

天然記念物「北投石」100年の歩み

香川大学教育学部化学教室

佐々木 信 行

A Hundred Year History of the Natural Monument Hokutolite

Nobuyuki SASAKI

Department of Chemistry, Faculty of Education, Kagawa University

Abstract

Hokutolite, which is a lead bearing barite with trace radioactive element, Ra, was discovered in 1898 at Tamagawa Hot Spring, Akita, Japan. However, a similar lead-bearing barite from Peito Hot Spring in Taiwan was firstly reported in 1906, so the name "hokutolite" was taken after Peito Hot Spring (Hokuto Hot Spring in Japanese). Hokutolite was designated as a natural monument in 1922, and later a special natural monument in 1952, and many researches were carried out for this mineral in this century.

High Pb and Sr contents in hokutolite are likely to be due to the deviation from chemical equilibrium between the spring water and the growing mineral. So, a relationship between chemical compositions of the mineral and the solution is formulated with the phenomenological equations for multicomponent and non-equilibrium system. Thus chemical compositions of many sorts of hokutolite are successfully reproduced from chemical compositions of the mineral-precipitating hot spring waters, especially for the low lead hokutolite, or hokutolite depositing from the splash of the hot spring waters.

Key words : Hokutolite, Tamagawa Hot Spring, Natural monument, Partition coefficient, Phenomenological equations

キーワード : 北投石, 玉川温泉, 天然記念物, 分配係数, 現象論の方程式

1. はじめに

北投石は我が国で唯一特別天然記念物に指定されている鉱物である。また、北投石を生成する秋田県の玉川温泉は十和田八幡平国立公園の名所の一つであり、大きな湧出量と優れた泉質によりその名は広く知られている。北投石については、これまで数多くの研究や総説^{1,2)}があり、地球化学的にも、鉱物学的にも、その学問的価値は極めて高いものがある。

北投石が世界で最初に発見されたのは玉川温泉であり、1898年(明治31年)のことであった。しかしながら、新鉱物として学術雑誌に正式に登場したのは、台湾北投溪温泉(北投温泉)産の北投石であり、13年後の1911年(明治44年)のことであった^{3,4)}。その後付けられた北投石という名称も実はこの北投温泉の名に由来している。北投石は1922年(大正11年)我が国最初の天然記念物に指定された。

戦後、文化財保護法の制定により、北投石は特別天然記念物に指定された。1952年(昭和27年)

のことである。しかし、台湾がすでに我が国の領土ではなくなり、指定されたのは玉川温泉の北投石の方であった。したがって、我が国の北投石の発見は玉川温泉での北投石の発見の1898年まで遡るのが正しいことになる。その意味で、北投石は明年1998年で発見以来100周年を迎えることになるのである。

幸いなことに、このたび記念すべき日本温泉科学会第50回大会でこの北投石について講演する機会を頂戴した。もとより筆者はとてそのような任に耐える者ではないが、折角の機会でもあるので、北投石に関するこれまでの研究の概略とささやかながら筆者がこれまで行った研究のあらましを紹介したい。

2. 北投石の発見

北投石は公式的には1906年(明治39年)、当時台湾総督府下にあった台湾北投温泉にて我が国の岡本要八郎により発見され報告されたとされる^{3,4)}。北投石は化学的には硫酸バリウムを主体とし、硫酸鉛を多量に(20 mol%前後)含む鉱物で、他にストロンチウム、カルシウム、鉄など多種の微量元素を含んでいる。また、当時発見の途上にあつた放射性元素のラジウムを微量に含み、放射能を持つことでも特異な存在であり、世界の注目を集めた。

一方、台湾から北方へおよそ3000kmの我が国の秋田県玉川温泉にもそれに類する鉱物がすでに見出されており、渋黒石と呼ばれていた。発見者は東京帝国大学学生の桜井広三郎で、岡本に先立つこと8年前の1898年のことであつた。渋黒石というのは、硫化水素を含み緑パン泉の渋みをもった酸性泉の玉川温泉が当時は渋黒温泉と呼称されていたことによる。鑑定の結果、鉱物学的には渋黒石は台湾産北投石と同種の鉱物であることが後になって確認され報告された⁵⁾。

