

原 著

## 別府温泉明礬地区における湯の花の生成：化学的考察

一國雅巳<sup>1)</sup>, 加藤暢浩<sup>2)</sup>, 大谷大二郎<sup>2)</sup>

(平成 21 年 6 月 9 日受付, 平成 21 年 7 月 17 日受理)

### Chemical Consideration on the Formation of Yunohana Sinter at the Myoban Area, Beppu Hot Springs

Masami ICHIKUNI<sup>1)</sup>, Nobuhiro KATO<sup>2)</sup> and Daijiro OTANI<sup>2)</sup>

#### Abstract

An evaporate-like precipitate containing halotrichite and/or alunogen, named Yunohana or sinter for its use as bath additive, is produced in a thatched cottage at the Myoban area, Beppu Hot Springs, by a traditional technique, which consists of percolation of H<sub>2</sub>S-containing fumarolic gases through blue clay bed and evaporative crystallization from resulting solution on the surface of the clay bed.

In this process, H<sub>2</sub>S is oxidized to H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, which extracts aluminum and iron from clay minerals. Blue clay, composed mainly of smectite and kaolinite, is also characterized by the presence of fine-grained pyrite. Pyrite is oxidatively-decomposed to give H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and FeSO<sub>4</sub>. Chemical behavior of iron through the formation of Yunohana depends on its oxidation state: Divalent iron forms halotrichite with Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, while trivalent iron independent ferric minerals, thus resulting in red-colored Yunohana. To produce Yunohana with a high yield, supply of blue clay rich in divalent iron is essential. The addition of trivalent iron to blue clay was found to be ineffective in promoting halotrichite formation.

Key words : Beppu Hot Springs, sinter, halotrichite, alunogen, blue clay

#### 要 旨

別府温泉明礬地区において青粘土層に噴気を通じることで製造されている湯の花はハロトリカイト, アルノーゲンからなる蒸発残留岩類似の物質である。噴気中の硫化水素が青粘土層中

<sup>1)</sup> 東京工業大学名誉教授, (連絡先) 〒241-0801 横浜市旭区若葉台 1-7-504. <sup>1)</sup> Professor Emeritus at Tokyo Institute of Technology, (Contact address) 1-7-504 Wakabadai, Asahi-ku, Yokohama 241-0801, Japan.

<sup>2)</sup> ワミレスコスメティックス株式会社 ワミレスホリスティックビューティー研究所, 〒233-0003 横浜市港南区港南 2-3-12. <sup>2)</sup> Wamiles Cosmetics Inc., Wamiles Holistic Beauty Research Center, 2-3-12 Konan, Konan-ku, Yokohama 233-0003, Japan.

で硫酸に酸化され、これが粘土と反応することでアルミニウム、鉄を含む硫酸酸性溶液が生成する。この溶液が粘土層表面で蒸発乾固することで湯の花が析出する。青粘土にはスメクタイト、カオリナイトとともに微粒の黄鉄鉱が含まれる。鉄イオンはスメクタイトばかりでなく黄鉄鉱からも供給される。Fe<sup>2+</sup>はAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>と作用してハロトリカイトを与えるが、Fe<sup>3+</sup>は独立した硫酸鉄(Ⅲ)鉱物を生成する。湯の花の収量を高めるためにはFe(Ⅱ)に富む青粘土の使用が不可欠である。

キーワード：別府温泉、湯の花、ハロトリカイト、アルノーゲン、青粘土

## 1. はじめに

別府明礬温泉の特産品に湯の花がある。通常の“湯の花”は温泉水から析出した不溶性の物質のことで、硫黄華、石灰華などが代表的である。湯の花の原料は現地で青粘土と呼んでいる黄鉄鉱を含む粘土であって、この粘土に噴気作用させて得られる変質生成物である。従って生成過程、化学組成とも一般に考えられている“湯の花”とは全く異なるものである。

湯の花は湯の花小屋とよばれる小屋の中で青粘土を踏み固めてつくった床の下から噴気を導入することで製造される。小屋の屋根は藁と萱で葺いてあり、これによって小屋内部の温度と湿度が湯の花の生成に適した環境に維持されている。噴気には硫化水素が含まれているが、これが粘土層中で硫酸にまで酸化される。硫酸は青粘土を分解し、鉄(Ⅱ)とアルミニウムの含水硫酸塩を生成する。これが湯の花であって、主成分鉱物はハロトリカイト Al<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·22H<sub>2</sub>O とアルノーゲン Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (n=16~18) である。

