



原 著

## 別府温泉明礬地区におけるカオリナイト質粘土を用いた湯の花の生産

一國雅巳<sup>1)\*</sup>, 相澤省一<sup>2)</sup>, 吉川和男<sup>3)</sup>, 加藤暢浩<sup>4)</sup>, 大谷大二郎<sup>4)</sup>

(平成24年1月17日受付, 平成24年3月2日受理)

## Production of Yunohana Sinter with the Use of Kaolinite Clay in the Myoban Area, Beppu Hot Springs

Masami ICHIKUNI<sup>1)\*</sup>, Shoichi AIZAWA<sup>2)</sup>, Kazuo YOSHIKAWA<sup>3)</sup>,  
Nobuhiro KATO<sup>4)</sup> and Daijiro OTANI<sup>4)</sup>

### Abstract

Yunohana, or evaporate-like sinter, mixture of halotrichite and alunogen, is being produced by permeating fumarolic gas through clay bed, in the Myoban area, Beppu Hot Springs. The use of smectite clay has been recommended for the production of the sinter, but with the depletion of the clay resources, kaolinite clay is now replacing it. No usability of kaolinite clay has been assessed. To confirm this, mineralogical and chemical change of this clay was studied in the production process of the sinter, by sampling and analyzing surface layer of the clay bed at 40~90 days interval for 276 days.

Kaolinite, hydrous silica (opal-C), quartz and pyrite were detected by X-ray diffraction (XRD). Peak height of pyrite decreased slowly with time, probably due to oxidative decomposition. No change was found for XRD patterns of kaolinite, thus this clay mineral was proved to be stable under the condition prevailing in the shallow part of the clay bed. Despite a low reactivity of kaolinite, a steady growth of the sinter was observed, so that the decomposition of kaolinite should occur in deeper zone of the bed. Assuming the saturation of the clay layer with SO<sub>3</sub> in the middle and later stages of the production process, disulfide content of the clay samples was calculated, which decreased linearly with time. Chemical

<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. \*Corresponding author: E-mail michik@m6.dion.ne.jp, TEL & FAX 045-921-3293.

<sup>2)</sup>群馬大学工学研究科 〒371-8510 前橋市荒牧町 4-2. <sup>2)</sup>Graduate School of Engineering, 4-2 Aramaki-machi, Maebashi 371-8510, Japan.

<sup>3)</sup>群馬大学教育学部 〒371-8510 前橋市荒牧町 4-2. <sup>3)</sup>Faculty of Education, 4-2 Aramaki-machi, Maebashi 371-8510, Japan.

<sup>4)</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>4)</sup>Wamiles Cosmetics Inc., Wamiles Holistic Beauty Research Center, 2-3-12 Konan, Konan-ku, Yokohama 233-0003, Japan.

composition of the clay is found to be closely related to alkali metal and alkaline earth metal contents of the sinter produced.

Key words : Beppu Hot Springs, sinter, kaolinite clay, blue clay

## 要 旨

別府温泉明礬地区の湯の花は蒸発残留岩類似の析出物であってハロトリカイトとアルノーゲンの混合物である。湯の花は粘土層に噴気を浸透させることで製造されている。これまではスメクタイト粘土が使用されていたが、その資源が枯渇してきたためにカオリナイト粘土がそれにとって代わりつつある。カオリナイト粘土の可能性を評価するために、この粘土を用いて湯の花を生産し、その過程における粘土表層の鉱物学的、化学的变化を追跡した。試料採取は40~90日間隔で276日にわたって行われた。

試料からX線回折(XRD)によってカオリナイト、水和シリカ(オパールC)、石英、黄鉄鉱が検出された。黄鉄鉱のピーク高さは時間の経過とともに徐々に減少した。これはおそらく酸化分解によるものである。カオリナイトのXRDパターンに変化は見られなかった。カオリナイトは粘土層浅所の条件下で安定であることが証明された。カオリナイトの反応性が低いにもかかわらず湯の花は順調に成長した。カオリナイトの分解は粘土層深部で起こっているはずである。湯の花生産過程の中間および後期段階において粘土層が $\text{SO}_3$ で飽和していると仮定することにより粘土層の二硫化物含量を計算した。その値は時間とともに直線的に減少した。粘土の化学組成が製造された湯の花のアルカリ金属、アルカリ土類金属の含量と密接に関係していることが見られた。

