
原 著

縞状北投石中の微量成分の分布

香川大学教育学部化学教室

佐々木信行

(平成12年11月2日受付, 平成14年1月15日受理)

Distribution of Minor Elements in Banded Structure Formed in Hokutolite Crust

Nobuyuki SASAKI

Department of Chemistry, Faculty of Education, Kagawa University

Abstract

Banded structure of hokutolite with brown and white crystal layers is often observed in Tamagawa Hot Spring, Akita, Japan, and in Peito Hot Spring, Taiwan. Two types of the banded structure are found: one shows higher Pb content in brown layer than in white layer, and the other shows higher Pb content in white layer than in brown one.

Chemical analyses of Sr, Ca, Fe, as well as the major metals of Ba and Pb, and X-ray diffraction measurements of each crystal layer of this mineral obviously showed the distinct differences in their chemical compositions and unit cell parameters.

As a result, relationships between chemical compositions of each crystal layer were classified into 3 types. And two types of formation mechanisms may be possible for this banded structure. One is the changes of chemical compositions in the crystal growth. The other is the phase separation through two types of ion migration (exchange) after precipitation.

Key words: banded structure, hokutolite, crystal layer, partition, phase separation
キーワード: 縞状構造, 北投石, 結晶層, 分配, 相分離

1. はじめに

本邦の玉川温泉や台湾の北投温泉で特異的に産出する北投石については、これまで多くの研究者によりさまざまな研究が行なわれているが(佐々木, 1997), 北投石の中には褐色の結晶層(褐色層)と白色の結晶層(白色層)が交互に成長した縞状模様をもつものが知られており, 菅沼(1930)や柴田・須藤(1964)により紹介されている. 玉川温泉産のものについては, 褐色層は白色層に比べると, 鉛, 鉄の含有量が高く, 逆に白色層はバリウム含有量やラジウムなどによる放射能が高いことが菅沼(1930)により報告されている.

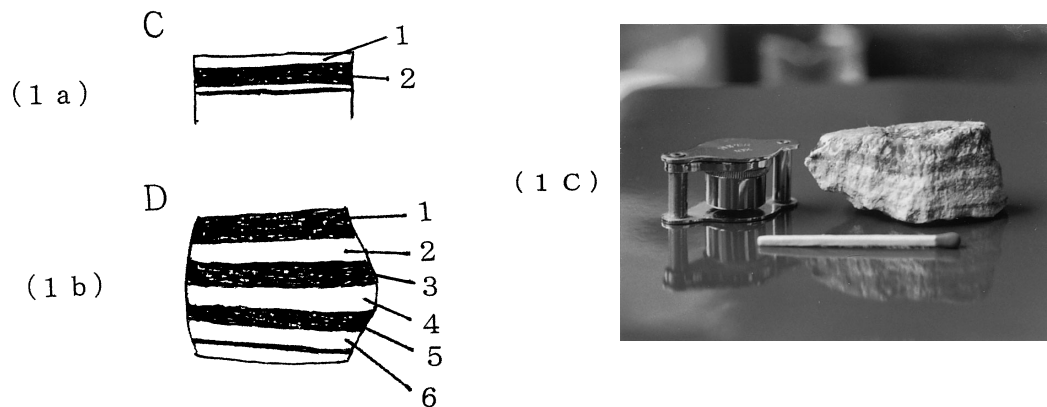


Fig. 1 Banded structure hokutulites C and D formed at Tamagawa Hot Spring (1 a, 1 b). (1 c) A view of banded structure hokutulite sample D.

