



北投石の日台比較

佐々木 信 行¹⁾

(令和 2 年 2 月 29 日受付, 令和 2 年 3 月 10 日受理)

Comparison of Tamagawa hokutolite in Japan with Peito hokutolite in Taiwan

Nobuyuki SASAKI¹⁾

Abstract

Hokutolite is the mineral formed at only two places in the world, Peito Hot Spring in Taiwan, and Tamagawa Hot Spring in Akita, Japan. Hokutolite is designated as a special natural monument in Japan. This mineral consists of barium sulfate containing several another minor components and very small amount of radioactive elements, Radium and Thorium, and has weak radioactivity in it. In this paper, differences of chemical compositions and radioactivity between these two kinds of hokutolite and two kind of hot spring waters are discussed.

Key words : hokutolite, special natural monument, Tamagawa Hot Spring, Peito Hot Spring, banded structure hokutolite, radioactivity

要 旨

北投石は台湾の北投温泉と本邦秋田県の玉川温泉にのみ産出する特異な鉱物であり、特別天然記念物に指定されている。北投石は硫酸バリウムを主成分とし、硫酸鉛や硫酸ストロンチウムを含む固溶体鉱物であり、放射性元素のラジウムやトリウムを含み放射能を有する鉱物としても有名である。この二つの温泉にのみ産出する鉱物が、どのように生成され、どのような特徴があり、どのような共通性があり、また、どのような違いがあるのかということを、具体的な北投石や温泉水のデータをもとに考察した。

キーワード：北投石、特別天然記念物、玉川温泉、北投温泉、縞状北投石、放射能

¹⁾香川大学・名誉教授, ¹⁾Professor Emeritus of Kagawa University.

1. はじめに

北投石は台湾の北投温泉にて発見された鉱物であるが、発見者は当時台湾総督府の技官であった岡本要八郎であり、1911年(明治44年)の地質学雑誌にその報告が掲載されている(Okamoto, 1911)。しかし、この鉱物と類似の鉱物がそれよりも10年以上前に、すでにわが国の秋田県の玉川温泉においても知られており、渋黒石という名で、当時東京帝国大学の学生であった桜井広三郎によって報告されている。

渋黒石も北投石も硫酸バリウムの結晶である重晶石に鉛やストロンチウム、カルシウム、鉄など多種の微量元素を含有するものであり、結晶構造も同構造で、当時発見の途上にあつたラジウムの放射能を有することでも注目された。組成的には台湾産の北投石の方が玉川温泉産のものよりも鉛やストロンチウムがやや多いという特徴があつた。その後、両者は同種の鉱物であることが明らかとなり、いずれも正式に北投石として認定された(Ohashi, 1920)。図1に玉川温泉の大噴源泉、図2に玉川温泉の北投石、図3に台湾の北投温泉、図4に北投温泉の北投石、表1に玉川温泉産北投石と北投温泉産北投石の化学組成を示す。



Fig. 1 Obuki vent in Tamagawa Hot Spring.
 図 1 玉川温泉の「大噴」源泉。pH1.2の強酸性の温泉が毎分9000リットル湧出する。(秋田県仙北市)



Fig. 2 Hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring.
 図 2 特別天然記念物の玉川温泉の北投石



Fig. 3 Peito (Hokuto) Hot Spring in Taiwan.
 図 3 北投石名前の由来となった台湾の北投温泉(台湾台北市)



Fig. 4 Hokutolite formed at Peito Hot Spring.
 図 4 台湾北投温泉の北投石

Table 1 Chemical compositions of hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring and Peito Hot Spring.

表 1 玉川温泉産北投石と北投温泉産北投石の化学組成

Sample No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃ * ² (wt.%)
	(wt.%)	(mol%)* ¹							
玉川温泉 T-1	60.72	97.36	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	0.48	-
T-3	52.66	83.67	13.36	14.58	0.45	1.06	0.16	0.69	0.04
T-4	51.20	83.02	13.23	14.73	0.66	1.58	0.15	0.66	0.39
T-5	46.95	81.81	13.70	16.40	0.38	0.98	0.17	0.81	0.04
T-6	46.39	82.45	12.28	15.00	0.36	0.95	0.33	1.60	0.07
Ave.	52.57	86.87	10.03	11.52	0.34	0.84	0.18	0.82	0.09
北投温泉 P-1	40.76	68.25	23.62	27.17	1.59	3.94	0.14	0.64	1.16
P-2	40.51	72.62	19.07	23.49	1.30	3.45	0.09	0.44	0.73
P-3	39.68	65.19	26.80	30.25	1.45	3.53	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	70.13	18.95	25.68	1.10	3.21	0.18	0.97	0.86
Ave.	37.47	67.40	22.92	28.35	1.28	3.38	0.18	0.87	1.39

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

*2 Iron ion is not situated in crystal lattice of hokutolite.

