

平成 6 年 3 月

原 著

## 群馬県荒船温泉産沈殿物

東北大学理学部化学科\*<sup>1</sup>, 群馬県中之条保健所\*<sup>2</sup>鈴木 励子\*<sup>1</sup>, 酒井 幸子\*<sup>2</sup>, 横林 洋子\*<sup>1</sup>

(平成 5 年 8 月 5 日受付, 平成 6 年 1 月 25 日受理)

Hot-spring Deposits from the Arafune Springs,  
Gunma Prefecture, Central JapanReiko SUZUKI\*<sup>1</sup>, Yukiko SAKAI\*<sup>2</sup> and  
Hiroko YOKOBAYASHI\*<sup>2</sup>\*<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science (Kawauchi-North-Campus)  
Tohoku University, Kawauchi Aoba-ku, Sendai 980, Japan\*<sup>2</sup>Gunma Nakanojo Health Center, Nishinakanajo 183-1, Nakanojo-machi  
Agatsumagun Gunma 377-04, Japan

## Abstract

Sevreal CO<sub>2</sub>-rich springs and saline springs are located in the southern part of Gunma Prefecture. Some of them have precipitating calcareous and ferruginous deposits. The Arafune and Isobe Springs (saline type) and the Hoshio Springs (CO<sub>2</sub> type) are typical examples of such springs. The deposit samples collected from these springs were investigated using chemical X-ray diffraction, as well as thermal and infra-red spectra analyses. Both aragonitic and calcitic deposits are found in the Arafune Springs. The calcite deposits from the Arafune Springs are characterized by a high SO<sub>3</sub> content of 0.46 to 4.15%, while those from the Isobe and Hoshio Springs are low in SO<sub>3</sub>. The difference in SO<sub>3</sub> content of the samples is discussed in this paper.

## 1. 諸 言

群馬県の南部には、高濃度の塩化物泉や炭酸水素塩冷鉱泉が点在している。これについては山県ら(1955), 赤岩・田島(1962), 酒井ら(1986)によって報告されている。これらの温泉の多くは源泉や貯湯槽、引湯パイプ中に温泉沈殿物を見ることが出来る。

荒船温泉は甘楽郡下仁田町南野牧にあり、新第三紀層から湧出し多量の温泉沈殿物を伴っている。荒船温泉の北東17kmには磯部温泉があり、南西8kmには星尾温泉(酒井ら, 1983)がある。これらの温泉もそれぞれに温泉沈殿物を伴っている。ここでは荒船温泉沈殿物について、周辺に見られる磯部、星尾温泉沈殿物と比べながらその特徴を明らかにすることを目的とした。

## 2. 試料

荒船温泉、磯部温泉および星尾温泉の位置を図1に示した。荒船温泉は本宿地域にあり(本宿団研グループ, 1970, 飯島, 1987), この地域は新第三紀中新世後期に活動した火山岩類および火山砕屑岩からなる本宿層で, 基盤岩類は秩父古生層, 大月中生層, 跡倉中生層をはじめ, 新第三系としては内山層, 下仁田層, 駒込グリーンタフ層, 井戸沢層, 福島層, 八重久保グリーンタフ層, 新第三系を貫く酸性ひん岩などが分布している。荒船温泉近くには廃鉱となった西牧鉱山があり, かつては鶏冠石を採掘していたが, そのほかに閃亜鉛鉱, 黄鉄鉱, 方鉛鉱などの鉱物も産していた。

荒船温泉の源泉は鑓川支流市野萱川の左岸の川床から自然湧出しているが, 急峻な崖のため近づけず, 温泉水は源泉から水中ポンプで揚湯して採水した。温度の正確な測定は行なえなかったが, 20℃以下と思われる。沈殿物は貯水槽の表面被膜, 浮遊物と壁面および底部で採取した。

磯部温泉は新第三紀海成層, 秩父系石灰岩地帯(渡辺・山田, 1957)から湧出していて温泉水は源泉で, 沈殿物は貯湯槽と引湯パイプ内から採取した。

星尾温泉も新第三紀海成層, 秩父系石灰岩地帯から自然湧出している。源泉には鉄質沈殿物が析出している。温泉水の流路に石灰華段が形成されており, 試料は流路に添って採取した。

