

原稿受付日：平成 2 年 2 月 24 日 / 初回提出日：平成 2 年 4 月 12 日 / 受理日：平成 2 年 5 月 18 日 / 印刷原稿提出日：平成 2 年 6 月 10 日 / 発行日：平成 2 年 6 月 20 日

群馬県の荒船温泉の化学成分

著者名：酒井 幸子*、斎藤 実*、鈴木 励子**、斎藤 道子**、門脇田剛**
所属機関：群馬県衛生公害研究所*、東北大学教養部**
受付番号：081-861-861-99 (平成 2 年 2 月 24 日受付、平成 2 年 4 月 12 日受理)

Chemical Components of Arafune Mineral Spring in Gunma Prefecture

Yukiko SAKAI*, Minoru SAITO* and Reiko SUZUKI**

*Gunma Institute of Public Health

**College of General Education, Tohoku University

Abstract

The Arafune Mineral Spring located on the south-western part of Gunma Prefecture is characterized by a Na-Ca-Cl type water with Fe-rich calcareous sinter. The relationships of δD vs. Cl⁻ and δD vs. $\delta^{18}O$ and Br/Cl ratio show that the mineral spring water is a dilution of fossil sea water with meteoric water. The contents of As and SO₄²⁻ of the mineral spring water are high. Based on sulfuretted mineral deposits are in the neighborhood Arafune Mineral Spring, it is estimated that As and SO₄²⁻ in the mineral spring water are derived from the sulfuretted mineral in the process of the discharge.

The Arafune mineral spring water was left to stand for 1000 days at room temperature and then, pH, and Ca²⁺, HCO₃⁻, Fe²⁺ and As concentrations were determined. These concentrations of the mineral spring water changed remarkably, caused by release of dissolved CO₂ and consequent precipitation of ferruginous and calcareous deposits. As precipitated in early time, and then redissolved partly. The formation of CaCO₃ deposite starts when the pH value of the standing mineral spring water reached 7.5 and the crystal type of it is a mixture of calcite and aragonite.

1. 緒 言

群馬県の南部および南西部には塩化物冷鉱泉が散在していることが山県ら¹⁾、赤岩と田島²⁾、酒井ら³⁾によって報告されている。これらの塩化物泉は地質学的にみると、古生層～中生層から湧出しているもの、それより新しい地層から湧出しているものと二分することができる。このように地質学的に異なる場所から湧出している塩化物泉の間にどのような化学的特徴が見られるかは明らかにされなければならない問題である。甘楽郡下仁田町南野牧にある荒船温泉は新第三紀層から湧出しており、多量の温泉沈殿物⁴⁾を伴っている。荒船温泉の北東17kmには磯部温泉があり、東南部域には八塩温泉や塩ノ沢温泉がある。ここでは荒船温泉とその周辺に見られる塩化物泉の化学的特徴を比較検討することにより、荒船温泉の起源を明らかにすることを目的とした。

2. 荒船温泉の位置および周辺の地質

荒船温泉、磯部温泉、八塩温泉および塩ノ沢温泉の位置および周辺の地質を図1に示した^{5,6)}。荒船温泉は本宿地域(東西15km, 南北12.5km)にあり、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碎屑岩類からなる本宿層が基盤岩類(秩父古生層、大月中生層、跡倉中生層をはじめとし、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、新三系を貫く酸性ひん岩など)を不整合におおって分布している。荒船温泉の近くには、現在は廃坑となっている西牧鉱山があり、かつては鶏冠石を採取しており閃亜鉛鉱、黄鉄鉱、方鉛鉱等の鉱物も産していた。磯部温泉は新第三紀海成層、八塩温泉は三波川結晶片岩地帯から湧出し、多野郡上野村にある塩ノ沢温泉は山中地溝帯と秩父北帯との境界辺りに湧出している⁷⁾。

荒船温泉の源泉は鏑川支流市野萱川の左岸の河床から自然湧出しているが、急峻な崖のために近づけず、温泉水と沈殿物の採取は源泉から水中ポンプで揚湯した貯湯槽で行った。

荒船温泉の周辺地質図(図1)によれば、荒船温泉は、主として第四紀の堆積物であるが、その中に古生代の火成岩類(安山岩、流紋岩)や中生代の火成岩類(有茎閃緑岩)、古生代の火成岩類(かこう岩類)、中生代の火成岩類(かんらん岩、蛇紋岩類)が分布する。