図 1 玉川温泉産縞状北投石

しかし、同じ玉川温泉産の縞状の北投石（渋黒石）について、柴田・須藤らの図鑑では、淡白色部が放射能が強いという点では共通しているが、化学組成の点では、菅沼の場合とは逆に、淡白色部の方が鉛の含有量が高いと記述されている。また、いずれの場合もこのような組成の異なる結晶層が交互に成長する原因については言及されておらず、各層におけるストロンチウムやカルシウムの含有量についても明らかにされていない。

本研究においては玉川温泉および北投温泉において産出した縞状北投石について、ストロンチウムやカルシウム成分も加えた各層の化学組成および格子定数を測定し、褐色層と白色層の化学的差異を明らかにし、従来の報告の矛盾点を検討するとともに、縞状北投石の成因についても考察してみたい。

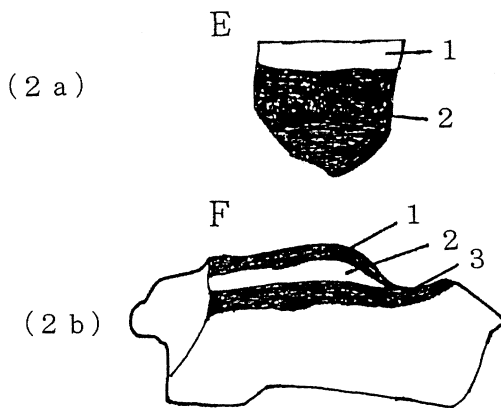


Fig. 2 Banded structure hokutulites E and F formed at Peito Hot Spring, Taiwan (2 a, 2 b).

図 2 台湾北投温泉産縞状北投石

2. 試料および実験

2.1 試料

用いた試料は玉川温泉産のものを Figs. 1 a, 1 b, 1 c に、北投温泉産のものを Figs. 2 a, 2 b に示す。Fig. 1 a の試料 C は玉川温泉の旧湯川の河床で成長したものを採取したもので、白色と褐色の 2 層よりなり、上部の白色層 (C1) がおよそ 1 mm の厚み、下部の褐色層 (C2) がおよそ 1.5 mm の厚みをもつ。Figs. 1 b, 1 c (写真) の試料 D は白色層 2~4 mm、褐色層 3~4 mm の厚みの結晶層が互層を成しており、上から順に、褐色 (D1)、白色 (D2)、褐色 (D3)、白色 (D4)、褐色 (D5)、白色層 (D6) の 6 層で、上層ほど褐色層が厚く、下層にいくにしたがって白色層の厚みが増すように

なっている。試料の生成した時期は不明であるが、いずれも旧湯川に源泉からの湯が流れていた頃に生成したものであると推察される。北投温泉産のものについては、Fig. 2a の試料 E は淡色、褐色の 2 層で、上部の淡色層 (E1) がおよそ 4 mm、下部の褐色層 (E2) がおよそ 18 mm の厚みである。Fig. 2b の試料 F は褐色、白色、褐色の 3 層よりなり、上部の褐色層 (F1)、中間の白色層 (F2)、下部の褐色層 (F3) いずれもおよそ 3 mm の厚みである。試料の生成した時期は不明である。

2.2 化学分析および X 線粉末回折

上記の 4 種の試料について各層ごとに試料結晶を削り取り、粉碎の後、化学分析を行った。試料はすでに述べたように、試料 C が 2 層、試料 D が 6 層、試料 E が 2 層、試料 F が 3 層の計 13 層について測定を行った。分析はヨウ化水素酸による分解法を用い、Ba, Pb イオンは ICP 発光分光分析, Sr, Ca, Fe イオンは原子吸光分析により測定を行った。

また、上記の試料 (13 層) について X 線粉末回折により回折図形を求め、格子定数の測定を行った。測定は理学電機製ガイガーフレックス Rint 1200 を用い、波長 1.5418 Å の CuK α_1 線 (Ni フィルター) で、管電圧 40 kV、管電流 24 mA、走査速度 1°/min、時定数 1 s 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角の補正を行い、最小自乗法を用いて格子定数を算出した。

3. 結果および考察

X 線回折の結果はいずれの層も均一組成を示す十分シャープな回折図形を示し、結晶がほぼ均一な組成をもつものであることを確認した。試料 C および D の化学分析の結果を Table 1 に、試料 E および F の化学分析の結果を Table 2 に示す。濃度単位は固体中の各金属成分濃度を酸化物の重量パーセント (wt%) で示し、同型構造の硫酸塩として存在している Ba, Pb, Sr, Ca については、この 4 成分についてのモル分率 (mol%) 濃度でも示した。また、X 線回折により得られた結果をもとに最小自乗法を用いて計算した格子定数の値を Table 3 に示した。括弧内に示されているのは標準偏差である。いずれも Vegard 則に従いほぼ化学組成に対応した大小関係を示していることがわ

Table 1 Chemical compositions of each crystal layers of banded structure hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring.

