

---

原 著

---

## 別府血の池地獄沈殿物コアの 主要および微量元素の垂直分布

東邦大学理学部化学科<sup>1</sup>, 京都大学理学部附属地球熱学研究施設<sup>2</sup>,  
東邦大学医学部化学研究室<sup>3</sup>

高松信樹<sup>1</sup>, 大上和敏<sup>2</sup>, 大沢信二<sup>2</sup>  
加藤尚之<sup>3</sup>, 由佐悠紀<sup>2</sup>

(平成10年4月17日受付, 平成10年7月10日受理)

## Vertical Distributions of Major, Minor and Trace Elements in a Sediment Core of Chinoike-Jigoku Hot Pool in Beppu, Central Kyushu, Japan

Nobuki TAKAMATSU<sup>1</sup>, Kazutoshi OUE<sup>2</sup>, Shinji OHSAWA<sup>2</sup>  
Naoyuki KATO<sup>3</sup>, and Yuki YUSA<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

<sup>2</sup> Laboratory for Volcanology and Geothermal Sciences (Beppu Geothermal  
Research Laboratory), Faculty of Science, Kyoto University

<sup>3</sup> Department of Chemistry, School of Medicine, Toho University

### Abstract

The major, minor and trace elements in a sediment core obtained from Chinoike-Jigoku hot pool in the Beppu geothermal area, central Kyushu, Japan were determined to elucidate the relationship between their vertical distribution patterns and the change in mixing ratio of high-temperature neutral Na-Cl type thermal water and low-temperature acid SO<sub>4</sub> type thermal water. High As, Ba and Ga contents were found in the topmost layer of the core. This layer contains considerable amounts of jarosite which were formed by relatively high contribution of low-temperature acid SO<sub>4</sub> type thermal water. High V, Ni and Cu contents of hematite-rich layers may be interpreted by their substitution for Fe in the mineral. This indicates that some minor and trace elements could be proxies of the change in the mixing ratio of both types of thermal water.

Key Words : Chinoike, Sediment, Major, Minor and Trace Elements

キーワード : 血の池, 沈殿物, 主要および微量元素

## 1. はじめに

別府温泉は鶴見岳、伽藍岳の火山活動の影響を強く受けている著名な温泉であり、別府北部地域には熱湯、噴気、熱泥を地中から噴出させる地獄地帯が数多く見られる。この地獄はマグマ由来と推定されるNa-Cl型の熱水と、その熱水が上昇してくる過程で分離した $H_2S$ ガスの地表近くでの酸化によって生成された $SO_4$ 含有の天水起源の強酸性の $H-SO_4$ 型の熱水(岩石との相互作用によって溶出した多量のFe, Alを含む)とが混合することにより生成していると考えられる。血の池地獄は、正三角形に近い形をした天然の高温湯沼であり、その東半分は深さ10数cmの浅瀬になっており、そこには多量の赤色沈殿物が堆積している(図1)。大沢ら<sup>1)</sup>は近年の赤色沈殿物の色の変化についての予察的研究から、ジャロサイト(組成式： $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ 、黄色～暗褐色)の増加とヘマタイト(組成式： $Fe_2O_3$ 、赤～淡赤色)の減少が、黄色化を進行させているのではないかと推定した。また大上ら<sup>2)</sup>は沈殿物の鉱物、化学組成と温泉水の化学成分との関係を考察し、熱水系の諸条件の変化について考察した。

本研究では、血の池地獄より新たに沈殿物柱状コアを採取し、その主要および微量元素含量を定量したのでその結果を報告する。またX線回折から鉱物組成の変遷を調べ、微量元素含量が熱水の混合比の変化とどのように関係しているかを考察する。

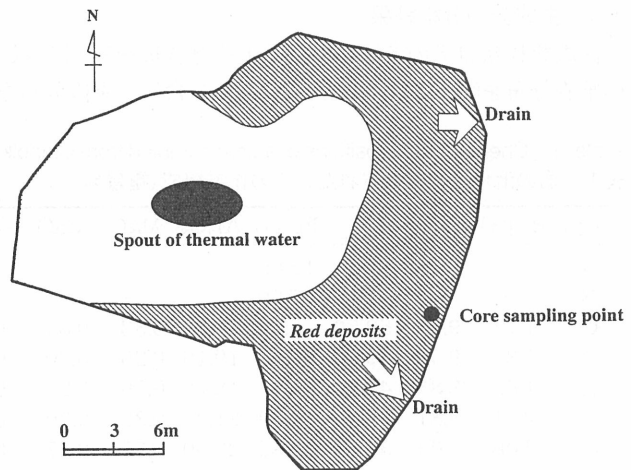


Fig. 1 Sampling site of a core drilled at Chinoike-Jigoku hot pool on August 28 in 1996

