

昭和61年3月

原 著

浅間高原温泉および伊香保温泉の引湯に
伴う温泉水ならびに沈殿物の変化

酒井 幸子*, 鈴木 励子**

*群馬県衛生公害研究所, **東北大学教養部化学科

(昭和60年12月7日受理)

Chemical Composition Changes of Hot Spring
Waters and Deposites in Transportation by
Pipelines at Asamakogen and Ikaho Hot
Springs, Gunma Prefecture

Yukiko SAKAI* and Reiko SUZUKI**

*Gunma Institute of Public Health

**College of General Education, Tohoku University

(Received Dec. 7, 1985)

Abstract

At Asamakogen and Ikaho Hot Springs, the hot spring water is transported from the sources to the bath pavillions by conduit pipes with natural flow down. The Asamakogen and Ikaho Hot Springs are characterized by a $Mg \cdot Ca \cdot Cl \cdot SO_4 \cdot HCO_3$ and the CO_2 -rich $Ca \cdot Na \cdot SO_4 \cdot HCO_3 \cdot Cl$ type waters, respectively. In this paper, chemical composition changes of the hot spring waters and the deposites in transportation by pipelines at these hot springs are discussed.

Chemical composition change in the transportation for 2.8km at the Asamakogen Hot Spring is relatively small and the fine suspended particles of aragonite is recognized in the flow through the pipe. The degrees of supersaturation for aragonite (S_A) at the source and the end of pipeline are 24 and 9, respectively. On the other hand the hot spring water was left to stand for 9 months at room temperature, the S_A decreased to 4 only, while for 45 months at 5°C, the hot spring water saturated with aragonite ($S_A=1$). The observed variation of chemical composition in the transportation at the Asamakogen Hot Spring, was relatively small because of the necessity for long time to be saturated with aragonite. It is estimated that the nucleation and/or growth of both calcite and aragonite from the hot spring water is retarded by dissolved Mg^{2+} .

At the Ikaho Hot Spring, during rapid running down of the spring water, pH and CO_2 concentration change remarkably because of release of dissolved CO_2 from the solution. The deposit in the pipe is SiO_2 -rich ferruginous sinter. At the end site of pipeline, the ion activity product (IAP) for $CaCO_3$ of the hot spring water increases to $10^{-7.7}$. From the date, the $CaCO_3$ precipitation may occur at the station. The formation of $CaCO_3$ deposit is also supported by the contents of CaO and ign. loss in the sinter.

1. 緒 言

引湯により温泉水に化学的・物理的な変化を生ずることは良く知られていることである。温泉水の利用に際しては、泉温・化学成分の変化および沈殿物の生成が主として問題にされている。個々の温泉については、それぞれの泉質に対して特徴的な変化を示すことが考えられる。甘露寺・田中は硫黄泉や Fe^{2+} , Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_2 などを含む温泉の揚湯あるいは引湯に伴う変化について報告している¹⁾。

ここでは、群馬県下の温泉で比較的長距離閉水路で引湯している浅間高原温泉と伊香保温泉について、引湯による温泉水の水質変化と沈殿物の組成変動を調査し、その詳細を明らかにすることを試みた。

2. 分析方法

温泉水の K^+ , Na^+ および Mg^{2+} の定量は原子吸光法で、 H_2SiO_3 はモリブデン黄法で、 HBO_2 はアゾメチン H による比色法²⁾ で行ったがその他は鉱泉分析法指針(改訂)を基準とした。温泉沈殿物は風乾し、100メッシュ以下に粉碎したものについて吸着水分 ($\text{H}_2\text{O}(-)$), 強熱減量 (Ign. loss), SiO_2 , SO_3 を重量法で、 Al^{3+} をキシレノールオレンジによる比色法、その他の陽イオンを原子吸光法で定量し酸化物として表示した。

