

昭和63年6月

開催地: 香川大学(1988年6月1日受付) 講演会場: 香川大学理学部化学教室  
 原 信行 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

著者名: 佐々木信行 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)

本研究は、北投温泉産の含鉛重晶石(北投石)の化学組成と格子定数を測定する目的で、1983年に採取された試料を用いて分析した。主な結果は以下の通りである。

#### 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)SO<sub>4</sub>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。その产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スバッハ石(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<sup>1)</sup>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<sup>1)</sup>、玉川温泉産のものについては大橋<sup>2)</sup>や菅沼<sup>3)</sup>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<sup>4)</sup>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<sup>5)</sup>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)<sup>6)</sup>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)<sup>7)</sup>や杉谷ら(1969)<sup>8)</sup>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)<sup>9)</sup>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<sup>10)</sup>は1977年に北投温泉の調査を行い放射性の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<sup>11)</sup>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渓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う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、この両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<sup>12)</sup>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の分析には炎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 $\alpha_1$ 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2θ=18°~50°の範囲で行った。ケイ素粉末(a=5.4196Å)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<sup>7)</sup>によって測定された別の台湾北投渓産北投石の値とほぼ一致している。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線回折图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<sup>9)</sup>、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 (wt.%)	PbO (mol%)*	PbO (wt.%)	SrO (wt.%)	SrO (mol%)	CaO (wt.%)	CaO (mol%)	FeO (wt.%)
S-1 <sup>1)</sup>	40.76	68.26	23.62	27.18	1.59	3.93	0.14	0.63
S-2 <sup>2)</sup>	40.51	72.62	19.07	23.48	1.30	3.45	0.09	0.45

1) Grayish light brown part

2) Whitish brown part

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

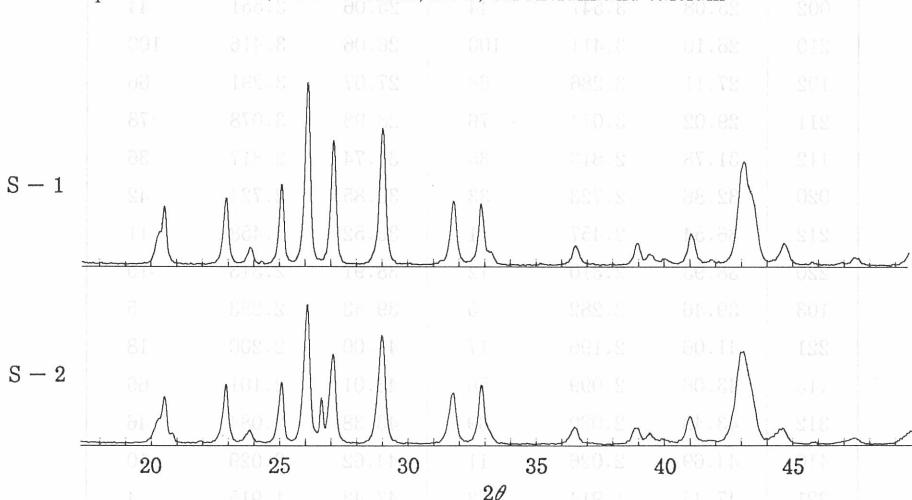


Figure 1. X-ray diffraction Patterns of lead-bearing barite (hokutolite) from Taiwan.