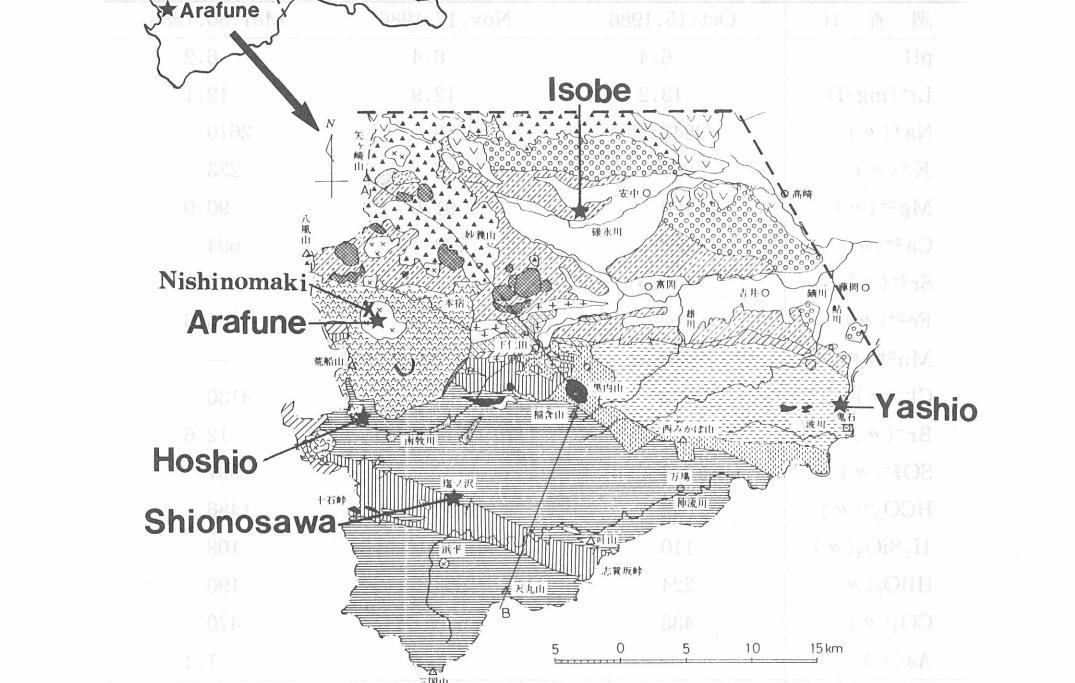


図1 荒船温泉周辺地質図^{5,6)}

質地の項目 3. 分析方法(略述)

温泉水の K^+ , Na^+ , Li^+ , Sr^{2+} 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 はアゾメチソHによる比色法⁸⁾で, As はジエチルジチオカルバミン酸銀による比色法で, Br^- はイオンクロマトグラフ法で行ったがその他は鉱泉分析法指針(改訂)⁹⁾を基準とした.

4. 結果と考察

4-1. 温泉水の分析結果

1986年10月15日, 1986年11月17日および1988年3月30日に採水を行った荒船温泉水の分析結果を表1に示した. 泉温の正確な測定は行えなかったが, 通常の湧水と殆ど同じであると思われる. 3回の測定値を見ると Cl^- 濃度で 4600~4130mg/l と変化しており, 他の成分にも濃度変化が見られる. 各成分に対する Cl^- の比を表2に示したが, 各成分の3回の比の値の間には大きな変化は見られず, このことから荒船温泉の化学成分の濃度変化は浅層の地下水(あるいは河川の伏流水)の混合率の変化によるものと考えられる. 荒船温泉の泉質は $Na \cdot Ca \cdot Cl$ 冷鉱泉である.

磯部温泉, 八塩温泉および塩ノ沢温泉の分析結果を表3に示した. 荒船温泉の微量成分の特徴としては, 県南部および南西部の塩化物冷鉱泉からほとんど検出されない希素が検出されていること, また表1に示さなかつたが, 微量ながら銅, 鉛も同時に検出されることが挙げられる. そして, HBO_2 濃度は他の塩化物泉と同様に大きい¹⁰⁾. 荒船温泉の貯湯槽で採水した温泉水には濁りがあるが, 1986年11月17日に現地で採水直後に孔径0.45μmのミリポアフィルターを用いて減

