月3日の2回、酸素-18を1992年11月24日、1993年11月28日の2回測定した。調査時期と合わせて図-2のトンネル縦断図にその測定結果を示す。

##### (a) トリチウム

降水中のトリチウム濃度は、1954年以降の大気圏内核実験により増加を始め、1963年頃に最大となった。しかし、核実験の停止に伴って低くなり現在では5~7TUまで下がっている。図-6は、過去種々の機関で分析された降水中のトリチウム濃度の時間変化を整理したものである<sup>5) 6) 7) 8)</sup>。このような過去の降水が地下に浸透し、他の年代の地下水と混合することなしに坑内に湧出したとすると、12.4年の半減期に従って減衰する。図-6の右下がりの3本の実線は、1994年7月の時点で、3TU、5TU、10TUのトリチウム濃度の減衰を示すラインである。したがって、湧水のトリチウム濃度からさかのぼって降水中のトリチウム濃度との交点を求めることにより、概略の滞留時間を推定することができる。

図-2に示す今回のトリチウム調査結果と図-6に示す降水中のトリチウム濃度の時間変化を比較することにより、以下のことが言える。

- ①1992年6月におけるTD160m、TD405m、TD430mおよびTD445mの湧水は、トリチウム濃度が8~12TUであり、1970~1980年頃の降水を反映した地下水と考えられる。
- ②1993年10月時点の湧水は、TD1940mを除けばいずれも4~5TUであり、1980年以降の降水起源と考えられる。
- ③TD1940mのトリチウム濃度は、検出限界(0.9 TU)以下であり、1950年以前の降水起源の地下水である。
- ④熊打沢、赤石沢の河川水、およびTD255m、TD330mの湧水のトリチウム濃度は5~7TUであり、これらの河川水と湧水は1980年以降の降水起源と考えられる。

トリチウム濃度より、トンネル周辺の地下水の流動状況を推定すると、以下のようになる。

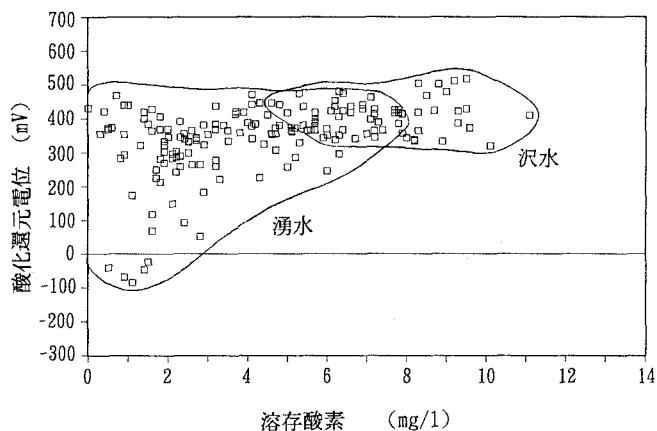


図-5 溶存酸素と酸化還元電位との関係

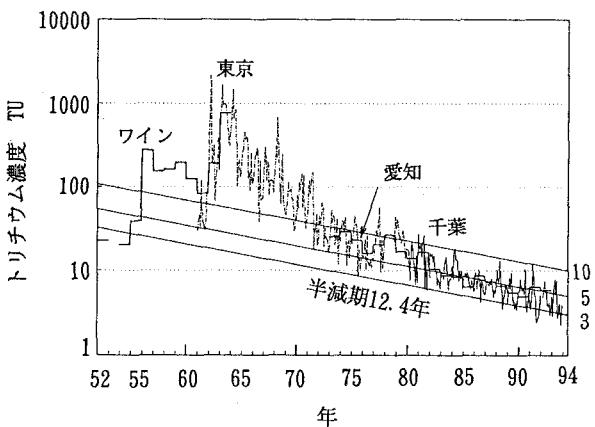


図-6 降水中のトリチウム濃度<sup>5) 6) 7) 8)</sup>

TD430m～TD480mの大量湧水は、1980年以前の降水起源の地下水であり、この地下水がトンネルによって排出された後、1980年以降の新しい地下水がトンネル内に湧出してきた。しかし、TD1940mの湧水は、1950年以前にかん養された古い地下水であり、非常に透水性の低い岩盤内に長期間滞留していた地下水が湧出している。

#### (b) 酸素-18

地下水の循環過程を追跡する手法として、酸素-18( $\delta^{18}\text{O}$ )、重水素(D)を用いる方法がある。この方法は、表-1に示すような安定同位体組成の生成要因を利用したものであり、地下水のかん養源、かん養機構を解明する上で重要な手がかりとなる<sup>9)</sup>。高度効果については、早稲田、中井<sup>10)</sup>が表-2に示すように、国内の数地点において標高による酸素同位体比( $\delta^{18}\text{O}$ )の変化率を求めている。