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( $\text{Ba}^{2+}$  :  $\text{Pb}^{2+}$  :  $\text{Sr}^{2+}$ 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( $\text{Ba}^{2+}$  :  $\text{Pb}^{2+}$  :  $\text{Sr}^{2+}$ 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 $\text{Cl}^-$ 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<sup>13)</sup>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<sup>14)</sup>が可能である。筆者らの考えは後者であって、水溶液中の $\text{Ba}^{2+}$  :  $\text{Pb}^{2+}$  :  $\text{Sr}^{2+}$  :  $\text{Ca}^{2+}$ 比がほぼ一定であれば、 $\text{BaSO}_4$ 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 $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 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°~50°の回折ピークを用いて最小自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 <sub>obs</sub> (Å)	1/l <sub>0</sub>	2θ	d <sub>obs</sub> (Å)	1/l <sub>0</sub>
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 <sup>3</sup> )
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)

以上の結果より試料 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<sup>9)</sup>、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。品種によっては若干の差があるが概ねこのようにある。

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) Å, b = 5.458(2) Å, c = 7.160(2) Å, V = 347.3(3) Å<sup>3</sup>) と硫酸鉛鉱 (a = 8.483(2) Å, b = 5.402(1) Å, c = 6.963(2) Å, V = 319.1(2) Å<sup>3</sup>) の値<sup>9)</sup> を直線的に結んだもので Vegard 則に従った場合<sup>15)</sup> 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<sup>9)</sup>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(0.056 Å)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 のみは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。

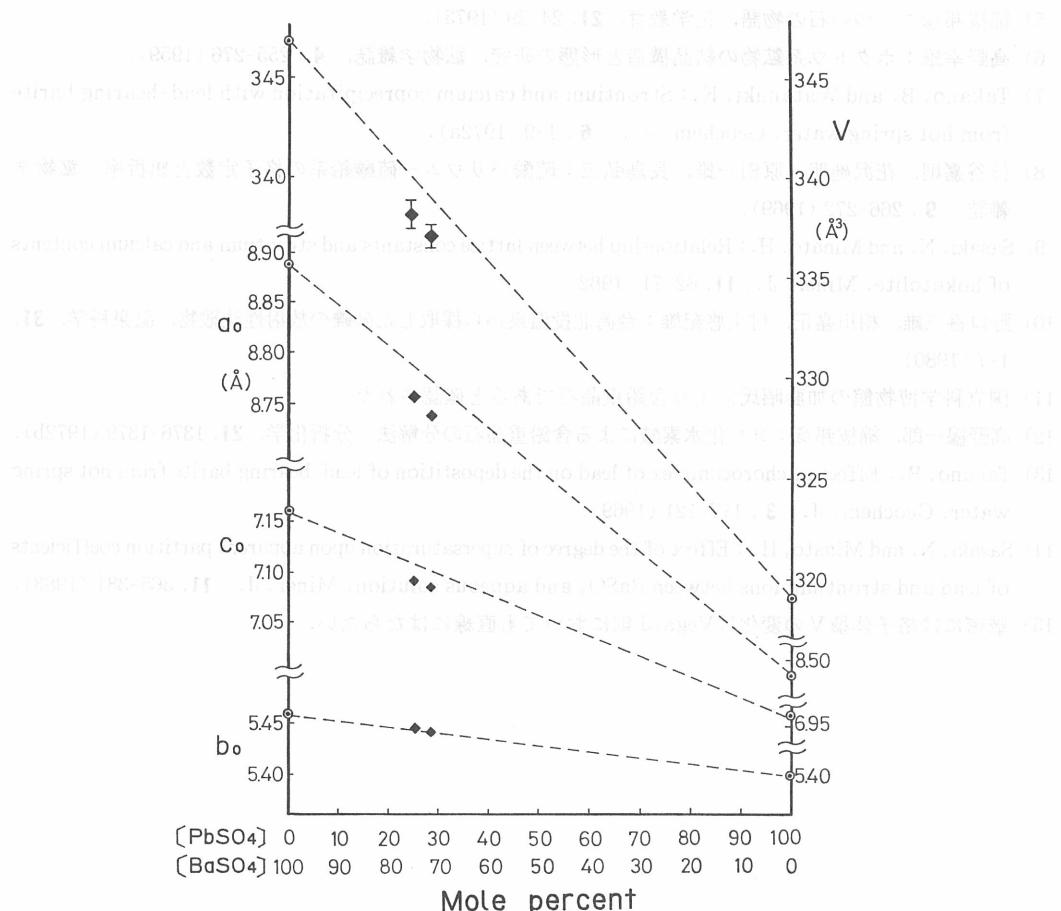


Figure 2. Relationship between unit cell parameters and Pb:Ba ratio of hokutolite from Peito Hot Springs. (cf. Sasaki and Minato, 1982)