3. 分析結果と考察

3-1. 浅間高原温泉

浅間高原温泉は図1に示したように、群馬県と長野県の県境にある浅間火山の北東数kmにある。1981年にボーリングが完了し、掘削深度502m, エアーリフトによる揚湯量116l/min, 泉質は $\text{Mg}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Cl}\cdot\text{SO}_4\cdot\text{HCO}_3$ 温泉である。源泉からのパイプラインの概略を図2に示した。源泉 (St. 1) は標高1,320mにあり、温泉水は中継槽 (St. 2) を経て標高1,175mのパイプ末端 (St. 3) まで自然流下により引湯されている。1985年5月23日に St. 1 ~ St. 3 で採水した試料の分析結果を表1に示した。流下に従い pH および Fe^{2+} 濃度の低下がみられた。採水時、温泉水に微濁が認められたが、特に処理を行わず直に分析を行った。St. 1 ~ St. 3 の温泉水をろ過して得られた微量の析出物は X線粉末回析の結果アラゴナイト (図3の C*) であることが明らかとなったが、パイプ内および貯湯槽内には沈殿物はほとんどみられなかった。温泉水を閉水路で引湯する場合には、蒸発による濃縮を無視できるので溶存成分は著しく変化しないかあるいは沈殿の成分や脱ガスによって成分濃度が減少するかのいずれかである。

温泉水の引湯による CaCO_3 のイオン活量積 (IAP) の変化を次式により求めた。

$$\begin{aligned} \text{IAP} &= a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}} \\ &= \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{HCO}_3^-} \cdot K_2}{a_{\text{H}^+}} \\ &= \frac{r_{\text{Ca}^{2+}} [\text{Ca}^{2+}] r_{\text{HCO}_3^-} [\text{HCO}_3^-] K_2}{a_{\text{H}^+}} \\ K_2 &= \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \end{aligned}$$



図1. 調査対象温泉位置図

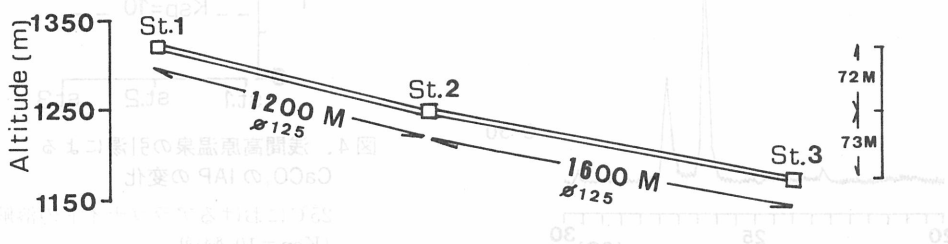


図2. 浅間高原温泉引湯図

(St. 1: 源泉, St. 2: 中継槽, St. 3: 取水口末端)

表1. 浅間高原温泉分析結果

Sampling St.	St. 1	St. 2	St. 3
Tw(°C)	35.0	25.0	23.0
pH	7.71	7.70	7.51
E. R. (mg/l)	4520	4389	4417
K ⁺ (")	22.3	22.3	22.0
Na ⁺ (")	290	285	285
Ca ²⁺ (")	373	368	376
Mg ²⁺ (")	350	347	347
Fe ²⁺ (")	0.18	0.18	0.01
Cl ⁻ (")	918	918	915
SO ₄ ²⁻ (")	1100	1100	1050
HCO ₃ ⁻ (")	760	598	625
HBO ₂ (")	12.2	12.0	11.9
H ₂ SiO ₃ (")	118	118	118
CO ₂ (")	21.1	17.6	29.0

Sampling Date, May 23, 1985

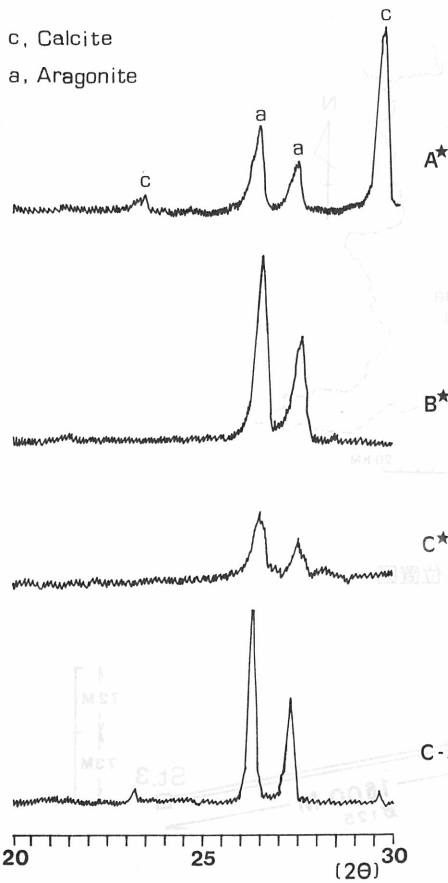


図3. 浅間高原温泉析出物のX線回折図

A*. 45ヶ月間5℃で放置しておいて生じた析出物.