北投石を生成する北投温泉と玉川温泉はいずれも強酸性の含明緑パン泉で、ともにラジウムを微量に含む放射能泉であり、類似している。北投石はこのような泉質の温泉から温泉沈殿物として生成した鉱物であり、ラジウムによる放射能を有する、という共通の性質もっている。

北投石(hokutolite)という名称が正式に使われるようになったのは、1912年(大正元年)に我が国の神保小虎がモスクワのベルナドスキー(V. I. Vernadskii)のもとに台湾産北投石を持参し、新鉱物の認定を受けてからのことである。我が国ではその後1919年(大正8年)に史蹟名勝天然記念物保存法が制定され、北投石は当時の内務省により1922年に最初の天然記念物に指定された。その後、地質鉱物部門での我が国の天然記念物は206を数えている⁶⁾。

3. 北投石の研究

北投石の研究は戦前では大橋良一⁵⁾や菅沼市蔵⁷⁾などによりそのケイ光性や放射能、化学組成や成因等について精力的に研究が行われ、大きな成果もたらされた。戦後は台湾の分離、独立により台湾の北投石についての研究は困難となったが、玉川温泉の北投石は戦後も東京大学の南英一らにより、玉川温泉総合研究の一環として研究が進められ、多くの研究成果がまとめられた⁸⁾。

その研究の一つとして、南らは1953年(昭和28年)より玉川温泉の湯華採取樋の末端(通称は湯華滝)にて北投石の生成実験を開始した^{8,9)}。実験はその後、東京大学の綿抜邦彦、高野穆一郎らへと引き継がれ²⁾、その後、筆者も加わった。

北投石が多量の鉛やストロンチウムを含むことなど、北投石の成因については温泉水中の藍藻類等の生物作用によるという説⁷⁾もあり、議論せられたが、湯華滝での北投石生成実験の結果などもふまえ、その生成機構は結局熱水からの化学的沈殿作用ということで落ち着いた。

北投石の放射能については東京大学の齋藤信房や佐々木行美、酒井均などによる研究¹⁰⁾があり、放射性核種の種類が明らかにせられ、放射線量の測定値から北投石の成長速度の算定なども行われた。北投石中のラジウムの挙動や起源については現在もさらに研究が進められつつある。

玉川温泉の北投石は、戦後は1950年に制定された文化財保護法に基づき、1952年に文部省より最初の特別天然記念物に指定され、手厚い保護を受けることになった。特別天然記念物は地質鉱物部門では現在までに20が指定されているのみで、岩石鉱物としては玉川温泉の北投石と根尾谷の菊花石の2つである。いうまでもなく前者が鉱物、後者が岩石である。

4. 北投石と温泉水の化学組成

前述のように、北投石は硫酸バリウムを主体とする鉱物であり、鉱物学的には重晶石(barite)の一種(亜種)である。しかし、ラジウムによる放射能をもつこと、鉛を多量に含むこと、他にストロンチウムやカルシウム、鉄なども含んでいることなど、通常重晶石とは化学組成が大きく異なる。表1に玉川温泉産の北投石の化学組成を示す^{11, 12)}。鉛含有量は1~14 wt.%, ストロンチウム含有量は0.1~0.7 wt.%程度である。これらの組成の違いは玉川温泉内での北投石の生成地点(産状)の違いによっている¹¹⁾。

北投石の構造については、X線構造解析の結果より重晶石と同構造であることが確認されているが、鉛含有量の増加に対し、バリウムと鉛の特定組成のところに構造的な不連続性があり、玉川温泉産北投石と台湾産北投石では組成とともに構造も異なるという議論もあった¹³⁾。この点については、その後、北投石中のストロンチウムやカルシウムなどの微量成分の精密分析、結晶のX線回折の精密化により、格子定数は組成に対して連続的な変化を示す(Vegardの法則)ことが筆者らにより明らかにされた¹⁴⁾。北投石は重晶石-硫酸鉛鉱-天青石(BaSO₄-PbSO₄-SrSO₄)の連続固溶体であることが示されたわけである。

このような玉川温泉の北投石を生成する温泉水の化学組成を表2に示す^{12, 15)}。温泉水中にはppmオーダーのバリウム、鉛、ストロンチウムイオンが存在し、1000 ppm以上の硫酸イオンが存在

