

# 高濃度のマンガンを含む石灰華

東京大学教養学部

高野 穆 一郎, 綿 拔 邦 彦

東京理科大学理学部

皆 川 雅 範

(昭和51年11月25日受理)

## MANGANESE-RICH TRAVERTINE

Bokuichiro Takano and Kunihiko Watanuki

Department of Chemistry, College of General Education, The University of Tokyo

Masanori Minagawa

Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo

### Abstract

Calcitic travertine from the Yumata Hot Springs, Nagano Prefecture, is characterized by X-ray diffraction, effective magnetic moment and chemical analysis. Manganese in the travertine exists in bivalent state. The manganese content of it ranges from 0.1 to 14% MnO, while its iron content is less than 0.05% FeO. The apparent partition coefficient of strontium,  $D_{Sr} = (Sr/Ca)_t / (Sr/Ca)_w$ , ( $t = \text{travertine}; w = \text{water}$ ), is somewhat larger in the Yumata travertine (0.10–0.13) than that in the manganese-free calcite (0.08). The partition coefficient of magnesium  $DMg$  of the equilibrium travertine-water system is 0.14 at 85°C.

The existing state of sulfate ion in the travertine was discussed on the basis of chemical analysis and Laser Raman spectroscopy.

### 1. 序

カルサイト型の石灰華は、ほとんど例外なくマンガンを含んでいる。この型の石灰華が水和酸化鉄を含有するばあいには、マンガンがカルサイトに共沈したのか、あるいは水和酸化鉄に吸着されたのかが判別困難である。

この報告に記載した石灰華は、鉄分が極めて少なく、マンガンを高濃度に含むものである。本邦で見られるこの種の石灰華の数は少ないが、長野県湯俣温泉産石灰華はその代表的な例である。

湯俣石灰華はかつて巨大な噴泉塔を形造ったが、現在も温泉水から沈殿している<sup>1)</sup>

新石灰華のマンガン濃度は0.1~8%MnOの範囲にあるが、旧沈殿物のなかには14%MnOを越える石灰華もみられる。

この報告では、微量から高濃度までのマンガンを含む石灰華とその母液である温泉水の化学分析値に基づいて、これらの石灰華と共沈する諸成分の相互の関係を考察した。

## 2. 湯俣温泉の概況

槍ヶ岳から発する水俣川と、三俣蓮華岳方面を水源とする湯俣川の合流点から湯俣川沿いに200～300 m上流に向った地帯に、両岸から大小の温泉が湧出している(附図1)。

宮沢の調査当時には、左右両岸および河床からの温泉の湧出が活発であったが、<sup>1)</sup>昭和44年の集中豪雨による大洪水以来、右岸沿いの温泉活動は極めて弱くなってしまった。著者らの調査時には、附図1のNo.1, No.2の2つの湧出口が目についた程度である。左岸沿いでは温泉の湧出が盛んで、石灰華の沈積もかなり活発である。登山道は右岸に付けてあり、左岸の温泉群に達するには湯俣川の急流を徒渉しなければならない。湯俣川と水俣川の合流点のすぐ下流に2軒の山小屋があり宿泊に便利である。

## 3. 化学分析法および分析結果

石灰華および温泉水のカルシウム濃度は、TPC(チモルフタレインコンプレクソン)を指示薬に用い、アスコルビン酸を加えてマンガンの酸化を抑えながらEDTA滴定によって求めた。またこれら試料の微量金属イオン(Mn, Sr, Mg, Fe, Zn, Na, K)は原子吸光法により定量した。

石灰華のCO<sub>2</sub>分は、既知濃度の塩酸に溶解したのち過剰の塩酸を中和滴定することによって、また温泉のHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>濃度は同様に塩酸で滴定して求めた。また両試料のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は那須によるモーリン比色法<sup>2)</sup>を1部改良適用して求めた。温泉水と石灰華の分析結果は1部を除いて、附表1, 2として報文末尾に付け加えた。

## 4. 石灰華の化学的性質

湯俣石灰華の結晶形はほとんどがカルサイト型である。アラゴナイトを混入した石灰華は1例が認められた。この石灰華は湯俣産のものとしては特に高濃度のストロンチウムを含んでいる。

カルサイト型石灰華の(1014)面の面間隔はそのマンガン含量とともに減少する(図1)。またこれらの石灰華の磁化率 $\chi_g$ は、マンガン含量に正確に比例する。炭酸カルシウムのなかの2価のマンガンの有効磁気モーメント $\mu_{\text{eff}}$ は5.9と予想される。磁化率とマンガン濃度から求めた湯俣石灰華の $\mu_{\text{eff}}$ は $6.0 \pm 0.1$ である(表1)。さらにこれらの試料のEPRスペクトルはMn<sup>2+</sup>に特徴的な共鳴シグナルを示した。これらの事実は石灰華のなかのマンガンが、低濃度から高濃度にわたって2価の状態で結晶格子点に含まれていることを示している。

