

原 著

## 低鉛含有北投石の生成条件

\*<sup>1</sup>香川大学教育学部化学教室, \*<sup>2</sup>東京大学教養学部化学教室, 東京大学名誉教授\*<sup>3</sup>佐々木 信行\*<sup>1</sup>, 綿 拔 邦 彦\*<sup>2</sup>, 湊 秀 雄\*<sup>3</sup>

(平成3年6月10日受付, 平成3年7月25日受理)

The Condition of the Formation of  
Low Lead Hokutolite from Hot Spring WatersNobuyuki SASAKI\*<sup>1</sup>, Kunihiko WATANUKI\*<sup>2</sup> and Hideo MINATO\*<sup>3</sup>\*<sup>1</sup>Department of Chemistry, Faculty of Education, Kagawa University\*<sup>2</sup>Department of Chemistry, College of Arts and Sciences, The University of Tokyo\*<sup>3</sup>Professor Emeritus of the University of Tokyo

## Abstract

The condition of the formation of low lead hokutolite was estimated by the computer simulation of chemical composition of hokutolite from the chemical composition of hot spring waters of Tamagawa Hot Spring and of Peito Hot Spring by using the phenomenological equations. The results show that the low lead hokutolite from Tamagawa Hot Spring are supposed to be formed at 75~90°C near the Obuki vent. The low lead hokutolite from Peito Hot Spring, which have less Sr contents than those of computer simulation, are supposed to be formed from the thermal waters like those of Zigokudani vent at 80~90°C.

## 1. はじめに

低鉛含有の北投石(hokutolite)については, 従来, 本邦の玉川温泉において白色あるいは白色透明に近いものが大噴源泉付近において産出することが知られているが<sup>1,2)</sup>, その鉛含有量の小さい原因についてはSasaki and Minato (1983)<sup>3)</sup>は源泉付近で無希釈のまま沸点近くの高温度で生成することにより, よりイオン交換平衡度の高いものが出来ると考えた. そして, イオン濃度や温度が高くなるほどdepletion systemであるPb, Srの分配については分配係数が小さくなり平衡値に近づくことを実験的にも示した.

一方, 台湾の北投石については, これまで鉛含有量が高く(19~30wt.%), ストロニウム含有量も比較的高い(1~2wt.%)ことが知られていたが<sup>1,4,5)</sup>, 鉛含有量の低いものは見出されていなかった. しかし, 上記の玉川温泉北投石の生成状況からみて, 台湾北投石にも低鉛含有のもの

のが存在するはずであると筆者らは考えていた。

その後1989年に筆者らのうち二人は台湾を訪問，調査することができ，その折にたまたま低鉛含有量の北投石を発見し，その化学分析値やX線回折値等を発表した<sup>6,7)</sup>．残念ながらその北投石の近くで噴出していたといわれる高温熱水の噴出はすでに止まっており，また，その北投石がその場所で，その高温熱水から出来たという保証もないので，その生成条件については明らかにされないままである。

筆者らは最近，化学的に平衡にない2相間の元素の分配を表現するために現象方程式を用いた方法を試みている<sup>8,9,10,16)</sup>．この現象方程式を用いて溶液の化学組成をもとに生成する固相の化学組成を推定し，実際の生成鉱物の化学組成とよく一致することを確認している．今回上に述べた低鉛含有北投石の化学組成をこの現象方程式を用いて計算し，低鉛含有北投石の生成条件について考察する．

## 2. 低鉛含有北投石

北投石の化学分析値は玉川温泉のものがTable 1<sup>6)</sup>に示す通りである．このうちT-1, T-2が低鉛含有北投石と筆者らは呼んでいるもので玉川温泉の大噴源泉近くで生成されたものである．両試料はおよそ57~61(重量)%のBaO, 1.7~6.0%のPbO, 0.1%程のSrO, CaOを含んでいる．T-3以下の玉川北投石はより下流の70℃以下の温度条件で生成したもので，T-1, T-2の試料はそれらに比べて鉛含有量が小さく，ストロンチウムやカルシウム含有量も同様の傾向が見られる．低鉛含有の北投石の成長速度は明らかではないが結晶の厚みからみて，下流の鉛の多いものよりかなりゆっくり成長したと考えられる．