キーワード：別府温泉、湯の花、カオリナイト粘土、青粘土

## 1. はじめに

別府温泉明礬地区で製造されている湯の花は同地区周辺で採掘されている青粘土に硫化水素を含む噴気を作用させて得られる水溶性の結晶で、鉱物学的にはハロトリカイト  $\text{FeAl}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$  とアルノーゲン  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n=16\sim 18$ ) の混合物である。湯の花といっても温泉沈殿物ではない。その生成過程から見ると蒸発残留岩に近い。製造法は恒松(2007)によって詳述されている。

湯の花の製造は湯の花小屋の中で行なわれる。小屋の土間には青粘土を5~20cmの厚さに敷き詰め、その下から噴気を導入する。硫化水素は硫酸に酸化され、この硫酸が粘土鉱物を分解する。溶脱された鉄、アルミニウムは硫酸イオンとともに水溶液の形で粘土層内を上昇し、粘土層の表面に上記の硫酸塩鉱物を析出するのである。

湯の花の製造過程における青粘土の化学組成の変化は南ら(1966)によって、またX線回折(XRD)による鉱物組成の変化は古賀(1965)によって報告されている。以前は青粘土としてはスメクタイトを主成分とするものが用いられていたが、最近はこのような青粘土原料の入手が困難になりつつある。

かつては湯の花中の鉄とアルミニウムはスメクタイトの分解によって供給されるということが常識であった。吉川・由佐(1968)は1966年に明礬地区で発生した地すべりの地質調査・地下検層のために大分県砂防課が採取したボーリングコア試料を用いて粘土層の構成鉱物をXRD法で同定した。その結果、地表付近にはカオリン鉱物からなる粘土層、その下層(およそ10m以深)にはモンモリロナイト(スメクタイト)を主成分とする粘土層が分布していることが明らかとなった。

地下深所にあるスメクタイトを主体とする青粘土が枯渇した結果、湯の花の原料としては地表近くに存在するカオリン鉱物質青粘土を使用せざるを得なくなった。しかしながらカオリン鉱物は鉄

に乏しいのでカオリン鉱物層の粘土は湯の花の製造原料としては不向きと思われる。それでは青粘土に含まれる鉱物で鉄を供給しうるのは粘土鉱物だけであろうか。青粘土の青色は微粒の黄鉄鉱によるものである。黄鉄鉱も鉄の供給源になり得ることを初めて指摘したのは一國ら (2009) である。しかしこれはあくまでも仮説であってその正当性を主張するためには実験的検証が必要である。この研究は黄鉄鉱を含むカオリン鉱物質青粘土の湯の花の製造原料としての有用性を試験するために行ったものである。

## 2. 湯の花の製造実験

この実験で使用した青粘土は湯山で採掘された。湯山は明礬に隣接した地区である。湯の花の製造に使用した小屋は床面積が 25 m<sup>2</sup> 程度の小型のものである。小屋の基盤となる割栗石の上に白色化した粘土 (湯の花の製造に使用したもので、湯の花を生産する能力はない) を 30 cm ほど積み上げ、さらにその上に湯山青粘土を 5 cm の厚さに敷き詰めた。

製造開始から適当な時間間隔で 276 日間にわたって青粘土表層部から少量の試料を集めた。これらの試料の XRD パターンから鉱物組成の変化、蛍光 X 線分析から化学組成の変化を追跡し、粘土層内で進行している鉱物学的、化学的变化を論じた。

## 3. X 線回折

### 3.1 湯山青粘土

実験材料の湯山青粘土 (YC-0) は 2010 年に採取されたものである。この青粘土には、クリストバライト、石英、カオリン鉱物、黄鉄鉱が含まれることを XRD によって確認した (Fig. 1 参照)。

青粘土中には白色の塊が混在している。この塊を XRD で調べるとクリストバライトが主成分で、これに少量の石英が伴っている。青粘土のクリストバライトのピークは白色の塊に含まれるピークと一致した。