表1 荒船温泉分析結果

調査日	Oct. 15, 1986	Nov. 17, 1986	Mar. 30, 1988
pH	6.4	6.4	6.2
$Li^+(mg/l)$	13.2	12.9	12.1
$Na^+(\text{ppm})$	2840	2790	2610
$K^+(\text{ppm})$	256	257	233
$Mg^{2+}(\text{ppm})$	120	91.0	90.0
$Ca^{2+}(\text{ppm})$	760	728	694
$Sr^{2+}(\text{ppm})$	7.9	—	7.5
$Fe^{2+}(\text{ppm})$	—	6.0	5.6
$Mn^{2+}(\text{ppm})$	—	1.0	—
$Cl^-(\text{ppm})$	4600	4440	4130
$Br^-(\text{ppm})^\#$	14.3	14.0	12.6
$SO_4^{2-}(\text{ppm})$	1016	1017	997
$HCO_3^-(\text{ppm})$	1648	1556	1486
$H_2SiO_3(\text{ppm})$	110	118	108
$HBO_2(\text{ppm})$	224	203	190
$CO_2(\text{ppm})$	433	528	470
As(ppm)	—	1.5	1.4
泉質	$Na \cdot Ca \cdot Cl$ 冷鉱泉		

—; 測定せず 表2, 表3も同じ [#] 東邦大学上村京子氏による分析値

表2 荒船温泉と海水のClに対する各成分の重量比

(sampling date)	荒 船 温 泉			sea water
	(Oct. 15, 1986)	(Nov. 17, 1986)	(Mar. 30, 1988)	
Li/Cl	2.9×10^{-3}	2.9×10^{-3}	2.9×10^{-3}	8.9×10^{-6}
Na/Cl	0.617	0.628	0.632	0.553
K/Cl	0.0557	0.0579	0.0564	0.020
Mg/Cl	0.0261	0.0205	0.0218	0.071
Ca/Cl	0.165	0.164	0.168	0.021
Sr/Cl	1.7×10^{-3}	—	1.8×10^{-3}	4.2×10^{-4}
Br/Cl	3.11×10^{-3}	3.15×10^{-3}	3.05×10^{-3}	3.4×10^{-3}
SO ₄ /Cl	0.221	0.229	0.241	0.140
HCO ₃ /Cl	0.358	0.350	0.360	7.5×10^{-3}
HBO ₂ /Cl	0.0487	0.0457	0.0460	9.8×10^{-4}

表3 磯部温泉、八塩温泉および塩ノ沢温泉の分析結果

温 泉 名	磯 部 温 泉	八 塩 温 泉	塩 ノ 沢 温 泉
調査日	June 13, 1985	Aug. 9, 1985	May 17, 1989
pH	7.6	7.0	6.1
Na ⁺ (mg/l)	10630	7500	1960
K ^{+(〃)}	267	810	120
Mg ²⁺ (〃)	45.8	120	85.7
Ca ²⁺ (〃)	234	320	348
Fe ²⁺ (〃)	0.02	0.43	1.8
Mn ²⁺ (〃)	—	8.85	1.5
Cl ⁻ (〃)	13100	10010	3470
Br ⁻ (〃)	—	34.5	—
SO ₄ ²⁻ (〃)	23	1120	26
HCO ₃ ⁻ (〃)	7810	4370	732
H ₂ SiO ₃ (〃)	26.4	35.1	41.7
HBO ₂ (〃)	478	652	112
CO ₂ (〃)	136	396	634
As(〃)	n.d.	n.d.	n.d.
泉 質	Na-Cl・HCO ₃ 強塩冷鉱泉	Na-Cl強塩冷鉱泉	Na-Cl冷鉱泉

n.d. ; 不検出

ろ過した温泉水からは1.5mg/l, 懸濁物質を含んだままの温泉水からは2.9mg/lのひ素が検出され, 1988年3月30日に採水した温泉水では, ろ過した温泉水から1.4mg/l, 懸濁物質を含んだままの温泉水から3.8mg/lのひ素が検出されている。

4-2. 荒船温泉水の経時変化

温泉水は貯湯槽に流入してきた時点で既に少し濁りがみられ水酸化鉄の析出が始まっている。1986年11月17日に採水した温泉水についてpH, Ca²⁺, HCO₃⁻, Fe²⁺およびAsの経時変化(室温で1000