次に台湾の北投温泉産北投石の化学組成をTable 2に示す，台湾北投石は玉川北投石に比べて鉛やストロンチウムが多いことが特徴であるが，ここにおいても鉛含有量の小さいものが発見され<sup>6,7)</sup>，それがP-1, P-2で示される試料である．組成はBaO=41~44wt.%, PbO=5.0~6.5wt.%, SrO=0.05wt.%程度である．これらの北投石の発見場所は源泉の近くではなく源泉から200mほど下流の湯川横の道路工事現場である．しかしそれがそこで生成したという保証はなく，近くで噴出していたといわれる高温熱水により生成したものとしても，熱水の噴出はすでに止まっており，その生成条件については明らかではない(前述)．

Table 1. Chemical composition of plumbian barite (hokutolite) from Tamagawa Hot Spring.<sup>1,2,6)</sup>

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

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

Table 2. Chemical composition of plumbian barite (hokutolite) from Peito Hot Spring in Taiwan. <sup>6)</sup>

Point No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)
	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)*	
P-1 <sup>a)</sup>	44.18	92.22	4.97	7.13	0.04	0.13	0.09	0.53	2.96
P-2 <sup>b)</sup>	41.30	89.55	6.53	9.73	0.06	0.19	0.09	0.54	2.08
P-3 <sup>c)</sup>	40.76	68.25	23.62	27.17	1.59	3.94	0.14	0.64	1.16
P-4 <sup>d)</sup>	40.51	72.62	19.07	23.49	1.30	3.45	0.09	0.44	0.73
P-5	39.68	65.19	26.80	30.25	1.45	3.53	0.23	1.03	0.41
P-6	30.15	63.30	22.58	32.57	0.96	2.98	0.20	1.15	4.02
P-7	38.18	64.92	26.50	30.96	1.25	3.15	0.21	0.98	1.16
P-8	35.55	70.13	18.95	25.68	1.10	3.21	0.18	0.97	0.86
P-9	36.94	61.41	29.98	34.24	1.58	3.89	0.10	0.45	n. d.
P-10	41.94	71.98	20.98	24.74	1.09	2.77	0.11	0.52	1.63

a) b) Data cited from Sasaki and Watanuki (1990).

c) d) Data cited from Sasaki and Watanuki (1988a).

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

### 3. 現象方程式による化学組成のシミュレーション

次に、北投石を生成した温泉水の化学組成から北投石固溶体の各端成分の生成の親和力を計算し、現象方程式を用いて北投石の化学組成を算出してみる。まず、玉川温泉の化学組成をTable 3に、北投温泉の化学組成をTable 4に示す。1960年の北投温泉のBa<sup>2+</sup>濃度については後述する。両温泉の最近の化学組成変動については、Sasaki and Watanuki (1988b)<sup>9)</sup>、佐々木・萱原・綿拔(1991)<sup>10)</sup>等において考察がされている。また、北投石と温泉水間の鉛、ストロンチウムのみ

Table 3. Chemical composition of Tamagawa Hot Spring waters (mg·dm<sup>-3</sup>)

	Tamagawa Hot Spring (Obuki)						
	1965 <sup>a, b)</sup>	1983 <sup>c)</sup>	1985 <sup>c)</sup>	1986 <sup>c)</sup>	1987	1988	1989
Ba <sup>2+</sup>	0.82	1.03	1.32	1.58	1.59	1.53	1.77
Pb <sup>2+</sup>	1.59	0.93	0.78	0.69	0.99	1.03	0.72
Sr <sup>2+</sup>	0.29	0.36	0.30	0.42	0.40	0.46	0.44
Na <sup>+</sup>	110	49.1	47.0	56.1	45.5	48.7	43.1
K <sup>+</sup>	21.5	31.9	33.8	37.7	30.4	27.9	29.6
Ca <sup>2+</sup>	168	93.6	89.0	85.0	82.3	83.2	81.3
Mg <sup>2+</sup>	46.9	32.1	36.0	35.9	33.5	33.2	31.6
Σ Fe	85.5	123.0	93.0	85.6	73.7	64.7	59.6
Al <sup>3+</sup>	99.1	132.0	104.0	124.0	98.7	96.8	101.0
SiO <sub>2</sub>	368.5	257	252	249	239	240	253
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1242	2068	1656	1525	1357	1203	978
Cl <sup>-</sup>	3174	3140	2870	2830	2720	2595	2530
pH	1.20	1.13	1.17	1.19	1.19	1.28	1.30

a) Data cited from Takano (1969).