湯山付近の変質帯の分布は木下・牟田 (1953) が調査し、珪化帯と弱変質母岩との間に明礬石に富む粘土帯とカオリンに富む粘土帯が存在することを記載した。粘土帯が硫化鉄の混入によって青黒色を示すことも指摘した。また湯山の強珪化帯から採取した珪石の化学分析と顕微鏡観察によってこの試料が蛋白石 (オパール) からなることを明らかにした。

青粘土 YC-0 でクリストバライトのピークが卓越していること、珪化した石が混入していることから今回の青粘土の採取位置が以前よりも珪化帯に近づきつつあることが分かる。青粘土の産状から判断して、クリストバライトが結晶質の無水シリカとは考えにくい。むしろ微結晶質の水和シリカである可能性が高い。

青粘土の原岩は安山岩である。クリストバライトはカオリン鉱物を伴う青粘土からは普通に検出されるが、スメクタイト質の青粘土からは稀である。このことはクリストバライトが酸性変質の産物であることを示している。安山岩が 100°C 付近の温度で酸性変質を受けたときにクリストバライトが生成することは木川田ら (2000) や Li *et al.* (2002) も確認している。

微結晶質シリカの種類は Flörke *et al.* (1991) によって提案された。青粘土中のクリストバライトの候補となりうるのはオパール CT とオパール C である。それぞれの標準的 XRD パターンと比較すれば、問題のクリストバライトはオパール C に近い。また Elzea *et al.* (1994) はピークの *d* 値と半値幅によってこれらのオパールを識別する方法を提案した。この方法によっても同じ結論が得られた。以上の事実から、これまでクリストバライトとよばれていた青粘土中の鉱物はオパール C

とすることが妥当であると結論した。

### 3.2 青粘土組成の経時変化

湯の花の製造過程における青粘土の XRD パターンの経時変化を Fig. 1 に示した。試料番号で YC の後の数字は湯の花製造開始からの日数を示している。試料として 214 日目までに採取されたものの結果を示した。試料は青粘土の表層部分を削り取ったものである。削り取った場所が同じでなかったために Fig. 1 には試料の不均質性も反映されている。全体としてみれば、これら 4 試料の XRD パターンの間に顕著な相異は認められない。わずかながら黄鉄鉱のピークが時間の経過とともに小さくなっていることが注目される。

黄鉄鉱のピークが小さくなることはこの鉱物が次式に従って酸化されたことを示唆する。



湯の花の構成成分である  $\text{Fe}^{2+}$  の供給はこの反応によって説明される。

もう 1 つの構成成分である  $\text{Al}^{3+}$  はカオリン鉱物と硫酸との反応で生成する。硫酸は噴気に含まれる硫化水素が粘土層中で酸化されて生じたものである。カオリン鉱物が 214 日後にも残留していたことは、酸に対する抵抗性が大きいことを意味する。従ってハロイサイトよりもカオリナイトである可能性が大きい。

カオリナイトであるとするれば、それを分解した硫酸の濃度は pH で表してどのくらいの値になるであろうか。Polzer, Hem (1965) は 25°C, pH 3.2~4.0 におけるカオリナイト  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  の溶解挙動を研究し、飽和に達するまでの溶解反応は次のように表されることを明らかにした。