青粘土を一回仕込むと数か月にわたって湯の花の採取が可能である。その成長速度は1mm/day前後であり、一か月に一回程度の割合で湯の花を掻き取って出荷する。この製法は世界的にも珍しいもので2006年には国の重要無形民俗文化財に指定された。恒松(2007)は湯の花製造の全般にわたる詳細な記録を著作として発表した。

湯の花の化学的研究は主として1960年代に行われたが、それでもなお多くの問題点が残されている。たとえば、湯の花の研究において最も重要な湯の花の化学組成・鉱物組成でさえ報告例が少ない。そのために原料の青粘土と湯の花が化学的にどのように関連しているかさ解明されていない。この研究の目的は今後の湯の花研究の方向付けを行うとともに、そのための予備的試験の結果を報告することにある。

## 2. 湯の花の化学組成

湯の花の化学組成に関しては南ら(1966)による分析例のほか、古賀(1965)が引用した大分県衛生研究所によるもの、大分県鉱泉誌(大分県厚生部、1970)に記載されたものがある。これらをTable 1に示す。比較のためにLovas(1986)が報告した純度の高いハロトリカイトの分析値も併記した。なおここには引用しなかったが恒松(2007, p.120)にも3例の分析値が収録されている。

純粋なハロトリカイトの分析値(4)と比較したとき、(1)と(2)は明らかにH<sub>2</sub>Oが過少である。これは試料の乾燥条件の違いによるもので(3)と(4)が風乾であるのに対し、(1)と(2)はおそらく100℃付近で乾燥したものである。そのため結晶水の一部が失われているのである。その結果、(1)と(2)ではH<sub>2</sub>O以外の成分の値が風乾試料よりも25%ほど大きくなっている。Lockeら(2007)は加熱によるハロトリカイトの脱水過程を研究し、72℃までの加熱で23.48%ものH<sub>2</sub>Oが失われることを示した。この結果を用いて失われたH<sub>2</sub>Oに対する補正を行うと分析値(1)~(4)の一致はかなり改善される。

Table 1 Chemical composition of Yunohana Sinter  
(Content given in %.  $\Sigma\text{Fe}/\text{Al}$  shows total Fe/Al in molar ratio. For the items denoted by an asterisk, see footnote.)

表 1 湯の花の化学組成  
(単位は%, ただし  $\Sigma\text{Fe}/\text{Al}$  は Fe(II)+Fe(III) と Al の比 (モル比) を示す。  
\* の付いた欄または数値については表の下の注を参照のこと)

	1	2	3	4
Na <sub>2</sub> O	0.30	0.04	0.08	0.05
K <sub>2</sub> O	0.10	0.04	0.03	0.02
MgO	0.66	0.61	0.34	0.13
CaO	0.32		0.14	
MnO		0.21		0.05
FeO	4.73	*	5.75	9.00
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.73	6.47*	1.75	0.22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.19	14.37	11.23	10.61
SO <sub>3</sub>	*	50.03	33.03	35.39
H <sub>2</sub> O	28.41	24.07	46.28	43.78
Insol		4.17*	1.30	
Total			99.93	99.25
$\Sigma\text{Fe}/\text{Al}$	0.27	0.29	0.46	0.61

- 1: 大分県衛生研究所による分析 (古賀, 1965). SO<sub>3</sub> の値は明らかに過少であるのでこの表には示さなかった。
- 2: 大分県鉱泉誌 (大分県厚生部, 1970, p. 457) による。FeO の分析値はないが、これは全 Fe を便宜的に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として表現したものと考えられる。また不溶物 (Insol) は原報に不溶性夾雑物、遊離 S, SiO<sub>2</sub> とある分析値を合算したものである。
- 3: 南ら (1966) による。なお小坂 (2008) にも同じデータが示されている。
- 4: Lovas (1986) によるハロトリカイトの分析値。