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

c) Data cited from Sasaki and Watanuki (1988b).

Table 4. Chemical composition of Peito Hot Spring waters (mg·dm<sup>-3</sup>)

	Peito Hot Spring				
	1960		1983*	1989	
	I a)	II b)		I c)	II d)
Ba <sup>2+</sup>	0.034 <sup>e)</sup>	0.038 <sup>f)</sup>	—	0.29 <sup>g)</sup>	—
Pb <sup>2+</sup>	2.02	2.12	—	1.28	1.06
Sr <sup>2+</sup>	1.81	1.94	—	1.29	1.27
Na <sup>+</sup>	1130	1200	888	632	631
K <sup>+</sup>	472	466	284	301	296
Ca <sup>2+</sup>	242	256	199	198	195
Mg <sup>2+</sup>	72.5	76.5	66.4	57.0	56.2
Σ Fe	131	139	82.0	73.5	73.2
Al <sup>3+</sup>	147	156	70.4	99.9	99.0
SiO <sub>2</sub>	142	147	152	202	200
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3150	3190	2245	2090	2020
Cl <sup>-</sup>	4070	4410	2548	2440	2390
pH	1.22	1.23	1.49	1.43	1.43

a) Sampled on May, 2, 1960. b) Sampled on Jun. 7, 1960.

\* Analyzed by Goto. c) Sampled on June 16, 1989.

d) Sampled on June 17, 1989.

e) f) Measured by ICP analysis long time after sampling.

g) Measured by in situ coprecipitation method.

かけの分配係数の算出についてはSasaki and Minato (1983)<sup>3)</sup>, Sasaki and Watanuki (1988b, 1991)<sup>9, 11)</sup>があるので参照されたい。

### [現象方程式による解析法]

これまで挙げたデータをもとに北投石の化学組成を、筆者がこれまで用いてきた現象方程式<sup>8, 9, 12)</sup>をもとに計算してみたい。まず次のような現象方程式を考える。

$$\begin{pmatrix} v_{r1} \\ v_{r2} \\ v_{r3} \end{pmatrix} = v_r \begin{pmatrix} x_{r1} \\ x_{r2} \\ x_{r3} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{r1} \\ A_{r2} \\ A_{r3} \end{pmatrix} \quad (r=1, 2, 3, \dots) \quad (1)$$

ここで $x_{ri}$  ( $i=1, 2, 3$ )は固溶体の化学組成(mol%)を表し、 $v_r$ は $r$ 番目の固相の反応速度のパラメータで、 $v_r x_{ri}$  ( $i=1, 2, 3$ )は各端成分の沈殿速度である。 $L_{ij}$  ( $i=1, 2, 3; j=1, 2, 3$ )は現象係数であり、 $A_{ri}$  ( $i=1, 2, 3$ )は $r$ 番目の固溶体の各端成分の沈殿生成の化学親和力を表している。

固溶体沈殿生成における各端成分の過飽和度(過飽和比)と生成の化学親和力は例えば、 $A_{BaSO_4}$ でいうと次の式のように計算される<sup>13, 14)</sup>。

$$S_{BaSO_4} = \frac{IAP(BaSO_4)}{a_{BaSO_4} \cdot K_{sp}(BaSO_4)} \quad (2)$$

$$A_{BaSO_4} = RT \ln S_{BaSO_4} = A_{BaSO_4}^0 - RT \ln a_{BaSO_4} \quad (3)$$

ここで $S_{BaSO_4}$ は過飽和比を表し、 $A_{BaSO_4}$ は化学親和力を表している。

ただし、 $A_{BaSO_4}^0 = \frac{IAP(BaSO_4)}{K_{sp}(BaSO_4)} \quad (4)$

で,  $IAP(BaSO_4)$ は温泉水中の $Ba^{2+}$ と $SO_4^{2-}$ のイオン活量積であり,  $a_{BaSO_4}$ は溶液と平衡にある固溶体中の $BaSO_4$ の活量(後述),  $K_{sp}(BaSO_4)$ は各温度における $BaSO_4$ の溶解度積である.

この現象方程式の現象係数を決める必要があるが, Onsagerの相反定理が成り立つとして, (1)の方程式は9つの未知数を持つために, 最低3組の異なる(液相, 固相)の分析データが必要である. なお, その際に正確な濃度や温度の決まらない試料(たとえば温泉水のしぶきやしぶきから生成した結晶など)の分析値は用いない, この他に計算はつぎのことを考慮した.