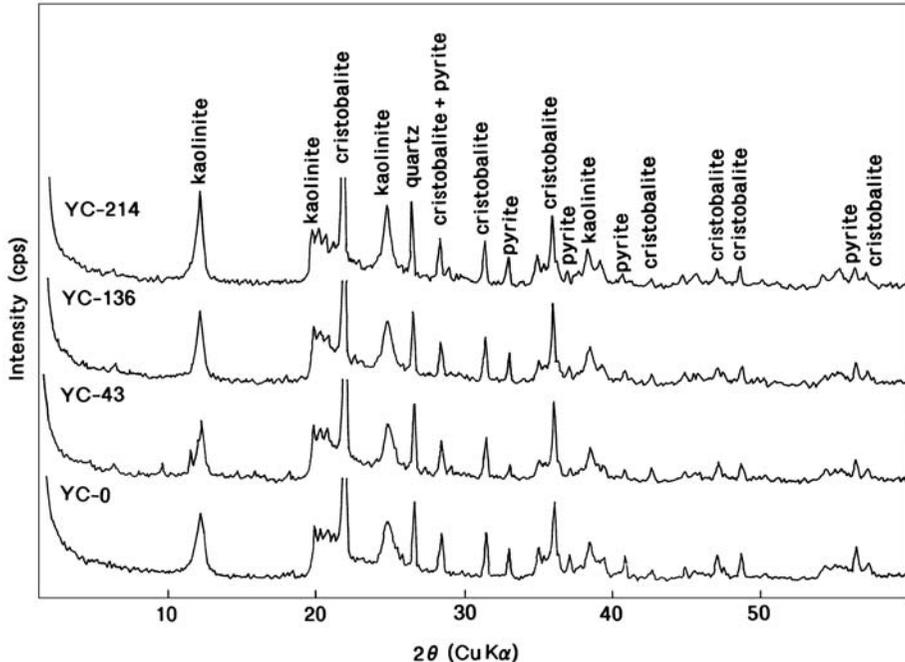
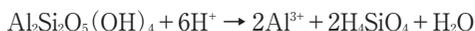


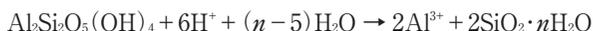
Fig. 1 XRD patterns of blue clay samples. The numbers next to YC- represent the number of days elapsed since the beginning of sinter production.

図 1 青粘土試料の XRD パターン。YC- に続く数字は湯の花製造開始からの経過日数を示す。



この反応ではアルミニウムもシリカも可溶化されるので、この溶液が粘土層中を上昇し、湯の花を析出するのであれば、湯の花にはアルミニウムと等モルのシリカが存在することになる。ところが実際の湯の花にはシリカはほとんど含まれない。また Nagy *et al.* (1991) は 80°C、pH 3 の条件下でカオリナイトの溶解速度を測定し、溶液がカオリナイトに関して飽和に近づくとギブス石  $\text{Al}(\text{OH})_3$  の沈殿が起こりうることを示した。

このことから湯の花を生成した硫酸溶液は  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  に対して大過剰の  $\text{Al}^{3+}$  を含むことが必要である。そのためには青粘土中の溶液は  $\text{pH} < 3$  でなければならない。湯の花の 10% 水溶液の pH が 2.5 前後であることも  $\text{Al}^{3+}$  を溶解した硫酸溶液の pH がかなり低いことを支持している。加えて青粘土が湯の花製造の末期にはシリカに富んだ物質になること (南ら, 1966) が今回の実験にも適用されるならば、カオリナイトの分解によって水和シリカ  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  が析出することになる。



古賀 (1965) は明礬地区から採掘された青粘土 (以下明礬青粘土という) を用いて化学組成と XRD パターンの変化を 101 日間にわたって追跡した。古賀は明礬青粘土にカオリナイトが含まれることを認めたが、青粘土の化学組成が通常のカオリナイトよりも鉄に富むことから明礬青粘土がカオリナイトとモンモリロナイト (スメクタイト) の混合物と判断した。

湯山青粘土と明礬青粘土の相違点はその反応性にある。湯山青粘土が反応性に乏しいのに対し、明礬青粘土は反応性に富み、短期間で化学組成、XRD パターンが著しく変化した。古賀はクリストバライトのピークが時間の経過とともに増大することには注目したが、それ以外の鉱物には言及しなかった。古賀のいうクリストバライトもその生成環境から判断して前述のオパール C であろう。

## 4. 化学分析

### 4.1 分析法

乾燥減量 (110°C) と強熱減量 (1,050°C) は重量法によって求めた。この結果と蛍光 X 線分析の結果を組み合わせることで青粘土の化学組成を算出した。蛍光 X 線分析では硫黄以外の元素は酸化物として表示したが、硫黄については複数通りの存在状態が考えられるので元素として表示し、4.2 の方法で存在状態を推定した。

