

平成2年4月

原 著

低鉛含有量の台湾北投温泉産含鉛重晶石 (北投石)

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 拔 邦彦**

(平成元年12月18日受付, 平成2年2月9日受理)

Lead-bearing Barite (Hokutolite) of Low Lead Content
from Peito Hot Spring in Taiwan

Nobuyuki SASAKI* and Kunihiko WATANUKI**

*Department of Chemistry, Faculty of Education, Kagawa University

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

Abstract

Lead-bearing barite (hokutolite) of low Pb and Sr contents was found at Peito Hot Spring in Taiwan in 1989, and chemical compositions determined are as follows: 41~44 wt.% BaO, 5~7 wt.% PbO, 0.04~0.06 wt.% SrO, small amount of CaO and 2~3 wt.% Fe₂O₃. The lattice parameters are well consistent with the Pb:Ba:Sr ratio on the basis of the Vegard's rule. This hokutolite is supposed to have been formed from non-diluted Peito Hot Spring waters at high temperature.

はじめに

筆者らは、1983年に台湾において大量に発見された北投石について、化学分析および格子定数の測定を行い、その一部はすでに本誌¹⁾に発表した。筆者らはその後も同地の北投石試料の分析を続けているが、その結果は、おおむね従来報告されていた台湾北投石の組成範囲内にあった。

最近筆者らは台湾を訪れる機会を得、最近の北投温泉の泉質調査および北投石の生成状況の調査を行った。その結果については別途に報告する予定であるが、その訪台の直後に北投温泉の下水工事現場において新たな北投石が見い出された。筆者らはその北投石を入手し、分析を行ったが、その結果、台湾北投石としてはこれまでにない組成を持つものであることが明らかとなった。今回その結果を報告するとともに、本北投石試料の成因について考察する。

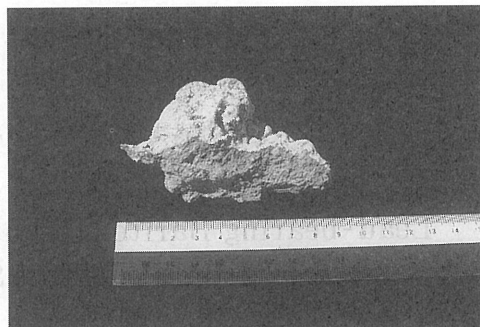
試料および実験

[試料]

今回用いた試料は北投温泉瀧の湯近くにおける下水工事の際に、道路下の下水道より産出したもので、凝灰角れき岩様の母岩に0.2~0.5mmの乳白色斜方短柱状の北投石結晶が皮膜状あるいは分散的に付着しているものである。試料結晶は二つの異なる母岩より採取し、それぞれ単離して試料1(S-1)および試料2(S-2)とした。試料結晶はいずれも乳白色であったが、粉碎の後、化学分析およびX線回折による格子定数測定を行った。



試料1(S-1)



試料2(S-2)

Fig. 1 The view of lead-bearing barite (hokutolite) of low Pb and Sr contents found at Peito Hot Spring in Taiwan.

[化学分析]

高野・綿抜によるヨウ化水素による分解法²⁾を用いた。Pb, Sr, 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および試料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RADII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 $2\theta = 15^\circ \sim 50^\circ$ の範囲で行った。ケイ素粉末($a = 5.4196\text{\AA}$)を標準試料として回折値の補正を行い、最小自乗法を用いて格子定数を算出した。

結果および考察

本試料の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よそ41~44(重量)%のBaO, 5~7%のPbO, 0.04~0.06%のSrO, そして約0.09%のCaO, 2~3%のFe₂O₃を含む。

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

Sample No	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃ (wt.%)
	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
S-1 ¹⁾	44.18	92.22	4.97	7.13	0.04	0.13	0.09	0.53	2.96
S-2 ²⁾	41.30	89.55	6.53	9.73	0.06	0.19	0.09	0.54	2.08

¹⁾ Milk-white small crystals on a large host rock.