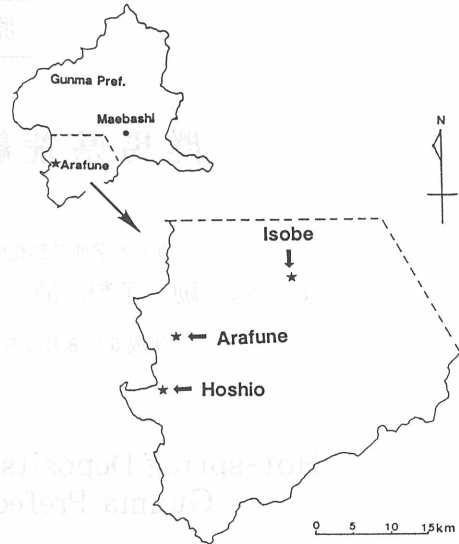


図1 荒船温泉周辺図

## 3. 実験

### 3.1 化学分析

温泉沈殿物は風乾し, <0.15mmに粉碎し, 付着水分, 強熱減量, 酸不溶物および $\text{SO}_3$ は重量法で, 塩化物はチオシアン酸水銀(II)を用いる比色法,  $\text{Al}^{3+}$ はキシレノールオレンジによる比色法, その他の陽イオンは原子吸光法で定量し酸化物として表示した。

温泉水の $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ および $\text{Mg}^{2+}$ の定量は原子吸光法をもちいた。 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ はモリブデン黄法で,  $\text{HBO}_2$ はアゾメチンHによる比色法(農林省農業技術研究所, 1977)で,  $\text{Br}^-$ はイオンクロマトグラフ法で定量した。その他のイオンについては鉱泉分析法指針(温泉工学会, 1978)を基準とした。

### 3.2 X線粉末回折

粉末とした温泉沈殿物のX線分析を $\text{CuK}\alpha$  (45kV, 25mA), グラファイトモノクロメータを用いて行なった。測定条件はスリット $1/2^\circ$ , 走査速度 $1^\circ/\text{min}$ , 時定数1で, 装置は理学電機製X線ディフラクトメータである。

### 3.3 示差熱分析

温泉沈殿物の示差熱曲線を, 空气中で室温から1000℃まで10K/minで昇温しながら記録した。

標準物質は  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  を用い、理学電機製高温型示差熱分析装置で測定した。

### 3.4 赤外線吸収スペクトル

試料をKBr粉末で錠剤を成型し、島津FTIR-8100Mを用いて測定した。

## 4. 結果と考察

### 4.1 温泉水の化学分析

温泉水の化学分析を行ない、結果を表1に示した。

荒船温泉水の泉質はNa・Ca-Cl型で、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ に富む高塩濃度泉である。

酒井ら(1990)によると、化石海水型塩水が地層中の炭酸カルシウム、および硫化鉱物を溶解して形成されたものである。

磯部温泉水の泉質はNa-Cl・ $\text{HCO}_3^-$ 型で、 $\text{HBO}_2$ 、 $\text{K}^+$ に富む高塩濃度泉である。

星尾温泉水の泉質は、 $\text{CO}_2$ -Na・Ca- $\text{HCO}_3^-$ ・Cl型である。 $\text{CO}_2$ に富み荒船、磯部温泉に比較して低塩濃度である。

### 4.2 荒船温泉沈殿物の化学組成

荒船温泉の貯湯槽には白色および黄土色の沈殿物が析出している。貯湯槽の表面には、白色鱗片状の被膜がはっている(以下荒船①と言う)。温泉水中には白色物質が浮遊している(以下荒船②と言う)。貯湯槽の底には黄土色の沈殿物がある(以下荒船③と言う)。それらの沈殿物を採取して化学分析を行なった。その結果を表2に示した。その結果は、荒船①と荒船②沈殿物は石灰華であり、荒船③沈殿物は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ を含む石灰華である。

荒船①は主成分がCaOであり、その他の成分は1%以下である。荒船②もほとんど荒船①の化学組成と同じである。しかし荒船③ではCaO含量が減少し、かわって $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ が取り込まれている。これは、 $\text{CO}_2$ の放出と $\text{O}_2$ の取り込みによって温泉水の $\text{Fe}^{2+}$ が酸化され $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として析出したためである。これによって $\text{CaCO}_3$ は浮きやすくなったという北野(1969)の報告もある。