さらに硫黄の存在状態を考慮して強熱減量の補正を行い、分析値の合計が 100% となるように再計算した。

### 4.2 硫黄の存在状態

XRD の結果から硫黄の少なくとも一部は黄鉄鉱、すなわち、二硫化物として存在することは明らかである。また湯の花の生成に伴って青粘土に含まれる硫酸塩の量が増加することも知られている (古賀, 1965)。これ以外に単体の硫黄として存在する可能性も否定はできないが、今回は計算を簡略化するために二硫化物と硫酸塩の 2 種類だけが存在するものと仮定した。

硫黄の分析値は YC-0 で 3.53% であったものが YC-43 で急激に増大して 8.60% となり、その後は時間の経過とともに直線的に減少した (Fig. 2)。湯の花の製造過程における青粘土の組成変化を追跡した古賀 (1965) のデータを見ると、 $\text{SO}_4$  の量は時間の経過とともに増大するが、その量は 57 日目には頭打ち (飽和状態) となっている。今回の製造実験で 43 日目にはその状態に到達していたとすれば、43 日目以降の硫黄の量の減少は黄鉄鉱の減少に相当することになる。このように仮定すると二硫化物態の硫黄 (Disulfide-S) の量 (%) は次式によって与えられる：

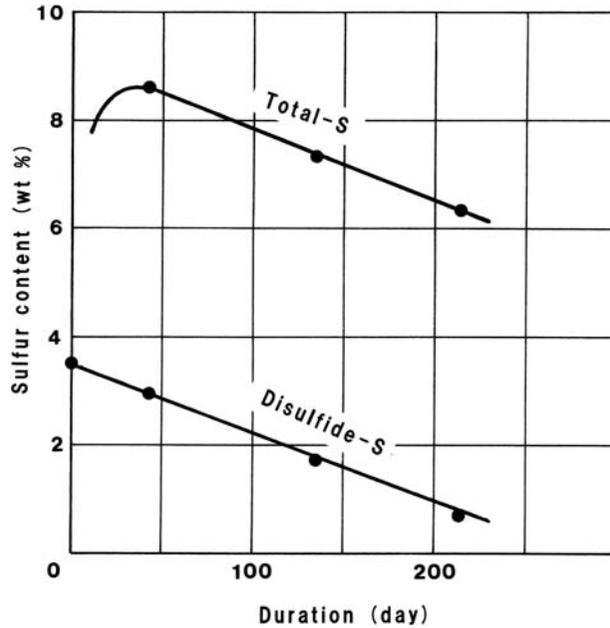


Fig. 2 Total sulfur and disulfide-sulfur contents of blue clay samples, expressed as a function of the duration of sinter production.

図 2 湯の花製造期間の関数として表した青粘土試料の全硫黄と二硫化物-硫黄含量.

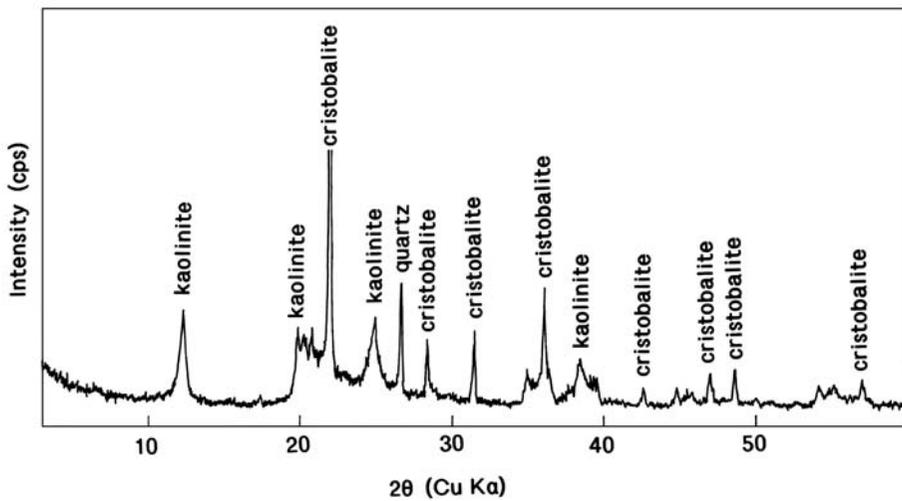


Fig. 3 XRD pattern of blue clay sample (YC-276) collected after a lapse of 276 days since the beginning of sinter production. No peak of pyrite was detected.