表 1 玉川温泉の縞状北投石の化学組成

Sample No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃ **
	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)*	(wt.%)	(mol%)*	
C1	43.89	94.37	3.73	5.51	0.02	0.06	0.01	0.06	0.20
C2	45.98	85.08	10.58	13.45	0.24	0.66	0.16	0.81	0.12
D1	38.08	85.23	8.91	13.70	0.14	0.46	0.10	0.61	0.41
D2	43.19	85.11	10.13	13.71	0.22	0.64	0.10	0.54	0.16
D3	40.40	86.74	7.95	11.73	0.28	0.89	0.11	0.65	0.06
D4	40.74	84.39	9.72	13.83	0.38	1.16	0.11	0.61	0.06
D5	38.45	86.86	7.65	11.87	0.19	0.64	0.10	0.63	0.45
D6	43.16	90.40	6.48	9.32	0.07	0.22	0.01	0.06	0.16

* Composition in mol% as to barium, lead, strontium and calcium. Mol% was calculated on the basis of Ba+Pb+Sr+Ca=100%.

** Fe is not in the crystal structure of barite.

Table 2 Chemical compositions of each crystal layers of banded structure hokutolite formed at Peito Hot Spring.

表 2 北投温泉の縞状北投石の化学組成

Sample No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃
	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
E1	41.68	88.35	5.96	8.68	0.67	2.10	0.15	0.87	0.09
E2	44.73	87.52	8.37	11.25	0.24	0.69	0.10	0.53	0.10
F1	30.04	67.53	16.69	25.77	1.87	6.22	0.08	0.48	0.75
F2	30.07	74.83	12.82	21.92	0.87	3.20	0.008	0.05	1.91
F3	21.25	61.95	16.27	32.58	1.18	5.09	0.5	0.38	1.64

かる。

まず、試料 C について、上部の白色層 (C1) と下部の褐色層 (C2) を比較してみると、褐色層の方が白色層よりも鉛含有量が高く、加えてストロンチウム、カルシウムの含有量も高く、主成分のバリウム含有量が低い。このタイプの化学組成の差異は一般的であり、菅沼 (1930) (ストロンチウムは不明) が示したのものや、筆者らがすでに報告した (佐々木ら, 1992) 同一源泉の温泉水から異なる温度や濃縮度のもとで生じる沈殿の化学組成の差異がこのタイプである。

比較のために、これまでほぼ同一地点で異なる生成条件のもとで生成した北投石の化学組成の例として、玉川温泉の湯華樋の温泉水から生成した北投石試料 2 種 (S1, S2) の化学組成を Table 4 に、台湾の北投温泉の湯川で生成した北投石試料 2 種 (P1, P2) の化学組成 (佐々木, 綿抜, 1988) を Table 5 に示す。これらの試料は、いずれも同じ源泉の温泉水から異なる温度や希釈率 (濃縮率) のもとで沈殿したものであり、試料 S1 は試料 S2 に対して、鉛、ストロンチウム、カルシウムの含有量が高くなっている。これは C1 と C2 の差異と全く同じタイプである。また、試料 P1 は試料 P2 に対して、鉛、ストロンチウム、カルシウム、鉄のいずれの含有量も高くなっている。これは後で出る D5 と D6 の差異と同じタイプである。

次に、試料 D であるが、まず、D1 と D2 を比較すると鉛含有量は白色部の D2 の方が褐色部の D1 より高く、試料 C の場合とは逆であることがわかる。また、ストロンチウム含有量も白色部の D2 の方が高く、逆に、カルシウム含有量は白色部の方が低いことがわかる。次に、D2 と D3 ではやはり白色部の D2 の方が鉛含有量が高いが、今度はストロンチウムやカルシウム含有量がいずれも白色部の方が低い。また、D3 と D4 については D1 と D2 の場合と同じく、やはり白色部の D4 の方が鉛含有量が高く、ストロンチウム含有量は白色部で高いが、カルシウム含有量は白色部で低い。D4

Table 3 Lattice constants (a, b, c) and cell volume (V) of each crystal layers of banded structure hokutolite.