表1 温泉水の化学成分

温泉名	荒船温泉	磯部温泉(R4号)	星尾温泉
pH	6.4	7.6	5.95
$\text{Li}^+$ (mg $\text{l}^{-1}$ )	13.2		
$\text{Na}^+$	2840	10630	228
$\text{K}^+$	256	267	24.3
$\text{Mg}^{2+}$	120	45.8	31.0
$\text{Ca}^{2+}$	760	234	184
$\text{Sr}^{2+}$	7.9		
$\text{Fe}^{2+}$	6.0	0.02	3.06
$\text{Cl}^-$	4600	13100	348
$\text{Br}^-$	14.3 <sup>1)</sup>		
$\text{SO}_4^{2-}$	1016	23	105
$\text{HCO}_3^-$	1646	7810	720
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	110	26.4	21
$\text{HBO}_2$	224	478	15.6
$\text{CO}_2$	433	136	1030
As	1.5	n.d	

<sup>1)</sup>分析者 上村京子

表2 荒船温泉沈殿物の化学組成

	①	②	③
H <sub>2</sub> O (-)%	0.10	0.27	5.81
ign. loss	43.20	41.68	34.08
insol.	0.89	0.36	2.51
CaO	54.14	53.69	42.36
SrO	0.43	0.17	0.31
MgO	0.21	0.24	0.22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	0.05	7.32
FeO	0.02	0.02	0.19
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	1.47
Na <sub>2</sub> O	0.27	0.33	0.37
K <sub>2</sub> O	0.13	0.08	0.16
MnO	0.28	0.34	0.26
SO <sub>3</sub>	0.46	1.61	4.15

①：被膜，②：浮遊物，③：内壁および底部沈殿物

SO<sub>3</sub> 含量は荒船①では0.45，②では1.61，③では4.15%であり，とくに③は石灰華としては高い含量である。

本邦の温泉から析出した石灰華のSO<sub>3</sub> 含量は，<0.05~2.09% (Ichikuni and Kikuchi, 1972)，0.15~2.50% 鈴木(1977)，石神・鈴木(1977)の報告があり，それらと荒船③とを比較した場合，荒船③が高い含量を示すことに興味がある。それは荒船温泉水のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が1016mg l<sup>-1</sup>と高いことにもよるが，その他の要因として結晶形の問題がある。石灰華に取り込まれるSO<sub>3</sub> に関して，Kitano *et al.* (1973, 1978, 1986)，高野ら(1977)，Takano *et al.* (1980)はその量がCaCO<sub>3</sub>の結晶形に左右され，あられ石では少なく，方解石では多いことを指摘している。そこで荒船温泉沈殿物のように一つの貯湯槽の中でも採取する位置で化学組成に違いのあることは，CaCO<sub>3</sub>の結晶形の影響と考える。

#### 4.3 荒船，磯部，星尾温泉沈殿物のCaCO<sub>3</sub>の結晶形

荒船温泉沈殿物のX線粉末回折によってCaCO<sub>3</sub>の結晶形を同定した。その結果を図2，3，4に示した。図2は荒船①であられ石と方解石の混合物であり，本文ではこのような沈殿物をあら

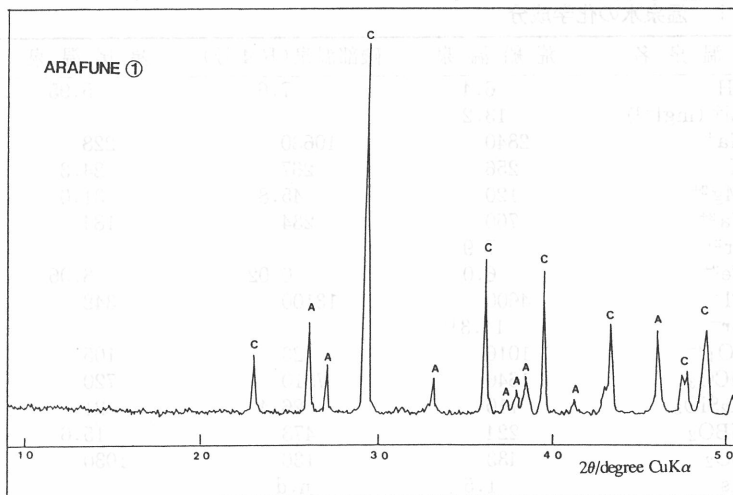


図2 荒船温泉沈殿物①のX線回折 (C: Calcite A: Aragonite)