2. 北投石の化学組成と温泉水

北投石はラジウムを含むなど、その生成の特異性や希少性から、1922年にわが国最初の天然記念物に指定され、第二次世界大戦後の1952年には特別天然記念物に指定されており、その化学組成や結晶構造、生成条件等について、これまで多くの研究がなされている（菅沼, 1930；南, 1954；高野, 1959；Minami, 1963；Takano and Watanuki, 1972）。

玉川温泉と北投温泉の両温泉の北投石の組成の違いとして、鉛やストロンチウムの含有量が玉川温泉の北投石よりも北投温泉の北投石の方が大きいことがあげられるが、この原因としては、両温泉水中のバリウム、鉛、ストロンチウム濃度等、成分濃度の違いが考えられる。表2に玉川温泉と北投温泉の成分濃度を示す。

表2の分析値より、北投温泉は玉川温泉より全体的に濃度が高く、バリウムに対する鉛やストロンチウムの濃度比が大きく、それが北投石の組成に反映されたものと考えられる。反応速度と化学平衡の関係で言えば、より化学平衡に近い状態で成長したと考えられるが、いま硫酸バリウム（ないし硫酸鉛）に取り込まれるラジウムの量を考える場合、分配論的には結晶成長速度と分配係数（みかけの分配係数）の間にはどのような関係があるのかを考える。一般に、溶液と結晶が化学平衡にあるとき、結晶と溶液中にある成分AとBに関して

$$([AR]/[BR])_{\text{crystal}} = D_{A,B}([A^+]/[B^+])_{\text{solution}} \quad (2-1)$$

という分配平衡の関係が成り立つ。D_{A,B}を成分Bに対する成分Aの分配係数（均質分配係数）という。D_{A,B}はD_Aと略記する。また、溶液と結晶が化学平衡にないときは、一般にD_Aは天然にお

Table 2 Chemical compositions of Tamagawa Hot Spring waters and Peito Hot Spring waters (mg/l).

表 2 玉川温泉と北投温泉の成分濃度比較 (mg/l)

	玉川温泉			北投温泉	
	1987	1988	1989	1989	1992
Ba ²⁺	1.31	1.53	1.77	0.29	0.43
Pb ²⁺	0.99	1.03	0.72	1.28	0.72
Sr ²⁺	0.40	0.46	0.44	1.29	1.05
Na ⁺	45.5	48.7	43.1	632	575
K ⁺	30.4	27.9	29.6	301	211
Ca ²⁺	82.3	83.2	81.3	198	103
Mg ²⁺	33.5	33.2	31.6	57.0	44.2
ΣFe	73.7	64.7	59.6	73.5	45.0
Al ³⁺	98.7	96.8	101.0	99.9	74.5
SiO ₂	239	240	253	202	203
SO ₄ ²⁻	1357	1203	978	2090	1354
Cl ⁻	2720	2595	2530	2440	2150
pH	1.23	1.24	1.25	1.43	1.44
総量	4682.8	43955.5	4110.1	6096.3	4761.9

いては化学平衡時の分配係数とは異なる値をとり、これをみかけの分配係数 (apparent partition coefficient D_A と呼び、 D_A' と表記する。いま、A は B より固相に入りやすい (濃縮する) 傾向がある場合 (すなわち $D_A > 1$ 、これを固相と液相の間で A は B に対し enrichment system であるという)、 D_A と D_A' には次の関係がある。

$$D_A > D_A' > 1 \quad (2-2)$$

逆に、A が B に対して固相に入りにくい傾向がある場合 (すなわち $D_A < 1$ 、これを固相と液相の間で A は B に対し depletion system であるという) は、

$$D_A < D_A' < 1 \quad (2-3)$$

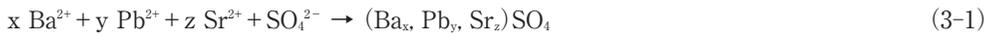
の関係が成り立つことが知られている。硫酸バリウムに対してラジウムの分配は前者の enrichment system であるから、均質分配係数とみかけの分配係数の間には (2-2) 式のような関係がある。したがって、結晶成長速度が小さくなり、溶液と結晶間が化学平衡に近づくとき分配係数は大きくなる。同様の関係が硫酸鉛とラジウムについても成り立つが、硫酸鉛に対するラジウムの分配係数は硫酸バリウムに対するそれよりも大きい。一方、硫酸バリウムに対して鉛の分配は後者の depletion system であり、結晶成長速度が小さくなり、溶液と結晶間が化学平衡に近づくとき硫酸バリウムに対する鉛のみかけの分配係数は小さくなる。ラジウムの取り込みに関し硫酸バリウムと硫酸鉛は競合関係にあるが、平均で考えた場合、やはり成長速度の小さい場合の方が、ラジウムの取り込みに関し、全体としてみかけの分配係数が大きくなり、結晶中により多くのラジウムが取り込まれ、放射能強度が増すと考えられる。

3. 北投石の生成条件と生成予測

3.1 現象論的方程式を用いた北投石生成のシミュレーション

佐々木は分配係数とは別に、現象論的方程式を用いて、温泉水と沈殿を平衡に近い非平衡系とみなし、温泉水の化学組成から沈殿する北投石の化学組成をコンピューターシミュレーションにより求める方法を新たに開発した (Sasaki, 1986 ; Sasaki and Watanuki, 1988 ; Sasaki, 1991 ; 佐々木・綿抜, 1995). この方法により、さまざまな温泉水と沈殿の化学組成の関係を説明することを試みた. その方法について以下に略説する.