湯の花が純粋なハロトリカイトではなくアルノーゲンも含むことは多くの研究者によって指摘されている。Table 1 で湯の花の  $\Sigma\text{Fe}/\text{Al}$  は純粋なハロトリカイトに対する値 0.5 よりも小さい。これはアルノーゲンの混在を示唆する。しかし不純物はそれだけではない。表から分かるように Fe の一部は +3 価の状態にある。湯の花には白い湯の花と赤い湯の花のあることが知られている。赤い色は Fe(III) 化合物、おそらくは一般に水酸化鉄(III) とよばれているものか、その類縁の化合物であろう。粘土層中で硫酸が生成することから水酸化鉄(III) の OH 基は部分的に SO<sub>4</sub> 基で置換されていることが予想される。

白い湯の花と赤い湯の花の化学組成の違いを調べるために、それぞれの 10% 水溶液の分析を行った。試料の湯の花は 2005 年に現地の湯の花製造家から提供されたものである。その結果は Table 2 の通りである。なお湯の花は入手したものを風乾せずにそのまま使用した。これはできるだけ酸化を防止して正確に Fe<sup>2+</sup> と Fe<sup>3+</sup> の濃度を求めるためである。試料を水に溶解するとき、どちらの試料でも少量の不溶物が認められた。両者の大きな相違点は Fe<sup>3+</sup> の濃度にある。赤い湯の花では明らかに Fe<sup>3+</sup> の濃度が高い。このことは恒松 (2007, p. 54) が白い湯の花と赤い湯の花を水に溶解して得た溶液の色の違いとも一致する。

このデータの解釈であるが、どちらの試料も純粋なハロトリカイトではない。ハロトリカイトの

Table 2 Chemical analysis of 10% solutions of white-colored and red-colored Yunohana Sinter (Concentration given in mg/L)

表 2 白い湯の花および赤い湯の花 10% 水溶液の分析値 (濃度の単位は mg/L)

	White-colored Yunohana	Red-colored Yunohana
Na <sup>+</sup>	13	0.9
K <sup>+</sup>	<0.5	<0.5
Mg <sup>2+</sup>	66	77
Ca <sup>2+</sup>	21	47
Mn <sup>2+</sup>	7.4	8.4
Fe <sup>2+</sup>	5200	5100
Fe <sup>3+</sup>	3600	4900
Al <sup>3+</sup>	4200	4100
F <sup>-</sup>	3.5	3.7
Cl <sup>-</sup>	110	48
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41000	43000*

\*この濃度は実測ではなく、陽イオンと陰イオンの当量の差から計算したものである。

理想式では Fe<sup>2+</sup>:Al<sup>3+</sup> はモル比で 1:2 である。この比は白い湯の花で 1:1.68, 赤い湯の花で 1:1.67 となり, Al<sup>3+</sup> が不足, あるいは Fe<sup>2+</sup> が過剰ということになる。ここでは Al<sup>3+</sup> のすべてがハロトリカイトを構成するものと仮定すれば, 鉄の過剰分は硫酸鉄(II)水和物と硫酸鉄(III)水和物またはこれの部分的加水分解物の混合物(以下これらを硫酸鉄鉱物と総称する)ということになる。過剰の鉄のうちで Fe(III)化合物の量が多ければ湯の花は黄色から褐色を帯びることになる。これが赤い湯の花である。

これらの湯の花溶液の ΣFe/Al 比(モル比)はハロトリカイトの生成に必要な ΣFe/Al 比よりも大きい, すなわち, Fe が過剰である。南ら(1966)は火山・温泉地域において岩石の変朽から生じた二次生成物である鉄・アルミニウムの含水硫酸塩の化学組成を調べ, これらの ΣFe/Al 比が 0 と 0.5 の間にあり, 鉱物学的にはアルノーゲンとハロトリカイトの混合物であること, 変朽の初期においては主として

ハロトリカイトが生成し, これが時間の経過とともにアルノーゲンを伴うようになり, 最終的にはアルノーゲンだけになることを結論した。すなわち, 二次生成物の ΣFe/Al 比は 0.5 から始まり, 次第に減少して最終的には 0 になるというのである。