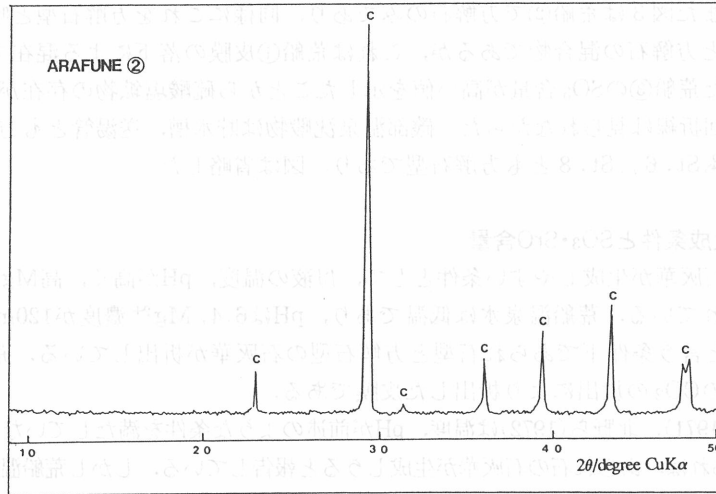


図3 荒船温泉沈殿物②のX線回折 (C : Calcite A : Aragonite)

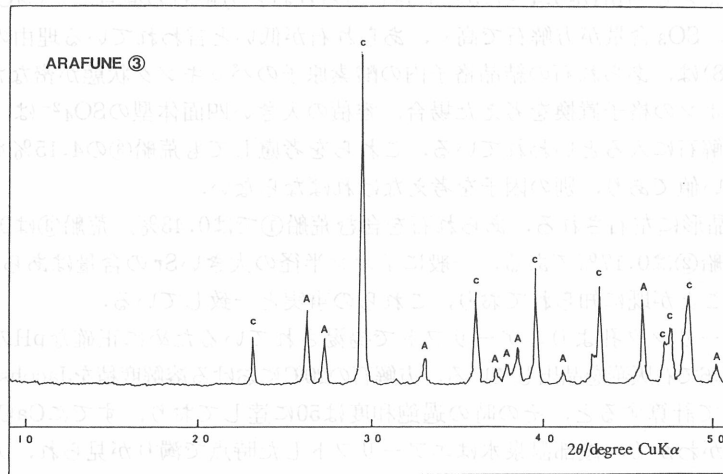


図4 荒船温泉沈殿物③のX線回折 (C : Calcite A : Aragonite)

表3 磯部, 星尾温泉沈殿物の化学組成

	磯部 貯水槽	磯部 送湯管	星尾 St.6	星尾 St.8
H <sub>2</sub> O(-)%	0.06	0.16	0.31	0.41
ign. loss	42.55	42.87	43.43	42.30
SiO <sub>2</sub>	0.07	0.56	1.27	1.44
CaO	54.17	54.28	51.97	51.44
SrO	0.951	0.483	0.059	0.068
MgO	0.904	0.359	0.142	0.139
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.25	0.72	0.82	2.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.09	0.26	0.11	0.18
Na <sub>2</sub> O	0.77	0.57	0.23	0.41
K <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.16	0.05
MnO	0.04	0.03	0.33	0.59
SO <sub>3</sub>	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

れ石型と呼ぶ。また図3は荒船②で方解石のみであり、同様にこれを方解石型と呼ぶ。図4は荒船③であられ石と方解石の混合物であるが、これは荒船①皮膜の落下による混在であるので方解石型である。また荒船③のSO<sub>3</sub>含量が高い値を示したことから硫酸塩鉱物の存在が考えられたが、それを肯定する回折線は見られなかった。磯部温泉沈殿物は貯水槽、送湯管とも方解石型であり、星尾温泉沈殿物もSt. 6, St. 8とも方解石型であり、図は省略した。

#### 4.4 石灰華の生成条件とSO<sub>3</sub>・SrO含量

あられ石型の石灰華が生成しやすい条件として、母液の温度、pHが高く、高Mg<sup>2+</sup>濃度とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の存在があげられている。荒船温泉は低温であり、pHは6.4、Mg<sup>2+</sup>濃度が120mg l<sup>-1</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度が1016mg l<sup>-1</sup>と言う条件下であられ石型と方解石型の石灰華が析出している。荒船①のあられ石は、水面からのCO<sub>2</sub>の放出により析出した皮膜である。