北投石の生成反応についてはさまざまな研究がなされているが、北投石は複数の化合物沈殿が固溶体 (solid solution) という同じ構造の固体の混合物として共沈殿 (coprecipitation) してできたものであり、3成分系の固溶体と近似すれば、次のような化学反応式で表わすことができる.



ここで、 $x + y + z = 1$ である. この反応は次の3つの反応



が $x : y : z$ の比率で行われることを示しており、それぞれの反応の親和力は温泉の化学組成から次のように求められる. 式 (3-2) の反応の場合は次のようになる.

$$\begin{aligned} A_{\text{BaSO}_4} &= RT \ln K - RT \ln Q \\ &= -RT \ln(x_{\text{BaSO}_4} K_{sp}(\text{BaSO}_4)) + RT \ln([\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]) \end{aligned} \quad (3-5)$$

Rは気体定数、Tは絶対温度を表わしており、Kは反応の平衡定数で、Qは反応物と生成物の濃度比(活量商)を表わしており、 x_{BaSO_4} は固体中の硫酸バリウムの活量(モル分率で近似)、 $K_{sp}(\text{BaSO}_4)$ は硫酸バリウムの溶解度積、 $[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ は溶液中の Ba^{2+} と SO_4^{2-} のイオン活量積(IAP)である. 式(3)、式(4)についても同様に親和力が求められる.

玉川温泉の場合、式(3-2)の反応の親和力は正で、反応は正方向に進むが、式(3-3)、式(3-4)の反応の親和力は負であり、反応は単独では起こらないことがわかる. しかし、これらの反応が同時に起こるのは、反応が連結(coupling)しているからであり、全体として式(3-1)のような反応が起こるものと考えられる. この場合、各沈殿反応の親和力と反応速度との間には次のような関係式が成り立つことが知られており、

$$\begin{aligned} v_{\text{BaSO}_4} &= L_{11}A_{\text{BaSO}_4} + L_{12}A_{\text{PbSO}_4} + L_{13}A_{\text{SrSO}_4} \\ v_{\text{PbSO}_4} &= L_{21}A_{\text{BaSO}_4} + L_{22}A_{\text{PbSO}_4} + L_{23}A_{\text{SrSO}_4} \\ v_{\text{SrSO}_4} &= L_{31}A_{\text{BaSO}_4} + L_{32}A_{\text{PbSO}_4} + L_{33}A_{\text{SrSO}_4} \end{aligned} \quad (3-6)$$

これを現象論的方程式 (phenomenological equations) という. ここで、 v_{BaSO_4} 、 v_{PbSO_4} 、 v_{SrSO_4} は共沈殿(固溶体)中の各端成分の反応速度であり、全体としての共沈殿の反応速度を v とし、各端成分のモル分率を x_{BaSO_4} 、 x_{PbSO_4} 、 x_{SrSO_4} とすると、各端成分の生成速度は $v_{\text{BaSO}_4} = vx_{\text{BaSO}_4}$ 、 $v_{\text{PbSO}_4} = vx_{\text{PbSO}_4}$ 、 $v_{\text{SrSO}_4} = vx_{\text{SrSO}_4}$ と表わされる. このような現象論的方程式を解くためには、 L_{11} 、 L_{12} 、 L_{13} …などの現象論的係

数 (phenomenological coefficients) がわからなければならないが、このような値は通常求められていないので、温泉や沈殿物の分析データをもとに自分で求める必要がある。筆者は玉川温泉での組成の違う北投石試料の分析値とそれを生成した温泉水の化学組成のデータをもとに現象論的係数 (の最適値) を求めることができた。その値は、

$$L_{11} = 32.3, L_{12} = L_{21} = 9.54, L_{13} = L_{31} = 0.64, L_{22} = 5.20, L_{23} = L_{32} = 0.21, L_{33} = 0.20 \quad (3-7)$$

であった (Sasaki, 1986)。この値を用いて、任意の温泉水の化学組成から現象論的方程式をつくり、それを解くことにより、生成する沈殿の化学組成を求めることができるわけである。方程式の解を求めるためには 3 通りの方法があるが、コンピューターを用いる場合、エントロピー生成速度極小の定理を用いた方法によるのが便利である。ここでは詳細は割愛するが、この方法で実際に玉川温泉や北投温泉の温泉水のデータ (表 1) を用いてコンピューターで計算を行ってみると、これまで玉川温泉や北投温泉で生成した北投石の化学組成をうまく説明することができるのである (Sasaki *et al.*, 1992; 佐々木ら, 1992)。

3.2 低鉛北投石の予測と発見

そして、このコンピューターシミュレーションにより、これまで玉川温泉には存在するが、北投温泉には生成しないとされていた鉛やストロンチウム含有量の小さい北投石 (低鉛含有北投石) が北投温泉でも生成しうることが予測された。しかし、これまでそのような低鉛含有量の北投石は台湾で知られていなかった。そこで、筆者らはそのような北投石は台湾には存在しないのではなく、存在しうるが、まだ、発見されていないだけであると考えた。