- 1) 温泉水中の硫酸鉛の化学親和力を求めるにあたり, 塩化物イオンによる錯形成<sup>15)</sup>を考慮し, アクア鉛イオン濃度を計算して化学親和力を算定した. バリウム, ストロニウムイオンのクロロ錯体形成は小さいので無視した.
- 2) 溶液中のイオンの活量はDebye-Huckel式を用いて計算した. また, 北投石結晶中の各端成分の活量係数は, とりあえず理想固溶体近似を行い1とおいた.

得られた方程式は次の通りである. (佐々木・萱原・綿抜, 1991<sup>10)</sup>参照)  
湯花樋(70℃, 1983年):

$$v_1 \begin{pmatrix} 86.62 \\ 12.00 \\ 0.86 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1.060 \\ -1.359 \\ -0.985 \end{pmatrix} \quad (4)$$

ホテル下(40℃, 1965年):

$$v_2 \begin{pmatrix} 85.22 \\ 13.29 \\ 0.53 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.742 \\ -0.874 \\ -1.019 \end{pmatrix} \quad (5)$$

湯滝(25℃, 1965年):

$$v_3 \begin{pmatrix} 81.41 \\ 16.55 \\ 0.90 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1.149 \\ -1.024 \\ -1.160 \end{pmatrix} \quad (6)$$

$v_1 = 1$  (基準)とすると方程式は非同次連立方程式として簡単に解くことが出来る. また, 方程式が1つ余分となり解の吟味もできる. 解はおよそ次のようになる.

$$L_{11}=135.4, L_{12}=L_{21}=40.0, L_{13}=L_{31}=2.68, L_{22}=21.7, L_{23}=L_{32}=0.85, L_{33}=0.84, v_2=0.74, v_3=1.37 \quad (7)$$

これらの値の解説は省略する<sup>16)</sup>. いまここで求められた現象係数を用いて, 玉川温泉と北投温泉について条件をいくつか設定して, 生成する北投石の化学組成を計算してみた. 代表的なものを次に示す.

### 【玉川温泉】

玉川温泉大噴の化学組成はTable 3に示される通りである. 玉川温泉の泉質については近年かなりの変動が見られるが<sup>8, 9, 17, 18)</sup>, ここで扱う低鉛含有北投石は1960年代に採取されたものなので<sup>1)</sup>, ここでは1965年の玉川温泉水の化学組成をもとに計算を行う.

- 1) 大噴の化学組成をもとに化学親和力を計算すると, 温度100℃において,

$A_{BaSO_4}^0 = -0.0494, A_{PbSO_4}^0 = -3.773, A_{SrSO_4}^0 = -5.619$ (計算略)となる. この場合すべての成分が未飽和であり, 沈殿は生成しないことになる.

- 2) 温度を90℃(10℃低下)とすると

$A_{BaSO_4}^0 = 0.251, A_{PbSO_4}^0 = -3.527, A_{SrSO_4}^0 = -5.293$ より

現象方程式は

$$v \begin{pmatrix} x_{\text{BaSO}_4} \\ x_{\text{PbSO}_4} \\ x_{\text{SrSO}_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 135.4 & 40.0 & 2.68 \\ 40.0 & 21.7 & 0.85 \\ 2.68 & 0.85 & 0.84 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0.251 - RT1n \ x_{\text{BaSO}_4} / 100 \\ -3.527 - RT1n \ x_{\text{PbSO}_4} / 100 \\ -5.293 - RT1n \ x_{\text{SrSO}_4} / 100 \end{pmatrix} \quad (8)$$

となる。ただし、 $x_{\text{BaSO}_4} + x_{\text{PbSO}_4} + x_{\text{SrSO}_4} = 100\%$ である。これを解くと、

$$v = 0.17, \ x_{\text{BaSO}_4} = 98.5\%, \ x_{\text{PbSO}_4} = 1.4\%, \ x_{\text{SrSO}_4} = 0.1\%$$

3) 温度を80℃(20℃以下)とすると

$$A_{\text{BaSO}_4}^0 = 0.540, \ A_{\text{PbSO}_4}^0 = -3.258, \ A_{\text{SrSO}_4}^0 = -4.975 \text{より}$$

$$v = 0.38, \ x_{\text{BaSO}_4} = 96.0\%, \ x_{\text{PbSO}_4} = 3.8\%, \ x_{\text{SrSO}_4} = 0.2\%$$