しかし湯の花のような人工的な産物においては人為的な影響が強く見られるので南ら(1966)の結論がそのまま適用されるとは限らない。たとえば, 白い湯の花の生産には硫黄分に富む青粘土(明礬地区産の青粘土), 赤い湯の花の生産には硫黄分が少なく, 酸化鉄を含む青粘土(湯山地区産の青粘土)が適しているとされている(恒松, 2007, p. 87)。鉄の含量が高く, しかもそれが溶出しやすい青粘土を原料とするならば ΣFe/Al 比が 0.5 よりも大きい湯の花の生成も可能である。この場合, 過剰の鉄(II)は緑礬 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O を形成するであろう。古賀(1965)も湯の花の X 線回折を行い, その主成分が硫酸アルミニウム水和物であり, これに硫酸鉄(II)七水和物, 硫酸鉄(III)が伴うと述べている。しかしハロトリカイトについての記述はない。

以上の議論から分かるように, ΣFe/Al 比が 0.5 に近い湯の花であってもそれがハロトリカイトを主成分とするとは限らない。湯の花はハロトリカイト, アルノーゲン, 種々の硫酸鉄鉱物からなる複雑な混合物であって, 全体としては不均質な物質である。とくに鉄の酸化状態によって含まれる鉱物種は変化する。ハロトリカイト以外の鉄鉱物についての詳細な研究が待たれる。

微量成分の存在状態に関する研究はほとんどないといってよい。マグネシウム, マンガン(II)はハロトリカイト中の鉄(II)を置換しているものと考えられている(Locke *et al.*, 2007)。Table 2 から明らかなように陰イオン性微量成分としてはフッ化物イオンと塩化物イオンが認められる。これらの存在状態に関しては推定の域を出ないのが実情である。

### 3. 湯の花の成長に関与する因子

#### 3.1 湯の花小屋の構造

湯の花小屋の構造は恒松 (2007, p. 102) が詳述している。小屋の床は割栗石を並べた基礎の上に白色化した粘土を敷き詰めた構造をもっている。石と石のすき間は噴気の通路となっている。主要な通路が本線硫気溝, そこから枝分かれした通路が支線硫気溝である。噴気は本線硫気溝に導入される。噴気は本線から支線へ, さらに個々の割栗石のすき間へと流れ込み, その一部が粘土層中に浸透する。余剰の噴気は小屋の外へ放出される。

伝統的な湯の花製造においては, 職人が塊状の青粘土をハンマーで碎きながら床の上に一様に敷きつめ, その上を地下足袋で平らになるように踏み固める。職人はこの作業を背の低い腰掛に座ったままで行う。腰掛全体は板の上に載った構造をしているので, 職人が作業する位置をずらしていくことで踏み固めた粘土はさらに平らになる。作業簡素化の試みとして土木用の地ならし機を使用したこともあったが, これは湯の花の製造に対しては逆効果であったという。このことも粘土層の多孔度の重要性を示唆するものである。

湯の花の主成分とされるハロトリカイト, アルノーゲンとはともに非常に水に溶けやすい鉱物である。粘土層中で生成した湯の花を構成するイオン ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) を粘土層の表面まで輸送する媒体は水である。構成イオンを含む溶液は毛管現象と噴気の圧力によって表面まで押し出されるが, そこで湯の花として析出するためには水分の蒸発が起こらなければならない。湯の花小屋の内部の空気は水蒸気で飽和しているように考えられるが, 実際は換気がよく行われ, 外気の相対湿度とほぼ同じになっている (恒松, 2007, p. 110)。小屋の屋根は雨水の浸入を防ぐばかりでなく, 余分の水蒸気を外部に放出する通路としての役割も担っている。粘土層が適度な多孔度を保持していることも湯の花の晶出を容易にする要因となっている。

#### 3.2 硫化水素の酸化による硫酸の生成

この地区の噴気自体は酸素を含まない。噴気の主成分は水蒸気であるが, それに次いで二酸化炭素が多く, 硫化水素がそれに次いでいる。噴気の分析例は南ら (1966) が引用している。小屋の床下の噴気が完全に無酸素状態であれば, 噴気中の硫化水素が青粘土層中で酸化されることはなく, したがって青粘土からの鉄, アルミニウムの溶出も起こり得ないことになる。噴気が小屋の下に吹き込まれるとき, それに伴って多少の空気も周囲から吸い込まれるとしなければ湯の花の生成は説明できない。