図1 1996年8月26日に血の池地獄で採取されたコアの採取位置

## 2. 試料と分析方法

### 2.1 沈殿物試料

1996年8月28日に、血の池地獄の南部で、長さ約50cmの沈殿物コア試料を採取した。視覚的に色の違いが明確な部位で切断し、上部からA～Lの層名を付けた。実験室内で自然乾燥させ、メノウ乳鉢で適当な粒径にし、種々の分析に供した。採取ポイントを図1に示した。

### 2.2 主要成分分析

約0.5 gの試料を $Na_2CO_3$ で熔融後、塩酸で溶解後、 $SiO_2$ は重量分析法、 $Fe_2O_3$ は吸光光度法(o-フェナントロリン法)で定量した。 $Al_2O_3$ はキレート滴定法(Cu-PAN指示薬)で $Fe_2O_3$ との含量を求め、先に吸光光度法で求めた $Fe_2O_3$ の含量を差し引いて求めた。 $TiO_2$ は吸光光度法(ジアンチピリルメタン法)、 $CaO$ 、 $MgO$ は原子吸光光度法で定量した。 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 含量については以下に示す微量元素分析用に分解した溶液について原子吸光光度法で定量した。

### 2.3 微量元素の分析

微量元素を定量するために、マイクロ波システムによる分解法<sup>3)</sup>によって溶液化した。この溶液

を用いてイオンクロマトグラフ法にて $\text{SO}_4^{2-}$ を定量し、 $\text{SO}_3$ として換算した。微量元素はRhを内部標準物質として以下の24元素(Li, Be, B, Sc, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, W, Pb, Th, U)について誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)法により定量した。

## 2.4 沈殿物の色彩測定, 粉末X線回折分析

沈殿物の色彩測定<sup>1)</sup> および粉末X線回折分析<sup>2)</sup> は先の論文の方法で行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 主成分の分析結果

沈殿物柱状コアの各層における主成分含量を表1に示した。このうち $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と $\text{SiO}_2$ 含量の垂直分布を図2に、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ と $\text{SO}_3$ 含量の垂直分布を図3に示した。表層の沈殿物の主成分含

Table. 1 Chemical compositions of a core sampled from Chinoike-Jigoku hot pool on August 28 in 1996 (wt%)  
表1 血の池地獄で採取されたコアの化学組成(重量%)

Sample	H <sub>2</sub> O(+)	H <sub>2</sub> O(-)	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	SO <sub>3</sub>	Total
A	—	—	—	12.85	—	—	—	1.12	1.76	—	0.056	1.68	—
B	—	—	—	7.59	—	—	—	0.84	0.84	—	0.039	0.59	—
C	1.77	9.87	52.60	8.96	21.09	0.33	0.34	0.65	0.89	1.20	0.026	0.75	98.46
D	1.38	9.48	49.50	15.40	19.19	0.26	0.20	0.51	0.89	1.43	0.029	0.79	99.04
E	1.65	8.85	49.94	16.73	18.76	0.26	0.20	0.46	0.83	1.22	0.027	0.70	99.63
F	2.21	8.81	52.60	11.60	21.34	0.32	0.30	0.56	0.88	1.19	0.028	0.58	100.41
G	3.06	9.04	54.15	6.85	22.00	0.35	0.27	0.68	1.08	1.00	0.025	0.44	98.92
H	4.75	8.10	53.20	6.82	22.31	0.34	0.24	0.73	1.15	0.78	0.036	0.31	98.76
I	4.55	6.91	55.77	6.86	19.41	0.39	0.31	0.76	1.03	0.79	0.038	0.26	97.07
J	3.39	7.63	58.03	5.22	19.73	0.34	0.32	0.77	0.88	0.76	0.027	0.32	97.41
K	—	—	—	4.95	—	—	—	0.72	1.32	—	0.024	0.43	—
L	3.88	8.36	51.24	6.96	23.70	0.338	0.243	0.71	1.30	0.86	0.084	0.35	98.02