石灰華の温泉水からの沈殿速度はかなりはやい。汲み上げた温泉水のなかには、その表面からただちに石灰華を沈殿しはじめるものもみられる。従って採取される石灰華の大部分は、非平衡的に温泉水から生成していると考えられる。このことは、温泉水と石灰華との間のマンガンのみかけの分配係数 $D_{\text{Mn}}$ と、石灰華のマンガン濃度との関係を示した図2に示されている。ここで $D_{\text{Mn}}$ は次の式

$$D_{\text{Mn}} = \frac{(\text{Mn}/\text{Ca})_{\text{石灰華}}}{(\text{Mn}/\text{Ca})_{\text{温泉水}}}$$

で定義される。

一般にみかけの分配係数は、固相の沈殿速度が大きくなると1に近づく<sup>3)</sup>。図2のなかでマンガン濃度の小さい石灰華は、沈殿速度が大きいことが、それらの採取時に観察されている。

室内実験によって求められた平衡時の $D_{\text{Mn}}$ は、90℃で、 $15 \pm 1$ である<sup>4)</sup>。 $D_{\text{Mn}}$ が10以上の石灰華

表 1. 湯俣石灰華の磁化率と磁気モーメント  
(吉野論吉の測定による)

MnCO <sub>3</sub> (mol %)	$\chi_g$ (e.m.u) ( $\times 10^{-6}$ )	$\mu_{\text{eff}}^{\text{Mn}}$ * (B. M.)	temp. (°C)
3.62	4.85	5.8	16.8
4.62	6.90	6.1	17.2
6.91	10.4	6.1	17.2
9.47	14.4	6.1	17.2
15.21	22.2	5.9	17.9
20.48	30.2	6.0	16.0

\* Ca<sup>2+</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>の反磁性磁化率を補正した値

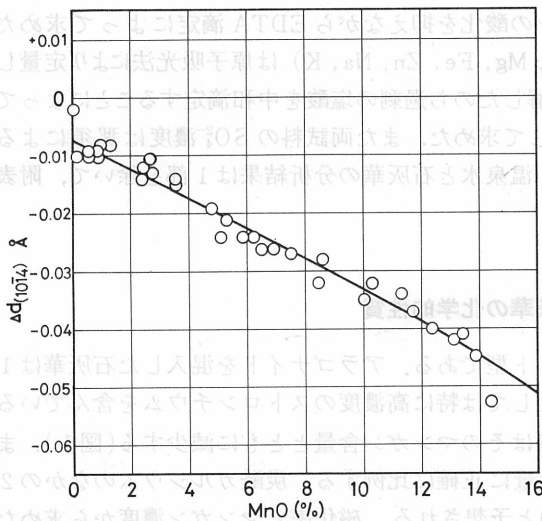


図 1. カルサイト型石灰華の (1014) 面間隔のマンガン含量による減少。(沈降性炭酸カルシウムを基準として用いた。)

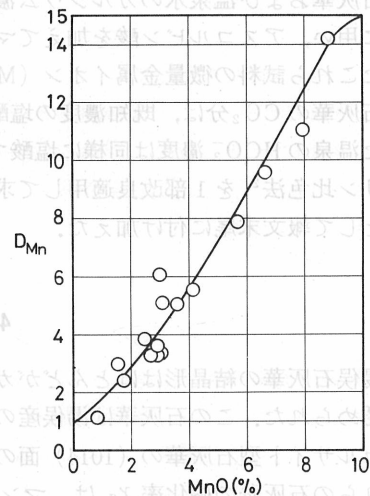


図 2. マンガンのみかけの分配係数と石灰華のマンガン濃度との関係

はほぼ平衡に近い環境下で沈殿したのと考えてよい。この基準を満たす湯俣産石灰華は 3 個にすぎない。表 2 と 3 にこれらの化学分析値と温泉水の組成を示した。

一国も指摘したように、石灰華のみかけの  $D_{\text{Mn}}$  は沈殿速度を鋭敏に反映するので、石灰華が化学平衡下で沈殿したか否かの判定の基準として有効である<sup>5)</sup>。