日間放置)を調べた。pH, Fe^{2+} およびAsの変化を図2に、 Ca^{2+} , HCO_3^- およびIAP(CaCO_3 のイオン活量積)の変化を図3に示した。実験方法としては、現地で500mlのポリエチレン製瓶(18本採水した)に温泉水を入れて実験室に搬入し、室温で放置し、1本の瓶毎にpHはそのままで測定し、他の成分についてはミリポアフィルター(孔径0.45μm)で減圧ろ過した温泉水を用いて分析を行った。鉄は採水直後6.0mg/lであったが採水2時間後にろ過した温泉水の分析を行ったところ検出されず、1000日間放置した温泉水からも不検出であった。実験室内で新たに瓶の中に生じた沈殿物は石灰華であり、X線粉末回折の結果、結晶形はあられ石形と方解石形の混合であった。

これらの結果から、荒船温泉の放置による変化は、湧出直後に水酸化鉄の析出がありその時鉄はひ素を共沈するが、ひ素は温泉水のpHの変化に拠りその溶存状態が変化し再溶出してくること、pHの上昇は CO_2 の逸出に拠っており、採水10日後あたりで CaCO_3 (方解石)にたいして過飽和度($S = \text{IAP}/\text{K}_{\text{sp}}$, K_{sp} ; 方解石の溶解度積¹¹⁾)が39に達し、そのため急激に CaCO_3 の晶出が始まることが図3に示した Ca^{2+} と HCO_3^- 濃度の減少することで説明される。荒船温泉の南西8kmにある星尾温泉では源泉からの自然流下によって CO_2 が逸出し方解石に対して過飽和度が14~22に達した時に CaCO_3 の沈殿が始まっている¹²⁾。ここで行った荒船温泉についての実験は、温泉水を静置した条件で行ったために CaCO_3 の晶出が起こりにくく、実際の利用状態より過飽和度が高くなつてから CaCO_3 の晶出が起こっていると考えられる。荒船温泉のひ素については、どのようなイオン状態で存在しているか確認していないが、水酸化鉄に吸着したひ素の一部の溶存状態が変化していることが明らかとなった。