表 3 縞状北投石の格子定数と格子体積

Sample No.	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
C1	8.843 (4)	5.442 (2)	7.134 (2)	343.4 (4)
C2	8.795 (3)	5.439 (2)	7.112 (2)	340.2 (3)
D1	8.796 (5)	5.432 (3)	7.105 (3)	339.5 (5)
D2	8.801 (3)	5.443 (2)	7.113 (2)	340.7 (3)
D3	8.805 (6)	5.448 (2)	7.121 (2)	341.6 (5)
D4	8.785 (4)	5.436 (4)	7.095 (5)	338.9 (6)
D5	8.806 (2)	5.445 (1)	7.118 (1)	341.3 (2)
D6	8.829 (2)	5.442 (2)	7.122 (2)	342.2 (3)
E1	8.831 (5)	5.443 (3)	7.122 (3)	342.3 (6)
E2	8.814 (2)	5.448 (1)	7.117 (1)	341.8 (2)
F1	8.720 (5)	5.442 (4)	7.065 (3)	335.3 (6)
F2	8.769 (9)	5.436 (3)	7.088 (3)	337.9 (7)
F3	8.714 (5)	5.441 (4)	7.061 (4)	334.8 (6)

* The numbers in the parentheses show the standard deviations.

* () 内の数字は標準偏差を表している

Table 4 Chemical compositions of hokutolite formed on Yubana conduits at Yukawa downstream, Tamagawa Hot Spring.

表 4 玉川温泉湯川下流の湯華樋で生成した北投石の化学組成

Sample No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃
	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
S1	47.26	82.17	13.50	16.13	0.35	0.90	0.17	0.81	0.11
S2	47.95	86.62	9.66	12.00	0.32	0.86	0.11	0.53	0.52

S1 : Brown crystals formed above the surface of hot spring waters in Yubana conduits from 1975 to 1989 (sampled in Oct., 1989).

S2 : Yellowish-brown crystals below the surface of hot spring waters in Yubana conduits from 1975 to 1989 (sampled in Oct., 1989).

Table 5 Chemical compositions of hokutolite formed at Yukawa, Peito Hot Spring.

表 5 北投温泉湯川で生成した北投石の化学組成

Sample No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃
	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	(wt.%)	(mol%)	
P1	40.76	68.26	23.62	27.18	1.59	3.93	0.14	0.63	1.16
P2	40.51	72.62	19.07	23.48	1.30	3.45	0.09	0.45	0.73

P1 : Grayish light brown crystals

P2 : Whitish brown crystals

Table 6 Differences between chemical compositions of adjacent different color layers of banded structure in hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring.

表 6 玉川温泉産縞状北投石の異色隣接層間での化学組成の差異

	Ba	Pb	Sr	Ca	Fe
C1	W	W	W	W	W
	∨	∧	∧	∧	∨
C2	B	B	B	B	B
D1	B	B	B	B	B
	∨	∧	∧	∨	∨
D2	W	W	W	W	W
	∧	∨	∧	∧	∨
D3	B	B	B	B	B
	∨	∧	∧	∨	∨
D4	W	W	W	W	W
	∧	∨	∨	∧	∧
D5	B	B	B	B	B
	∧	∨	∨	∨	∨
D6	W	W	W	W	W

W : white crystal layer

B : brown crystal layer

Table 7 Differences between chemical compositions of adjacent different color layers of banded structure in hokutolite formed at Peito Hot Spring.