B*. 9ヶ月間室温で放置しておいて生じた析出物.

C*. 浅間高原温泉析出物(浮遊物).

C-50*. 温泉水を50℃で一昼夜放置しておいて生じた析出物.

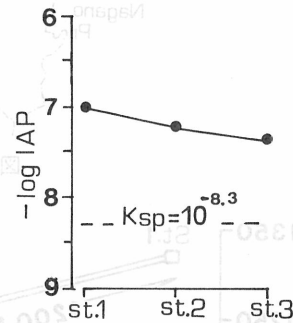


図4. 浅間高原温泉の引湯によるCaCO₃のIAPの変化

25℃におけるアラゴナイトの溶解度積 ($K_{sp}=10^{-8.3}$)⁵⁾

25℃における $K_2=10^{-10.3}$ ⁴⁾を用い算出されたIAPの変化を図4に示した. St. 1 から St. 3 に流下するにつれてIAPは減少している. 各々の採水地点における泉温のアラゴナイトの溶解度積 ($pK_{sp}=-131.781+5797.0/T+48.7537 \log T$ ⁵⁾)を求め, アラゴナイトに対する過飽和度 ($S_A=IAP/K_{sp}$)を求めると, St. 1 で24倍, St. 2 で13倍, St. 3 で9倍である. 次にこれらの引湯による変化を明らかにするために, 長時間ポリエチレンビン中に放置した温泉水の変化について検討した.

1981年11月6日に採水し, 45ヶ月間5℃で放置した温泉水(A)と1984年10月26日に採水し9ヶ月間室温で放置した温泉水(B)の分析結果を表2に示した. また, その時ポリエチレンビン中に生じていた沈殿物の分析結果を表3に, X線回折図を図3に示した. 45ヶ月間5℃で放置して生じた沈殿物はカルサイトとアラゴナイトの混合物(A*)であり, 9ヶ月間室温で放置して生じた沈殿物はアラゴナイト(B*)であった. 前述したように採水直後の温泉水中の微細な析出物はアラゴナイトであり, その温泉水を50℃で一昼夜放置して析出した沈殿物は少量のカルサイトを含むアラゴナイト(図3, C-50*)であった. アラゴナイトが熱力学的に安定なカルサイトへ変化することは良く知られている. 北野らはX線でも顕微鏡でも全くカルサイトの認められない純粋なアラゴナイトは溶液中でカルサイトに変化しないと報告している⁶⁾. このことから, 浅間高原温泉の引湯の際に析出している微細な析出物中にはX線回折では検出されないが, 微量のカルサイトが含まれていて, 長時間の温泉水中の放置(45ヶ月)によりアラゴナイトがカルサイトへ変化したのであると考えられる.

表2. 浅間高原温泉分析結果

Sample	A*		B*	
pH	7.65	7.65	7.60	7.65
E. R.	3900	3205	4126	3734
K ⁺	22.5	21.8	24.0	23.2
Na ⁺	230	230	260	260
Ca ²⁺	387	204	400	267
Mg ²⁺	278	277	320	320
Fe ²⁺	1.82	0.00	2.44	0.00
Cl ⁻	750	760	800	800
SO ₄ ²⁻	940	950	1100	1100
HCO ₃ ⁻	720	182	768	303
CO ₂	24.6	2.2	96.8	3.1
H ₂ SiO ₃	102	110	110	110

unit, mg/l

A* 1981年11月6日に採水し、採水直後の分析値を前欄に、45ヶ月間5℃で放置し、放置後生じた析出物をろ過し、ろ液の分析値を後欄に示した。

B* 1984年10月26日に採水し、採水直後の分析値を前欄に、9ヶ月間室温で放置し、放置後生じた析出物をろ過し、ろ液の分析値を後欄に示した。

表3. 浅間高原温泉析出物の化学組成
(放置)