Muller et al. (1971)、北野ら(1972)は温度、pHが前述のような条件を満たしていなくとも[Mg<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>]が>1であれば、あられ石の石灰華が生成しうると報告している。しかし荒船温泉の[Mg<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>]は0.26と方解石の安定領域ではあるが、温泉水中のMg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>が高い濃度であることなどがあられ石の石灰華の生成に関与しているものと考えられる。そこで温泉水を室温で実験室に静置しておいたところpHが6.4~7.5と上昇しあられ石と方解石の混合したCaCO<sub>3</sub>を晶出した(酒井ら, 1990)。SO<sub>3</sub>含量が方解石で高く、あられ石が低いと言われている理由の一つとして、高野・綿抜(1978)は、あられ石の結晶格子内の酸素原子のパッキング状態が密なためにSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンとCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>イオンの格子置換を考えた場合、容積の大きい四面体型のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は、あられ石には入りにくく、方解石に入るといわれている。これらを考慮しても荒船③の4.15%ものSO<sub>3</sub>含量は他と比較して高い値であり、別の因子を考えなければならない。

SrO含量も結晶形に左右される。あられ石を含む荒船①では0.43%、荒船③は0.31%であり、方解石のみの荒船②は0.17%である。一般にイオン半径の大きいSrの含量はあられ石では高く、方解石では低いことが既に知られており、これらの事実と一致している。

磯部温泉はボーリング孔よりエアリフトで揚湯されているために正確なpHの測定が行なえなかったが、約7.6で石灰華を晶出している。方解石の20℃における溶解度積をJacobson et al. (1974)の値10<sup>-8.39</sup>として計算すると、その時の過飽和度は50に達しており、すでにCaCO<sub>3</sub>の晶出が始まっていることがわかる。磯部温泉はエアリフトした時点で濁りが見られ、方解石が析出したことから方解石形の安定領域にあることを示している。温泉水中のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は23mg l<sup>-1</sup>と低濃度のこともあり、沈殿物のSO<sub>3</sub>含量は<0.01%と少なく、SrO含量は方解石型であるのに逆に0.951、0.483%と荒船温泉沈殿物より高い含量である。

星尾温泉では源泉から自然流下している過程で、温泉水のpHが5.95~7.7と上昇し石灰華を晶出している(酒井ら, 1983)。星尾温泉沈殿物についても方解石型であり、温泉水の[Mg<sup>2+</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>]は0.38といずれも方解石形の安定領域にある。SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は105mg l<sup>-1</sup>であり、沈殿物のSO<sub>3</sub>含量が<0.01%である。SrO含量は0.059%で前述の荒船温泉、磯部沈殿物と比較して一桁少ない。

このように各温泉ともpHが7以上で石灰華が晶出していて、SO<sub>3</sub>、SrO含量はCaCO<sub>3</sub>の結晶形のみでなく温度、pH、濃度と複雑な因子の相互作用によると考える。

#### 4.5 荒船温泉沈殿物の示差熱分析

荒船温泉沈殿物①、③があられ石と方解石の混合物であることから、それらの転移温度および熱分解温度を知るために熱重量分析と示差熱分析を行なった。荒船①と荒船③の熱重量分析と示差曲線を図5、6に示す。実線は重量変化(TG)、点線は示差熱曲線(DTA)であり、数値は温度を