表1 玉川温泉の含鉛重晶石(北投石)の化学組成^{a, b, c)}

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**	52.66	83.67	13.36	14.58	0.45	1.06	0.16	0.69
T-7***	51.20	83.02	13.23	14.73	0.66	1.58	0.15	0.66
T-8	48.93	82.80	13.60	15.79	0.27	0.67	0.16	0.74
T-9	49.42	81.58	14.05	15.91	0.20	0.49	0.45	2.01
T-10	46.97	81.41	13.92	16.55	0.35	0.90	0.24	1.14

a) Data cited from Takano and Watanuki (1972)¹¹⁾.

b) Data cited from Sasaki and Minato (1982)¹⁴⁾.

c) Data cited from Sasaki and Watanuki (1988)¹⁶⁾.

* BaSO₄, PbSO₄, SrSO₄, CaSO₄の各端成分のモル%で表したものの。

** 1953~1972年に湯華滝下で結晶成長したもの。

*** 1972~1981年に湯華滝下で結晶成長したもの。

表2 玉川温泉源泉の化学組成 (mg・dm⁻³)

	1965 ^{a, b)}	1983	1985	1986	1987	1988	1989
Ba ²⁺	0.82	0.79 ^{c)}	0.80 ^{c)}	0.91 ^{c)}	1.31 ^{c)}	1.53 ^{c)}	1.77 ^{c)}
Pb ²⁺	1.59	0.93	0.78	0.69	0.99	1.03	0.72
Sr ²⁺	0.29	0.36	0.30	0.42	0.40	0.46	0.44
Na ⁺	110	49.1	47.0	56.1	45.5	48.7	43.1
K ⁺	21.5	31.9	33.8	37.7	30.4	27.9	29.6
Ca ²⁺	167.8	93.6	89.0	85.0	82.3	83.2	81.3
Mg ²⁺	46.9	32.1	36.0	35.9	33.5	33.2	31.6
ΣFe	85.5	123.0	93.0	85.6	73.7	64.7	59.6
Al ³⁺	99.1	132.0	104.0	124.0	98.7	96.8	101.0
SiO ₂	368.5	257	252	249	239	240	253
SO ₄ ²⁻	1242	2068	1656	1525	1357	1203	978
Cl ⁻	3174	3140	2870	2830	2720	2595	2530
pH	1.20	1.13	1.17	1.19	1.23	1.24	1.25

a) Data cited from Takano (1969)¹⁵⁾.

b) Data cited from Takano and Watanuki (1972)¹¹⁾.

c) 共沈殿法により処理して得た溶液をICPで測定した値.

するが、近年かなりの濃度変動があることがわかる。このような温泉水の化学組成から計算すると温泉水は硫酸バリウムについては過飽和の状態にあるが、純粋状態の硫酸鉛や硫酸ストロンチウムについては未飽和であることがわかる(計算略)。したがって、硫酸鉛や硫酸ストロンチウムは硫酸バリウムの沈殿反応によって共沈殿(固溶体)として生成していることになる。

生成した北投石中のバリウム、鉛、ストロンチウムなどの含有量は温泉水中のそれぞれのイオン濃度に依存するが、固体と溶液の化学組成の関係をみる場合、分配係数(partition coefficient)¹¹⁾という概念を用いるとわかりやすい。成分Aの成分Bに対する分配係数は

$$([\text{AR}]/[\text{BR}])_{\text{solid}} = D_A ([\text{A}]/[\text{B}])_{\text{liquid}} \dots\dots\dots(1)$$