Sample	A*	B*
H ₂ O(-)%	0.34	0.67
Ign. loss %	41.64	42.27
SiO ₂ %	3.97	1.55
CaO %	50.79	54.17
SrO %	0.091	0.143
MgO %	0.779	0.087
Fe ₂ O ₃ %	0.560	0.784
Al ₂ O ₃ %	0.001	0.210
Na ₂ O %	0.155	0.120
K ₂ O %	0.022	0.021
MnO %	0.143	0.053
SO ₃ %	0.01	0.01
Cl %	0.111	0.124
Total	98.60	100.20

A* 1981年11月6日に採水し、45ヶ月間5℃で放置して生じた析出物(アラゴナイトとカルサイトの混合物)。

B* 1984年10月26日に採水し、9ヶ月間室温で放置して生じた析出物(アラゴナイト)。

表2から明らかなように、温泉水を放置すると、Ca²⁺、Fe²⁺、HCO₃⁻は沈殿物となって温泉水中から除かれるため、Ca²⁺、Fe²⁺、HCO₃⁻、CO₂に大きな変化が認められる。これらの放置によるCaCO₃のIAPと過飽和度の変化を図5に示した。45ヶ月間5℃で放置した温泉水(A)のIAPは10^{-7.0}から10^{-8.2}と変化し、5℃のアラゴナイトの溶解度積が10^{-8.25}であることから、アラゴナイトと溶解平衡に達していることが示される。一方、9ヶ月間室温で放置した温泉水(B)のIAPは10^{-7.1}から10^{-7.7}となり、過飽和度は20倍から4倍と減少している。このことから、9ヶ月間室温で放置されてもアラゴナイトに対してまだ過飽和状態が続いていることが明らかとなった。

浅間高原温泉の源泉でのアラゴナイトに対する過飽和度は、1981年の測定では22倍、1984年で20倍、1985年で24倍であり、源泉からエアリフトで揚湯された温泉水中にはすでにアラゴナイトの析出が認められる。前述したようにパイプ内や貯湯槽内に目立った沈殿物は認められず、析出した微細なCaCO₃は浮遊し温泉水と共に流下しているものと考えられる。放置した温泉水の変化から考慮すれば、浅間高原温泉はCaCO₃に対して過飽和であり、この状態から溶解平衡に達するまでに長時間要する。2.8kmの引湯に際してみられる温泉水の成分変動が少ないのはこのためと考えられる。

石神・鈴木は石灰華を生じている温泉についてCaCO₃のIAPと泉温との関係からCaCO₃の結晶形について論じている⁷⁾。それによると、浅間高原温泉のIAPと泉温の関係はカルサイト生成の範囲内にあるが、実際にはアラゴナイトが生成している。石神・鈴木も指摘しているが⁷⁾、このCaCO₃の結晶形についての問題はMg²⁺濃度の影響を無視することができない。Kitanoは水溶液中のMg²⁺の存在がアラゴナイト形成に大きく寄与すること、MgCl₂の存在はMgSO₄やMg

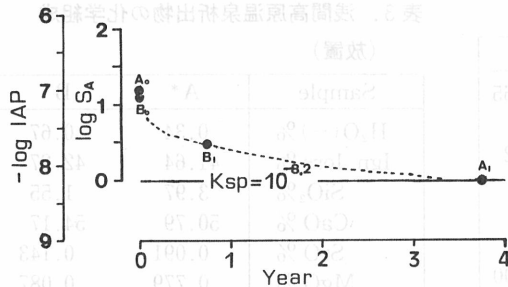


図5. 浅間高原温泉水の放置による
CaCO₃のIAPと過飽和度(S_A)の変化
5℃におけるアラゴナイトの溶解度積
(K_{sp}=10^{-8.2})⁵⁾
A₀→A₁, 45ヶ月間5℃で放置した変化
B₀→B₁, 9ヶ月間室温で放置した変化。