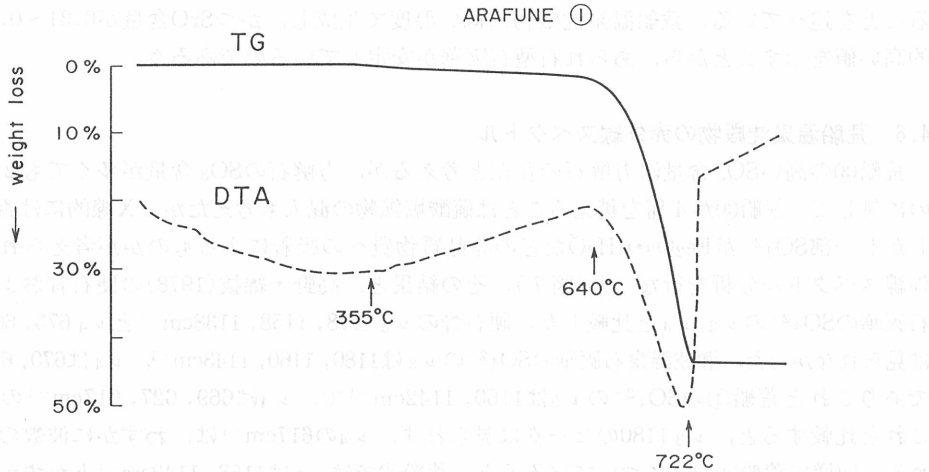


図5 荒船温泉沈殿物①の示差熱分析曲線  
 実線：重量変化，破線：示差熱曲線

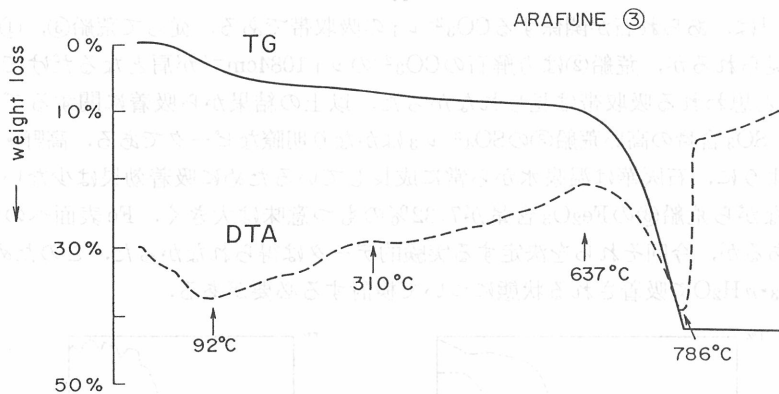


図6 荒船温泉沈殿物③の示差熱分析曲線  
 実線：重量変化，破線：示差熱曲線

示す。

荒船①は室温から300℃付近までの吸熱反応は重量変化が少ないことから、付着水分および結合水の取り込みが少ないことを意味している。あられ石から方解石への転移温度はあまり明瞭ではないが375℃付近にかすかに見られる。640℃付近から始まる吸熱反応は炭酸塩の熱分解によるもので722℃にピークを持ち44%の重量減を伴っている。荒船②は荒船①と殆ど同じパターンを示すが、炭酸塩熱分解温度が620～770℃と低温側にシフトし、ピークは逆に高温側にシフトしている。示差熱曲線は荒船①と殆ど同じ形を示すので省略した。

荒船③は室温から300℃付近までに7%の重量減を伴う吸熱反応が見られる。これは荒船①、②では見られなかったもので、付着水分および結合水の脱水による(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が沈殿する際に水を取り込むことを意味する)。あられ石から方解石への転移温度は他の反応に影響され曲線上からは読み取りにくい。炭酸塩の熱分解温度は637～800℃と荒船①と同じ温度範囲であるが、ピークは786℃と60℃ほど高温側にシフトしている。

石灰華の熱分析に関しては橋詰・高嶋(1968), Subba Rao *et al.* (1968), 鈴木(1973)の報告があり、あられ石から方解石への転移温度、炭酸塩の熱分解温度とが石灰華のSrO含量に左右され