のように表される。ここで水溶液中のイオン濃度は塩化物イオンなどによる錯イオンは除いた水和イオンの濃度である。

式(1)を用いて表1、表2の値から鉛やストロンチウムのバリウムに対する分配係数 D_{Pb} 、 D_{Sr} の値を計算すると、1965年の温泉水とT-6の試料の化学組成から $D_{\text{Pb}}=0.36$ 、 $D_{\text{Sr}}=0.023$ 、1983年の温泉水とT-7の試料の化学組成から $D_{\text{Pb}}=0.59$ 、 $D_{\text{Sr}}=0.027$ となる¹⁶⁾。しかし、分配係数がこのように大きく変わるといことは分配係数の定義からすると異常である(みかけの分配係数とみなす)。しかも、いずれの値もKolthoffなどの室内実験¹⁷⁾により求められた分配係数の値 $D_{\text{Pb}}=0.026$ (25℃)、 $D_{\text{Pb}}=0.034$ (185℃)、 $D_{\text{Sr}}=0.0015$ (80℃)、 $D_{\text{Sr}}=0.0020$ (90℃)などに比べると10倍以上大きいことになる。

一方、台湾の北投石については、戦後詳しい情報が入らず、試料の入手も困難であった。一説には台湾北投石は乱獲され、温泉水からの生成も停止しているという話もあった。そのような中1983年に台湾水道事業所の頼騰鏞所長と日本の水道機材会社を経営する大塚慶之により北投温泉に大量の北投石が発見せられた。それらの試料の値も含め、台湾産の北投石の化学組成を表3に示す¹²⁾。鉛含有量は5~30 wt.%, ストロンチウム含有量は0.1~1.6 wt.%といずれも玉川温泉のものに比べ高く、鉄の含有量もおおむね高いのが特徴的である。しかし、これらはほとんどが過去に長い年月をかけて生成したものであり、P-10を除き、現在生成中のものではない。

その後、都立大学の野口喜三雄らや岩手大学の後藤達夫、そして筆者らの調査したところでは、

表3 台湾北投温泉の含鉛重晶石(北投石)の化学組成

1) 1983年に採掘された北投石*

Point No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃ ***
	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
P-1 ^{a)}	44.18	92.22	4.97	7.13	0.04	0.13	0.09	0.53	2.96
P-2 ^{b)}	41.30	89.55	6.53	9.73	0.06	0.19	0.09	0.54	2.08
P-3 ^{c)}	40.76	68.25	23.62	27.17	1.59	3.94	0.14	0.64	1.16
P-4 ^{d)}	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.
mean	37.40	66.51	23.93	29.24	1.32	3.47	0.16	0.78	1.19

2) 1989年に採取された北投石**

Point No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃ ***
	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
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)²⁵⁾.

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

* 1983年に湯川横の土中より採掘された北投石で、過去に長い期間をかけて生成されたもので、数cmの厚みをもつ。

** 1989年に湯川の中で採取された北投石で現在生成中のものと思われる。

*** Feは構造的に重晶石の結晶格子には入っていない。

現在の北投温泉の源泉周辺では北投石の生成はほとんど認められず、湯川でもかつてのような露天湯は見られず、P-10のような一部の試料を除いて、北投石は非常に見出しにくい状況であることが判明した。なお、P-1、P-2の試料のように北投温泉産で鉛含有量の小さい北投石も最近見つかっているが、この点については後で少し詳しく述べる。

また、北投石類似のものとして鉛含有量がバリウム含有量より多い南米チリ産のWeisbachiteの存在も知られているが、これについての詳細は不明である。

次に、北投温泉の源泉の化学組成を表4に示す¹²⁾。バリウム、鉛、ストロンチウムイオンの濃度はいずれもppmオーダーであるが、玉川温泉に比べバリウム濃度はやや低く、鉛、ストロンチウム濃度はかなり高いことがわかる。また、硫酸イオンや塩化物イオンなど他の主要イオンも玉川温泉に比べ高い。これらのことが台湾北投石の高い鉛、ストロンチウム含有量をもたらしていると考えられる。

玉川温泉の場合と同様に、式(1)により表3、表4の値から鉛やストロンチウムのバリウムに対する分配係数 D_{Pb} 、 D_{Sr} の値を計算すると、1989年の温泉水とP-10の試料の化学組成から $D_{Pb}=0.27$ 、 $D_{Sr}=0.009$ となる¹⁸⁾。いずれの値も玉川温泉の場合と同様、Kolthoffなどにより測定された室内実験による値と比べると10倍程度大きくなっている。

このように天然の玉川温泉や北投温泉での水溶液と重晶石間の鉛やストロンチウムの分配係数は室内実験値よりかなり高い。これは天然の生成条件下では溶液と固体が化学平衡にないか、あるいは何らかの理由で固体中に鉛やストロンチウムが入り易くなっていることを示すものと考えられる。