²⁾ Milk-white small crystals on a small host rock.

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

んでおり、従来の台湾北投石に比べて、鉛が著しく少なく(7~10mol%), 台湾北投石の特徴と思われるストロンチウム含有量もわずか(0.1~0.2mol%)であることが明らかである。なお後述のX線回折図からも確認できるように本試料は硫酸塩以外にシリカなどのケイ酸塩の混入が認められる。また、試料1と試料2では鉛およびストロンチウムの含有量に違いが認められるが、このような違いの原因等については前報¹⁾で既に考察した。

台湾北投石は本邦の秋田県玉川温泉産の北投石に比べて鉛やストロンチウムの含有量の高いことが知られているが^{3,4,5)}、その理由は温泉水の組成から説明できる。北投温泉と玉川温泉水の化学組成^{6,7)}、および両温泉において産出する北投石の化学組成をそれぞれ表2および表3に示す。表2より両温泉の化学組成を比較すると、北投温泉は玉川温泉に比べてバリウム濃度がかなり低いが、鉛、ストロンチウム濃度はいずれも数倍高い値を示していることがわかる。温泉水中のこれらの微量成分濃度の違いが表3に示す北投石中の鉛およびストロンチウム含有量の違いとなって表れていることになる。なお1960年の北投温泉のバリウム濃度が著しく小さいのは、採水後長時間(28年)経過したものをICP発光分光分析により測定した値であるためで、採水時に沈澱の処理後分析して得られた他のバリウム濃度の値よりは一桁程小さい値となっている⁸⁾。採水時点での濃度はたぶん菅沼のデータ³⁾にあるように0.4ppm程度であったであろうと推定される。

次に本試料のX線回折の結果を表4に、そして最小自乗法を用いて計算した格子定数の値を表5に示す。括弧内に示されているのは推定標準偏差である。表5の格子定数の値はVegard則より考えて、ほぼ化学組成に対応した値を示しているが、ストロンチウム含有量が少ないためかVegard則をもとにBa:Pb比から計算される格子定数値とのズレは従来の報告値に比べて小さい^{1,5)}。なお、試料2の方が試料1よりやや小さい格子定数を示すことが明らかであるが、これは鉛およびストロンチウムイオンがバリウムイオンよりも小さいイオン半径をもつためで、化学分析の結果、試料2が試料1よりも高い鉛およびストロンチウム含有率を示すことに対応している。

さて、本試料のような低鉛、低ストロンチウム含有量の北投石は、従来台湾の北投温泉においては見い出されていない。しかし、実は、このような北投石は、表3にも示されているように、

Table 2. Barium-, lead-, strontium-, sulfate-, and chloride-ion concentrations of Peito Hot Spring waters and Tamagawa Hot Spring waters(mg·dm⁻³).

	Peito Hot Spring		Tamagawa Hot Spring		
	1960		1989 ³⁾	1965 ^{4,5)}	1987
	I ¹⁾	II ²⁾			
Ba ²⁺	0.034*	0.038*	0.29	0.82	2.14
Pb ²⁺	2.02*	2.12*	1.28	1.59	0.99
Sr ²⁺	1.83	1.96	1.29	0.29	0.40
SO ₄ ²⁻	3150	3190	2090	1242	1562
Cl ⁻	4070	4410	2440	3174	2720
pH	1.22	1.23	1.49	1.20	1.19

¹⁾ I. Sampled on May 2, 1960.

²⁾ II. Sampled on June 7, 1960.

³⁾ Sampled on June 16, 1989.

⁴⁾ Data cited from Takano and Watanuki (1972b).

⁵⁾ Data cited from Takano (1969).

* Data measured by ICP on Nov. 28, 1988.

Table 3. Chemical composition of Pb-bearing barite (hokutolite).

a) hokutolite from Peito Hot Spring in Taiwan.