平衡条件下で沈殿した石灰華のストロンチウム含量は次の式から計算される。

$$(Sr/Ca)_{\text{石灰華}} = D_{\text{Sr}} (Sr/Ca)_{\text{温泉水}}$$

$D_{\text{Sr}}$  は多くの研究者の測定値があるが、90°C で 0.08 とみてよい<sup>4)</sup>。湯俣温泉水では、 $(Sr/Ca)_{\text{温泉水}} = 0.0034 \sim 0.0040$  であるから、湯俣石灰華の  $(Sr/Ca)$  比は  $(3.0 \pm 0.2) \times 10^{-4}$  と計算される。上述の 3 つの石灰華の  $Sr/Ca$  比は  $(4.2 \pm 0.6) \times 10^{-4}$  であり、マンガンを含まないカルサイ

表2. 平衡または平衡に近い条件のもとで沈殿した石灰華 (1974年7月採取)

Sample	No.3 C	No.3 B	No.4
CaO	48.85(%)	46.91(%)	46.27(%)
MnO	6.64	7.93	8.84
MgO	0.36	0.34	0.36
SrO	0.0191	0.0192	0.0138
Na <sub>2</sub> O	0.024	0.052	0.017
K <sub>2</sub> O	0.008	0.030	0.004
SO <sub>3</sub>	0.37	0.30	0.19
CO <sub>2</sub>	42.33	42.59	40.88
H <sub>2</sub> O (-)	0.077	0.22	0.085
a. i. *	0.51	n. d.	2.30
Total	99.09	98.38	99.00
D <sub>Mn</sub>	10	11	14
D <sub>Sr</sub>	0.13	0.12	0.10
D <sub>Mg</sub>	0.14	0.14	0.15

\* acid insoluble

表3. 石灰華 (表2) を沈殿する温泉水の化学組成 (1974年7月採水)

	No.3 C	No.3 B	No.4
temp. (°C)	84	84	85
pH	7.6	7.6	7.2
Ca <sup>2+</sup> (mg/l)	103	104	111
Mg <sup>2+</sup>	4.5	4.6	4.8
Mn <sup>2+</sup>	1.59	1.73	1.62
Sr <sup>2+</sup>	0.38	0.42	0.38
Fe <sup>2+</sup>	<0.01	<0.01	<0.01
K <sup>+</sup>	39	39	41
Na <sup>+</sup>	269	241	248
Cl <sup>-</sup>	298	301	301
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	456	445	470
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	76	68	70
H <sub>2</sub> S	34	40	53

トに対する計算値よりも明らかに大きい。従ってマンガンを含む石灰華のみかけのストロンチウムの分配係数  $D_{Sr}$  はマンガンを含まない石灰華のそれよりも大きくなる。このことは岩手県夏油温泉蛇の湯石灰華についてすでに確かめられている。<sup>5,6)</sup>

カルサイトに含まれるマンガンの濃度が増すと結晶格子は縮む(図1)。従ってカルシウムより大きなストロンチウムイオンは、マンガン濃度が増してくると結晶格子外に押し出され、みかけの  $D_{Sr}$  の減少が起ることが期待される。結局みかけの  $D_{Sr}$  には、石灰華の或るマンガン濃度で極大値が存在すると予想される。しかし現在までのところ、純粋なカルサイトの示す  $D_{Sr}$  より小さな  $D_{Sr}$  を持つ石灰華はみつかっていない。

湯俣産旧石灰華には、堆積順序を示す層構造が見られる。各堆積層のストロンチウムとマンガン含量の関係を図3に示した。厚さ16cmの石灰華のマンガン含量は、堆積時期毎の変動が著しい。またストロンチウム濃度はマンガンのそれに正確に逆比例している。

図3から、過去の温泉水のマンガン、ストロンチウムの濃度変化を読みとろうとする試みは誤りである。何故ならば、図2、附表1、2に示したように、Mn/Ca比がほとんど同じ温泉水から広範囲のMn濃度をもつ石灰華が沈殿し得るからである。

この石灰華におけるストロンチウムの挙動は、固液平衡反応よりも、カルサイト構造内部事情を強く反映したものと解釈できる。

その事情が何によるものかについては、一つの見方を前に示した。

黒田はポーラログラフ法により、湯俣石灰華が微量の鉛を含むことを報告した。<sup>8)</sup> 著者らは原子吸光法によって鉛の検出を試みたが成功しなかった。亜鉛含量は新旧石灰華ともに10~20ppmであり、最高値は31ppmであった。その値は石灰華の亜鉛濃度として特に大きいものではない。石灰華のマンガンと亜鉛の間には相関は認められない。