表4 北投温泉源泉の化学組成 (mg・dm⁻³)

	1960		1983*	1989		1992
	I ^{a)}	II ^{b)}		I ^{c)}	II ^{d)}	
Ba ²⁺	0.034 ^{e)}	0.038 ^{f)}	—	0.29 ^{g)}	—	0.43 ^{g)}
Pb ²⁺	2.02	2.12	—	1.28	1.06	0.72
Sr ²⁺	1.81	1.94	—	1.29	1.27	1.05
Na ⁺	1130	1200	888	632	631	575
K ⁺	472	466	284	301	296	211
Ca ²⁺	242	256	199	198	195	103
Mg ²⁺	72.5	76.5	66.4	57.0	56.2	44.2
Σ Fe	131	139	82.0	73.5	73.2	45.0
Al ³⁺	147	156	70.4	99.9	99.0	74.5
SiO ₂	142	147	152	202	200	203
SO ₄ ²⁻	3150	3190	2245	2090	2020	1354
Cl ⁻	4070	4410	2548	2440	2390	2150
pH	1.22	1.23	1.49	1.43	1.43	1.44

a) 1960年5月2日採取.

b) 1960年6月7日採取.

* 後藤(1988)によるもの.

c) 1989年6月16日採取.

d) 1989年6月17日採取.

e) f) 1988年11月28日にICPにより直接分析したもの.

g) 共沈法により処理し分析したもの.

5. 現象論的方程式を用いた北投石生成の解析

そこで、筆者らは鉛やストロンチウムの多い北投石と温泉水とは閉じた系の平衡状態で達成されるような分配平衡の関係にはなく、結晶成長しつつある開いた系としての解析が必要であると考へた。このような非平衡系の解析として筆者らは現象論的方程式(phenomenological equation)^{19,20)}を用いて結晶と温泉水間のイオン濃度の関係を表してみた^{21,22)}。これは溶液と固体が化学平衡の近傍にある場合に成り立つ関係で一般的に次のように表される。

$$v_1 = L_{11}A_1 + L_{12}A_2 + L_{13}A_3 \quad \dots\dots\dots(2)$$

$$v_2 = L_{21}A_1 + L_{22}A_2 + L_{23}A_3 \quad \dots\dots\dots(3)$$

$$v_3 = L_{31}A_1 + L_{32}A_2 + L_{33}A_3 \quad \dots\dots\dots(4)$$

A₁, A₂, A₃は生成する固溶体中の各端成分の親和力を表す。これらの式を行列を用いて1つにまとめ、固溶体中の各端成分のモル分率をx₁, x₂, x₃とすると、

$$v \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots(5)$$

と表現できる。ただし、

$$x_1 + x_2 + x_3 = 100\%$$

である。このように溶液と固体の化学組成間の関係は係数行列L_{ij}を用いて表され、L_{ij}は異なった条件下で得られる溶液の親和力A_iと固体の化学組成x_iから求められる。いま、BaSO₄-PbSO₄-SrSO₄の3成分系について玉川温泉の温泉水と北投石の化学組成のデータより係数行列を求めると次のようになった²²⁾。

$$\begin{pmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32.3 & 9.54 & 0.64 \\ 9.54 & 5.20 & 0.21 \\ 0.64 & 0.21 & 0.20 \end{pmatrix} \dots\dots\dots(6)$$

これは定常開放系としてBaSO₄-PbSO₄-SrSO₄系の固溶体の水溶液より生成する場合の溶液と固体の化学組成の関係を表す固有な行列であると考えられる。このように現象論的方程式はみかけの分配係数の場合と違って、温度や濃度が異なる条件のもとでも、同一の行列を使って表現できるという利点がある。この行列を筆者らは鉱物学的分配行列(mineralogical partition matrix)と呼ぶことを提唱している。