そして、その予測から数年後、北投温泉の温泉水の配管工事の現場において、果たせるかな、実際にそのような低鉛含有量の北投石が発見されたのである。鉛含有量、ストロンチウム含有量ともに予測されたものと一致し、実際の生成温度もシミュレーションで予測された温度と完全に一致した。発見された低鉛含有北投石の写真を図 5 に、化学組成を表 3A に、格子定数を表 3B に示す (佐々木・綿抜, 1990; 佐々木ら, 1991; 佐々木, 1997; 佐々木, 2017)。

まさしく、これまでないとされていた低鉛含有の北投石が台湾の北投温泉でも存在し、玉川温泉と北投温泉の北投石が全く同じ生成機構で生成されるものであることが実証されたわけである。まさに歴史的な (?) 感動の瞬間であった。こうして、玉川温泉と北投温泉の北投石は、名実ともに、全く同じ固溶体系列の鉱物であり、同様な共沈殿現象という生成機構をもち生成されるものであることが明らかとなったのである。



Fig. 5 Low-lead hokutolite formed at Peito Hot Spring, Taiwan.

図 5 台湾北投温泉産低鉛含有北投石

Table 3A Chemical compositions of low-lead hokutolite precipitated at Peito Hot Spring.

表 3A 台湾北投温泉産低鉛含有北投石の化学組成

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

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

** Fe は構造的に重晶石の結晶格子には入っていない。

Table 3B Lattice constants of low-lead hokutolite precipitated at Peito Hot Spring.

表 3B 台湾北投温泉産低鉛含有北投石の格子定数と格子体積

Sample No.	a(A)	b(A)	c(A)	V(A 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)

4. 縞状北投石の分類と放射能

4.1 縞状北投石の化学組成と分類

北投石には褐色の結晶層（褐色層）と白色の結晶層（白色層）が交互に縞状に層をなすものが存在する。これを縞状構造（Banded Structure）と呼び、このような構造をもつ北投石を縞状北投石と呼んでいる。通常は褐色層の方が白色層に比べ鉛含有量が大きく、鉄なども同様の傾向をもつものが多い（菅沼, 1930）。しかし、白色層の方が褐色層よりも鉛含有量が大きいという報告もある（柴田・須藤, 1964）。筆者は玉川温泉の縞状北投石に実際にこのような両タイプのものが存在することを見出し、化学分析を行うとともに、前者を色正常、後者を色異常と名付けて区別した（佐々木, 2002; Sasaki, 2002, 2003）。図 6A に縞状北投石の写真、および図 6B に模式図、表 4 に各結晶層の化学組成を示した。

縞状北投石の放射能については、菅沼（1930）は白色層の方が褐色層よりも放射能が強いとしており、柴田・須藤（1964）も白色層（淡色層）の方が褐色層よりも放射能が強いと記している。しかし、いずれの報告も具体的な数値データは示されておらず、その詳細は明らかではない。北投石



Fig. 6A Banded structure hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring.

図 6A 玉川温泉産縞状北投石

中の放射能の強さは結晶層に含まれる放射性元素のラジウムによるものであると考えられており、核種の同定やその含有量について測定実験が行われている (Saito, Sasaki, and Sakai, 1963 : Hamaguchi and Lee, 1963, etc). しかし、縞状の北投石については系統的な研究はこれまであまり行われておらず、その生成条件についても詳しいところはよくわかっていなかった。

筆者は、これまで縞状北投石の各結晶層の化学組成を調べるとともに、各結晶層の放射性核種の同定および放射能強度を測定し、比較するとともに、結晶層の色と放射能の関係を検討し、色正常のものとは色異常のもので結晶層の色と放射能強度との関係にどのような違いがあるのか (あるいはないのか) についても検討した。また、放射性核種を用いて縞状北投石の各結晶層の成長年数や成

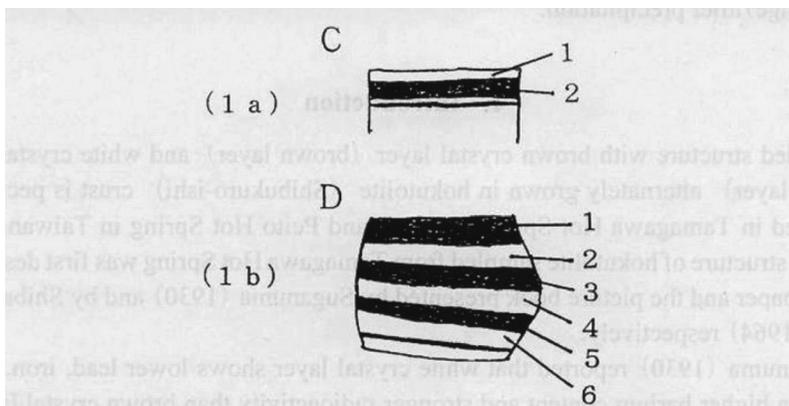


Fig. 6B Illustrated banded structure hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring.
図 6B 玉川温泉産縞状北投石の模式図

Table 4 Chemical compositions of each crystal layer of banded structure hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring.