Sample No	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃ (wt.%)
	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
P-1 ¹⁾	40.76	68.26	23.62	27.18	1.59	3.93	0.14	0.63	1.16
P-2 ²⁾	40.51	72.62	19.07	23.48	1.30	3.45	0.09	0.45	0.73
P-3	39.68	65.19	26.80	30.25	1.45	3.52	0.23	1.03	0.41
P-4	30.15	63.30	22.58	32.57	0.96	2.98	0.20	1.15	4.02
P-5	38.18	64.92	26.50	30.96	1.25	3.15	0.21	0.98	1.16
P-6	35.55	70.10	18.95	25.71	1.10	3.21	0.18	0.97	0.86
P-7	36.94	61.41	29.98	34.24	1.58	3.89	0.10	0.45	n.d.
P-8	41.94	71.98	20.98	24.74	1.09	2.77	0.11	0.52	1.63

b) hokutolite from Tamagawa Hot Spring in Japan.^{3,4)}

Sample No	BaO		PbO		SrO		CaO	
	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)
T-1	60.72	97.35	1.65	1.82	0.09	0.21	0.14	0.63
T-2	57.48	92.88	5.95	6.60	0.10	0.24	0.10	0.28
T-3	51.84	87.08	9.15	10.55	0.33	0.82	0.34	1.56
T-4	52.10	85.22	11.84	13.29	0.22	0.53	0.22	0.97
T-5	47.54	84.26	11.79	14.34	0.19	0.50	0.19	0.90
T-6	48.93	82.80	13.60	15.79	0.27	0.67	0.16	0.74
T-7	49.42	81.58	14.05	15.91	0.20	0.49	0.45	2.01
T-8	46.97	81.41	13.92	16.55	0.35	0.90	0.24	1.14

P : hokutolite from Peito Hot Spring.

T : hokutolite from Tamagawa Hot Spring.

¹⁾²⁾ Data cited Sasaki and Watanuki (1988a).³⁾ Data cited from Takano and Watanuki (1972b).⁴⁾ Data cited from Sasaki and Minato (1982).

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

わが国の玉川温泉には存在するのである^{3,4,5)}。表2よりわかるように、玉川温泉と北投温泉では温泉水の主要成分、微量成分に多少の違いはあるにしても、ともにラジウム等の放射性核種を微量に含むなど、非常に類似した温泉であり、その北投石生成のメカニズムについても同じように扱ってさしつかえないと考えられる。

玉川温泉における低鉛、低ストロンチウムの北投石は、大噴、小噴等の源泉に近い地点において生成した試料である。Sasaki and Minato⁹⁾は源泉付近で生成する北投石は温泉水の温度が高いこと、および微量成分のイオン濃度の高いこと(イオンの活量はそれ程高くはないが)から固体-液体間でよりイオン交換平衡の進んだものであると考えた。この考えから、今回の低鉛、低ストロンチウム含有の台湾北投石も、源泉近くのかかなり高温の条件で生成したものではないかと予想されよう。

Table 4. X-ray powder diffraction data of hokutolite.

h k l	S - 1			S - 2		
	2θ	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	I/I ₀	2θ	$d_{\text{obs.}}$ (Å)	I/I ₀
2 0 0	20.01	4.436	12	20.03	4.430	12
0 1 1	20.47	4.335	21	20.47	4.336	20
1 1 1	22.82	3.893	36	22.82	3.892	33
2 0 1	23.58	3.769	10	23.60	3.765	10
0 0 2	24.90	3.573	45	24.91	3.573	50
2 1 0	25.89	3.438	100	25.90	3.436	100
1 0 2	26.89	3.313	74	26.90	3.312	71
2 1 1	28.78	3.100	88	28.80	3.098	74
1 1 2	31.57	2.831	43	31.59	2.830	40
0 2 0	32.83	2.727	44	32.83	2.727	37
2 1 2	36.23	2.477	14	36.24	2.477	14
2 2 0	38.76	2.321	15	38.77	2.321	14
2 2 1	40.84	2.208	20	40.84	2.207	20
1 1 3	42.64	2.118	67	42.66	2.118	62
3 1 2	43.00	2.102	58	43.01	2.101	55
4 1 0	44.09	2.052	15	44.15	2.050	13
3 0 3	49.09	1.854	13	49.14	1.852	15

Table 5. Unit cell parameters of hokutolite.