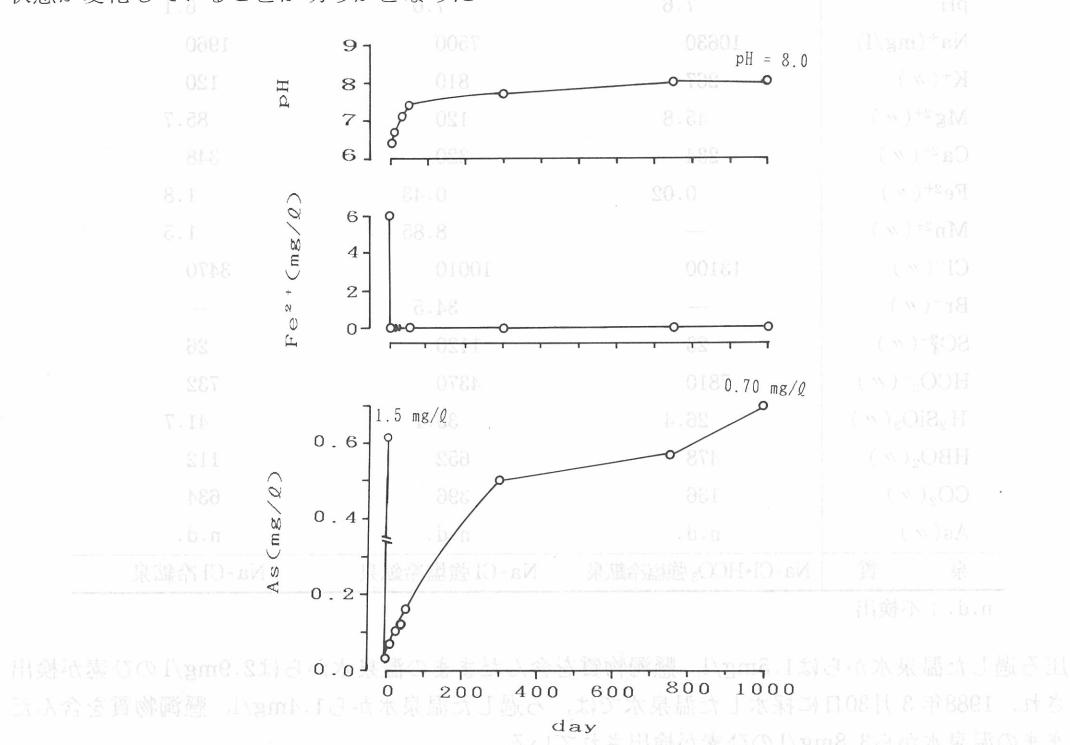


図2 荒船温泉のpH, Fe^{2+} およびAsの経時変化

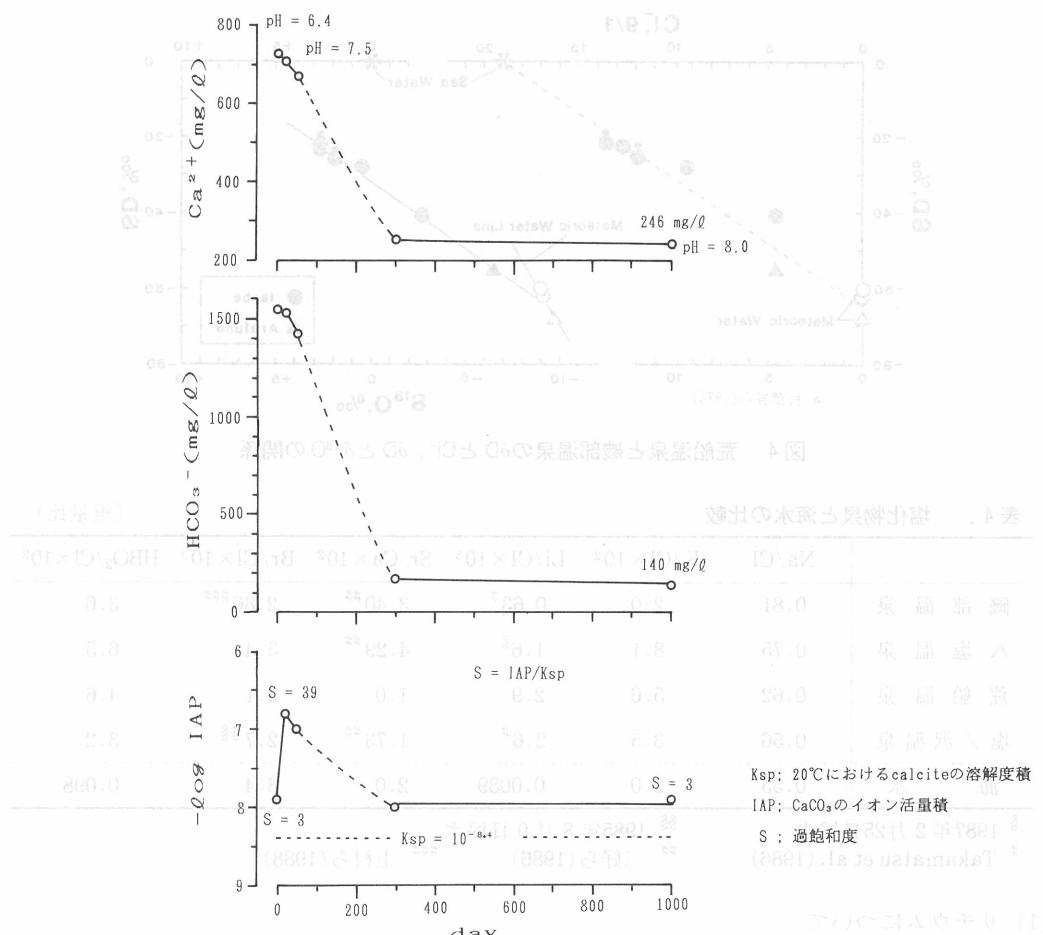


図3 Ca^{2+} , HCO_3^- および IAP (CaCO_3 のイオン活量積) の経時変化
（出典：荒船温泉の水理と水質、群馬県立自然史博物館、1989年）

4-3. 荒船温泉水の起源

磯部温泉や八塩温泉が化石海水(おそらく新第三紀の海水)と天水の混合によって出来ていることを、赤岩と田島²⁾はそれらの化学成分の特徴から、又、松葉谷ら¹⁶⁾は温泉水の水素と酸素の同位体比の測定から報告している。図4に磯部温泉^{13, 14)}と荒船温泉の $\delta\text{D}-\text{Cl}^-$, $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ の関係を示したが、荒船温泉のこれらの関係は磯部温泉とほとんど一致している。図4に示していないが塩ノ沢温泉と塩ノ沢川の δD はそれぞれ-65.5, -71.5‰, $\delta^{18}\text{O}$ はそれぞれ-8.3, -10.3‰である。また、荒船温泉の主成分である Cl^- の起源については、 Br/Cl 比が $3.05 \sim 3.15 \times 10^{-3}$ であることより海水(3.46×10^{-3})を起源としていると推定される。これらのことから、荒船温泉の水の起源については磯部温泉と同様に天水と化石海水の混合によって出来ているものと考えられる。しかしながら、荒船温泉の化石海水の混合率は磯部温泉に比べて小さい。また、化学組成が似ている塩ノ沢温泉も同様の起源と考えられる。