表 7 北投温泉産縞状北投石の異色隣接層間での化学組成の差異

	Ba	Pb	Sr	Ca	Fe
E1	W	W	W	W	W
	∨	∧	∨	∨	∧
E2	B	B	B	B	B
F1	B	B	B	B	B
	∧	∨	∨	∨	∧
F2	W	W	W	W	W
	∨	∧	∧	∧	∨
F3	B	B	B	B	B

W : white crystal layer

B : brown crystal layer

と D5 についても D3 と D4 の場合と同じである。この D の試料の場合、ここまでのところ化学組成（特に鉛含有量）と色の関係は、菅沼の示したタイプのものとは逆の関係にあり、鉛含有量について柴田・須藤の図鑑に記述されているようなタイプのものであることがわかる。ところが、最後の D5 と D6 では白色部の D6 の方が褐色部の D5 よりも鉛、ストロンチウム、カルシウム含有量ともに低く、前述の試料 C の場合と同じである。このような各層間での元素含有量の大小関係を表に示すと Table 6, Table 7 のようになる。

いま、結晶相の色について、バリウムと鉛含有量に関し、鉛含有量が高い方が褐色度の高いものを色正常、鉛含有量が高い方が褐色度の低いもの（淡色のもの）を色異常と呼ぶことにすると、C1 と C2 の間では色正常の関係、D1-D2, D2-D3, D3-D4, D4-D5 の間では色異常の関係、D5-D6 の間では色正常の関係にあることになる。また、ストロンチウム等他の微量成分については鉛含有量の増加とともにその含有量の増加するものを鉛と正の相関をもつので正常と呼び、逆に減少するものを鉛と負の相関をもつので異常と呼ぶことにすると、C1 と C2 の間ではストロンチウム、カルシウム含有量はいずれも正常の関係にあり、鉄は異常の関係にあるということが出来る。このような各層間での元素の含有量の関係および鉛含有量と色の関係をまとめると Table 8, Table 9, Table 10 のようになる。

これらの表をもとにして、異なる 2 層間の元素分配の関係を分類すると Table 11 のように大きく 3 つ（ないし 5 つ）に分けることができる。この中でタイプ 1 は通常見られるタイプで、鉛の増加とともに、ストロンチウムやカルシウムも増加し、鉄は増加するものと減少するものの 2 種類ある。前者は今回の試料では D の最下部の母岩付近の結晶（D5-D6）がこれに相当し、Table 5 で示した試料 P もこれに当たる。後者は今回の試料では C や F がこれに相当し、Table 4 で示した試料 S もこのタイプに属する。タイプ 2 は鉛の増加とともにストロン

Table 8 Relations between chemical compositions of adjacent different color layers of banded structure in hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring.

表 8 玉川温泉産縞状北投石の異色隣接層間での化学組成の関係

	Ba	Pb	Sr	Ca	Fe
C1-C2	n-c		n	n	abn
D1-D2	abn-c		n	abn	abn
D2-D3	abn-c		abn	abn	n
D3-D4	abn-c		n	abn	abn
D4-D5	abn-c		n	abn	abn
D5-D6	n-c		n	n	n

n : normal

abn : abnormal

n-c : normal color

abn-c : abnormal color

Table 9 Relations between chemical compositions of adjacent different color layers of banded structure in hokutolite formed at Peito Hot Spring.

表 9 北投温泉産縞状北投石の異色隣接層間での化学組成の関係

	Ba	Pb	Sr	Ca	Fe
E1-E2	n-c		abn	abn	n
F1-F2	n-c		n	n	abn
F2-F3	n-c		n	n	abn

Table 10 Relations between chemical compositions of hokutolites formed under different conditions.

(S : Tamagawa hot Spring, P : Peito Hot Spring)

表 10 異なる条件下で生成した北投石間での化学組成の関係

	Ba	Pb	Sr	Ca	Fe
S1-S2	n-c		n	n	abn
P1-P2	n-c		n	n	n

Table 11 Classification of the relations between chemical compositions of adjacent different color crystal layers of banded structure in hokutolites.