湯の花の生成過程を通じて青粘土の化学組成の変化を追跡した古賀 (1965) によると,  $\text{SO}_4$  含量は時間の経過とともに直線的に増大し, 25 日目には 6.71%, 38 日目には 7.08% となるが, 50 日後にはおよそ 10% に達して頭打ちの状態になるという。調査の対象となった青粘土の厚さは 20 cm であった。また恒松 (2007, p. 117) は湯の花の成長が最初の 30 日間で 40 mm にも及ぶことを報告した。

これらのデータに基づいて湯の花の製造開始から 30 日目までに生成した  $\text{SO}_4$  の量を試算してみる。  $\text{SO}_4$  の生成量は青粘土層中に蓄積された量と青粘土層の表面に析出した湯の花に含まれる量を合計したものになる。計算は青粘土層の表面  $1\text{cm}^2$  当たりについて行なうことにする。いま湯の花の上面から青粘土層の底部に至る断面積  $1\text{cm}^2$  の直方体を考える。

湯の花の部分の体積は厚さが 4 cm であることから  $4\text{cm}^3$ , 青粘土層の部分の体積は厚さを 20 cm として  $20\text{cm}^3$  となる。湯の花の密度はハロトリカイトの密度  $1.95\text{g}/\text{cm}^3$  (加藤, 1989) で近似できそうであるが, 実際の湯の花にはかなりの空隙が存在するので, ここでは見掛け密度として  $1\text{g}/$

$\text{cm}^3$ を仮定した。湯の花の  $\text{SO}_4$  含量はハロトリカイトにおける理論値 43% を参考に 40% と見積もった。こうして湯の花  $4\text{cm}^3$  中の  $\text{SO}_4$  量は、

$$4\text{cm}^3 \times 1\text{g}/\text{cm}^3 \times 0.40 = 1.6\text{g}$$

となる。同様に青粘土  $20\text{cm}^3$  中の  $\text{SO}_4$  量は、粘土の見掛け密度を  $2\text{g}/\text{cm}^3$  と仮定し、 $\text{SO}_4$  含量を古賀のデータから 6.85% と見積もることによって算出した。

$$20\text{cm}^3 \times 2\text{g}/\text{cm}^3 \times 0.0685 = 2.7\text{g}$$

これらを合計して  $4.3\text{g}$  を得る。これを 1 日あたりに換算すれば  $140\text{mg}$  となる。硫酸イオンの全部が硫化水素の酸化によって供給されたとすれば、酸化に必要な酸素は 1 日当り  $93\text{mg}$  または  $65\text{mL}$  となる。これは空気として  $0.33\text{L}$  に相当する。小屋の床面積が  $40\text{m}^2$  であれば 1 日で  $130\text{m}^3$  の空気が消費されることになる。

硫化水素が空気によって無機的に酸化される速度は極めて遅い。湯の花小屋における効果的な硫化水素の酸化は微生物（硫黄酸化バクテリア）の寄与を示唆するが、この種の微生物を同定したという報告はない。

湯の花の順調な成長のためには溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の濃度比がある範囲内にあることが重要である。これらのモル比はハロトリカイトの組成に対応した 1:2:4 であることが望ましい。南ら (1966) は湯の花製造の初期においてはハロトリカイトを主成分とする湯の花が生成するが、時間の経過とともにアルノーゲンが混入するようになり、最終的にはアルノーゲンだけが生成すると述べている。これは粘土中の鉄がアルミにウムよりも先に溶脱され、最後には鉄に乏しい粘土が残るためである。湯の花小屋の中の青粘土が次第に白色化することもこの説明を支持している。