4-4. 周辺の塩化物泉との比較

磯部温泉、八塩温泉、荒船温泉および塩ノ沢温泉と海水の Na/Cl , K/Cl , Li/Cl , Sr/Ca , Br/Cl および HBO_2/Cl の重量比を表4^{15~17)}に示した。

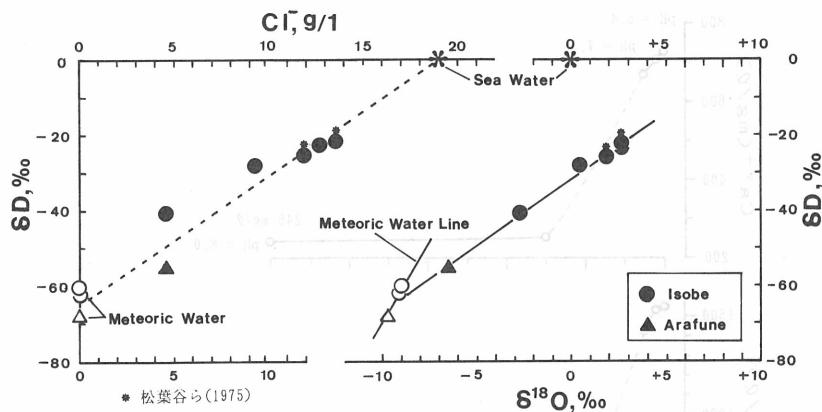


図4 荒船温泉と磯部温泉のδDとCl⁻, δDとδ¹⁸Oの関係

表4. 塩化物泉と海水の比較

(重量比)

	Na/Cl	K/Cl × 10²	Li/Cl × 10³	Sr/Ca × 10²	Br/Cl × 10³	HBO₂/Cl × 10²
磯部温泉	0.81	2.0	0.63 [#]	3.40 ^{##}	2.86 ^{###}	3.6
八塩温泉	0.75	8.1	1.6 ^{\$}	4.29 ^{##}	3.4	6.5
荒船温泉	0.62	5.6	2.9	1.0	3.1	4.6
塩ノ沢温泉	0.56	3.5	2.6 [#]	1.73 ^{##}	2.7 ^{\$\$}	3.2
海水	0.55	2.0	0.0089	2.0	3.4	0.098

^{\$} 1987年2月25日採水[#] Takamatsu et al. (1986)^{##} 1985年8月9日採水^{###} 三好ら (1986) ^{\$\$} 上村ら (1988)

(1) リチウムについて

Takamatsu et al.¹⁵⁾は海水のLi/Clに対して温泉水中のLi/Clが特に大きい値を示す温泉(鹿塩, 八塩, 青倉, 塩ノ沢温泉)が中央構造線の外帯に分布していることを報告している。荒船温泉のLi/Cl比は八塩温泉や塩ノ沢温泉と共に大きい値を示すグループにあり、磯部温泉の値はグリーンタフ地域の温泉にみられるものである。表に示していないLi/Na比を比べると荒船温泉は 4.65×10^{-3} 、塩ノ沢温泉は 4.45×10^{-3} ¹⁵⁾であり、化石海水型温泉が $n \times 10^{-4}$ ¹⁸⁾であることと比較しても荒船温泉はリチウムを濃縮していることが明らかである。Fouillac and Michard¹⁹⁾によると温泉水のLi/Na比と地下温度には相関関係がみられ、高温になるほどLi/Na比は大きくなるために地質温度計として利用され、荒船温泉のLi/Na比から荒船温泉の地下温度を推定すると190°Cとなる。Ellis and MahonはNa/K比が温度依存性を示すことからNa-K温度計を提案しており、水谷ら²⁰⁾はそれを式化して $\log Na/K = 0.89(10^3/T) - 0.69$ (Na, K; mol/l)の関係式を与えており、荒船温泉の推定地下温度はそれを利用すると187°Cで、Li-Na温度計から求めた温度と良く一致している。しかしながら前述したように、荒船温泉の泉温は普通の湧水と同じであり、付近で温泉掘削が行われ深度500mで坑底温度が32°Cであること、荒船温泉の周辺には冷鉱泉しか見られないことを考え合わせると前述の推定地下温度は現在得られる値ではない。過去において、化石海水が190°C程度の熱変質を受けたことがあるのかかもしれないし、あるいはLi/Na比の高い鉱物との相互作用の結果かもしれない。