(HCO₃)₂の存在よりもアラゴナイトを作りやすくすること, しかもMgCl₂が存在すると他の塩類(NaHCO₃, Na₂CO₃, Mg(HCO₃)₂, CaCl₂, CsCl, RbCl, NaCl, KCl, LiCl, NaNO₃, Na₂SO₄, NH₄Cl)に比べてCaCO₃の生成速度が遅くなることを報告している⁸⁾. 表面海水がCaCO₃に懸濁していてしかもCaCO₃に対して過飽和状態にあることは良く知られていることである. 北野はこの現象に対する一つの可能な説明として, CaCO₃を海水中に懸濁させるとCaCO₃の表面ではCaの任意の位置にMgがおきかわり, その表面は(Ca, Mg)CO₃のような状態になり, その溶解度は純粋のCaCO₃より大きくなること(Garrels et al., 1960; Jensen and Kitano, 1963)をあげている⁹⁾.

浅間高原温泉水は陽イオンではMg²⁺, 陰イオンではCl⁻が主成分であり, CO₂濃度が比較的低いためにCO₂ガス逸脱によるpH上昇が著しくないという化学的特徴がある. 温泉水のイオン強度は0.09で海水の約1/4であり, 各イオン間のイオン対の生成によりHCO₃⁻, CO₃²⁻の活量係数がDebye-Hückelの式から求めた値より小さくなっていることも考えられるが¹⁰⁾, 浅間高原温泉でCaCO₃に対して過飽和状態が長く続いているのは水溶液から晶出した炭酸塩の表面の状態に関連しているものと考えられる¹¹⁾. そしてこの現象にたいしては, 溶存しているMg²⁺の果す役割が大きいものと考えられる.

3-2. 伊香保温泉

伊香保温泉は図1に示したように, 群馬県のほぼ中央に位置する榛名山の北東斜面にあり, 源泉は標高800~870mにかけて点在している. かつては自然湧出していたが, 現在では5本の掘さく井(1号泉, 2号泉, 4号泉, 5号泉, 6号泉)を1本のパイプに集めて本線と呼び, 自然流下によってほぼ1km以内にある温泉街に引湯している. 送湯量は5.5m³/minで, 泉質はCa・Na-SO₄・HCO₃・Cl温泉である. 本線には小間口と呼ばれる分湯槽がいくつか設けられており, そこから利用施設へとパイプラインが分岐している. 今回, 温泉水と沈殿物を採取した地点を図6に示した.

温泉水の分析結果を表4に, 沈殿物の分析結果を表5に示した. 本線湯元(St.1)から村松前小間口(St.4)まで引湯する間に泉温は0.5℃低下しているだけである. これは送湯量が5.5m³/minと多量であり, しかも急傾斜地を短時間で流下しているためと思われる. 本線より各利用施設へ分岐されたパイプラインは送湯量が本線より少なくなることと引湯距離が長くなるために2~3℃の泉温の低下がみられる¹²⁾.

本線パイプ中には多量の沈殿物が析出している. 表5からわかるように, これはシリカを含む鉄質沈殿物である. 温泉水中に溶存していた鉄は流下による激しい攪拌のためpHが上昇し水和酸化鉄(III)となって沈殿したものと考えられる. 横山・樽谷は水和酸化鉄(III)へのシリカの吸着は, pHの上昇するにつれて増加すると報告しており¹³⁾, 伊香保温泉においてもこの傾向が認