Katzはカルサイトへのマグネシウムの分配係数  $D_{Mg}$  が90°Cで0.12であると報告している。<sup>9)</sup>

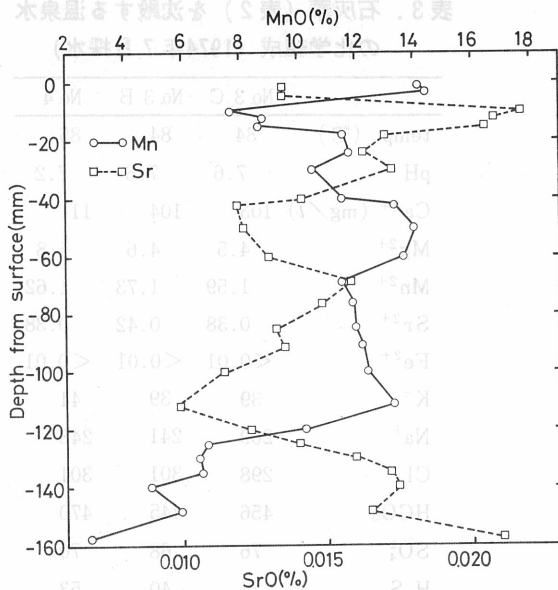


図3. 石灰華の各堆積層におけるマンガン，ストロンチウムの濃度と堆積層の厚みとの関係

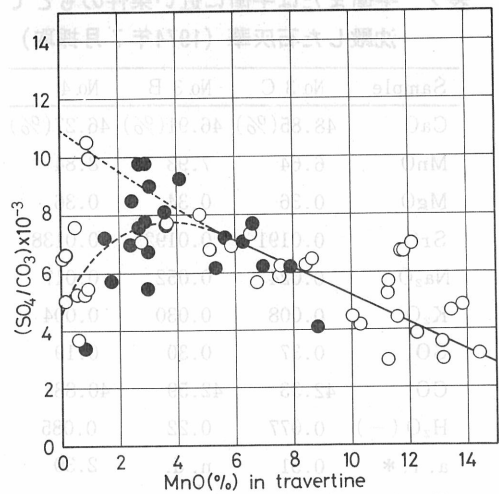


図4. 石灰華の硫酸含量のマンガン濃度による変化。試料には新旧石灰華を含む。白丸と黒丸はそれぞれ旧，新石灰華を示す。

マンガンについて平衡下で沈殿したと考えられる表2に示した石灰華では、マグネシウムもほぼ平衡下で共沈したと考えられる。これらについて  $D_{Mg}$  を求めてみると0.14~0.15である(表2)。この値はKatzの得た値よりやや大きい。実験的に求められる  $D_{Mg}$  の値の確かさにはまだ万安があるので、これが有意の差かどうかは疑わしい。

Atwood and Fryは、共生するカルサイトとドロマイトのうちドロマイトの方にマンガンが濃集していることを見出した。<sup>10)</sup> また Wildemanは、ドロマイトの中のマンガンが、マグネシウムの格子点を選択的に占めていると結論した。<sup>11)</sup> さらに豊栄鉱山産クトナホラ石のなかのマンガンとマグネシウムとは強い負の相関関係にあることが注意された。<sup>12)</sup> これらの事実、カルサイト中ではマグネシウムとマンガンの間に相互作用のあることを示唆している。マンガンを含むカルサイトのなかのマグネシウムの挙動の解析には、正確な  $D_{Mg}$  を求めることが不可欠である。

炭酸イオンを除く石灰華中の陰イオンの主なものは、 $SO_4^{2-}$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $F^-$ である。リン酸およびフッ素の分析は断片的であるため確かさに欠けるが、 $P_2O_5$  : 0.05%、 $F$  : 500ppmほどである。また湯俣石灰華の硫酸イオン濃度は0.1~0.6%の範囲であり、石灰華の  $SO_3$  含量としては多いものではない。しかし海水から沈殿した石灰岩の平均濃度0.05%  $SO_3$  に較べると明らかに多い。<sup>13)</sup> 石灰岩は多かれ少なかれ続成作用を受けているから、硫酸イオンはその過程で除かれるのであろう。

湯俣石灰華のなかの硫酸イオンの挙動の特徴は、石灰華のマンガン含量と逆相関性を持つ点にある(図4)。マンガン濃度の低い範囲 (< 4%  $MnO$ ) では逆に両者は正相関を示しているように見えるが、今のところこの見方を支持する独立のデータは無い。

石灰華中の硫酸イオンの存在状態については不明の点が多い。北野らによれば、合成カルサイトの中の硫酸イオンは硫酸カルシウムおよび硫酸ナトリウムの形で取り込まれているという。<sup>14)</sup> この結論は化学分析値を根拠としているため、これらがどのような状態で石灰華中に存在するののかについては直接的な知見を与えない。硫酸カルシウム鉱物としては、セッコウ ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )、半水セッコウ ( $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ )、硬セッコウ ( $CaSO_4$ ) がある。これらの鉱物の微粒子が石灰

