

昭和63年6月

原 著

台湾北投温泉産含鉛重晶石(北投石)の
化学組成と格子定数

*香川大学教育学部化学教室, **東京大学教養学部化学教室

佐々木信行*, 綿抜 邦彦**

(昭和62年9月18日受付, 昭和62年10月19日受理)

Chemical Composition and Lattice Parameters of
Lead-bearing Barite (Hokutolite) from Peito Hot Spring in Taiwan

Nobuyuki SASAKI* and Kunihiko WATANUKI**

* Department of Chemistry, Faculty of Education, Kagawa University

** Department of Chemistry, The College of Arts and Sciences, The University of Tokyo

(Received September 18, Accepted October 19, 1987)

Abstract

Lead-bearing barite (hokutolite) collected from Peito Hot Spring in Taiwan in 1983 was examined by chemical and X-ray analyses. About 41 wt% BaO, 19 ~ 24 wt% PbO, 1.3 ~ 1.6 wt% SrO and small amount of CaO and FeO were determined. The lattice parameters against Pb:Ba ratio show negative deviations from the values calculated from the Vegard's rule on Pb and Ba exchange. The deviations can be explained with the Sr content in the mineral. The result is nearly consistent with the result reported by Sasaki and Minato (1982).

1. はじめに

北投石(hokutolite)は正式には含鉛重晶石(lead-bearing barite)という名の鉱物であり, 主として(Ba, Pb)SO₄の組成をもち, Ra, Thなどの放射性元素やSrをはじめ多種の微量元素を含む。その産出は非常に限られており, 台湾の北投温泉, 日本の玉川温泉, 川原毛温泉において温泉沈殿物として, また鉛の卓越したものとして南米のチリのワイズバッハ石(weisbachite)が知られているに過ぎない。北投石は1906年にはじめて岡本¹⁾によりその発見が報告され, わが国において1952年より希産鉱物として特別天然記念物に指定されている。

北投石の化学分析については北投温泉産のものについては1909年に東京帝国大学理学部化学教室において行われたもの¹⁾, 玉川温泉産のものについては大橋²⁾や菅沼³⁾により行われたものに端を発するが, その後数多くの研究が生れ, 南らによる総合研究⁴⁾で一応の完結をみた。この間

の事情に関しては綿抜の総説⁵⁾がある。

北投石の化学組成と格子定数の関係については高野(1959)⁶⁾によりPb:Ba比と格子定数の間に不連続性があることが指摘されたが、その後高野・綿抜(1972)⁷⁾や杉谷ら(1969)⁸⁾による微量成分の化学分析や合成による研究、佐々木・湊(1982)⁹⁾の格子定数の精密測定により、先の不連続性は主として微量成分のSrによるみかけ上のものであることが明らかとなった。

野口ら¹⁰⁾は1977年に北投温泉の調査を行い放射性的沈殿物の研究を行った。最近(1983)大塚、野口らは台湾北投温泉の河床の新たな産地で含鉛重晶石¹¹⁾を大量に発見し、日本に持ち帰った。筆者らはその試料を入手する機会を得、化学分析および格子定数の測定を行った。本報はその結果を報告するとともに、かつて測定された北投溪別産地の北投石の結果と比較検討を行うものである。

2. 試料および実験

試料

今回用いた試料は台湾より持ち帰った試料(150kg)の一部で、酸性泉によりかなりの溶脱を受けた大きなブロック状(径10cm位)の安山岩質の母岩に2~6mmの厚さに皮膜状に結晶が成長した北投石である。試料は見かけ上、黒灰色の表面をもつ茶灰色の結晶部分と、淡い茶褐色結晶の部分に大別でき、経験上前者に鉛が多いと予測した。前者を試料1(S-1)、後者を試料2(S-2)とし、この两部分について化学分析およびX線回折による格子定数測定を行った。

化学分析

高野・綿抜によるヨウ化水素による分解法¹²⁾を用いた。Sr, Pb, CaとFeの分析には原子吸光分析法を用い、Baの分析には蛍光分析法および重量分析法を用いた。

X線回折

試料1, 試料2についてX線粉末回折を行った。測定は理学電機製ガイガーフレックスRAD IIを用い、波長1.5405ÅのCuK α_1 線(Niフィルター)で、電圧40kV, 電流25mA, 掃引速度1°/min, 時定数1sの条件で、測定角度 $2\theta = 18^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で行った。ケイ素粉末($a = 5.4196\text{\AA}$)を内部標準として回折値の補正を行い、最少自乗法を用いて格子定数を算出した。