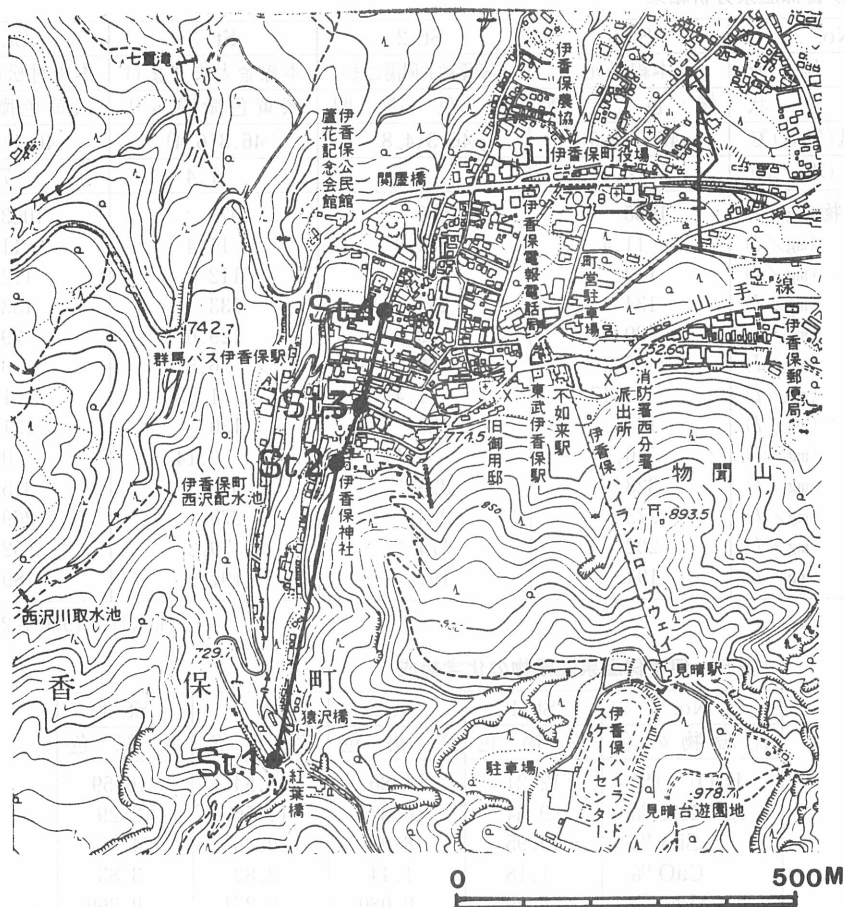


図6. 伊香保温泉試料採取地点

(St. 1: 本線湯元, St. 2: 薬師共同湯小間口,
St. 3: 金太夫小間口, St. 4: 村松前小間口)

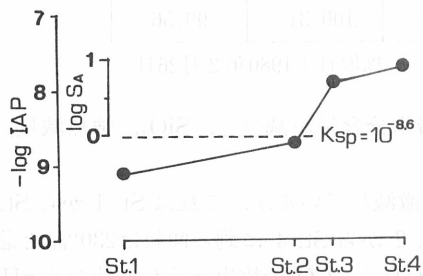


図7. 伊香保温泉の引湯によるCaCO₃のIAPと過飽和度(S_A)の変化

46℃におけるカルサイトの溶解度積

($K_{sp} = 10^{-8.6}$)¹⁴⁾

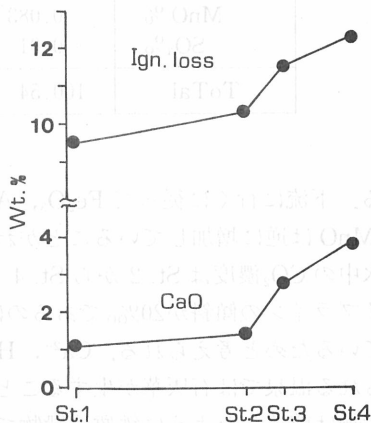


図8. 伊香保温泉沈殿物中の強熱減量 (Ign. loss) とCaOの変化

表4. 伊香保温泉分析結果

No.	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4
採水場所	本線湯元	本線薬師共同湯こま口	本線金太夫こま口	本線村松前こま口
性状	無色透明	無色透明	淡黄色微濁あり	淡黄色微濁あり
泉温(気温)℃	46.6(5.0)	46.3(4.8)	46.3(6.4)	46.1(6.4)
pH (現地)	6.2	6.6	7.4	7.6
蒸発残留物(mg/l)	1066	1069	1073	1063
K ⁺ (mg/l)	11.4	11.4	11.4	11.4
Na ⁺ (mg/l)	112	112	112	112
Ca ²⁺ (mg/l)	134	134	133	133
Mg ²⁺ (mg/l)	29.4	29.4	29.0	29.5
T-Fe ²⁺ (mg/l)	6.5	6.5	6.5	6.0
Mn ²⁺ (mg/l)	1.47	1.43	1.43	1.43
Cl ⁻ (mg/l)	131	130	130	131
F ⁻ (mg/l)	0.14	0.14	0.14	0.14
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	328	328	315	315
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	273	264	270	269
CO ₂ (mg/l)	202	174	79.2	52.8
H ₂ SiO ₃ (mg/l)	194	191	191	189