華に取り込まれている可能性は、それらの温泉水への溶解度を考えれば一応否定される。しかし十分なカルシウムイオンと硫酸イオンを含む高温泉でかつ激しく自噴している場合、沈殿する石灰華に硬セッコウやセッコウの微結晶が混入する可能性も完全に否定できないが、このような温泉は極めて少ないであろう。

著者らは最近レーザーラマン分光法によりカルサイト型石灰華(湯俣, 瀬波, 夏油産)のなかの硫酸イオンが“CaSO<sub>4</sub>”の形で取り込まれていることを確認した。<sup>15)</sup>また同分光法によって合成カルサイト中の硫酸イオンも“CaSO<sub>4</sub>”の形で存在することを見出した。合成カルサイトの沈殿条件下では硬セッコウは沈殿しない。石灰華中の硫酸イオンが全て硫酸ナトリウムの形で存在すればレーザーラマン分光法による検出ができるはずであるが、結果は否定的であった。従って石灰華のなかの硫酸イオンは大部分“CaSO<sub>4</sub>”の形で存在すると結論される。湯俣石灰華では硫酸イオンの当量数はナトリウムとカリウムの合計当量数を大きく上まわる。

以上の事実は、石灰華のなかの硫酸イオンの大部分がカルサイト結晶格子のなかにあることを支持する。

## 5. 湯俣温泉水の特徴

表3と附表1に湯俣温泉水の化学分析結果を示した。泉質はNo.7の温泉を除いてほとんど同じである。No.1, 2の温度が他に較べるとやや低い。採水は1年毎に3年間実施したが、年度毎の泉質の変化は見られなかった。

湯俣温泉の化学成分は湧出地域を含めて広く分布する酸性岩(黒雲母花崗岩)<sup>16)</sup>に特徴的な組成をもつ。すなわち陽イオンの主要成分はNa<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>であり、Na<sup>+</sup>>Ca<sup>2+</sup>の関係にある。

陰イオンはHCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の順である。Whiteらの分類では食塩-重曹泉型に属する<sup>17)</sup>この分類に入る温泉水は大部分が酸性岩(花崗岩, 流紋岩)地域から湧出している。坂田らは飛騨地方の温泉の調査結果を整理してWhiteと同様の結論を得ている<sup>18)</sup>。

石灰華を沈殿する有馬, 松代, 増富, 葛などの温泉も上記の特徴を備え、それらの湧出地域はいずれも酸性岩が卓越する。しかし化学成分のうち鉄濃度の点で、湯俣温泉と上記の4つの温泉の間には著しい差がある。

温泉水のFe/Mn比は、有馬(3.7),<sup>19)</sup>松代(0.9~2.6),<sup>20)</sup>増富(14~24),<sup>21)</sup>葛(0.17)<sup>22)</sup>である。

湯俣ではFe/Mn ≤ 0.02であるので、極端に鉄濃度が低いことがわかる。湯俣と同じ高瀬川流域の葛温泉はこの比がやや湯俣温泉に近いが、生じた石灰華は0.1%のFeOを含み褐色である。

ほとんど鉄を含まない白色のカルサイト型石灰華を沈殿する温泉としては、瀬波, 峰, 夏油温泉が知られている。これらの温泉水のFe/Mn比はそれぞれ、1.8, 1.7, 0.03である。前二者はやや大きい比を示すが、いずれも鉄そのものの濃度は極めて低い。しかしMn/Ca比は湯俣(0.01~0.02)に比較して1桁から2桁小さい。湯俣温泉は以上の考察からも明らかのように、鉄濃度が低くマンガン濃度の高い石灰華を沈殿する温泉として非常に貴重な存在である。

## 6. 結 語

湯俣温泉の活動は宮沢の調査当時にくらべると著しく弱まっている。現在風化の一途をたどっている往時の活動にかかる巨大な噴泉塔群が、現在の温泉活動のもとで作られることははや期待できない。