— : not determined

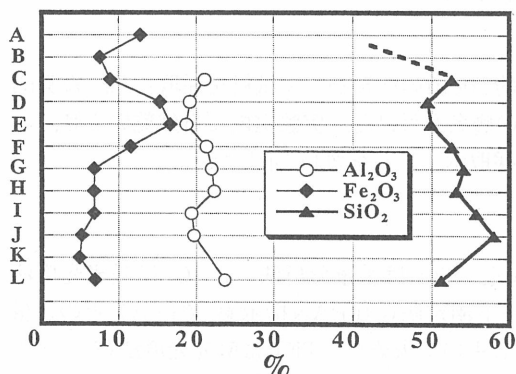


Fig. 2 Vertical distribution patterns of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in a core sampled at Chinoike-Jigoku hot pool

図2 血の池地獄で採取されたコア中の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ および $\text{SiO}_2$ の垂直分布パターン

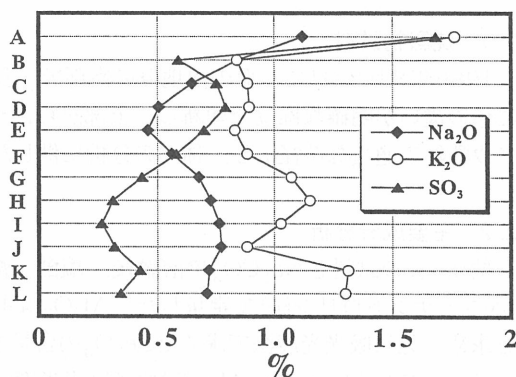


Fig. 3 Vertical distribution patterns of  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{SO}_3$  in a core sampled at Chinoike-Jigoku hot pool

図3 血の池地獄で採取されたコア中の $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ および $\text{SO}_3$ の垂直分布パターン

Table 2 Results of X-ray diffraction patterns of a core sampled from Chinoike-Jigoku hot pool

表2 血の池地獄で採取されたコアのX線回折の結果

Sample	He	Ja	Cr	Tr	Q	Ka
A	●	●	●	●	●	●
B	▲	ND	●	●	▲	●
C	●	ND	●	●	▲	●
D	▲	ND	●	●	▲	●
E	●	ND	●	▲	▲	●
F	●	ND	●	●	▲	●
G	●	ND	●	▲	▲	●
H	▲	ND	●	▲	ND	●
I	ND	ND	●	▲	▲	▲
J	ND	ND	●	▲	▲	●
K	ND	ND	●	▲	▲	●
L	▲	ND	●	▲	▲	●

He : Hematite

Ja : Jarosite

Cr : Cristobalite

Tr : Tridymite

Q : Quartz

Ka : Kaolinite

● : abundant

● : moderate

▲ : minute

ND : not detected

量の顕著な変化のひとつとしてSiO<sub>2</sub>含量の減少傾向がある。1990年にはSiO<sub>2</sub>含量が50%近くあったが、1995年、1996年には40%近くに減少している<sup>2)</sup>。コアの最上部(A, B層)については試料が少なかつたため、SiO<sub>2</sub>含量は求められなかったが、同日に採取した表層の試料のSiO<sub>2</sub>含量が41.5%<sup>2)</sup>であることから、このコアの最上部のSiO<sub>2</sub>含量も約40%であると推定される。

図3に示したようにコアの上層ほどNa<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, SO<sub>3</sub>含量は増加している。表2にコアのX線回折分析の結果を示した。A層にのみジャロサイトが見いだされているが、他の層でもX線回折分析では見いだされなかった僅かな量のジャロサイトが存在すると考え、次のような手順でジャロサイトとヘマタイトの割合を計算した。まず全鉄中のジャロサイトに対応する鉄の含量をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%として表わしたものをJとし、全鉄中のヘマタイトに対応する鉄の含量をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>%として表わしたものをHとし(この際、沈殿物中のSをすべてジャロサイト: KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>由来のSと仮定し、分析値のSO<sub>3</sub>含量をもとにして換算し、ジャロサイトのFe含量をFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>で表わし、全Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量からジャロサイトのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量を差し引いてヘマタイトのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含量とした。J/H比の変化と色彩測定の結果のa\*の値、L\*の値を最上層からの層順に表した(図4)。J/Hの値が大きいほどジャロサイト含量が高いことを意味している。L\*は明度を表し、値が大きいほど明るいことを示している。また、a\*の値は大きいほど赤いことを意味している。最もヘマタイトの多いと思われるD-G層は、赤みを帯びていて明度はあまり高くない。それに比べてA層は赤さが減り黄色みを帯び明度が大きくなっていることがわかる。コアのK<sub>2</sub>OおよびSO<sub>3</sub>含量もA層で急に増加している。したがって、近年ジャロサイトの生成が顕著になったために、上層部にこれらの含量が増加したことが推測される。Na<sub>2</sub>O含量が大幅に増加したのはNaがジャロサイト中のKと置換し、一部ナトロジャロサイト:

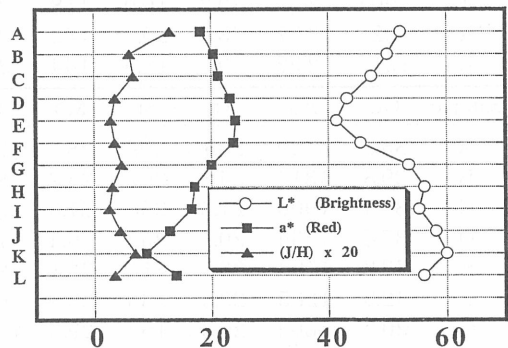


Fig. 4 Vertical distribution patterns of quantitative color measurements and of J/H ratio in a core sampled at Chinoike-Jigoku hot pool

図4 血の池地獄で採取されたコア中の色彩測定およびJ/H比の垂直分布パターン

$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ が生成している<sup>4)</sup>ためと考えられる。

### 3.2 微量元素の分析結果

コアの微量元素含量を表3に示した。コアの微量元素はNa-Cl型熱水とH-SO<sub>4</sub>型熱水が高O<sub>2</sub>分圧下で150℃以上の高温下で混合し、その時生成した鉄質沈殿物中に取り込まれたものと考えられる<sup>2)</sup>。したがって、熱水の混合比の変化がコア試料の微量元素の垂直分布の変遷と対応している可能性がある。しかし実際に分析される微量元素含量はその他の非鉄質沈殿物や粘土鉱物中にも取り込まれているものも測定していると考えられ、一義的にどの鉱物に含まれているかを決定することは難しい。ここでは比較的顕著な垂直分布を示すいくつかの元素の挙動について考察する。

まず希アルカリ含量の垂直分布を図5に示したが、このうちLi, Cs含量はコア上部になるにつれ減少傾向にある。これは、これらの元素が一般に別府温泉のNa-Cl型温泉水に多く含まれていることから<sup>5, 6)</sup>、近年のNa-Cl型温泉水の寄与が減少し、沈殿物中に取り込まれた量が減少したことに主原因があると考えられる。しかしRb含量は若干増加しているように見られる。K<sub>2</sub>O含量が上部になるにつれて多くなること(図3)およびRb<sup>+</sup>とK<sup>+</sup>の地球化学的挙動が似ていることを考えると、Rb<sup>+</sup>がジャロサイト中のK<sup>+</sup>と置換しうるため、増加したと考えるのが常識的である。

図6にV, Cr, Ni, Cu含量の垂直分布を示したが、ヘマタイトの多いD, E, F層にこれらの元素の濃集がみられる。これらは互いにイオン半径が近く、Fe<sup>3+</sup>ともイオン半径が近いことから(V<sup>4+</sup>=

Table 3 Concentrations of minor and trace elements of a core sampled from Chinoike-Jigoku hot pool (ppm)  
表3 血の池地獄で採取されたコアの微量あるいは痕跡元素の濃度 (ppm)