3. 結果および考察

化学分析の結果は表1に示す通りである。今回採取された北投石はおおよそ41(重量)%のBaO, 19~24%のPbO, 1.3~1.6%のSrO, そして約0.1%のCaO, 0.7~1.0%のFeOを含んでいることがわかる。これらの値は高野・綿抜⁷⁾によって測定された別の台湾北投溪産北投石の値とはほぼ一致している。なおBaO, PbO, SrOの総量よりみて試料1は試料2よりも硫酸塩としての北投石の占める割合が高いと考えられるが、このことは後のX線回折図形からも確認できる。

Pb, Srは重晶石のBaと同型置換を行い(擬装; camouflage), Caも一部同型置換を行っていると考えられるので⁹⁾, 表1には陽イオンのBa, Pb, Sr, Caのモル分率による組成もあわせて示してある。Ba, Pb, Srのモル分率はそれぞれ68~73%, 23~27%, 3.5~3.9%である。比較的

Table 1. Chemical composition of Pb-bearing barite (hokutolite) from Peito Hot Spring in Taiwan.

Point No.	BaO		PbO		SrO		CaO		FeO (wt.%)
	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
S-1 ¹⁾	40.76	68.26	23.62	27.18	1.59	3.93	0.14	0.63	1.04
S-2 ²⁾	40.51	72.62	19.07	23.48	1.30	3.45	0.09	0.45	0.66

1) Grayish light brown part

2) Whitish brown part

* Composition in mole % as to barium, lead, strontium and calcium

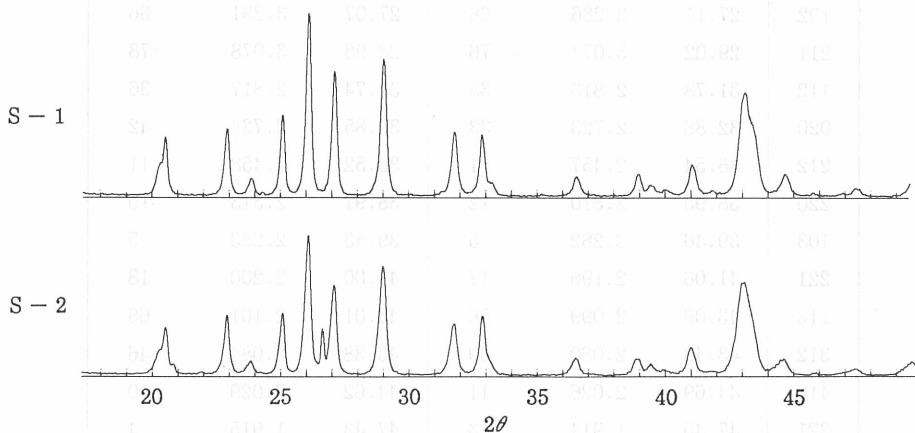


Figure 1. X-ray diffraction Patterns of lead-bearing barite (hokutolite) from Taiwan.

高いSr含有量が台湾北投石の特徴と思われる。

また試料1と試料2を比べるとPb, Sr, Ca, Feの含有量はいずれも茶灰色の試料1の方が淡茶色の試料2よりも高いことがわかる。この説明としては試料1と2を生成した温泉水の化学組成($Ba^{2+} : Pb^{2+} : Sr^{2+}$ 比)が異なっていたという可能性がまず挙げられるが、2つの試料が同じ時期に生成したものであれば溶液は同様の組成($Ba^{2+} : Pb^{2+} : Sr^{2+}$ 比)をもっていたことも十分考えられる。その場合は希釈による Cl^{-} イオン濃度の低下による鉛のクロロ錯体の形成率の減少により固相中のPb含有量が増加し、それに伴いSrも増加したという説明¹³⁾と、希釈や温度低下による溶質の過飽和度の上昇により溶液と結晶の化学組成の非平衡度が増加し、Pb, Srのみかけの分配係数の値が増加したものとする説明¹⁴⁾が可能である。筆者らの考えは後者であって、水溶液中の $Ba^{2+} : Pb^{2+} : Sr^{2+} : Ca^{2+}$ 比がほぼ一定であれば、 $BaSO_4$ についての過飽和度が増加すれば固相中に取り込まれる Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} はいずれも増加するというものである。即ち試料1の方が2よりも高い過飽和度あるいはより温度低下のあった地点で生成されたものであると推定される。

次にX線粉末回折図形を図1、回折角および回折強度を表2に示す。試料1、試料2いずれも含鉛重晶石の回折図形で、重晶石の回折図形がやや高角側にシフトした図形になっており、重晶石に比べて単位格子が小さいことを示す。試料2の回折図の 26.6° のあたりに石英の最強ピークが見られるが、これは試料2への石英の混入を示している。 $18^{\circ} \sim 50^{\circ}$ の回折ピークを用いて最小乗法により計算された格子定数の値を表3に示す。括弧内に示されているのは推定標準偏差で

Table 2. X-ray powder diffraction data of hokutolite.