表 4 玉川温泉産縞状北投石の各層の化学組成

Sample No.	BaO		PbO		SrO		CaO		Fe ₂ O ₃ ^{*2}
	(wt. %)	(mol%) ^{*1}							
C1 (w) ^{*3}	43.89	94.37	3.73	5.51	0.02	0.06	0.01	0.06	0.20
C2 (b)	45.98	85.08	10.58	13.45	0.24	0.66	0.16	0.81	0.12
D1 (b)	38.08	85.23	8.91	13.70	0.14	0.46	0.10	0.61	0.41
D2 (w)	43.19	85.11	10.13	13.71	0.22	0.64	0.10	0.54	0.16
D3 (b)	40.40	86.74	7.95	11.73	0.28	0.89	0.11	0.65	0.06
D4 (w)	40.74	84.39	9.72	13.83	0.38	1.16	0.11	0.61	0.06
D5 (b)	38.45	86.86	7.65	11.87	0.19	0.64	0.10	0.63	0.45
D6 (w)	43.16	90.40	6.48	9.32	0.07	0.22	0.01	0.06	0.16
S ^{*4}	48.43	81.56	14.80	17.12	0.28	0.70	0.14	0.62	0.13

^{*1} Composition in mol% as to barium, lead, strontium and calcium.

^{*2} Iron ion is not situated in crystal lattice of hokutolite.

^{*3} Color of each crystal layer (b : brown, w : white).

^{*4} Hokutolite sample formed at Yubana fall till 1989.

長速度なども求め、縞状北投石の成因についても考察した (佐々木, 2012)。

4.2 縞状北投石の放射能

試料は筆者らにより化学分析され報告されている縞状北投石を用いた (表4)。今回の測定では、この縞状北投石の試料の褐色層と白色層の各結晶層を削り取り、それぞれ粉碎して、粉末状試料として、含有する放射性核種の特種とガンマ線測定を行った。測定には大阪大学ラジオアイソトープ総合センターの、鉛遮蔽体 (Canberra Model737) 中に設置した井戸型ゲルマニウム半導体ガンマ線スペクトロメーター (Canberra GCW2022) を使用した。

注目したガンマ線は齊藤ら (2008) により議論された 352 keV ガンマ線 (^{214}Pb 由来で ^{226}Ra 量の指標)、911 keV ガンマ線 (^{228}Ac 由来で ^{228}Ra 量の指標)、および 239 keV ガンマ線 (^{212}Pb 由来で ^{228}Th 量の指標) の3本である。測定結果を表5に示す。

これらの値より、色正常のものについては従来から言われているように、白色層の方が褐色層よりも放射能強度が大きいこと、また、色異常のものについてもやはりおおむね白色層の方が大きい放射能強度をもつことがわかる。これは同様の粉末試料を用いて筆者がこれまで GM カウンター (サーベイメーター) で行った測定結果と同様の傾向であり、色正常のものについては菅沼 (1930) による報告と同様の傾向が、また色異常のものについても柴田・須藤らによる記述 (1964) と同様の傾向が得られたことになる。色正常のものとは色異常のものでは結晶層の色と鉛含有量の関係が逆になるが、色と放射能に関してはいずれのタイプも白色層の方が大きい放射能強度をもつという傾向を示している。

4.3 縞状北投石の色と放射能

従来、北投石の褐色の原因としては鉛や鉄成分の寄与が大きいとされている。鉛含有量と色の関係については、色正常と色異常のものについては逆の傾向があり、色正常では鉛含有量 (mol%) が大きい程結晶の褐色度が大きく (高野・綿拔, 1972)、色異常のタイプでは鉛含有量 (mol%) が大きい程結晶の白色度が大きいこと (佐々木, 2002) がわかっている。また、鉄含有量 (wt.%) と色の関係については、色正常、色異常のいずれについても明瞭な関係は見い出されていないことをす

Table 5 Radioactivities of several nuclear species in each crystal layer of banded structure hokutolite formed at Tamagawa Hot Spring.

表 5 玉川温泉産縞状北投石の各層の放射能強度 (Bq/g)

Sample	^{226}Ra (Bq/g)	^{228}Ra (Bq/g)	^{228}Th (Bq/g)
C1 (w)	12.1 ± 0.3	< 0.0005	< 0.05
C2 (b)	9.8 ± 0.3	< 0.0005	< 0.05
D1 (b)	25.7 ± 0.3	0.338 ± 0.050	< 0.50
D2 (w)	34.0 ± 0.3	< 0.0005	< 0.05
D3 (b)	28.9 ± 0.3	< 0.0005	< 0.05
D4 (w)	26.4 ± 0.3	< 0.0005	< 0.05
D5 (b)	24.4 ± 0.2	0.309 ± 0.037	< 0.50
D6 (w)	34.0 ± 0.3	< 0.0005	< 0.05
S	2.13 ± 0.05	16.5 ± 0.2	25.3 ± 0.1

に報告している。それでは放射能についてはどうかといえば、色正常のものは鉛含有量 (mol%) と放射能は負の相関をもつことが知られているが、今回の測定の結果より色異常のものはおおむね正の相関という逆の関係にあることが明らかとなった。また、鉄含有量と放射能の関係については、色正常、色異常のいずれについても、色の場合と同様、明瞭な相関関係は見い出されない。鉛や鉄の場合と同様、バリウム、ストロンチウムなどの成分をとっても共通な相関関係をもつ因子はないようにみえる (表 4, 表 5 参照)。それでは色正常、色異常いずれのタイプの縞状北投石についても放射線量に影響を与える共通した因子は何なのであろうか。