Sample	Li	Be	B	Sc	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
A	36.9	1.73	54.6	19.8	156	33.6	431	6.58	9.12	16.9	90.2	52.8
B	51.3	3.27	48.2	21.8	178	55.4	303	5.61	8.85	26.4	175	47.0
C	58.0	3.81	50.1	21.6	203	157	198	4.31	6.22	22.9	112	42.3
D	54.5	4.71	47.4	20.7	296	47.1	222	4.62	8.93	16.8	97.2	44.1
E	60.4	4.72	53.1	18.9	210	43.1	207	4.75	18.2	107	232	41.7
F	78.4	3.79	35.2	18.5	176	35.7	214	4.09	6.72	32.7	88.0	40.6
G	91.2	3.00	36.3	19.4	137	28.8	192	4.45	6.59	13.8	86.0	40.6
H	87.2	2.66	37.3	18.3	135	23.7	280	4.80	8.23	13.4	95.6	34.4
I	72.8	2.80	32.8	16.2	117	21.4	293	4.66	7.37	11.8	92.8	31.4
J	90.5	2.50	30.2	16.0	118	21.4	206	4.68	7.91	12.1	212	32.1
K	122	3.77	43.5	20.2	142	26.7	189	4.75	8.41	14.7	431	36.5
L	121	2.92	50.5	18.5	144	25.1	651	5.50	8.36	14.5	110	38.1
Sample	Ge	As	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	W	Pb	Th	U	
A	35.9	3129	28.1	209	28.1	7.14	1431	15.4	387	5.15	1.01	
B	29.8	1314	24.3	207	24.3	8.36	1076	15.4	438	6.00	1.20	
C	34.4	1900	21.6	256	21.6	8.56	886	13.9	391	6.00	1.16	
D	37.4	1534	20.4	250	20.4	7.66	914	16.6	436	5.81	1.16	
E	43.2	1794	20.1	211	20.1	8.23	817	17.4	433	6.59	1.26	
F	42.9	1265	23.4	185	23.4	9.99	400	11.6	351	7.21	1.13	
G	30.8	604	29.3	164	29.3	11.4	411	7.36	187	6.94	1.19	
H	29.4	712	34.0	138	34.0	12.8	175	3.60	80.1	7.07	1.19	
I	27.6	779	27.9	138	27.9	10.8	133	3.13	68.9	7.12	1.28	
J	26.4	549	31.7	146	31.7	12.5	152	2.81	75.7	6.68	1.17	
K	30.4	1100	42.6	162	42.6	18.3	531	3.13	85.0	7.79	1.24	
L	30.7	621	41.2	154	41.2	16.3	196	3.57	90.5	7.88	1.20	

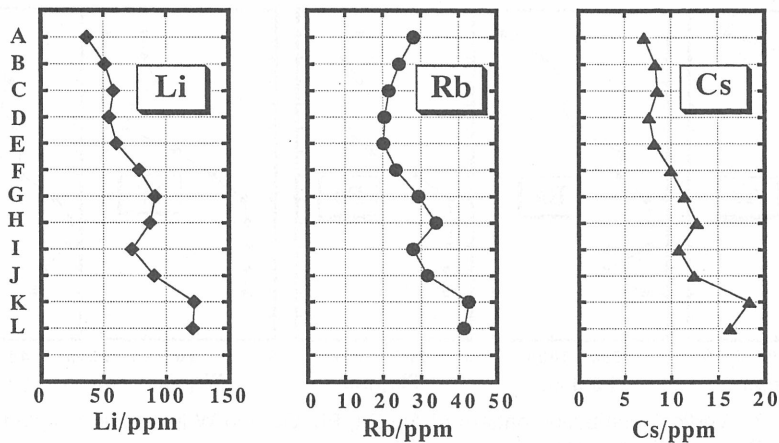


Fig. 5 Vertical distribution patterns of Li, Rb and Cs in a core sampled at Chinoike-Jigoku hot pool

図5 血の池地獄で採取されたコア中のLi, RbおよびCsの垂直分布パターン

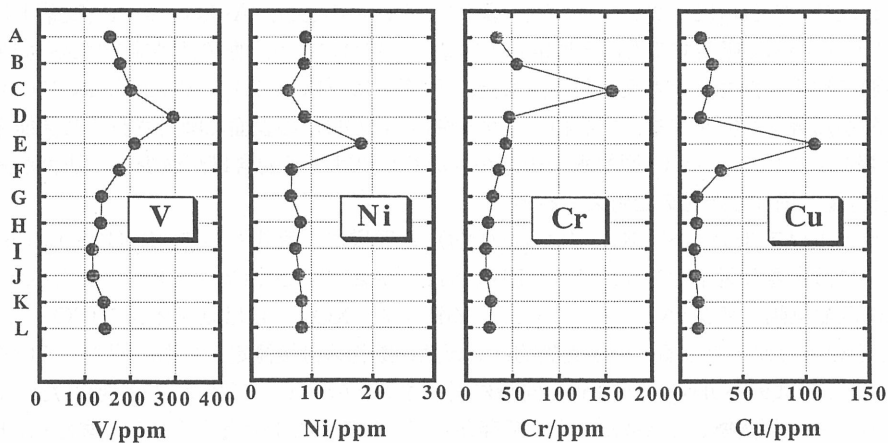


Fig. 6 Vertical distribution patterns of V, Ni, Cr and Cu in a core sampled at Chinoike-Jigoku hot pool