A	S - 1			S - 2		
	hkl	2θ	d_{obs} (Å)	l/l_0	2θ	d_{obs} (Å)
200	20.25	4.382	18	20.21	4.390	18
011	20.52	4.324	32	20.50	4.329	34
111	22.92	3.877	36	22.89	3.882	44
201	23.87	3.725	9	23.82	3.733	8
002	25.08	3.547	44	25.06	3.551	44
210	26.10	3.411	100	26.06	3.416	100
102	27.11	3.286	68	27.07	3.291	66
211	29.02	3.074	76	28.98	3.078	78
112	31.78	2.813	35	31.74	2.817	36
020	32.86	2.723	33	32.85	2.724	42
212	36.54	2.457	11	36.52	2.458	11
220	38.95	2.310	12	38.91	2.313	10
103	39.46	2.282	5	39.43	2.283	5
221	41.06	2.196	17	41.00	2.200	18
113	43.06	2.099	56	43.01	2.101	66
312	43.48	2.080	39	43.38	2.084	46
410	44.69	2.026	11	44.62	2.029	10
321	47.45	1.914	3	47.43	1.915	4

Table 3. Unit cell parameters of hokutolite.

Point No.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
S - 1	8.737(5)	5.444(4)	7.084(4)	336.9(6)
S - 2	8.753(6)	5.447(4)	7.092(4)	338.1(7)

ある。表より試料1の方が2よりやや小さい格子定数を示すことが明らかであるが、これはPb, SrがBaイオンよりも小さいイオン半径をもつためであり⁹⁾、化学分析の結果、試料1が2よりも高いPb, Sr含有率を示すことに対応している。

以上の化学分析と格子定数の測定結果をもとに格子定数 a , b , c および格子体積 V と Pb : Ba 比の関係を図に示すと図2のようになる。破線は端成分である重晶石 ($a=8.888(3)\text{Å}$, $b=5.458(2)\text{Å}$, $c=7.160(2)\text{Å}$, $V=347.3(3)\text{Å}^3$) と硫酸鉛鉱 ($a=8.483(2)\text{Å}$, $b=5.402(1)\text{Å}$, $c=6.963(2)\text{Å}$, $V=319.1(2)\text{Å}^3$) の値⁹⁾ を直線的に結んだもので Vegard 則に従った場合¹⁵⁾ を示している。今回の試料は a と c の値は Vegard 則よりもやや小さい値を示すが b はほとんど直線上にのっている。この Vegard 則からの負の偏差は佐々木・湊⁹⁾ によって指摘されたようにイオン半径の小さい Sr の含有によるものと考えられ、今回の結果はこの説を支持し矛盾しない。 b の値はもともと両端成分の値の差 (0.056Å) が少ないので、その Vegard 則からのズレについては精度が問題になるが、 a , c の値に比べ、 b のみほとんどズレが見られないことについては今後更に検討が必要であると思われる。

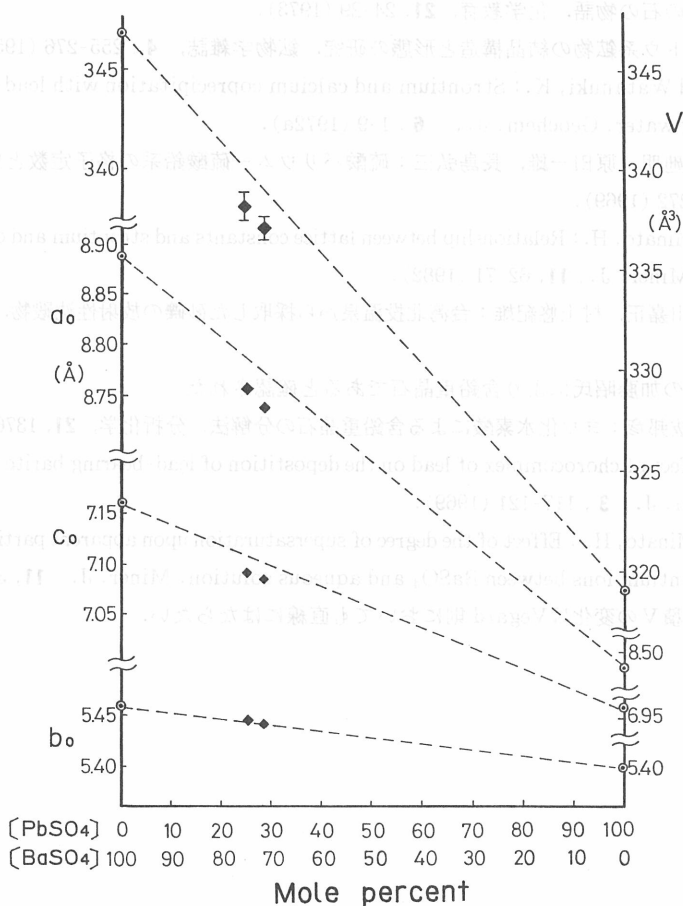


Figure 2. Relationship between unit cell parameters and Pb:Ba ratio of hokutolite from Peito Hot Springs. (cf. Sasaki and Minato, 1982)