図-2に示すトンネル湧水の酸素同位体組成より、以下のことことが示される。

- ①  $\delta^{18}\text{O}$ は、坑口からの距離が大きくなるほど小さくなる傾向が見られ、湧水のかん養源の標高は、坑口からの距離が遠くなるほど高くなる。
- ② 1992年と1993年の比較から、 $\delta^{18}\text{O}$ の時間変化はほとんど認められず、この期間内におけるトンネル湧水のかん養源の標高は変化していない。

③ 表-2の標高100mについての変化率を用いれば、表-3のように湧水のかん養源の標高差を求めることができる。表-3は、1993年の $\delta^{18}\text{O}$ に適用した結果であり、基準値には $\delta^{18}\text{O}$ が最も高いTD330mの値を用い、変化率は表-2の値を参考

にして-0.25%/100mとした。これより、TD750m～TD1401mの湧水のかん養源の標高は採水地点直上よりも低く、TD1940mは逆に高いことが示される。図-7は、表-3の結果をトンネル縦断面図に示したものであり、トンネル縦断方向のみを考えた場合、地下水の流動方向が鉛直ではなく、坑口付近の地層構造と同じ方向、すなわち鉛直から坑口側に傾斜した方向で浸透していることが示唆される。

#### 4. 3 地下水の滞留時間およびかん養源の標高に係わる水質データ相互の関係

地下水の水質データを利用して流動調査を行う場合、個々の水質データの持つ意味や特質が異なるために、複数の調査項目を用いた調査結果を総合的に判断することが望ましいことは言うまでもない。しかし、特に同位体関係の分析には、時間と費用が伴うために、迅速な判断が要求される施工管理に使える手法とはなり得ない。そこで、今回の調査結果を元に、現地で測定可能な項目を用いて地下水流動に関する情報がどこまで引き出せるかを検討した。

#### (a) pHと酸化還元電位

表-1 降水の酸素同位体組成の支配要因<sup>9)</sup>

要因	傾向
温度効果	$\delta^{18}\text{O}$ が高い
緯度効果	$\delta^{18}\text{O}$ が低い
高度効果	$\delta^{18}\text{O}$ が低い
内陸効果	$\delta^{18}\text{O}$ が低い
雨量効果	$\delta^{18}\text{O}$ が低い

表-2 酸素同位体組成の高度効果<sup>10)</sup>

試料の採取地点	採取地点の標高(EL.m)	標高100mについての変化率(%)
名古屋・高山・御岳の夏期雨水	50～860	-0.25
富士山の雨水と雪	1600～3800	-0.4
北アルプス八方尾根の雪	800～1800	-0.3
中部地方の地表水	100～2600	-0.25
東北地方の地表水と融雪水	50～1500	-0.25

表-3 酸素同位体組成による標高差の試算

湧水地点 TD(m)	$\delta^{18}\text{O}$ (%)	TD330mの $\delta^{18}\text{O}$ を基準にした標高差(m)	TD330mとの土被り厚さの差(m)
255	-11.7	40	-60
330	-11.6	0	0
460	-11.7	40	70
750	-12.0	160	260
822	-12.0	160	300
940	-12.0	160	350
1279	-12.2	240	470
1401	-12.1	200	530
1940	-12.9	520	210

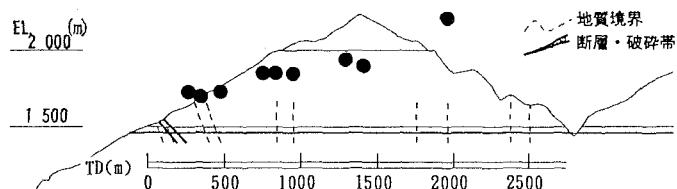


図-7 TD330mの $\delta^{18}\text{O}$ を基準にして試算した湧水のかん養源の標高(湧水地点の直上に●印でプロット)