図6 血の池地獄で採取されたコア中のV, Ni, CrおよびCuの垂直分布パターン

0.72 Å,  $Cr^{3+}=0.76 \text{ \AA}$ ,  $Ni^{2+}=0.83 \text{ \AA}$ ,  $Cu^{2+}=0.87 \text{ \AA}$ ,  $Fe^{3+}=0.79 \text{ \AA}$ )<sup>7)</sup>,  $Fe^{3+}$ がヘマタイトとして沈殿する際に $Fe^{3+}$ と置換する形で取り込まれたものと考えられる。この層に対応する時期にはNa-Cl型の温泉水の寄与が優勢であり、ヘマタイトが主に生成されていたと考えられる。

コアの最表層のA層に顕著に多い元素としてはAs, BaとGaがあげられる(図7)。またE層より上部層でそれ以下と明確な違いを見せ、数倍多くなっている元素としてPbとWがあげられる(図7)。 $Fe(OH)_3$ 沈殿の表面は等電点を境にして、酸性側では正に帯電して陰イオンを吸着し、塩基性側では負に帯電して陽イオンを吸着することが知られている。ここで、 $\alpha-Fe_2O_3$ (またはその水酸化物)の等電点(両性電解質やコロイド粒子の電気二重層の電位がゼロになるときの溶液のpH)は、8.45~9.27<sup>8)</sup>であり、血の池地獄のpHは1996年では2.7~2.8<sup>2)</sup>であるので、血の池地獄の $Fe(OH)_3$ は正に帯電していると考えられる。Asは、 $As^{3+}$ 及び $As^{5+}$ 共に広いpH範囲に渡って定量的に共沈することが明らかにされており、その共沈の機構は吸着によるもので、共存電解質の影響は

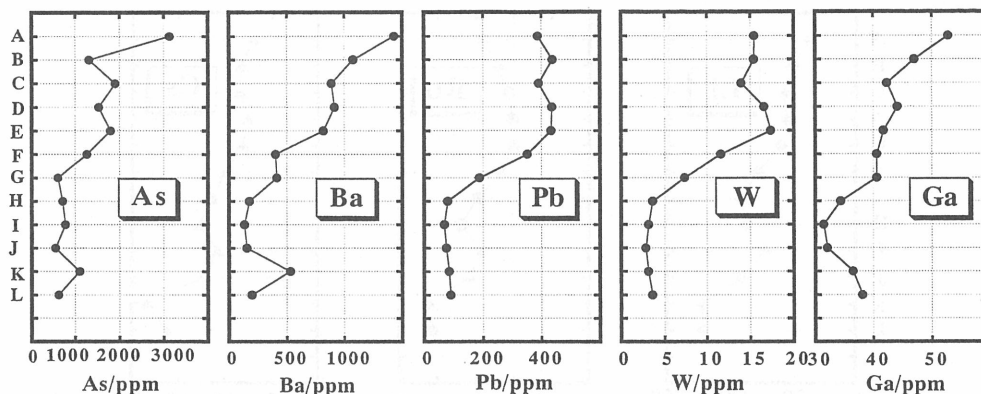


Fig. 7 Vertical distribution pattern of As, Ba, Pb, Ga and W in a core sampled at Chinoike-Jigoku hot pool