表 11 縞状北投石の異色隣接層間での化学組成関係の分類

	Ba	Pb	Sr	Ca	Fe	Examples
Type 1		n-c	n	n	n	D (D5-D6), P
Type 1'		n-c	n	n	abn	C, F, S
Type 2		n-c	abn	abn	n	E
Type 2'		abn-c	abn	abn	n	D (D2-D3)
Type 3		abn-c	n	abn	abn	D (D1-D2, D3-D4, D4-D5)

チウムやカルシウムが減少し、鉄が増加するというものである。これには鉛が多いものが褐色を示すものと、鉛が多い方が白色を示すものの2種類あり、今回の試料では前者はEのE1-E2, E2-E3の関係、後者はDのD2-D3の関係がこれに属することになる。この後者の試料は鉛含有量と色の関係では通常の場合の逆(色異常)の関係にあり、注目される。タイプ3は鉛が増加するとストロンチウムは増加するが、カルシウムが減少し、鉄も減少するタイプである。これは今回の試料ではDのD1-D2, D3-D4, D4-D5の関係がこのタイプに属する。このタイプは色の点で言えば色異常のタイプのものしか存在しない。柴田ら(1964)が図鑑で示したものはこれらのうちタイプ2, タイプ3の色異常のものに相当すると思われる。

以上、今回扱った縞状北投石の異なる層間の組成関係は、鉄を除けば、大きく3つに分類されたが、次に、このような縞状構造をもたらした原因について考えてみよう。

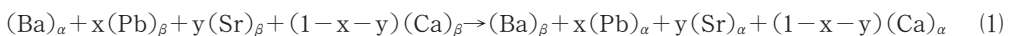
[原因1]

まず考えられる原因の1つは結晶が成長していく過程で生成条件(温度、濃度など)が大きく変化したために生じたとするものである。この場合は当然ながら異なる組成の結晶層は異なる時期に生成したものである。北投石の結晶成長速度は0.1~0.2mm/年であるから(佐々木, 綿抜, 1983, 1995), 2mm間隔の結晶層だと10年以上成長した時期に違いがあることになる。筆者らがこれまで採取し分析したこのような原因でできたとみられる試料は化学組成からみてタイプ1に属するものであり、タイプ2やタイプ3のような組成関係のものはほとんど見出されていない。このことから、タイプ1の縞状構造はこのような結晶の生成条件の時間的変化により生み出されたもの(が多い)と考えられる。

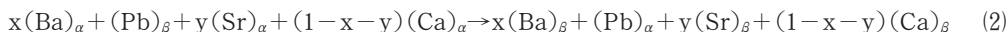
[原因2]

次に、このような元素の分配が元素(イオン)の移動(拡散交代作用)によりもたらされた(鹿園, 1998)ものと考えてみよう。すなわち、一旦生成した結晶内で元素の移動が起こり、縞状構造ができたとするものである。この場合は各層間でどのような元素の移動(交換)が起こったと考えられるであろうか。隣接する2つの相(結晶層) α と β の間における元素の分配を層間の元素の交換反応で表すと、Ba, Pb, Sr, Caの4種の元素について言えば、7通りの交換反応が考えられるが、現実に存在するのは(色のことは別にすれば)表11で示されるように3タイプのみである。いま、それぞれの分配関係を(イオン)交換反応式を用いて表すと次のようになる。

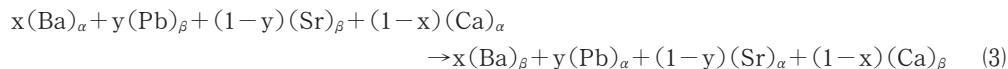
タイプ1の分配を説明する交換式



タイプ2の分配を説明する交換式



タイプ3の分配を説明する交換式



なお、 $0 < x, y < 1$ であり、化学式中のイオン電荷は省略した。

これらの交換式のうち、最もイオン半径の大きい Ba をイオン半径の小さい Pb, Sr, Ca などと交換して置き換わることは非常に起こり難いと考えられるから、式(1)のような交換反応でタイプ1のような組成関係を説明するのは適切でないだろう。すなわち、タイプ1のような縞状構造は「原因1」のように、あくまでも沈殿生成条件が変化したことにより組成が変化し生成したと考えるべきであり、縞状構造を形成する各結晶層はそれぞれ生成時期が異なり異なる沈殿生成条件下で生成したものともみらるべきであろう。それに対し、式(2)や式(3)のような交換反応は、交換の自由エネルギー変化やイオン半径の点からもイオン交換による結晶構造の歪みを緩和するような交換 (Ichikuni, 1973) の組み合わせになっており、十分起こり得るものといえる。したがって、タイプ2やタイプ3のような縞状構造は一旦生成した(ほぼ均質な)固溶体沈殿が何らかの理由により式(2)や式(3)のようなイオン交換反応を行い相分離 (phase separation) を起こして、分配平衡に到ったものと考えられることができる。しかしながら、その分離速度や分離メカニズムなど詳細は現在のところ不明であると言わざるを得ない。