謝 辞

今回の台湾北投温泉産北投石の試料を提供して頂いた大塚機材株式会社の大塚慶之社長に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) Okamoto, Y. : On a Radioactive Mineral, found as Crust under the Hot Spring Water of Hokuto in Taiwan. *Chishitu-gaku Zasshi (J. Geol. Soc. Japan)*, **18**, 19-26 (1911).
- 2) Ohashi, R. : Note on the plumibiferous Barytes from Shibukuro, prefecture of Akita, Japan. *Miner. Mag.*, **19**, 73-76(1920).
- 3) 菅沼市蔵：天然記念物秋田北投石ノ成分成因ニ就テ. *東京物理学校雑誌*, **469**, 58-93 (1930).
- 4) "Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs"(1963)(南英一先生還暦記念事業実行委員会編).

- 5) 綿抜邦彦：一つの石の物語。化学教育, **21**, 24-29 (1973).
- 6) 高野幸雄：ホクトウ系鉱物の結晶構造と形態の研究。鉱物学雑誌, **4**, 255-276 (1959).
- 7) Takano, B. and Watanuki, K.: Strontium and calcium coprecipitation with lead-bearing barite from hot spring water. *Geochem. J.*, **6**, 1-9 (1972a).
- 8) 杉谷嘉則, 花沢勉明, 原田一雄, 長島弘三：硫酸バリウム-硫酸鉛系の格子定数と屈折率。鉱物学雑誌, **9**, 266-272 (1969).
- 9) Sasaki, N. and Minato, H.: Relationship between lattice constants and strontium and calcium contents of hokutolite. *Miner. J.*, **11**, 62-71 (1982).
- 10) 野口喜三雄, 相川嘉正, 村上悠紀雄：台湾北投温泉から採取した砂礫の放射性沈殿物。温泉科学, **31**, 1-7 (1980).
- 11) 国立科学博物館の加藤昭氏により含鉛重晶石であると確認された。
- 12) 高野穆一郎, 綿抜邦彦：ヨウ化水素酸による含鉛重晶石の分解法。分析化学, **21**, 1376-1379 (1972b).
- 13) Takano, B.: Effect of choro-complex of lead on the deposition of lead-bearing barite from hot spring water. *Geochem. J.*, **3**, 117-121 (1969).
- 14) Sasaki, N. and Minato, H.: Effect of the degree of supersaturation upon apparent partition coefficients of lead and strontium ions between BaSO₄ and aqueous solution. *Miner. J.* **11**, 365-381 (1983).
- 15) 厳密には格子体積Vの変化はVegard 則においても直線にはならない。

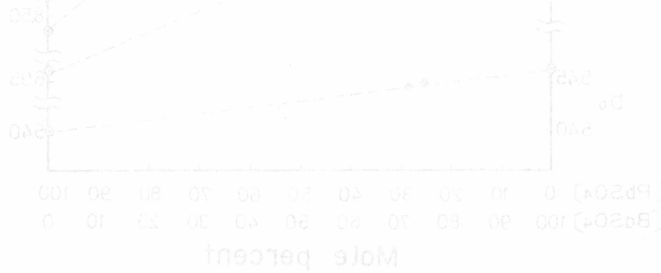


Figure 1. Relationship between the mole percent of BaSO₄ and the apparent partition coefficient (D) for hokutolite from Hoto Hot Springs (cf. Sasaki and Minato, 1983).

結 語

温泉科学の発展 (佐々木 信 行 編) 温泉科学論文集 (1987) 温泉科学

参 考 文 献

Uchida, T.: On the Radioactive Mineral, Found in a Well under the Hot Spring Water of Hoto in Taiwan. *Chushu Gaku Zasshi* (J. Chem. Soc. Japan), **18**, 39 (1911).

Sasaki, N.: Note on the partition coefficients of strontium and calcium between hokutolite and aqueous solution. *Miner. J.*, **11**, 72-73 (1982).

佐々木 信 行 編「温泉科学」(1987) 温泉科学論文集 (1987) 温泉科学