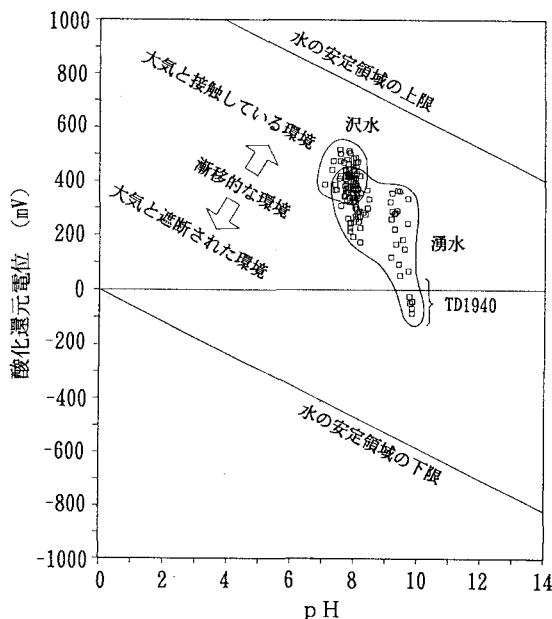


図-8 pHと酸化還元電位との関係

位との関係は図中に示すようにその水の存在形態を示すことができる。本地点におけるデータが図-8のどの位置にプロットされるかにより岩盤中での酸化状態を知ることができ、その結果から岩盤中での地下水の滞留時間を定性的に推定できる。図-8においてもTD 1940mのデータは最も還元側にプロットされる。

#### (b) $\delta^{18}\text{O}$ と酸化還元電位

図-9は、 $\delta^{18}\text{O}$ と現地で測定した酸化還元電位との関係を示したものである。酸化還元電位は、測定値のばらつきが大きいために、その平均値と最大値、最小値を示している。これを見るとばらつきはあるものの、 $\delta^{18}\text{O}$ と酸化還元電位との関係には比例関係が認められる。

$\delta^{18}\text{O}$ が低いほどかん養源の標高は高くなり、かん養源の標高が高ければ、岩盤中での滞留時間も長く、地下水は還元状態となり酸化還元電位は低くなるはずである。したがって、上記の比例関係は物理的にも矛盾しない。これより、現地測定可能な酸化還元電位は、地下水の供給源の標高差を示す指標となる可能性があると言える。

#### (c) pHとナトリウムイオン濃度

図-10は、pHと $\text{Na}^+$ との関係を示したものである。pHは、(1)、(2)式に示した反応式から、岩盤中での滞留時間の増加に伴い上昇する。一方、 $\text{Na}^+$ は(1)式の反応だけではなく $\text{Ca}^{2+}$ とのイオン交換によっても増加すると考えられ、その結果両者の間には図-10に示すような正の相関関係が認められる。pHはグラウト施工等の人為的な影響によって変化する可能性があるが、グラウトによる影響がある場合には $\text{Na}^+$ が増加しないので、現場測定可能なイオン電極により $\text{Na}^+$ を測定することによりその影響の有無をチェックすることができる。

したがって、pHと $\text{Na}^+$ の両方の値に比例関係が認められる場合には、両者の値から湧水の滞留時間の大小を定性的に推定できる可能性があると言える。

#### (d) 水温

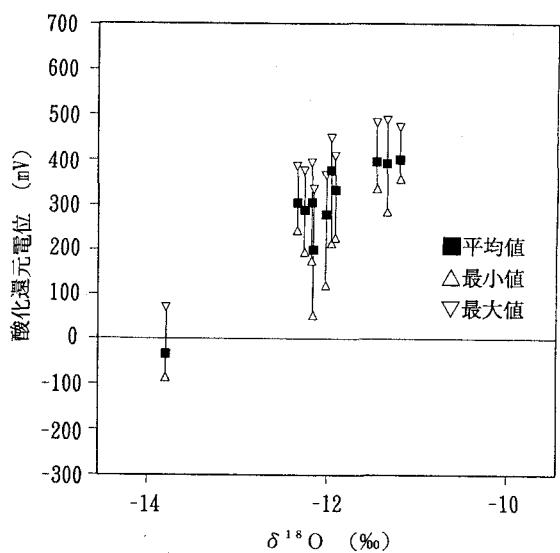


図-9 酸素同位体組成と酸化還元電位との関係

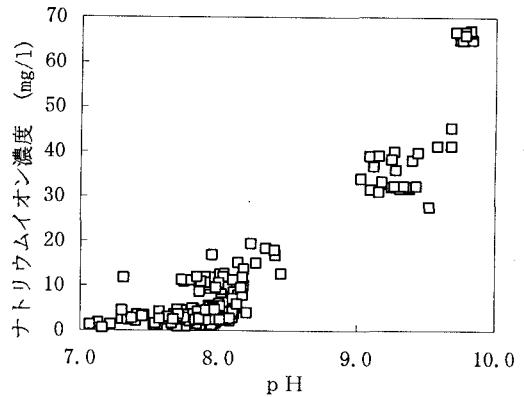


図-10 pHとナトリウムイオン濃度との関係

先に示したように、水温も湧水の滞留時間を示す指標となる可能性がある。しかし、湧水の水温を上昇させる要因として、高標高部で供給された温度の低い地下水が地温によって温度上昇するという現象と、低標高部で供給された温度の高い地下水が地温による温度上昇を受けないで短い滞留時間で湧出するという2つの現象が想定されるために、湧水の滞留時間を示す指標とするにはさらに詳細な検討が必要である。