この問題に関して、筆者は色異常の縞状北投石の結晶層の色の原因は結晶層中に存在する他の共存物質に由来するものである可能性を示唆したが、これは各結晶層中に占める硫酸塩相の割合と色との関係から推定されたものであった。すなわち、色異常の縞状北投石の結晶層の色の原因は結晶層の主たる構成物質である硫酸塩相中の鉛や鉄によるものではなく、他の共存物質によるものである。また、化学組成が縞状に変化する原因としては、溶液の化学組成や温度など結晶成長環境の時間的変化を考えるのが妥当であると考えた。ここで大切なことは、色異常の縞状北投石においては褐色層と白色層で硫酸塩相の割合が大きく異なることである。それは結晶層中に占めるバリウム含有量 (wt.%) や鉛含有量 (wt.%) の総計を見ればよくわかる。すなわち、鉛含有量が大きいものはバリウム含有量も高く、硫酸塩相が多いということであり、これがバルクとして放射能を大きくさせている可能性がある。その放射線源は硫酸バリウムや硫酸鉛に共沈殿するラジウムによるものである。バリウム含有量や鉛含有量の大きさ (wt.%) は結晶層中の硫酸塩相の量 (割合) に依存する。しかし、硫酸塩相の割合が大きいかからといって硫酸塩相の成長速度が大きいかというわけではない。成長速度を見積もるためには実際に成長に要した時間と結晶の量が必要だが、過去に成長した試料からそれを見積もるのは困難である。結晶層中の放射線強度の違いから見積もるという方法もあるが、これについては後述する。

その前に考えてみたいのが、すでに述べた筆者らの開発した現象論的方程式を用いた方法である。これは溶液の化学組成から生成される固溶体結晶の化学組成と結晶成長速度のシミュレーション (佐々木, 1991; 佐々木・綿抜, 1995) を行うもので、この方法を用いれば、与えられた組成の熱水からどのような化学組成の結晶がどのような成長速度で成長するかを計算で求めることができる。逆に、成長した結晶の化学組成からその成長速度や結晶を生成した熱水の化学組成を推定することもできる。このシミュレーションを行えば、硫酸塩中の鉛含有量が大きなものは大きな結晶成長速度をもち、鉛含有量が小さなものは小さな成長速度で成長したものであるといえるわけである。成長速度が小さいということは反応速度と化学平衡の関係で言えば、より化学平衡に近い状態で成長したと考えられる。

いま硫酸バリウム (ないし硫酸鉛) に取り込まれるラジウムの量を考える場合、分配論的には、結晶成長速度と分配係数 (みかけの分配係数) の間にどのような関係があるのかを考える必要がある。硫酸バリウムに対するラジウムの分配はすでに述べたように、enrichment system であるから、均質分配係数とみかけの分配係数の間には (2-2) 式のような関係がある。したがって、結晶成長速度が小さくなり、溶液と結晶間が化学平衡に近づくと分配係数は大きくなる。同様の関係が硫酸鉛とラジウムについても成り立つが、硫酸鉛に対するラジウムの分配係数は硫酸バリウムに対するそれよりも大きい。一方、硫酸バリウムに対して鉛の分配は depletion system であり、結晶成長速度が小さくなり、溶液と結晶間が化学平衡に近づくと硫酸バリウムに対する鉛のみかけの分配係数は小さくなる。ラジウムの取り込みに関し硫酸バリウムと硫酸鉛は競合関係にあるが、平均で考えた場合、やはり成長速度の小さい場合の方が、ラジウムの取り込みに関し、全体としてみかけの分配係数が大きくなり、結晶中により多くのラジウムが取り込まれ、放射線強度が増すと考えられ

る。すなわち鉛の少ない白色層の方が放射能が強いことになり、これにより色正常型の縞状北投石の放射能分布が説明される。

それでは色異常の縞状北投石の放射能はどのように説明されるのであろうか。ラジウムの取り込みに関し、色正常の場合と同じように考えれば、鉛の少ない褐色層は鉛の多い白色層よりも平衡に近い状態で成長したと考えられるから、層全体としてラジウムのみかけの分配係数は幾分大きくなるはずであるが、これについてはすでに述べたように、褐色層と白色層中の硫酸塩相の割合が重要である。色異常の縞状北投石においては褐色層は硫酸塩相以外のものを含んでおり、硫酸塩相の量は硫酸バリウムと硫酸鉛の合計でおよそ10%程度白色層より下回っている。それにより層全体としてはラジウムの濃度が薄まり、放射能も低くなるものと考えられる。これらを総合して色異常の縞状北投石では白色層の方がラジウムが多くなり、放射能強度が大きくなると考えられるのである。