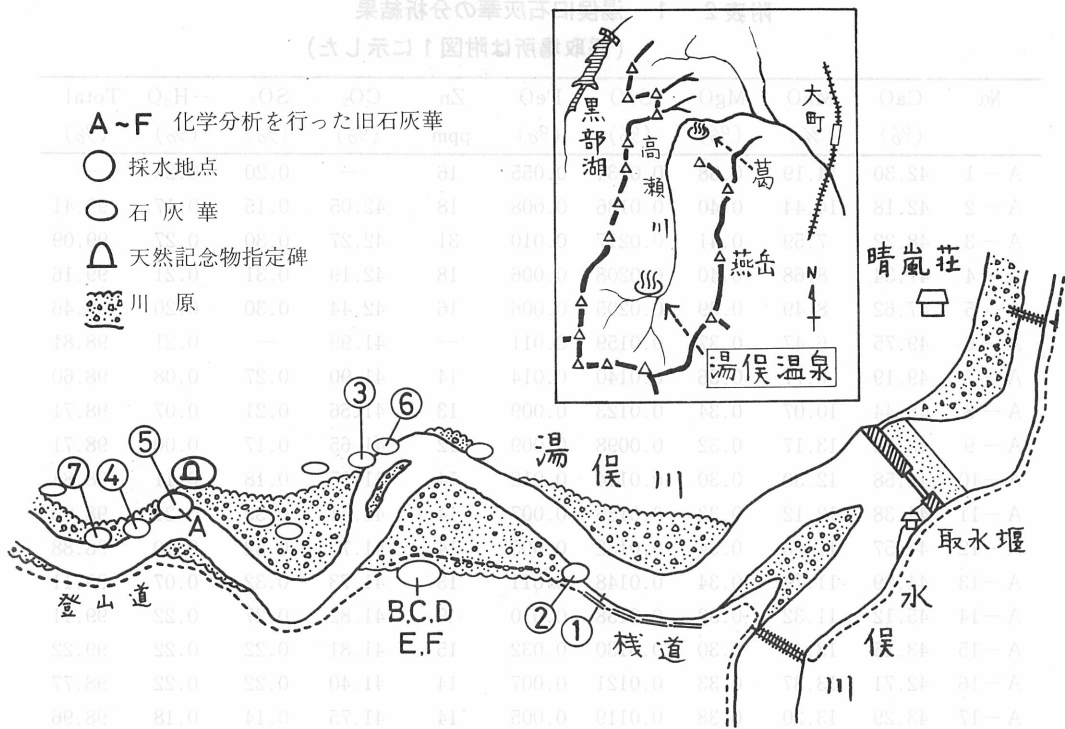
貴重な温泉沈殿物として天然記念物に指定され、許可なく持ち去ることを禁じてあるものの、

自然風化による消失を防ぐことはできない。この報告が、失なわれてゆく自然活動の1つの記念碑「湯俣石灰華」についての記載として新たな研究者の参考となることを願うものである。湯俣石灰華の採取を許可され、採取に際して種々の便宜を心よく提供して下さった長野県大町市教育委員会の方々に深く感謝したい。

東京大学渡辺啓助教授、鹿児島大学桐山哲也助教授は試料採取に協力を戴いた。また信州大学掛川一夫教授には湯俣温泉に関して御教示戴いた。これらの方々に心から御礼申し上げる。

### 文 献

- 1) 宮沢文人：北安曇誌 第1巻 自然 334 (1971)
- 2) 那須淑子：分化 **18**, 1183 (1969)
- 3) McIntire, W. L. : Geochim. Cosmochim. Acta, **27**, 1209 (1963)
- 4) Bodine JR, M. W., Holland, H. D. and Borcsik, M. : Proc. Symp., Prague, **2**, 401 (1965)
- 5) Ichikuni, M. : Chem. Geol., **11**, 315 (1973)
- 6) 一國雅巳：温泉科学 **24**, 49 (1973)
- 7) 高野穆一郎、綿抜邦彦：地球化学討論会講演要旨 東京 (1974)
- 8) Kuroda, K. : Bull. Chem. Soc. Jpn, **17**, 499 (1942)
- 9) Katz, A. : Geochim. Cosmochim. Acta, **37**, 1563 (1973)
- 10) Atwood, D. K. and Fry, H. M. : Amer. Mineral., **52**, 1530 (1967)
- 11) Wildeman, T. R. : Chem. Geol., **5**, 167 (1969/1970)
- 12) 宮久三千年、原田進造、石橋澄、渋谷五郎、本村慶信：鉱山地質, **25**, 347 (1975)
- 13) Galle, O. K. : Chem. Geol., **5**, 143 (1969/1970)
- 14) Kitano, Y., Okumura, M. and Idogaki, M. : Geochem. J., **9**, 75 (1975)
- 15) 高野穆一郎・綿抜邦彦：未発表データ
- 16) 柴田秀賢・原喜久男：地質学雑誌 **60**, 436 (1954)
- 17) White, D. E., Hem, J. D. and Waring, G. A. : Data of Geochemistry, 6th edition, p. F42 (1963)
- 18) 坂田朗、中村喜一、国分信英：温泉科学 **23**, 125 (1972)
- 19) 池田長生：日化誌, **76**, 1079 (1955)
- 20) 野口喜三雄：温泉科学, **18**, 47 (1967)
- 21) 北野康：温泉工学会誌, **2**, 44 (1964)
- 22) 高野穆一郎：未発表データ