図7 血の池地獄で採取されたコア中のAs, Ba, Pb, GaおよびWの垂直分布パターン

ほとんど受けていないと考えられている。一般に、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の荷電が正の領域では、 $\text{As}^{3+}$ よりも $\text{As}^{5+}$ のほうが $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に共沈しやすい<sup>9)</sup>。藤永ら<sup>10)</sup>はこのとき、Asは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沈殿上に陰イオン(ヒ酸イオン)の形で吸着するものと推定している。いずれにしろ、血の池地獄ではAsは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に吸着されて沈殿したものと考えられる。また、金子<sup>9)</sup>は「 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ への $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{As}^{5+}$ の共沈に対してケイ酸が顕著な妨害をする、すなわち、ケイ酸は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の表面に吸着されて共沈能を低下させる」と報告している。Na-Cl型熱水の寄与が少なくなればケイ酸含量が減少し、妨害が減るためAsの吸着含量が増加したものと考えられる。

ジャロサイトはアルナイト： $\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ と同様に一般式として $\text{AB}_3(\text{XO}_4)_2(\text{OH})_6$ で与えられ、Aには大きな陽イオン( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ )が、Bには八配位陽イオン( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ )が、 $\text{XO}_4^{y-}$ には陰イオンの( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ )が入りうることを実験的にも天然の鉱物の直接測定からも証明されている<sup>11, 12)</sup>。したがって、Asは $\text{Fe}(\text{OH})_3$ への吸着と同時に陽イオンとのチャージバランスが崩れたジャロサイト中の $\text{SO}_4^{2-}$ と一部置換して $\text{AsO}_4^{3-}$ として存在していることも十分考えられる。またPb, BaとGaが上層部に多いことも一般式のAおよびB位置にそれぞれ含まれていると推定されるが、沈殿物の各鉱物への単離が出来ない限り推測の域を出ない。

#### 4. 結 語

別府温泉血の池地獄の沈殿物コアの主要および微量元素含量の垂直分布を求め、X線回折から鉱物組成の変遷を求めた。その結果、ジャロサイト化の進行している上部にはAs, Ba, Gaなどが、ヘマタイトの多い層にはV, Ni, Cuなどが多く含まれ、温泉水の混合比の変遷と微量元素含量の垂直分布とが対応していると結論された。われわれは同様の長さの堆積物コアを別に採取し、<sup>210</sup>Pb年代測定から約100年ぐらいのものであること、ジャロサイト含量が近年になるにつれ増加していることを再確認した(投稿中)。これらの結果は近年、血の池地獄の地下に導入される高温のNa-Cl型温泉水の割合が減少し、低温の硫酸酸性型温泉水の割合が相対的に増加していることと調和的である。

今後は個々の微量元素が堆積物中のどの鉱物に、どのような状態で存在するのか、またそのことと血の池地獄の温泉水の生成環境の変化がどのように係わっているかなどを詳細に解析していきたい。

## 謝 辞

沈殿物コアの採取を快諾され、様々な有益な情報を提供して下さった血の池地獄の中村清典氏、山浦功氏に深謝致します。現地での試料採取などにおいて、ご協力いただいた京都大学理学部附属地球熱学研究施設北岡豪一助教授、またICP-MSによる微量元素の定量において協力された東邦大学理学部学生の中川理恵子氏に心より感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) 大沢信二, 大上和敏, 由佐悠紀: 温泉科学, **46**, 13-19, 1996.
- 2) 大上和敏, 大沢信二, 中川理恵子, 高松信樹, 由佐悠紀: 温泉科学, **47**, 157-165, 1998.
- 3) 加藤尚之, 高松信樹, 今橋正征, 相川嘉正: 温泉科学, **47**, 45-55, 1997.
- 4) Stoffergen, R. E.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2417-2429, 1993.
- 5) 山下幸三郎: 温泉科学, **25**, 1-22, 1974.
- 6) 加藤尚之, 高松信樹, 北岡豪一, 大沢信二, 由佐悠紀: 温泉科学, **44**, 183-198, 1994.
- 7) Shannon, R. D.: *Acta Cryst.*, **A32**, 751, 1976.
- 8) Atkinson, R. J., Posner, A. M. and Quirk, J. P.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 550-558, 1967.
- 9) 金子恵美子: 分析化学, **30**, 117-122, 1981.
- 10) 藤永太一郎, 小山睦夫, 伊豆津公佑, 姫野貞之, 川嶋宗継: 日本化学会誌, 1489-1492, 1974.
- 11) Brophy, G. P., Scott, E. S. and Snellgrove, R. A.: *Am. Mineral.*, **47**, 112-126, 1962.
- 12) Scott, K. M.: *Am. Mineral.*, **72**, 112-126, 178-187, 1987.