(2) ストロンチウムについて

荒船温泉および塩ノ沢温泉のSr/Ca比は海水の値より低いがSr/ClおよびCa/Clは海水の値より大きい。太秦ら²¹⁾は石灰華を生じている温泉のSr/Ca比が $1.2 \sim 2.2 \times 10^{-2}$ であると報告している。酒井と松葉谷は²²⁾群馬県谷川温泉(Sr/Ca比は $4.1 \sim 6.8 \times 10^{-3}$)について、カルシウムとストロンチウムは地層中の海成の CaSO_4 を溶出してきていると推定しており、黒鉱の硬石膏中のSr/Ca比は海成の硬石膏のそれより少し小さく $1 \sim 7 \times 10^{-3}$ である(Shikazono et al.²³⁾)。三好ら¹⁶⁾はNaCl型温泉のSr/Ca比が湧出母岩のSr/Ca比を反映し、炭酸カルシウムや硫酸カルシウムの溶解や沈殿により変動することを指摘している。荒船温泉は図3に示したように湧出直後で既に炭酸カルシウムに飽和していることから地層中の炭酸カルシウムを溶解して湧出していると考えられ、Sr/Ca比は炭酸カルシウムによって主に規定されており、太秦ら²¹⁾の値より少し低いのはカルシウムの一部が硫酸カルシウムによってもたらされているからと思われる。表4に示した温泉のなかで比較すると荒船温泉の値は塩ノ沢温泉に似ている。

(3) 硫酸イオンについて

磯部温泉は荒船温泉や塩ノ沢温泉に比べて著しく炭酸成分に富んでおり、 SO_4^{2-} 濃度は低く、 SO_4/Cl (重量比)も 1.8×10^{-3} と海水(0.14)に比べると極めて低い値である。化石海水型の温泉において、 SO_4^{2-} 濃度が磯部温泉のように低い値を示すことは良く知られてることであり、Sakai and Matsubaya²⁴⁾はイオウの同位体比の測定から硫酸還元バクテリアの活動による結果と報告しており、八塩温泉の SO_4^{2-} 濃度が比較的高いのは有機物の少ない地層に貯留されていたためと考えられている。表3に示したように塩ノ沢温泉の SO_4^{2-} 濃度も低く、 SO_4/Cl は 7.5×10^{-3} である。ところが荒船温泉の SO_4^{2-} 濃度は1000mg/l程度であり、 SO_4/Cl は0.23と海水に比べても大きい値である。 H_2SiO_3 濃度も磯部温泉、塩ノ沢温泉共に低い値であるのに比べて荒船温泉は110mg/lと大きい値である。荒船温泉の近くには前述したように硫化物鉱床が存在していることから、 SO_4^{2-} の大部分は地下において温泉水(化石海水型起源の塩水)が流動する過程において硫化物を含む鉱物に接触し、ひ素やシリカ等と共に取り込まれたものと考えられる。 SO_4^{2-} やシリカについてこのように考えると、荒船温泉と塩ノ沢温泉の化石水型起源の塩水の水質組成はほぼ同じであったのではないかと推察される。

化学成分の特徴から荒船温泉をみると、化石海水型塩水が湧出過程で炭酸カルシウムや硫化物鉱物を溶解し、さらに天水によって希釈されて湧出しているものと推定される。

5. まとめ

群馬県の南部および南西部にある塩化物冷鉱泉の中で、荒船温泉と磯部温泉は新第三紀層から湧出しており、塩ノ沢温泉は古生層と中生層の境界辺りから湧出している。Br/Cl値や水の同位体比から荒船温泉、磯部温泉および塩ノ沢温泉は共に化石海水と天水の混合によって出来ているものと思われる。化石海水の混合率は磯部温泉>荒船温泉>塩ノ沢温泉である。荒船温泉の SO_4^{2-} 、Asおよび H_2SiO_3 濃度が大きいことを除くとその他の水質組成は塩ノ沢温泉と良く似ている。荒船温泉は塩ノ沢温泉のような水質組成の化石海水型塩水が湧出過程で硫化物鉱物からイオウ(酸化されて SO_4^{2-})、ひ素およびシリカ等の供給を受けて形成されたものと考えられる。荒船温泉と塩ノ沢温泉のように著しく地質が異なる地域になぜ同じような化石海水型塩水が存在するのか、今後地質学的現象と矛盾なく説明されなければならない。