4.4 放射性核種による縞状北投石の成長速度の算定

北投石中の放射性同位体 ^{226}Ra と ^{228}Ra の量から北投石が生成してからの時間を見積もることができ、その原理は次のようになる。 ^{226}Ra と ^{228}Ra の半減期はそれぞれ1600年、5.8年であることから、両者の崩壊定数（壊変定数） λ はそれぞれ0.00043, 0.12 (y^{-1}) となるので、北投石の生成してからの時間を t とすると次のような関係式が成り立つ。

$$N(^{226}\text{Ra}) = N_0(^{226}\text{Ra}) \times \exp(-0.00043t) \quad (4-1)$$

$$N(^{228}\text{Ra}) = N_0(^{228}\text{Ra}) \times \exp(-0.12t) \quad (4-2)$$

(4-1), (4-2) より

$$N(^{226}\text{Ra})/N(^{228}\text{Ra}) = N_0(^{226}\text{Ra})/N_0(^{228}\text{Ra}) \times \exp(-0.00043t + 0.12t) \quad (4-3)$$

ここで、 $N_0(^{226}\text{Ra})$, $N_0(^{228}\text{Ra})$ は ^{226}Ra と ^{228}Ra の初期濃度、 $N(^{226}\text{Ra})$, $N(^{228}\text{Ra})$ は t 年後の濃度を表し、 $N_0(^{226}\text{Ra})/N_0(^{228}\text{Ra})$ は ^{226}Ra と ^{228}Ra の初期濃度比、 $N(^{226}\text{Ra})/N(^{228}\text{Ra})$ は t 年後の濃度比を表す。前者の比はほぼ1/20であることが示されており（齋藤ら, 2008）、本研究でもこの値を用いるものとする。

しかし、ここで注意しなければならないことがある。大久保ら（Okubo and Sakanoue, 1975）が指摘したように、北投石にはトリウムの同位体 ^{232}Th が含まれることがあるので、その ^{232}Th の崩壊による ^{228}Ra が ^{228}Ra の濃度として含まれている可能性があることである。筆者は今回測定された縞状北投石中のD1, D5層の試料中の ^{228}Ra の値にそれが含まれており、他の層にはそれが含まれていないと考えた。D5層の ^{228}Ra の値がその ^{232}Th 由来の値であり（D5層の ^{232}Th 由来でない ^{228}Ra の残存量は <0.0005 のはず）、D1の値には生成時に含まれていた ^{228}Ra の残り、生成時に含まれていた ^{232}Th の崩壊による ^{228}Ra の両方が含まれていると考える。したがって、D1とD5の差

$$0.338 - 0.309 = 0.029 \text{ Bq/g} \quad (4-4)$$

が生成時に含まれていた ^{228}Ra の残存量であると考えられる。なおD5層の ^{228}Ra の値の測定誤差 (± 0.037) は主に ^{232}Th 由来の ^{228}Ra の誤差であると考えられるが、 ^{232}Th 由来の ^{228}Ra の値はD1層とD5層でほとんど同じであると考えられるから、(4-4)式の差の値は ^{232}Th 由来でない ^{228}Ra の値として十分有意であると考えられる。その値と ^{226}Ra の値25.7からD1層の生成時からの時間を求めると、式(4-3)より

$$25.7/0.029 = 1/20 \times \exp(-0.00043t + 0.12t) \quad (4-5)$$

となり, $t=81.8$ 年となる. また, D2 層の ^{226}Ra の値は検出限界の 0.0005 Bq/g 以下であるから, 生成時からの時間は式 (4-3) より

$$34.0/0.0005 = 1/20 \times \exp(-0.00043t + 0.12t) \quad (4-6)$$

となり, $t=118.1$ 年以上ということになる. したがって, D1 層と D2 層の生成年代の時間差は

$$118.1 - 81.8 = 36.3 \text{ 年} \approx 36 \text{ 年} \quad (4-7)$$

以上ということになり, D1 層と D2 層の間隔はおよそ 3.5 mm であるから, 結晶成長速度は平均して

$$3.5 \text{ mm}/36 \text{ y} = 0.097 \text{ mm/y} \quad (4-8)$$

以下ということになる (佐々木他, 2010). この値は斉藤ら (Saito N. *et al.*, 1963) による値 0.09 mm/y と良い一致を示している. なお, この方法では C1 層と C2 層の年代に有意な差は見いだせないで, 結晶 C の成長速度を見積もることは困難である.

4.5 縞状北投石中の Th について

次に, 縞状北投石の D1, D5 層に含まれている Th について考えよう. まず, D5 層に含まれる 0.309 Bq/g の放射能をもたらす ^{232}Th の量を求める. ^{232}Th の半減期は 140 億年 ($140 \times 10^8 \text{ y}$) であるから, 崩壊定数は $\lambda = 4.95 \times 10^{-11} (\text{y}^{-1})$ となり, これより, ^{232}Th の 1 g あたりの崩壊速度は原子数で

$$\begin{aligned} dN/dt &= -4.95 \times 10^{-11} \times N \\ &= -4.95 \times 10^{-11} \times 1/232 \times 6.02 \times 10^{23} \\ &= -1.28 \times 10^{11} / \text{y} \end{aligned} \quad (4-9)$$

となり, 1 秒あたり崩壊する原子数は

$$\begin{aligned} 1.28 \times 10^{11} / (365 \times 24 \times 60 \times 60) &= 4.06 \times 10^3 / \text{sec/g} \\ &= 4.06 \times 10^3 \text{ Bq/g} \end{aligned} \quad (4-10)$$