著者らは鉄の不足を補う目的で、黄鉄鉱の酸化によって生成した硫酸鉄 (III) を含む粘土を青粘土に添加して湯の花の製造を試みた。添加量が少ないと特別な影響はなかったが、多すぎると初期に鉄だけが溶出し、粘土層の表面に褐色の析出物を形成した。この析出物は生成環境から判断してシュベルトマンナイト類似の化合物であろう。著者らは硫化水素によって  $\text{Fe}(\text{III})$  が  $\text{Fe}(\text{II})$  に還元されることを期待したが、顕著な還元は認められなかった。おそらく十分な硫化水素が存在しなかったためであろう。この実験は可溶性の  $\text{Fe}(\text{III})$  化合物を青粘土に添加してもハロトリカイトの生成促進には効果がないことを証明した。

### 3.3 青粘土の化学組成

別府地熱地帯に分布する粘土は母岩（安山岩）が噴気による変質を受けた結果の残留物である。その鉱物組成は変質条件によって異なり、スメクタイトを主成分とするものとカオリン鉱物を主成分とするものに二分される。カオリン鉱物は酸性条件下、スメクタイトは中性からアルカリ性条件下で安定であることから変質条件が広い pH 範囲にわたっていることが分かる。

湯の花の原料となる青粘土（主成分はスメクタイト）の化学分析は南ら (1966) によって行われたが、分析が通常のケイ酸塩分析法に準拠して行われたため硫化物の分析値はなく、また  $\text{Fe}(\text{II})$  と  $\text{Fe}(\text{III})$  も区別されていない。おそらく全  $\text{Fe}$  を  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の形で示したものであろう。青粘土に黄鉄鉱が含まれることは明礬地区の変質帯から採取した試料を X 線回折法で分析した吉川・由佐 (1968) によって明らかにされた。

別府明礬地区の青粘土に類似した粘土が箱根早雲山の山津波のときにも流出している。この粘土は岸上・小坂 (1955) によって青灰色粘土として記載された。構成鉱物としてはモンモリロナイト（現在はスメクタイトと呼ばれている）が確認されている。この粘土の示差熱分析で  $500^\circ\text{C}$  付近に見られる発熱ピークは、不純物として混入した硫化鉄によるものと推定された。これらの粘土の化学組成を Table 3 に示す。どちらの試料についても硫黄、 $\text{Fe}(\text{II})$  の分析は行われていない。

Table 3 Chemical composition of blue clay from the Myoban area and of blue-gray clay from Sounzan (Content given in wt.%)

表 3 明礬地区の青粘土と早雲山の青灰色粘土の化学組成 (単位は重量%)

	Myoban area	Sounzan
SiO <sub>2</sub>	57.24	46.65
TiO <sub>2</sub>	0.81	0.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.67	18.32
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.94	7.79
FeO		n.d.
MnO		0.05
MgO	tr	3.11
CaO	none	2.58
Na <sub>2</sub> O	0.10	0.50
K <sub>2</sub> O	0.08	0.25
H <sub>2</sub> O (+)	13.37	6.66
H <sub>2</sub> O (-)	1.23	13.54
Total	99.44	99.72
ΣFe/Al*	0.38	0.27

\*全 Fe と Al のモル比

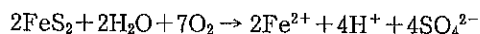
青粘土は黄鉄鉱を含むスメクタイトと考えられるが, 青色の粘土が常にスメクタイトを主成分とするとは限らない。北海道の蘭越粘土鉱床の下層部に青色の粘土が存在することが村岡・種村 (1954) と藤原・床谷 (1968) によって報告されている。着色の原因物質は硫化鉄鉱 (黄鉄鉱) であるが粘土の主成分はハロイサイトである。

黄鉄鉱の安定領域は pH ばかりでなく, Eh (酸化還元電位) によっても規定される。黄鉄鉱は低 Eh 下であれば酸性環境でも安定である。カオリン鉱物と黄鉄鉱が共存するときはその粘土が低 pH, 低 Eh 条件下で生成したことを示唆する。別府温泉湯山地区産の青粘土にもカオリナイトを主成分とするものが見出されている。このような青粘土を用いても湯の花を製造することは可能である。ただしカオリナイトとスメクタイトではコンシステンシーが異なるので小屋の床を固めるときの条件に工夫が必要かもしれない。