5.1 玉川温泉の源泉近くの北投石

この行列を用いれば、任意の組成の溶液からどのような組成の固溶体沈殿がどのような生成速度で生成するのかが計算できる。たとえば、玉川温泉の源泉近くの温度90℃(T=363K)のところで生成する沈殿の組成は次の方程式

$$v \begin{pmatrix} x_{BaSO_4} \\ x_{PbSO_4} \\ x_{SrSO_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32.3 & 9.54 & 0.64 \\ 9.54 & 5.20 & 0.21 \\ 0.64 & 0.21 & 0.20 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1.05 - R \times 363 \ln x_{BaSO_4} / 100 \\ -14.76 - R \times 363 \ln x_{PbSO_4} / 100 \\ -22.15 - R \times 363 \ln x_{SrSO_4} / 100 \end{pmatrix} \dots\dots\dots(7)$$

により与えられる。これを解くと

$$v = 0.17, x_{BaSO_4} = 98.5\%, x_{PbSO_4} = 1.4\%, x_{SrSO_4} = 0.1\%$$

となる。温度が80℃の場合も同様にして方程式をつくり、計算すると

$$v = 0.38, x_{BaSO_4} = 96.0\%, x_{PbSO_4} = 3.8\%, x_{SrSO_4} = 0.2\%$$

となり、源泉近くの高温度で生成される北投石は生成速度が小さく、鉛やストロンチウム含有量が小さいことが導かれる¹²⁾。これは表1のT-1やT-2のような実際の試料の組成や生成速度とよく合っている。

5.2 しぶきから生成した北投石

先に述べた北投石の生成実験を行っている玉川温泉の湯華滝地点でも見られるように、玉川温泉の北投石には温泉水の飛沫(しぶき)から生成するものがあることが、南により指摘されている⁹⁾。高野・綿抜らはそのような北投石は鉛やストロンチウムの含有量が若干高いことを化学分析値をもとに指摘している¹¹⁾。

筆者はこのようにしぶきから生成した北投石の特性を明らかにするために、玉川温泉の同一地点で、水中にて生成する北投石と水面より上で(しぶきより)生成する北投石を探し出し採取し、両者を詳しく調べ比較した²³⁾。その結果、後者は前者より鉛含有量で4 wt.%程度、ストロンチウム含有量で0.03 wt.%程度高いこと(表5)、また、成長速度はおよそ1.5倍程度大きいことを明らかにした。この差を先に述べた現象論的方程式を使って説明するとどうなるだろうか。

温泉水がしぶきとなる際の温泉水の変化としては蒸発時の温度低下と濃縮が重要であると考え、この2つのファクターを変化させ、現象論的方程式により生成する北投石の組成と生成速度を計算した。想定した温度変化、濃縮率での北投石の化学組成のシミュレーションの結果を図1, 2に示した²³⁾。この結果より、水面より上でしぶきから生成する場合には、およそ10℃の温度低

表5 玉川温泉の湯華樋で生成した含鉛重晶石(北投石)の化学組成

Sample No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃ *
	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
SA-1	46.95	81.81	13.70	16.40	0.38	0.98	0.17	0.81	0.04
SA-2	46.39	82.45	12.28	15.00	0.36	0.95	0.33	1.60	0.07
SA-3	47.65	82.63	13.68	16.30	0.27	0.69	0.08	0.38	0.24
SA-4	48.06	81.83	14.34	16.77	0.37	0.93	0.10	0.47	0.10
Ave.	47.26	82.17	13.50	16.13	0.35	0.90	0.17	0.81	0.11
SB-1	46.42	86.10	9.80	12.48	0.28	0.77	0.13	0.65	1.22
SB-2	47.24	86.89	9.35	11.81	0.31	0.84	0.09	1.46	0.23
SB-3	50.18	86.86	9.84	11.70	0.38	0.97	0.10	0.47	0.10
Ave.	47.95	86.62	9.66	12.00	0.32	0.86	0.11	0.53	0.52

SA-1~4) 1975~1989年間に湯華樋の温泉水の水面より上で成長した茶褐色結晶(1989年10月採取).

SB-1~3) 1975~1989年間に湯華樋の温泉水の水面より下(温泉水中)で成長した黄褐色結晶(1989年10月採取).

* Feは構造的に重晶石の結晶格子には入っていない.