謝 辞

荒船温泉と塩ノ沢温泉の酸素と水素の同位体比を測定して戴いた秋田大学松葉谷・治教授、臭化物イオンを測定して戴いた東邦大学上村京子氏、荒船温泉周辺の地質について御教授戴いた群馬県立女子大学関・茂雄氏ならびに群馬地質研究会の飯島静男氏に深謝致します。

本報告は日本温泉科学会創立50周年大会で講演発表したものである。荒船温泉の泉温水の化学的性質とその成因を解説するため、既往の研究結果をもとに、本研究の結果を述べる。

引用文献

- 1) 山県 登、武藤 覚、山県穎子、渡辺定方、北爪良男、石崎晃司、伊澤 正、田島栄作、瀧口巖太郎、手塚雄久(1955) 群馬県鉱泉の化学的研究 第1報 県内における鉱泉の分布、温泉科学 **6**, 40-45.
- 2) 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.
- 3) 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.
- 4) 鈴木励子、酒井幸子(1987) 荒船温泉沈殿物、第40回日本温泉科学会大会講演要旨集13(大分県)
- 5) 本宿団体研究グループ(1970) グリーンタフ変動の研究—本宿グリーンタフ層についての団体研究—、地団研専報 第16号, 1-95.
- 6) 飯島静男(1987) 群馬県植物誌(改訂版) p.1-15, 群馬県。
- 7) 飯島静男、木崎喜雄(1986) 群馬県南西部の温泉地質、群馬県温泉協会学術調査研究報告, 1-12.
- 8) 農林省農業技術研究所(1977) 肥料分析法。
- 9) 温泉工学会(1978) 鉱泉分析法指針(改訂)。
- 10) 酒井幸子(1981) 群馬県下の温泉水中のホウ酸含量、温泉科学 **31**, 128-138.
- 11) Jacobson, R. L. and Langmuir, D. (1974) Dissociation constants of calcite and CaHCO_3^- from 0 to 50 °C, Geochim. Cosmochim. Acta **38**, 301-318.
- 12) 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.
- 13) 松葉谷・治、酒井 均、佐々木 昭(1975) 秋田県、青森県の黒鉱地域およびその周辺の温泉水についての同位体化学的研究、地調月報 **26**, 1-11.
- 14) 松葉谷・治、酒井幸子、越中一浩(1985) 群馬県の温泉水の水素および酸素同位体比、温泉科学 **36**, 1-11.
- 15) Takamatsu, N., Imahashi, M., Kamimura, K. and Tsutsumi, M. (1986) Geochemical implication of the lithium content of saline spring waters in Japan, Geochem. J. **20**, 143-151.
- 16) 三好登和子、今橋正征、高松信樹、上村京子(1986) 食塩泉中のストロンチウム濃度およびSr/Ca比の変動について、温泉科学 **37**, 1-13.
- 17) 上村京子、高松信樹、今橋正征(1988) 食塩泉中のBr/Cl比について、温泉科学 **38**, 111-119.
- 18) 高松信樹、今橋正征、下平京子、神谷 宏(1980) 食塩泉中のリチウム、地球化学 **14**, 35-42.
- 19) Fouillac, C. and Michard, G. (1981) Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs, Geothermics **10**, 55-70.

- 20) 水谷義彦, 浅井 寛, 浜砂武聖(1975) 伊豆半島東南部の中性塩化物泉の起源, 火山第2集 **19**, 139–150.
 - 21) 太秦康光, 那須義和,瀬尾淑子(1960) 温泉の化学的研究(第54報)温泉水中のストロンチウムについて, 日本化学雑誌 **81**, 413–418.
 - 22) 酒井幸子, 松葉谷 治(1985) 群馬県下谷川温泉の化学的特徴およびその起源, 日本地熱学会誌 **7**, 99–110.
 - 23) Shikazono, N., Holland, H. D. and Quirk, R. F. (1983) Anhydrite in Kuroko deposits :Mode of occurrence and depositional mechanism. In "The Kuroko and Related Volcanogenic Massive Sulfide Deposits." ed. by Ohmoto, H. and Skinner, B. J., Econ. Geol. Monograph **5**, p.329–344.
 - 24) Sakai, H. and Matsubaya, O. (1974) Isotopic geochemistry of the thermal waters of Japan and its bearing on the Kuroko ore solutions, Econ. Geol. **69**, 974–991.