Sample No	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
S-1	8.864(1)	5.450(1)	7.145(1)	345.2(2)
S-2	8.853(3)	5.452(2)	7.142(2)	344.7(3)

別の報告で詳しく述べるように、現在の(最近の)北投温泉は泉質に変化を生じており^{8, 10)}、少なくとも現在の北投温泉地獄谷源泉周辺では北投石の結晶の生成は見られない^{11, 12)}。しかし、かつての北投温泉水の組成からすると源泉付近でも北投石の生成した可能性は十分考えられる。そして生成速度は小さいにしても北投石が生じたとすれば、その組成は今回得られたような低鉛、低ストロンチウムのものであったであろうことは、既に述べたように玉川温泉の場合からの類推をはじめ、沈殿生成の親和力(過飽和度)の大きさからも¹³⁾推察できる。そして、今回の試料は、何らかの理由でそのような北投石が現在の水道工事の現場で生成したか、あるいは源泉付近で北投石の付着した石が水道工事の現場に運ばれたものであると思われる¹⁴⁾。

なお、今回の試料を見る限り、結晶は微小であり、微量である。この結晶の成長にどの程度の時間を要したかは不明であるが、多分に成長速度が小さかったのではないかと想像される。この推定が正しければ、このことも本北投石が北投温泉の源泉付近、あるいは源泉と同じ様な高温度の熱水の供給のもとでできたことを支持するものとなる⁹⁾。

謝 辞

今回の研究にあたって、北投石の試料を提供して頂いた株式会社大塚製作所の大塚慶之社長、ならびに台北自來水事業處の賴騰鏞處長に心より感謝の意を表します。

文 献

- 1) 佐々木信行, 綿抜邦彦: 台湾北投温泉含鉛重晶石(北投石)の化学組成と格子定数. 温泉科学, 38, 105—110 (1988a).
- 2) 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 (1972a).
- 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) TAKANO, B. and WATANUKI, K.: Strontium and calcium coprecipitation with lead-bearing barite from hot spring water. *Geochem. J.*, 6, 1—9 (1972b).
- 5) SASAKI, N. and MINATO, H.: Relationship between lattice constants and strontium and calcium contents of hokutolite. *Miner. J.*, 11, 62—71 (1982).
- 6) TAKANO, B.: Effect of chlorocomplex of lead on the deposition of lead-bearing barite from hot spring water. *Geochem. J.*, 3, 117—121 (1969).
- 7) 佐々木信行, 綿抜邦彦: 台湾北投温泉の微量成分濃度と北投石の化学組成との関係について. 日本地球化学会年會講演要旨集, 214 (1988).
- 8) 佐々木信行: 温泉の泉質変化とその鉱物沈殿生成への影響. 日本地球化学会春季シンポジウム講演要旨集, 2 (1989).
- 9) SASAKI, N. and MINATO, H.: Effect of the degree of supersaturation upon apparent partition coefficients of lead and strontium ions between BaSO_4 and aqueous solution. *Miner. J.* 11, 365—381 (1983).
- 10) 後藤達夫: 火山性酸性温泉の化学. 退官記念論文集 (1988).
- 11) 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).
- 12) 筆者らの現地調査により確認した.
- 13) SASAKI, N. and WATANUKI, K.: Effects of compositional changes of hot spring water upon mineral precipitate. I. Changes in chemical composition and crystal growth rate of Pb-bearing barite (hokutolite) from Tamagawa hot spring waters. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 1135—1139 (1988b).
- 14) この論文を書いた直後に、その後台湾を訪れた大塚氏より、本北投石の発見された工事現場に少量であるが高温熱水の噴出のある旨の連絡があった。現在その高温熱水の採取と化学分析を計画している。