ることを述べている．荒船温泉沈殿物は低い温度で生成し，かつSrO含量が0.31～0.43%と比較的高い値を示すことから，あられ石型石灰華が安定しているであろう．

#### 4.6 荒船温泉沈殿物の赤外線スペクトル

荒船③の高いSO<sub>3</sub>含量は方解石の存在と考えるが，方解石のSO<sub>3</sub>含量が多くても2%強であるのに対して，荒船③が4%を越えることは硫酸塩鉱物の混入も考えたが，X線的には否定された．しかし一部SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oなどの非晶質物質への吸着によるものかが考えられたため，赤外線スペクトル分析を行なった(図7)．その結果と，高野・綿抜(1978)の硬石膏および瀬波温泉石灰華のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のν<sub>3</sub>, ν<sub>4</sub>と比較した．硬石膏のν<sub>3</sub> 1178, 1158, 1138cm<sup>-1</sup>とν<sub>4</sub> 673, 609, 596cm<sup>-1</sup>は見られなかった．瀬波温泉石灰華のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のν<sub>3</sub>は1180, 1160, 1143cm<sup>-1</sup>，ν<sub>4</sub>は670, 627, 610cm<sup>-1</sup>でありこれと荒船①のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>のν<sub>3</sub>は1160, 1142cm<sup>-1</sup>で，ν<sub>4</sub>は669, 627, 617cm<sup>-1</sup>の吸収をもちこれと比較すると，ν<sub>3</sub> 1180のピークは見られず，ν<sub>4</sub>の617cm<sup>-1</sup>は，わずかに波数のずれが見られる．同様に荒船②，③について試みると，荒船②ではν<sub>3</sub>は1158, 1142cm<sup>-1</sup>とかすかに1180cm<sup>-1</sup>が見られ，ν<sub>4</sub>は670, 627, 617cm<sup>-1</sup>である．荒船③は①，②よりピークはシャープになりν<sub>3</sub>は1175, 1158, 1138cm<sup>-1</sup>とシフトしている．ν<sub>4</sub>は670, 627, 617cm<sup>-1</sup>と殆ど変化していない．その他に見られる1082cm<sup>-1</sup>は，あられ石が関係するCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>ν<sub>1</sub>の吸収帯である．従って荒船③，①ではシャープなピークで見られるが，荒船②は方解石のCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>のν<sub>1</sub> 1084cm<sup>-1</sup>が肩となるだけである．その他のFeによると思われる吸収帯は見られなかった．以上の結果から吸着に関するデータは得られなかったが，SO<sub>3</sub>含量の高い荒船③のSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ν<sub>3</sub>はかなり明瞭なピークである．高野・綿抜(1978)の報告にあるように，石灰華は温泉水から常に成長しているために吸着効果は少ないと言われている．しかしながら荒船③のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量が7.32%のもつ意味は大きく，Fe表面への吸着を考えるのが妥当であるが，今回それらを決定する実験的データは得られなかった．このため今後SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の一部がFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oに吸着される状態について検討する必要がある．

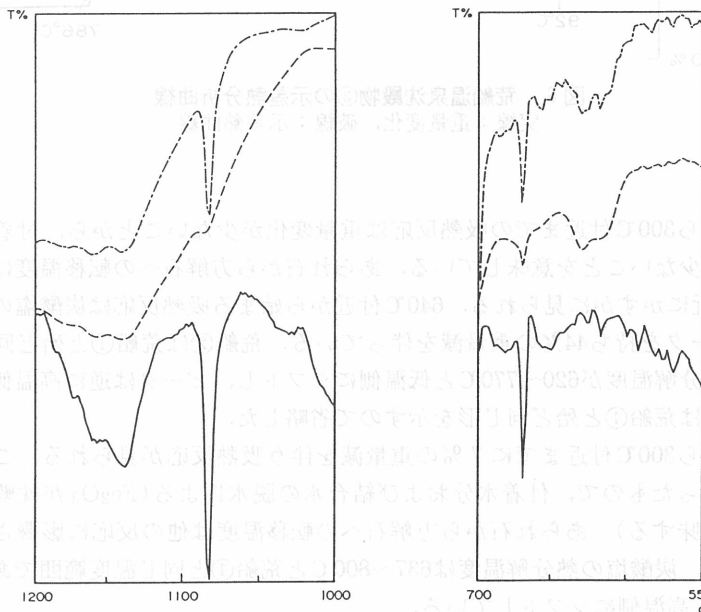


図7 荒船温泉沈殿物①，②，③の赤外線吸収スペクトル

①：----- ②：..... ③：————



## 5. ま と め

群馬県の南部に点在する塩化物泉の中から、荒船温泉沈殿物を中心に磯部温泉および星尾温泉沈殿物について述べた。

荒船温泉は低温と低pH(<7)で、あられ石と方解石よりなるあられ石型と、方解石のみよりなる方解石型の石灰華を析出する。あられ石型がみられる原因として温泉水中の $Mg^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$ 濃度が高いことなどがあげられる。そのような条件下で、 $SO_3$ 含量が4.16%と高い値をもつ方解石型の沈殿物が得られ注目に値する。この沈殿物の $SO_3$ の存在状態については、X線回折と、赤外線スペクトルの結果から硫酸塩鉱物の形で混在するのは否定されたが、一部の $SO_4^{2-}$ が $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ に吸着された状態にあると考えられる。