もちろん、タイプ2やタイプ3のような縞状構造にしても「原因1」のような成因でできた可能性が全くないわけではない。ただし、その場合は異なる結晶層を生成した熱水の化学組成を大幅に変化させる必要がある(単なる温度変化や希釈や濃縮のみでは説明は困難)、そのような溶液の大幅な化学組成変化の理由や、そのような変化を周期的にもたらすメカニズムも明らかにしなければならない。このようなことを勘案すれば、筆者としてはタイプ2やタイプ3のような縞状北投石の成因としては「原因2」の方が適切であるように思えるのである。

また、結晶の色については、今回の研究で色異常を示すものが存在することが明らかになり、柴田ら(1964)の記述した縞状北投石の存在を実際に確認することができた。縞状北投石の色の原因については、鉄の含有量や酸化状態がその一因として考えられるが、これについても、現在のところ詳しいところはわからないというのが実状である。今後さらに検討を重ねていく必要があると考えている。

4. ま と め

縞状北投石は異なる色(化学組成)の結晶層が交互に繰り返しをなして構成される北投石であるが、化学的にみて従来相反する2つの記載があった。すなわち、褐色層が白色層よりも鉛(や鉄)の含有量が高いというものと、逆に白色層の方が鉛含有量が高いというものの2種である。今回本邦の秋田県玉川温泉産と台湾北投温泉産の縞状北投石について、ストロンチウム、カルシウム、鉄などの微量成分を含めた化学分析やX線回折を新たに行い、上記の両方のタイプのものが実際に存在することを確認した。さらに詳しくみれば、異なる結晶層間の化学組成の関係としては、大きく分けて3種類のタイプのものが存在し、その成因としては1)沈殿生成条件の時間的変化により異なる時期に異なる組成の結晶層が交互に生成して生じたと考えられるものと、2)ほぼ均質な沈殿が

一旦大量に生成した後、イオンの移動反応により相分離が起こることによって生じたと考えられるものに大別された。そして、後者の相分離に際しての Ba, Pb, Sr, Ca の 4 成分のイオン交換反応には 2 通りあることが推定された。

謝 辞

本研究を行うにあたり縞状北投石の試料の一部を提供して下さった (故) 大塚慶之氏に心より感謝の意を捧げるものである。

文 献

- Ichikuni, M. (1973) : Partition of strontium between calcite and solution : Effect of substitution of manganese. *Chem. Geol.*, **11**, 315-319.
- 佐々木信行 (1997) : 天然記念物「北投石」100 年の歩み, *温泉科学*, **47**, 115-124.
- Sasaki, N. and Watanuki, K. (1983) : Variation in chemical composition of naturally occurring lead-bearing barite (hokutolite) having crystallized since 1953 at Tamagawa Hot Spring. *Miner. J.*, **11**, 297-302.
- 佐々木信行, 綿抜邦彦 (1988) : 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.
- 佐々木信行, 綿抜邦彦 (1995) : 天然無機化合物, *裳華房*, 108-130.
- 佐々木信行, 萱原有紀子, 綿抜邦彦 (1992) : 温泉水のしぶきから生成する北投石の化学組成と生成条件. *鉱物学雑誌*, **21** (3), 113-121.
- 柴田秀賢, 須藤俊男 (1964) : 鉱物岩石検索図鑑, 北隆館, 119.
- 鹿園直建 (1998) : 地球システムの化学, 東京大学出版会, 152-154.
- 菅沼市蔵 (1930) : 天然記念物秋田北投石ノ成分成因ニ就イテ, *東京物理学校雑誌*, **469**, 58-93.