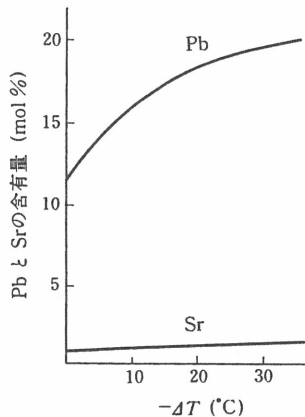


図1 現象論的方程式を用いたシミュレーションによるしづきの温度低下と鉛、ストロンチウム含有量の関係

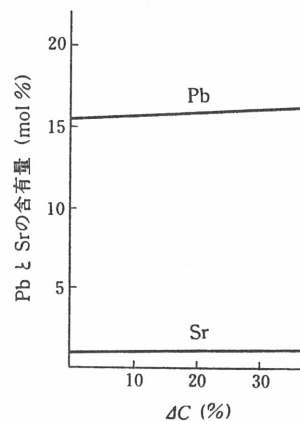


図2 しづきの濃縮と鉛、ストロンチウム含有量の関係

下があること、また、しづきの濃縮による寄与は小さいことが推定される。また、結晶の成長速度は10℃の温度低下でおよそ2倍程度と推定され、これは実際の両者の成長速度の違い(1.5倍程度)と調和的であった。

5.3 台湾産低鉛含有北投石の発見

表4よりわかるように、近年北投温泉は濃度低下の傾向にあり、湧出量も減少しているようである。現在の北投温泉にどの程度北投石の生成能力があるのか、心配なところである。

現象論的方程式を使って現在の北投温泉の組成をもとに生成する北投石の化学組成を計算するとどうなるだろうか。1989年の温泉水の値を用いた場合、下流の湯川付近の濃度(源泉3倍希釈)、温度(25℃)条件での計算結果は

$$v = 3.56, x_{\text{BaSO}_4} = 75.5\%, x_{\text{PbSO}_4} = 22.9\%, x_{\text{SrSO}_4} = 1.6\%$$

となり²⁴⁾、台湾北投石特有の高い鉛、ストロンチウム含有量が算出されるが、やや低めであり、表3のP-10試料の組成に近い。近年の北投温泉の濃度低下の影響があるのかも知れない。

さて、北投温泉の源泉付近で北投石は生成するのだろうか。玉川温泉と同様に現象論的方程式を使って考えてみる。1989年の温泉水の組成を用いて温度90℃で方程式を作ると

$$v \begin{pmatrix} x_{\text{BaSO}_4} \\ x_{\text{PbSO}_4} \\ x_{\text{SrSO}_4} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 32.3 & 9.54 & 0.64 \\ 9.54 & 5.20 & 0.21 \\ 0.64 & 0.21 & 0.20 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1.08 - R \times 363 \ln x_{\text{BaSO}_4} / 100 \\ -10.67 - R \times 363 \ln x_{\text{PbSO}_4} / 100 \\ -14.48 - R \times 363 \ln x_{\text{SrSO}_4} / 100 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (8)$$

となり、これを解くと

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

となる。同様に温度80℃で方程式を作って解くと

$$v = 0.60, x_{\text{BaSO}_4} = 86.6\%, x_{\text{PbSO}_4} = 11.8\%, x_{\text{SrSO}_4} = 1.4\%$$

となり、いずれも生成速度が小さく、鉛やストロンチウム含有量の小さい北投石が生成することが示唆される¹²⁾。

このことは玉川温泉の源泉近くで見出されるような低鉛含有の北投石が北投温泉でも生成していることを示している。しかし、このような低鉛含有北投石はこれまで台湾産のものとして報告されたことはない。筆者はこれは北投温泉でも低鉛含有の北投石は生成するが、いまだに見つかっていないだけであると考えた。

「偶然とは求める者の上に現れる」というような意味の諺がある(マーフィーの法則には「偶然は求めているうちは現れない」という逆の意味の言葉もあるが)。台湾産の低鉛含有北投石ということを考えながら調査を続けているうちに、たまたま北投温泉の道路下の水道工事(温泉の配管工事)現場から白い結晶のついた石が見つかったので見て欲しいという連絡があった。温泉水の配管から漏れた高温の温泉水から生成したものらしいが、早速見せてもらったところ、北投石の白い結晶が岩石表面に薄く(0.5 mm)付いており、もしまやという予感があった。日本へ持ち帰りX線回折、化学分析を行ったところ、果たせるかな鉛含有量の少ない北投石であった。台湾でも低鉛含有の北投石は存在したのである。それが表3のP-1、P-2の試料である²⁵⁾。こうして台湾産北投石と玉川温泉産北投石は全く同じ固溶体系列の鉱物であり、同じ生成機構をもつものであることがあらためて示されたわけである。