採水日：1980年2月26日

表5. 伊香保温泉沈殿物の化学組成

No.	St. 1	St. 2	St. 3	St. 4
沈殿物の色	茶褐色	茶褐色	黄土色	灰緑色
H ₂ O(-)%	12.21	11.80	10.84	10.59
Ign. loss %	9.54	10.37	11.56	12.29
SiO ₂ %	19.95	18.08	20.26	24.47
CaO %	1.18	1.44	2.82	3.83
MgO %	0.097	0.080	0.271	0.369
Fe ₂ O ₃ %	48.51	48.30	38.00	33.22
Al ₂ O ₃ %	8.69	9.19	8.45	7.61
Na ₂ O %	0.180	0.141	0.197	0.170
K ₂ O %	0.103	0.119	0.135	0.092
MnO %	0.083	0.562	7.78	6.92
SO ₃ %	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
ToTal	100.54	100.08	100.31	99.56

採取日：1980年2月26日

められる。下流に行くに従って Fe₂O₃, Al₂O₃, 吸着水分含量が減少し, SiO₂, 強熱減量, CaO, MgO, MnO は逆に増加していることがわかる。

温泉水中の CO₂濃度は St. 2 から St. 4 までの間で激減しているが, これは St. 1 から St. 2 までのパイプラインの傾斜が20%であるのに対し, St. 2 から St. 4 に到る傾斜は230%と急勾配になっているためと考えられる。Ca²⁺, HCO₃⁻濃度が高く, CO₂の放出とそれに伴う pH の上昇がみられる温泉では石灰華が生ずることが多い。しかしながら, 伊香保温泉の本線パイプ中にある沈殿物は前述したように鉄質沈殿物である。温泉水の分析結果から CaCO₃の IAP を算出し, さらにカルサイトの溶解度積 (46℃における K_{sp}=10^{-8.6}¹⁴⁾ を用い過飽和度を求め図7に示した。St. 1から St. 2 までカルサイトに対して未飽和であるが, St. 3 から St. 4 にかけて過飽和と

なり、過飽和度は St. 3 で 5 倍、St. 4 で 8 倍となっている。伊香保温泉のイオン強度は 0.02 であり、溶存している各イオン間のイオン対の生成は無視できると考えられる。沈殿物中の強熱減量 (Ign. loss) と CaO の変化を図 8 に示したが、CaO の増加に伴って Ign. loss が増加しており、その変化は CO_3^{2-} の CO_2 への分解および脱ガスに対応しているものと考えられる。カルサイトの沈殿物生成は温泉水がある程度の過飽和に達した時に始まるが¹⁵⁾、伊香保温泉の本線の末端 (St. 4) 付近でも CaCO_3 の沈殿が少量ながら生じ始めているのではないかと考えられる。しかし、X 線回折の結果ではカルサイトのピークは認められなかった。北野によると伊香保温泉沈殿物は 100% カルサイトと報告されている¹⁶⁾ ことから、本線より分岐した利用施設などにおいては石灰華が生じていることが十分考えられる。

今回測定した温泉水中の T-Fe^{2+} は、現地で採水直後に塩酸で pH 1 とした試料の分析値であるために、可溶態の鉄とコロイド態の鉄との合計量となっている。St. 3-St. 4 では採水時に微濁があるが塩酸を加えると無色透明となる。 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} は温泉水の引湯による変化があまりみられなかった成分であるが、流下によって沈殿物中に含まれていることがわかった。これらの分析誤差範囲に入ってしまうような濃度変化でも伊香保温泉の送湯量の $5.5\text{m}^3/\text{min}$ を考慮すると、沈殿物中の含有成分量の変化は無視しえない。このことから、引湯による変化を研究するにあたり、温泉水と沈殿物の成分組成を同時に比較することがたいへん重要であると考えられる。