となる。玉川温泉で実際に得られる低鉛含有北投石の化学組成はすでに示したTable 1の通りであるから、シミュレーションの結果は源泉付近の高温条件で生成したものが鉛、ストロンチウム含有量が低いということをよく説明しているといえる。また、沈殿生成速度が小さいことも最初の子想と一致している。生成条件として試料T-1が85~90℃程度、試料T-2が75~80℃程度であると推定される。

### [北投温泉]

次にTable 4をもとに北投温泉について考察する。玉川温泉の場合と同様、各端成分の親和力を計算するが、その際に1960年のBa<sup>2+</sup>濃度については、採水後およそ30年を経て測定したものであり、著しく濃度低下がある<sup>11, 19)</sup>ので、実際は菅沼(1930)<sup>20)</sup>の値(0.4ppm)に近かったものと考えられる。ここでは1989年の地獄谷源泉の値をもとに計算する。

1) 温度を100℃とすると、化学親和力は

$A_{\text{BaSO}_4}^0 = -0.014, \ A_{\text{PbSO}_4}^0 = -2.740, \ A_{\text{SrSO}_4}^0 = -3.707$ (計算略)となる。この場合すべての成分が未飽和であり、沈殿は生成しないことになる。

2) 温度を90℃(10℃低下)とすると

$$A_{\text{BaSO}_4}^0 = 0.258, \ A_{\text{PbSO}_4}^0 = -2.550, \ A_{\text{SrSO}_4}^0 = -3.460 \text{(計算略)より}$$

$$v = 0.23, \ x_{\text{BaSO}_4} = 93.1\%, \ x_{\text{PbSO}_4} = 5.8\%, \ x_{\text{SrSO}_4} = 1.1\%$$

3) 温度を80℃(20℃低下)とすると

$$A_{\text{BaSO}_4}^0 = 0.542, \ A_{\text{PbSO}_4}^0 = -2.342, \ A_{\text{SrSO}_4}^0 = -3.196 \text{より}$$

$$v = 0.61, \ x_{\text{BaSO}_4} = 86.8\%, \ x_{\text{PbSO}_4} = 11.8\%, \ x_{\text{SrSO}_4} = 1.4\%$$

となる。北投温泉で実際に得られる低鉛含有北投石の化学組成はすでに示したTable 2の通りであるから、ストロンチウムの値がシミュレーションの結果より実際は若干小さくなっている。これはこの台湾産低鉛含有北投石を生成した熱水の化学組成が上のシミュレーションの計算に用いた地獄谷源泉のものより少し違ったものであることを示すものかも知れない。しかし、とりあえず鉛含有量のみで考えると、試料P-1, P-2の生成条件として80~90℃程度の温度が推定される。

### [分配係数]

最後に玉川温泉と北投温泉の場合について低鉛含有北投石と温泉水間の鉛およびストロンチウムのみかけの分配係数を計算する。計算結果をTable 5に示す。ここで鉛の分配係数については、計算は熱水中の鉛濃度として全鉛濃度を用いたものと、クロロ錯体を除いたアクア鉛イオン濃度を用いたものとの2通りについて行っている。表よりみかけの分配係数は鉛、ストロンチウムのいずれも下流のより低温で生成した北投石の場合よりも小さい値となっており、その温度における平衡系の分配係数に近い値になっている。ただし、北投温泉のストロンチウムの分配係数がやや小さ過ぎるように思われるが、これはすでに述べたように北投温泉産の低鉛含有北投石中のス

Table 5. Apparent partition coefficients of Pb and Sr between low lead content plumbian barite (hokutolite) and hot spring waters of Tamagawa Hot Spring and Peito Hot Spring.

		$D_{Pb}$	$D_{Pb}^*$	$D_{Sr}$
Tamagawa Hot Spring (1965)	T-1	0.013	0.035	0.0039
	T-2	0.055	0.146	0.0047
Peito Hot Spring (1989)	P-1	0.027	0.037	0.00020
	P-2	0.060	0.084	0.00031

\* Apparent partition coefficients of Pb between plumbian barite (hokutolite) and hot spring waters calculated from the Cl<sup>-</sup>-free Pb<sup>2+</sup> ion concentrations.