## 謝 辞

本研究に有意義な御助言を頂きました埼玉大学工学部、一國雅巳教授に、また荒船温泉水中の臭化物イオンの分析をして頂いた東邦大学上村京子助手に深謝する。

## 文 献

- 1) 赤岩英夫, 田島栄作(1962): 群馬県鉱泉の研究, 第3報, 八塩, 原市鉱泉群について, 温泉科学, **13**, 33-40.
- 2) 橋詰源蔵, 高嶋四郎(1968): 炭酸カルシウムの結晶転移, 石膏と石灰, **94**, 39-48.
- 3) 本宿団体研究グループ(1970): グリーントフ変動の研究—本宿グリーントフ層についての団体研究一, 地団研専報, **16**, 1-95.
- 4) Ichikuni, M. and Kikuchi, K. (1972): Retention of boron by travertines. Chem. Geol., **9**, 13-21.
- 5) 飯島静男(1987): 群馬県植物誌(改訂版), p.1-15, 群馬県
- 6) 石神 工, 鈴木勲子(1977): 石灰華の結晶形に関する因子, 地球化学, **11**, 9-13.
- 7) Jacobson, R.L. and Langumuir, D. (1974): Dissociation constants of calcite and  $CaHCO_3$  from 0 to 50°C, Geochim. Cosmochim. Acta, **38**, 301-318.
- 8) 北野 康(1969): 温泉沈殿物の成因, 地熱, **21**, 16-29.
- 9) 北野 康, 吉岡小夜子, 金森暢子(1972): 重炭酸カルシウム溶液からの炭酸カルシウム結晶の生成過程における同質多像形組成の変化, 化石, Nos. **23**・**24**, 3-14.
- 10) Kitano, Y. and Okumura, M. (1973): Coprecipitation of fluoride with calcium carbonate. Geochem. J., **7**, 37-49.
- 11) Kitano, Y., Okumura, M. and Idogaki, M. (1978): Uptake of phosphate ions by calcium carbonate. Geochem. J., **12**, 29-37.
- 12) 北野 康(1986): 炭酸塩堆積物形成に関する地球化学的研究, J. Oceanogr. Soc. Jpn., **42**, 402-420.
- 13) Muller, G., Irion, G. and Forstner, U. (1971): Geochemical factors influencing the formation and transformation of inorganic carbonates in the lacustrine environment, Absts. Int'l. Geochemical Congr. USSR, Moscow July, p.20-25, VII.
- 14) 農林省農業技術研究所(1977): 肥料分析法
- 15) 温泉工学会(1978): 鉱泉分析法指針(改訂)
- 16) 酒井幸子, 氏家淳雄, 木崎喜雄(1986): 群馬県南西部にある温泉の化学成分, 群馬県温泉協会学術

調査研究報告, 1-8.

- 17) 酒井幸子, 松葉谷 治, 鈴木励子(1983): 群馬県星尾鉱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.
- 18) 酒井幸子, 斉藤 実, 鈴木励子(1990): 群馬県の荒船温泉の化学成分, 温泉科学, **40**, 80-89.
- 19) Subba Rao, G.V., Natarajan M. and Rao, C.N.R. (1968): Effect of impurities on the phase transformation and decomposition of  $\text{CaCO}_3$ , *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51**, 179-180.
- 20) 鈴木励子(1972): 石灰華のヒ素, 地球化学, **5**, 24-27.
- 21) 鈴木励子(1973): 石灰華の熱的性質, 地球化学, **6**, 5-9.
- 22) 高野穆一郎, 綿抜邦彦, 皆川雅範(1977): 高濃度のマンガンを含む石灰華, 温泉科学, **28**, 18-27.
- 23) 高野穆一郎, 綿抜邦彦(1978): 炭酸カルシウムによる硫酸イオンの取り込み, 石膏と石灰(Gypsum & Lime), **155**, 160-166.
- 24) Takano, B., Asano, Y. and Watanuki K. (1980): Characterization of sulfate ion in travertine. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **72**, 197-203.
- 25) 渡部景隆, 山田 博(1957): 群馬県星尾鉱泉について(群馬県における鉱泉の地質学的研究 その1), 地学研究, **9**, 214-220.
- 26) 山県 登, 武藤 覚, 山県頼子, 渡辺定方, 北爪良男, 石崎晃司, 伊澤 正, 田島栄作, 瀧口殿太郎, 手塚雄久(1955): 群馬県鉱泉の化学的研究, 第一報, 県内における鉱泉の分布, 温泉科学, **6**, 40-45.