附図1. 湯俣温泉と試料採取の位置

附表1. 湯俣温泉の化学組成 (mg/ℓ)

(試料番号は附図1の温泉湧出口番号に対応する)

No.	1	2	3	3*	4	5	6	7
年号	(1972)	(1974)	(1974)	(1974)	(1973)	(1974)	(1974)	(1974)
T (°C)	78	75	87	84	87	85	87	54
pH	6.8	7.6	7.1	7.7	7.2	7.4	7.9	4.8
Ca <sup>2+</sup>	91.7	86.5	105	115	113	111	105	233
Mg <sup>2+</sup>	3.0	3.1	4.2	5.3	4.9	4.7	4.6	—
Mn <sup>2+</sup>	1.79	1.68	1.80	1.62	1.71	1.61	1.66	4.59
Sr <sup>2+</sup>	0.36	0.37	0.37	0.49	0.45	0.41	0.36	0.76
Fe <sup>2+</sup>	0.25	0.05	<0.01	0.09	0.04	0.10	<0.01	3.3
K <sup>+</sup>	40	38	40	38	42	41	40	—
Na <sup>+</sup>	238	237	240	246	254	300	284	—
Cl <sup>-</sup>	324	300	298	306	316	305	300	167
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	357	357	473	477	481	461	430	—
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	184	55	60	52	59	72	58	—
H <sub>2</sub> S	—	34	37	—	34	46	—	5.3

\*アラゴナイトを沈殿した湧出口



附表 2-1 湯俣旧石灰華の分析結果  
(採取場所は附図 1 に示した)

No.	CaO (%)	MnO (%)	MgO (%)	SrO (%)	FeO (%)	Zn ppm	CO <sub>2</sub> (%)	SO <sub>3</sub> (%)	-H <sub>2</sub> O (%)	Total (%)
A-1	42.30	14.19	0.38	0.0134	0.055	16	—	0.20	0.23	—
A-2	42.18	14.44	0.40	0.0136	0.008	18	42.05	0.15	0.17	99.41
A-3	48.22	7.59	0.41	0.0217	0.010	31	42.27	0.30	0.27	99.09
A-4	47.34	8.68	0.40	0.0208	0.006	18	42.19	0.31	0.21	99.16
A-5	47.62	8.49	0.39	0.0205	0.006	16	42.44	0.30	0.20	99.46
A-6	49.75	6.47	0.37	0.0159	0.011	—	41.99	—	0.21	98.81
A-7	49.19	6.77	0.36	0.0140	0.014	14	41.90	0.27	0.08	98.60
A-8	46.44	10.07	0.34	0.0123	0.009	13	41.56	0.21	0.07	98.71
A-9	43.38	13.17	0.32	0.0098	0.009	12	41.65	0.17	0.00	98.71
A-10	44.58	12.30	0.30	0.0114	0.012	14	41.35	0.18	0.11	98.84
A-11	44.38	12.12	0.33	0.0135	0.007	14	41.51	0.33	0.21	98.90
A-12	44.57	11.83	0.34	0.0132	0.005	14	41.70	0.32	0.10	98.88
A-13	44.89	11.74	0.34	0.0148	0.011	13	41.73	0.32	0.07	99.11
A-14	45.12	11.32	0.33	0.0158	0.010	9	41.82	0.27	0.22	99.11
A-15	43.15	13.47	0.30	0.0130	0.032	15	41.81	0.22	0.22	99.22
A-16	42.71	13.87	0.33	0.0121	0.007	14	41.40	0.22	0.22	98.77
A-17	43.29	13.20	0.38	0.0119	0.005	14	41.75	0.14	0.18	98.96
A-18	45.13	11.28	0.41	0.0141	0.006	14	42.35	0.14	0.16	99.49
A-19	45.98	10.33	0.40	0.0173	0.007	14	42.23	0.20	0.14	99.31
A-20	44.86	11.61	0.40	0.0163	0.007	13	41.41	0.21	0.28	98.79
A-21	45.12	11.30	0.39	0.0170	0.012	13	41.66	0.25	0.26	99.01
A-22	49.55	6.55	0.40	0.0171	0.009	12	41.89	0.35	0.31	99.07
A-23	50.86	4.83	0.40	0.0174	0.014	14	42.88	0.39	0.17	99.56
A-24	50.06	5.89	0.39	0.0165	0.050	10	42.01	0.33	0.16	98.90
A-25	52.69	2.79	0.38	0.0210	0.024	10	42.11	0.34	0.17	99.17
A-26	52.10	3.69	0.35	0.0196	0.008	10	41.04	0.36	0.23	97.80
B-1	54.59	0.94	0.27	0.0410	0.021	13	42.87	0.51	0.18	99.43
B-2	54.45	1.00	0.38	0.0419	0.026	10	42.55	0.48	0.29	99.22
B-3	55.02	0.49	0.25	0.0436	0.035	18	42.88	0.37	0.30	99.39
C-1	48.48	7.56	0.42	0.0158	0.006	17	42.27	0.28	0.24	99.28
C-2	48.93	7.15	0.40	0.018	0.006	—	42.97	—	0.24	99.72
C-3	49.92	5.16	0.45	0.0209	0.013	12	42.72	0.33	0.19	98.81
D-1	54.52	0.88	0.54	0.0259	0.071	24	43.58	0.26	0.19	100.06
D-2	54.54	0.28	0.31	0.110	0.122	—	43.31	—	0.35	99.02
D-3	55.61	0.07	0.10	0.376	0.074	16	43.24	0.32	0.29	100.08
E-1	54.42	0.58	0.70	0.0264	0.023	12	43.73	0.26	0.24	99.98
E-2	54.24	0.92	0.72	0.0258	0.030	13	43.63	0.27	0.04	99.87
E-3	54.39	0.60	0.72	0.0254	0.031	9.7	43.16	0.18	0.07	99.17
F-1	55.48	0.15	0.21	0.0286	0.036	12	43.84	0.25	0.04	100.04
F-2	54.95	0.19	0.69	0.0327	0.034	13	43.61	0.33	0.13	99.96
F-3	—	—	—	0.0301	0.024	—	43.78	—	0.19	—