## 5. まとめ

約1年半に渡る連続的なトンネル湧水の水質調査の結果、得られた知見を以下に示す。

- ①トリチウム濃度の測定結果から、1992年5月に発生したTD460m付近の大量湧水は、1980年以前に降水としてかん養された降水が起源となっており、上記地下水がトンネルによって排出された後、1980年以降の降水起源の地下水がトンネル内に湧出していることが示された。
- ②TD1940mの湧水は、1950年以前にかん養された地下水であり、高標高部でかん養され、透水性の低い岩盤中を長期間に渡って浸透してきた地下水である。
- ③岩盤中での滞留時間が長いほど、地下水のpH、 $\text{Na}^+$ は高くなり、酸化還元電位、溶存酸素が低くなる。したがって、現場測定可能なこれらのデータを用いて地下水の滞留時間を定性的に推定できる。
- ④酸素-18の測定結果から、湧水のかん養源の標高は坑口からの距離が遠くなるほど高くなり、約1年間に渡ってトンネル湧水のかん養源の標高は変化していないことが示され、さらに地下水の流動方向が鉛直ではなく、坑口付近の地層構造と同じ方向の傾斜で浸透していることが示唆された。
- ⑤酸素-18と酸化還元電位との関係には比例関係が認められ、現地測定可能な酸化還元電位は、地下水のかん養の標高差を示す指標となる可能性がある。

## 6. あとがき

本調査の目的は、大量湧水を予知する方法を見い出すことであったが、その目的は達成されたとは言えない。しかし、今回の調査結果から、トンネル湧水の滞留時間と水質に関するいくつかの知見が得られ、現場の施工管理に役立つ実用的な湧水の滞留時間の推定方法およびかん養源の相対的標高の推定方法が提案できたものと考える。さらに、トンネル掘削に伴う赤石沢トンネル周辺の地下水流動状況の変化が概ね把握できたと言える。

1992年5月に遭遇した大量湧水を契機とした調査であったが、その後は大きな湧水は無く、1993年11月に無事貫通することができた。今回の調査結果が今後のトンネル施工に役立てば幸いである。

最後に、本調査にご協力をいただいた中部電力㈱大井川上流水力建設所ならびに、間・三井・大豊・日本国土・鉄建共同企業体に感謝の意を表するとともに厚くお礼申し上げます。また、構造計測㈱六川氏には、イオン濃度の分析にご協力願った。ここに記して謝意を表する次第である。

## 参考文献

- 1) 一国雅巳、鈴木勲子、鶴見実：水—岩石相互作用の生成物としてのアルカリ性鉱泉水、地球化学、Vol. 16、pp. 25-29、1982.
- 2) 地下水ハンドブック、p. 75、1989.
- 3) 鈴木裕一：八ヶ岳の湧水および地下水の水温について、ハイドロロジー、第24巻、第2号、pp. 83-92、1994.
- 4) 中山真一：地下水におけるネプツニウムの化学挙動、日本原子力学会誌、Vol. 32、No. 10、pp. 24-28、1990.
- 5) Takahashi, T., et al.: Tritium concentration in wine, rain and ground water, Radioisotopes, Vol. 18, pp. 560-563, 1969.
- 6) 川崎宏直、木村重彦：谷田部降水のトリチウム濃度（I）、農土試技報、A24、pp. 17-21、1981.
- 7) 宮本霧子、他：環境中のトリチウムの調査、放射能調査研究報告書（昭和55年度）他、放射線医学総合研究所。
- 8) 大沼章子、茶谷邦男：愛知県における環境水中のトリチウム濃度、Radioisotopes、Vol. 41、No. 9、pp. 16-22、1992.
- 9) 大隅多加志、本島勲：水質および環境同位体を利用した地下水調査法、電力土木、No. 218、pp. 125-130、1989.
- 10) 早稲田周、中井信之：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、Vol. 24、pp. 83-91、1983.
- 11) 松井義人、一国雅巳訳・B.メイスン：一般地球化学、p. 208、岩波書店、1965.