6. おわりに

筆者が、学生時代に北投石という鉱物と出会い、玉川温泉、北投温泉という温泉と関わるようになって早20年になる。

北投石は特別天然記念物としての特異性、希少性もさることながら、鉱物が温泉水から生成しつつある様子を、地表でこの眼でじかに観察できるという数少ない天然の造形物であり、天然の実験室である。そしてそれがいまだに筆者をはじめ多くの人々の興味を引きつけて離さない。まさに北投石は地上に湧いた温泉水による地下からの便りなのである。中谷宇吉郎先生の「天からの手紙」である雪の結晶になぞらえば、北投石の結晶は「地からの手紙」とでもなろうか。今後

ともこの北投石や温泉と末永く付き合っていければと思っている。

最後になるが、本稿では北投石のこれまでの研究のあらましを書くつもりであったが、紙面の関係もあり、内容的にかなり筆者の独断や思い入れが入り、偏ったものになってしまったことをお許し願いたい。

謝 辞

記念すべき第50回日本温泉科学会大会にこのような講演の機会を与えて下さった日本温泉科学会会長の一國雅巳会長と大会運営委員長の野口順一先生に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 綿抜邦彦：化学教育，**21**，24-29，1973.
- 2) 綿抜邦彦：地球化学，**24**，79-83，1990.
- 3) 岡本要八郎：地質学雑誌，**18**，72-79，1911.
- 4) Okamoto, Y.: J. Geol. Soc. Japan, **18**, 19-26, 1911.
- 5) Ohashi, R.: Miner. Mag., **19**, 73-76, 1920.
- 6) “日本の天然記念物”，講談社，1984.
- 7) 菅沼市蔵：東京物理学校雑誌，**469**，58-93，1930.
- 8) Minami, E.: Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs, Tokyo, 1963.
- 9) 南英一：鉱物学雑誌，**2**，1-23，1954.
- 10) Saito, N., Sasaki, Y., Sakai, H.: Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs, Tokyo, 1963, p.182.
- 11) Takano, B., Watanuki, K.: Geochem. J., **6**, 1-9, 1972.
- 12) 佐々木信行，綿抜邦彦，湊秀雄：温泉科学，**41**，209-216，1991.
- 13) 高野幸雄：鉱物学雑誌，**4**，255-276，1959.
- 14) Sasaki, N., Minato, H.: Miner. J., **11**, 62-71, 1982.
- 15) Takano, B.: Geochem. J., **3**, 117-126, 1969.
- 16) Sasaki, N., Watanuki, K.: Bull. Chem. Soc. Japan, **61**, 1135-1139, 1988.
- 17) Kolthoff, I.M., Noponen, G.E.: J. Am. Chem. Soc., **60**, 197, 1938.
- 18) Sasaki, N., Yamane, M., Watanuki, K.: Mem. Fac. Educ. Kagawa Univ., II, **43**, 17-25, 1993.
- 19) Prigogine, I.: Introduction to Nonequilibrium Thermodynamics. 3rd ed. Wiley-Interscience, New York, 1967.
- 20) de Groot, S.R., Mazur, P.: Non-equilibrium Thermodynamics, North Holland, Amsterdam, 1962.
- 21) Sasaki, N.: Mem. Fac. Educ. Kagawa Univ., II, **36**, 53-59, 1986.
- 22) 佐々木信行，綿抜邦彦：天然無機化合物，裳華房，1995.
- 23) 佐々木信行，萱原有紀子，綿抜邦彦：鉱物学雑誌，**21**，113-121，1992.
- 24) Sasaki, N.: Mem. Fac. Educ. Kagawa Univ., II, **41**, 41-56, 1991.
- 25) 佐々木信行，綿抜邦彦：温泉科学，**40**，65-70，1990.