附表2—2 新しく沈殿した石灰華の分析結果

(試料番号のカッコ内は附図1に示した温泉湧出口の番号と採取した年号を表わす)

Samples	CaO (%)	MnO (%)	MgO (%)	SrO (%)	SO <sub>3</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	-H <sub>2</sub> O (%)	a. i. (%)	Total (%)
1 (No. 5, 74)	54.04	0.82	0.46	0.0392	0.16	41.86	0.045	0.80	98.23
2 (No. 3, 74)*	52.68	1.53	0.32	0.105	0.34	41.50	0.16	1.96	98.66
3 (No. 4, 72)	52.82	1.75	0.41	0.0430	0.28	43.16	0.28	n. d.	98.74
4 (No. 4, 73)	53.11	2.42	0.27	0.0388	0.34	42.87	0.14	0.01	99.40
5 (No. 6, 73)	52.39	2.49	0.33	0.0275	0.41	42.47	0.20	0.02	98.34
6 (No. 3, 74)	53.10	2.69	0.38	0.0286	0.36	42.05	0.056	0.30	98.96
7 (No. 3, 73)	52.22	2.73	0.28	0.0309	0.47	42.39	0.08	0.22	98.65
8 (No. 2, 74)	52.26	2.91	0.39	0.0274	0.47	42.46	0.28	0.05	98.95
9 (No. 5, 73)	50.17	2.91	0.28	0.0224	0.36	40.74	0.40	3.92	98.90
10 (No. 4, 74)	51.47	3.00	0.35	0.0225	0.27	43.57	0.06	n. d.	98.74
11 (No. 2, 72)	51.48	3.04	0.25	0.0365	0.33	43.35	n. d.	n. d.	98.49
12 (No. 3, 72)	51.70	3.10	0.34	0.0267	0.44	43.00	n. d.	n. d.	98.61
13 (No. 4, 74)	51.60	3.61	0.33	0.0244	0.39	42.37	0.17	0.06	98.56
14 (No. 4, 73)	51.75	3.63	0.35	0.0264	0.37	42.71	0.03	0.04	98.91
15 (No. 6, 74)	51.43	4.15	0.35	0.0270	0.44	41.94	0.005	0.63	98.97
16 (No. 3, 73)	50.01	5.35	0.37	0.0168	0.30	42.76	0.04	0.01	98.86
17 (No. 3, 74)	45.70	5.69	0.35	0.0185	0.32	39.09	0.076	8.30	99.55
18 (No. 3, 73)	47.99	6.97	0.34	0.0167	0.30	42.48	0.10	<0.01	98.81

\*少量のアラゴイトを含む

a. i. : 酸不溶物

n. d. : 定量せず