### 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, 花沢眞明, 原田一雄, 長島弘三: 硫酸バリウムー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 chorocomplex 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  $\text{BaSO}_4$  and aqueous solution. Miner. J., **11**, 365-381 (1983).
- 15) 故密には格子体積Vの変化はVegard則においても直線にはならない.



図2 含鉛重晶石の格子常数と温度の関係 (参考文献15) (280°C 以下の部分は未記載)

## 結論

本論文では、主として鉛を含む重晶石の結晶構造とその鉛の存在形態について述べた。また、鉛の存在形態が重晶石中の鉛の活性度に及ぼす影響についても述べた。

## 参考文献

- 1) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 1-10.
- 2) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 11-20.
- 3) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 21-30.
- 4) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 31-40.
- 5) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 41-50.
- 6) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 51-60.
- 7) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 61-70.
- 8) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 71-80.
- 9) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 81-90.
- 10) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 91-100.
- 11) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 101-110.
- 12) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 111-120.
- 13) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 121-130.
- 14) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 131-140.
- 15) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 141-150.
- 16) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 151-160.
- 17) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 161-170.
- 18) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 171-180.
- 19) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 181-190.
- 20) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 191-200.
- 21) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 201-210.
- 22) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 211-220.
- 23) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 221-230.
- 24) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 231-240.
- 25) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 241-250.
- 26) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 251-260.
- 27) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 261-270.
- 28) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 271-280.
- 29) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 281-290.
- 30) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 291-300.
- 31) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 301-310.
- 32) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 311-320.
- 33) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 321-330.
- 34) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 331-340.
- 35) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 341-350.
- 36) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 351-360.
- 37) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 361-370.
- 38) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 371-380.
- 39) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 381-390.
- 40) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 391-400.
- 41) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 401-410.
- 42) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 411-420.
- 43) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 421-430.
- 44) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 431-440.
- 45) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 441-450.
- 46) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 451-460.
- 47) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 461-470.
- 48) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 471-480.
- 49) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 481-490.
- 50) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 491-500.
- 51) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 501-510.
- 52) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 511-520.
- 53) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 521-530.
- 54) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 531-540.
- 55) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 541-550.
- 56) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 551-560.
- 57) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 561-570.
- 58) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 571-580.
- 59) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 581-590.
- 60) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 591-600.
- 61) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 601-610.
- 62) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 611-620.
- 63) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 621-630.
- 64) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 631-640.
- 65) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 641-650.
- 66) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 651-660.
- 67) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 661-670.
- 68) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 671-680.
- 69) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 681-690.
- 70) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 691-700.
- 71) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 701-710.
- 72) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 711-720.
- 73) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 721-730.
- 74) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 731-740.
- 75) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 741-750.
- 76) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 751-760.
- 77) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 761-770.
- 78) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 771-780.
- 79) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 781-790.
- 80) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 791-800.
- 81) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 801-810.
- 82) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 811-820.
- 83) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 821-830.
- 84) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 831-840.
- 85) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 841-850.
- 86) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 851-860.
- 87) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 861-870.
- 88) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 871-880.
- 89) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 881-890.
- 90) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 891-900.
- 91) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 901-910.
- 92) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 911-920.
- 93) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 921-930.
- 94) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 931-940.
- 95) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 941-950.
- 96) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 951-960.
- 97) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 961-970.
- 98) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 971-980.
- 99) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 981-990.
- 100) 佐々木信行: 温泉科学論文集 第3号 (1986) 991-1000.