#### 4. ハロトリカイトの生成条件

湯の花を代表する鉱物がハロトリカイトである限り, 青粘土から硫酸で抽出された溶液 (以下これを粘土抽出液という) に Al<sup>3+</sup> とともに Fe<sup>2+</sup> が含まれることは湯の花製造における不可欠条件である。このうち Al<sup>3+</sup> はスメクタイトまたはカオリナイトの分解によって供給されるが, Fe<sup>2+</sup> はスメクタイトばかりでなく黄鉄鉱の分解によっても供給される。青粘土が原料として重要視されるのは黄鉄鉱が含まれるからである。

スメクタイトの硫酸による分解とは異なり, 黄鉄鉱の分解は酸化を伴う。



スメクタイトの酸による分解と黄鉄鉱の酸化分解のどちらが先行するかは断定できないが, このように 2 種類の反応が関与することで粘土抽出液中の Fe<sup>2+</sup> 濃度が長時間にわたってあるレベル以上に保持される可能性は大きい。

南ら (1966) は湯の花製造過程における青粘土の化学組成の変化を調べた。化学組成は陽イオン成分の溶脱と H<sub>2</sub>O 含量の増加によって大きく変動するが, SiO<sub>2</sub> が製造過程を通じて保存されると仮定すれば, 鉄の溶脱率はアルミニウムの溶脱率の約 2 倍にもなる。

アルノーゲンしか生成せず, しかもその生成量が少ないために廃棄される白色化した粘土であっても少量の鉄は残留している。従ってこの段階でも粘土抽出液には少量の鉄が含まれているはずである。それにもかかわらずハロトリカイトが生成しないのはなぜか。スメクタイトに含まれる鉄には Fe (II) と Fe (III) とがあるが, これらの量の間特別な傾向は見られない (日本粘土学会, 2009, pp. 957-959)。ケイ酸塩鉱物から酸によって陽イオン成分が溶脱される時, イオン価が大きい成分ほど鉱物中に残留しやすい (南ら, 1966)。従ってスメクタイトからの溶脱速度は Fe (II) > Fe (III) となり, 鉱物中に残留した鉄中で Fe (III) の占める割合は分解の進行とともに増大する。粘土抽出液に Fe (III) が含まれていてもハロトリカイトの生成には寄与しないことはすでに述べた

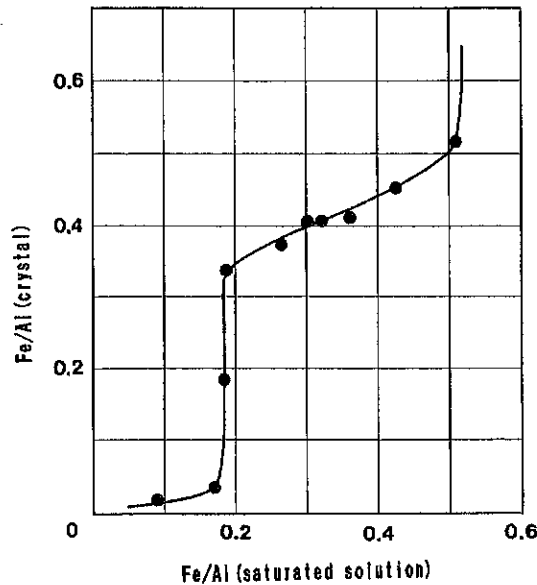


Fig. 1 Compositional relationship between crystal and saturated solution in the system  $\text{FeSO}_4\text{-Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ , expressed in terms of Fe/Al in molar ratio.

図 1  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  系において Fe/Al (モル比) で表わした結晶と飽和溶液の組成関係

通りである。

25°C における  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-FeSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  系の平衡を研究した Occleshaw (1925) はこの系で複塩 (ハトリカイト) の生成を認めた。Occleshaw のデータを用いて溶液中の Fe/Al 比 (モル比) に対して固相中の Fe/Al 比をプロットしたものが Fig. 1 である。Figure 1 が示すように溶液中の Fe/Al 比 < 0.2 で固相中の Fe/Al 比が急減する。これは比が 0.2 以下であればアルノーゲンしか生成しないためである。またハトリカイトの理想式では Fe/Al 比は 0.5 である。溶液中の Fe/Al 比が 0.5 付近であればほぼ純粋なハトリカイトが生成することになる。この比の値が 0.2 と 0.5 の中間ならば固相はアルノーゲンとハトリカイトの混合物となる。