となる. したがって, D5 層の 0.309 Bq/g の放射能をもたらす ^{232}Th の量は 1 g 中に

$$1000 \text{ mg} \times 0.309 / (4.06 \times 10^3) = 0.0761 \text{ mg} \quad (4-11)$$

存在することになる. すなわち, 含有率は

$$0.0761 \text{ mg}/1000 \text{ mg} \times 1000000 = 76.1 \text{ ppm} \approx 76 \text{ ppm} \quad (4-12)$$

となる. Th には数多くの放射性同位体が存在するが, D1 層と D5 層の ^{232}Th 以外の同位体はあまり含まれていない. Th の地殻中の元素存在度は 7.2 ppm であるから, 褐色層の D1, D5 は ^{232}Th だけでも平均的な地殻の Th 含有量のおよそ 10 倍以上含まれていることがわかる. 一般に Th の含有量は Fe の含有量と相関をもつといわれている (Okubo and Sakanoue, 1975) が, これが色異常の縞状北投石の褐色層の色と何らかの関わりがある可能性もある. しかし, なぜこの褐色の 2 層だけに他の層に比べ Fe や Th が多く含まれるのか, そして, その供給源は何であるのか, については興味深い, 現在のところ明らかではない.

謝 辞

これまで、筆者らの北投石に関する一連の研究に関しては多くの方々のお世話になり、激励をいただきました。ここに謹んで深く御礼申し上げるとともに、このような特別講演の機会を与えて下さった濱田眞之大会運営委員長に心より感謝申し上げます。

引用文献

- Okamoto, Y. (1911) : On a Radioactive Mineral found as Crust under the Hot Spring Water of Hokutolite in Taiwan. *J. Geol. Soc. Japan*, **18**, 19-26.
- Ohashi, R. (1920) : Note on the plumbiferous Barytes from Shibukuro, prefecture of Akita, Japan. *Miner. Mag.*, **19**, 73-76.
- 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.
- 南 英一 (1954) : 玉川温泉の北投石について, *鉱物学雑誌*, **2**, 1-23.
- 高野幸雄 (1959) : 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.
- Minami, E. (1963) : *Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs*, Tokyo.
- Takano, B., Watanuki, K. (1972) : Strontium and calcium coprecipitation with lead-bearing barite from hot spring water. *Geochem. J.*, **6**, 1-9.
- Sasaki, N. (1986) : Analysis of the 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.
- Sasaki, N., Watanuki, K. (1988) : 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.
- Sasaki, N. (1991) : Analysis of non-equilibrium partition of elements between minerals and hydrothermal solution. *Mem. Fac. Educ. Kagawa Univ. II*, **41**, 41-56.
- Sasaki, N., Yamashita, A., Watanuki, K. (1992) : The chemical composition of plumbean barite (hokutolite) precipitated from 1981 to 1990 at Tamagawa Hot Springs, Akita prefecture, Japan, *Mineral. J.*, **16**, 49-59.
- 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**, 113-121.
- 佐々木信行, 綿抜邦彦 (1990) : 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.
- 佐々木信行, 綿抜邦彦, 湊 秀雄 (1991) : 低鉛北投石の生成条件, *温泉科学*, **41**, 209-216.
- 佐々木信行, 綿抜邦彦 (1995) : 天然無機化合物, *裳華房*, 100-130.
- 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.
- 佐々木信行 (2017) : 温泉に魅せられて ～北投石生成の謎に挑む～, *化学*, **72**, 48-52.
- 柴田秀賢, 須藤俊男 (1964) : 鉱物岩石検索図鑑, *北隆館*, 119.
- 佐々木信行 (2002) : 縞状北投石中の微量成分の分布, *温泉科学*, **51**, 175-183.
- Sasaki, N. (2002) : A classification and formation mechanism of banded structure formed in hokutolite crust. *Mem. Fac. Educ. Kagawa Univ. II*, **52**, 31-43.
- Sasaki, N. (2003) : A classification and formation mechanism of banded structure formed in hokutolite crust. *Proceedings of the 38th Conference of Societe Internationale des Techniques Hydrothermales*.

- Saito, N., Sasaki, Y, and Sakai, H. (1963) : Radiochemical Interpretation on the Formation of Hokutolite. *Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs*, 182-198, Tokyo.
- Hamaguchi, H., Lee, Y.T. (1963) : Study of Radioactivity of Hokutolite. *Geochemistry of the Tamagawa Hot Springs*, 153-162, Tokyo.
- 佐々木信行, 流郷 忍, 堀口 昇 (2012) : 縞状北投石中の放射性核種の分布について, *Mem. Fac. Educ. Kagawa Univ.* II, **62**, 95-104.
- 齊藤 敬, 山形武靖, 永井尚生 (2008) : 玉川温泉の湯花中の放射能, *温泉科学*, **57**, 206-214.
- 佐々木信行, 斎藤 直, 齊藤 敬, 綿抜邦彦 (2010) : 放射能分布よりみた縞状北投石の生成速度, *日本温泉科学会第 63 回大会講演要旨集*.
- Okubo, T. and Sakanoue, M. (1975) : Radioactive Disequilibrium of Thorium Series Nuclides in Hot Spring Deposits, *Geochem. J.*, **9**, 221-226.