4. ま と め

群馬県下の浅間高原温泉と伊香保温泉において引湯の際に生ずる温泉水および沈殿物の変化について検討した。

浅間高原温泉では 2.8km 閉水路で引湯されている間に生ずる変化と長時間 (45ヶ月あるいは 9ヶ月間) 放置しておいた温泉水の変化とを比較した。温泉水の CaCO_3 の IAP の変化から、温泉水が過飽和状態からアラゴナイトと溶解平衡に達するまでに長時間要することを明らかにした。源泉で過飽和度が 20~24 と大きい値であるにもかかわらず、引湯の間にみられる成分変化が少ないのは生成速度の問題として解釈することができた。温度と IAP の関係から見ると、カルサイトが生成する可能性が大きいにもかかわらずアラゴナイトが析出していることについては、温泉水中の Mg^{2+} 濃度の大きいことに要因があると推察した。

伊香保温泉においては、本線を約 700m 閉水路で引湯している間に生ずる温泉水と沈殿物の組成変化を検討した。パイプラインが急勾配の場所では CO_2 のような不安定な溶存成分の変化が大きかった。本線でみられる沈殿物はシリカを含んだ鉄質沈殿物であり、pH の上昇に伴ってシリカ含量の増加がみられた。また、本線末端では温泉水が CaCO_3 に対して過飽和となっていることから、 CaCO_3 の沈殿物の生成の可能性について論じた。

謝 辞

本研究をまとめるにあたり多大な御助言をいただきました東京大学綿抜邦彦教授ならびに伊香保温泉の現地調査に際したいへんお世話になりました群馬県温泉協会木暮敬会長に深謝いたします。

本報告のうち、浅間高原温泉については日本温泉科学会第 38 回大会で、伊香保温泉については同学会第 35 回大会で講演発表した。

文 献

- 1) 甘露寺泰雄, 田中昭, 湯湯あるいは引湯に伴う温泉水の化学成分変化について. 温泉工学会誌 Vol. 7 No. 3, 155-163 (1970).
- 2) 農林省農業技術研究所, 肥料分析法 (1977).
- 3) 温泉工学会, 鈹泉分析法指針 (改訂) (1978).
- 4) Harned, H. S. and Scholes, S. R. Jr., The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°. J. Am. Chem. Soc. 63, 1706-1709 (1941)
- 5) Sass, E., Morse, J. W. and Millero, F. J., Dependence of the values of calcite and aragonite thermodynamic solubility products on ionic models. Am. Jour. Sci. 283, 218-229 (1983)
- 6) 北野 康, 吉岡小夜子, 金森暢子, 都築後文, 水溶液中における炭酸カルシウムの同質多像形組成の変化. 化石 第23/24号, 15-25 (1972).
- 7) 石神 工・鈴木励子, 石灰華の結晶形に関する因子. 地球化学 Vol. 11, 9-13 (1977).
- 8) Kitano, Y., The behavior of various inorganic ions in the separation of calcium carbonate from a bicarbonate solution. Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1973-1980 (1962).
- 9) 北野 康, 溶液化学—炭酸物質の挙動を中心として. 海洋学講座 6, 海洋無機化学, 堀部純男編, 東京大学出版会 (1975).
- 10) Garrels, R. M., Thompson, M. E. and Siever, R. S., Control of carbonate solubility by carbonate complexes, Am. Jour. Sci. 259, 24-45 (1961).
- 11) Berner, R. A., The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water. Geochim. Cosmochim. Acta 39, 489-504 (1975).
- 12) 酒井幸子, 鈴木励子, 伊香保温泉の引湯による温泉水と沈殿物の変化について. 群馬県温泉協会学術調査研究報告 (1980).
- 13) 横山拓史, 樽谷俊和, 鉄質沈殿物中のシリカ. 温泉科学 30, 75-83 (1979).
- 14) Jacobson, R. L. and Langmuir, D., Dissociation constants of calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50°C. Geochim. Cosmochim. Acta 38, 301-318 (1974).
- 15) 酒井幸子, 松葉谷治, 鈴木励子, 群馬県星尾鈹泉の流下による組成変化と石灰華の生成について. 地球化学 17, 127-135 (1983).
- 16) Kitano, Y., A study of the polymorphic formation of calcium carbonate in thermal springs with an emphasis on the effect of temperature. Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1980-1985 (1962).

結 語