湯の花製造の初期段階においてはハトリカイトだけが生成するが、時間の経過とともにアルノーゲンが混入するようになり、最終段階においてはアルノーゲンだけを生成するようになるという南ら (1966) の結果との整合性を考慮すれば、粘土抽出液中の Fe/Al 比は 0.5 付近から始まるが、時間とともに減少し、粘土が廃棄されるときには 0.2 以下となっていることが結論される。

## 5. おわりに

湯の花の生成過程において化学的に最も興味のある問題は鉄の行動である。Fe (II) と Fe (III) ではその行動に大きな差のあることが分かった。青粘土からの鉄の溶脱過程を理解するためにも青粘土に含まれる鉱物の同定とその化学組成の決定が望まれる。それとともに湯の花を構成する鉱物の検索とその単離が必要である。これによって特定の微量成分がどの鉱物に取り込まれているかを解析することができる。とくにハトリカイトとアルノーゲンを純粋な形で分離し、微量成分の存在状態を明らかにすることは、微量成分を手掛かりとして湯の花の生成過程を解明する上で不可欠



である。

ハロトリカイトに富む湯の花を製造するためには鉄(II)含量の多い, すなわち, 黄鉄鉱を多く含む青粘土の使用が不可欠である。黄鉄鉱の量が多ければ鉄(II)の溶出は長期間持続するはずである。このような粘土を原料として使用すれば, 粘土抽出液中のFe(II)/Al比(モル比)は数か月にわたってハロトリカイトの生成に必要な値を維持するであろう。湯の花製造に適した良質の青粘土とはこのような粘土を指すのである。

## 謝 辞

湯の花の試験製造の実施にご協力いただいた脇屋貴夫氏, 飯倉里美氏に深甚なる謝意を表す。またこの研究に対して有益なご教示をいただいた小坂丈予, 由佐悠紀, 長島秀行, 相澤省一, 吉川和夫の諸先生に厚く感謝する。また本論文の内容が査読者の助言によって改善されたことを感謝をもって付記する。

## 引用文献

- 藤原哲夫, 庄谷幸夫 (1968): 蘭越粘土中の青灰色粘土について。地下資源調査所報告, No. 38, 87-88.
- 加藤 昭 (1989): 主要鉱物一覧。櫻井欽一博士古稀記念事業会。
- 吉川恭三, 由佐悠紀 (1968): 明ばん地熱変質帯における地下検層—変質粘土の分布—。大分県温泉調査研究会報告, No. 19, 37-44.
- 岸上冬彦, 小坂丈予 (1955): 1953年7月26日の早雲山山津波の調査。地震研究所彙報, 33, 153-161.
- 古賀昭人 (1965): 湯の花の生成過程について。大分県温泉調査研究会報告, No. 16, 17-20.
- Locke, A.J., Martens, W.N. and Frost, R.L. (2007): Thermal analysis of halotrichites. *Thermochim. Acta*, 459, 64-72.
- Lovas, G.A. (1986): Structural study of halotrichite from Reck (Matra Mts., N-Hungary). *Acta Geol. Hungarica*, 29, 389-398.
- 南 英一, 小坂知子, 小坂丈予 (1966): 本邦2, 3の火山, 温泉地域におけるHalotrichite, Alunogen 鉱物の生成と母岩の変朽現象について。温泉科学, 17, 28-35.
- 村岡 誠, 種村光郎 (1954): 北海道蘭越粘土調査報告。地調月報, 5, 297-306.
- 日本粘土学会 (2009): 粘土ハンドブック (第三版)。技報堂, 東京。
- Occleshaw, V.J. (1925): The equilibrium in the systems aluminium sulphate-copper sulphate-water and aluminium sulphate-ferrous sulphate-water at 25°C. *J. Chem. Soc., Trans.*, 127, 2598-2602.
- 大分県厚生部 (1970): 大分県鉱泉誌。468 p.
- 小坂丈予 (2008): 温泉科学研究のひとつの進め方。温泉科学, 58, 134-147.
- 恒松 栖 (2007): 国指定重要無形民俗文化財 湯の花の研究。140 p., 自費出版。