トロンチウム含有量がコンピューターシミュレーションによる値より小さいことに対応している。これらのことは今回用いた北投温泉産低鉛含有北投石が地獄谷源泉と同じ化学組成の熱水からできたものではなく、もう少しストロンチウム濃度の小さい熱水から生成したものであることを示唆しているように思われる。

#### 4. ま と め

低鉛含有北投石の生成条件を求めるために、玉川温泉と北投温泉の場合について、それぞれの温泉水の化学組成をもとに現象方程式を用いて生成北投石の化学組成のシミュレーションを行った。

その結果、玉川温泉の低鉛含有北投石はシミュレーションの結果と良い一致を示し、源泉の大噴付近で温度75℃~90℃程度で生成したものと考えられる。また、北投温泉の低鉛含有北投石を生成させた熱水の化学組成は不明であるが、北投温泉地獄谷源泉と同じ組成の熱水から生成したものとすると、シミュレーションの値より実際のストロンチウム含有量はかなり小さいが、鉛含有量からみて生成温度はたぶん80~90℃程度であろうと考えられる。

#### 謝 辞

本研究にあたり玉川温泉大噴の主要成分濃度の分析値を一部御教示頂いた後藤達夫岩手大学名誉教授ならびに岩手大学工学部梅津芳生助教授に厚く御礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) Takano, B. and Watanuki, K.: Strontium and calcium coprecipitation with lead-bearing barite from hot spring water. *Geochem. J.*, **6**, 1-9 (1972).
- 2) Sasaki, N. and Minato, H.: Relationship between lattice constants and strontium and calcium contents of hokutolite. *Miner. J.*, **11**, 62-71 (1982).
- 3) Sasaki, N. and Minato, H.: Effect of the degree of supersaturation upon apparent partition coefficients of lead and strontium ions between BaSO<sub>4</sub> and aqueous solution. *Miner. J.*, **11**, 365-381 (1983).
- 4) Okamoto, Y.: On a Radioactive Mineral, found as Crust under the Hot Spring Water of Hokuto in Taiwan. *Chishitsu-gaku Zasshi (J. Geol. Soc. Japan)*, **18**, 19-26 (1911).
- 5) 佐々木信行, 綿抜邦彦: 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. *温泉科学*, **38**, 105-110 (1988a)

- 6) 佐々木信行, 綿抜邦彦: 低鉛含有量の台湾北投温泉産含鉛重晶石(北投石). 温泉科学, **40**, 65-70 (1990).
- 7) 綿抜邦彦: 北投石—その地球化学. 地球化学, **24**, 79-83 (1990).
- 8) Sasaki, N.: Analysis of the partition of lead and strontium between Tamagawa Hot Spring waters and their precipitates using new expression of matrix formula. Mem. Fac. Educ. Kagawa Univ., **II**, **36**, 53-59 (1986).
- 9) 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. Japan, **61**, 1135-1139 (1988b).
- 10) 佐々木信行, 萱原有紀子, 綿抜邦彦: 温泉水のしぶきから生成する含鉛重晶石(北投石)の化学組成と生成条件. 鉱物学雑誌(受理)(1991).
- 11) Sasaki, N. and Watanuki, K.: Changes in chemical composition of Peito hokutolite and Peito Hot Spring waters in Taiwan. (Submitted to *Geochem. J.*) (1991).
- 12) Prigogine, I.: "Introduction to Nonequilibrium Thermodynamics." 3rd ed. Wiley-Interscience, New York (1967).
- 13) Nielsen, A. E.: "Kinetics of Precipitation," Pergamon Press, New York (1964).
- 14) プリゴジヌ, I., デフェイ, R. (1966): 化学熱力学 I, 66-92.
- 15) Takano, B.: Effects of chlorocomplex of lead on the deposition of lead-bearing barite from hot spring water. *Geochem. J.*, **3**, 117-121 (1969).
- 16) Sasaki, N.: Analysis of non-equilibrium partition of elements between minerals and hydrothermal solution. Mem. Fac. Educ. Kagawa Univ., **II**, **41**, 41-56 (1991).
- 17) 後藤達夫: 酸性温泉水の処理対策. 温泉科学, **32**, 105-123 (1982).
- 18) 後藤達夫: 玉川温泉の化学組成と玉川の水質改善. 温泉科学, **41**, 1-35 (1990).
- 19) 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, 3-4 (1989).
- 20) 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).

## 結 語

(以下本文の要約がここに記述されていると想定される)

## 摘 文

(以下本文の要約がここに記述されていると想定される)