図 3 湯の花製造開始から 276 日経過後に採取された青粘土試料 (YC-276) の XRD パターン. 黄鉄鉱のピークは検出されなかった.

$$[\text{Disulfide-S}] = 3.53 - 0.0134t$$

ここで  $t$  は製造開始からの日数である. この式に従えば黄鉄鉱は製造開始から 264 日目に完全に消滅することになる. 276 日目に採取した青粘土 (YC-276) の XRD パターン (Fig. 3) に黄鉄鉱のピークは検出されなかった.

Table 1 Disulfide-S and sulfate-S contents (%) of blue clay samples.

表 1 青粘土試料の二硫化物-S と硫酸塩-S 含量 (%).

| Sample      | YC-0 | YC-43 | YC-136 | YC-214 |
|-------------|------|-------|--------|--------|
| Total S     | 3.53 | 8.60  | 7.32   | 6.32   |
| Disulfide-S | 3.53 | 2.96  | 1.71   | 0.67   |
| Sulfate-S   | 0    | 5.64  | 5.61   | 5.65   |

クが認められなかったことはこの式の妥当性を示すものである。

この式に従って試料採取日ごとの二硫化物態の硫黄と硫酸塩態の硫黄 (Sulfate-S) の量を計算した結果が Table 1 である。表に示された値から  $\text{FeS}_2$  および  $\text{SO}_3$  の量を算出することができる。

### 4.3 化学組成

化学組成の計算にあたっては、乾燥減量はすべて  $\text{H}_2\text{O}$  の放出によるものとし、これを  $\text{H}_2\text{O}(-)$  で表した。強熱減量には  $\text{H}_2\text{O}$  のほか、硫酸塩の熱分解 ( $\text{SO}_3$  の放出) と黄鉄鉱の酸化分解 (赤鉄鉱  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の生成) による減量が含まれるもの仮定した。強熱した青粘土試料に赤鉄鉱が含まれることは XRD によって確認された。強熱減量にこれらの減量による補正を行った上で各成分の分析値の合計が 100% になるように再計算した結果が Table 2 である。補正前、補正後の強熱減量をそれぞれ  $\text{H}_2\text{O}(+) \text{ obs.}$ ,  $\text{H}_2\text{O}(+) \text{ corr.}$  として示した。なお YC-276 は採取量が少なかったため化学分析は行わなかった。

湯の花を生産するとき、時間の経過とともに青粘土の組成が変化し、最終的にはシリカに富む物質に変化することは古賀 (1965), 南ら (1966) によって指摘されている。青粘土からアルミニウムが溶脱される結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比は次第に減少する。しかし湯山青粘土の場合、Table 2 に見られるように YC-43 を除けば  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比の減少はほとんど見られない。YC-43 の示す低い値は試料の不均質性によるものかもしれない。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  比が変化しないことは青粘土中のカオリン鉱物が反応性に乏しいこと、したがってこの鉱物はカオリナイトと判定された。しかし Fig. 1 に示した XRD パターンにおいてはオパール C に対するカオリナイトのピーク強度比は YC-0 よりも YC-43 以降でやや増大している。この理由は現在のところ解明されていない。

また YC-43 以降で  $\text{SO}_3$  の量が急激に増大したにも拘らずハロトリカイト、アルノーゲンのピークは検出されなかった。古賀 (1965) の結果でもこれらの鉱物のピークは認められていない。粘土層中の  $\text{SO}_3$  の存在状態は今後の検討課題である。

湯山青粘土を用いても、量はやや少ないものの湯の花が正常に生産されたのはなぜか。ひとつの可能性として、カオリン鉱物の分解が底層部から進行することが考えられる。青粘土層の分解が底層から始まることは、青粘土の白色化として目視的にも確認されている (脇屋貴夫, 私信による)。底層は表層よりも反応の進行に好都合な条件を備えているのであろう。この考えの妥当性を検証するためには、湯の花の製造過程において青粘土層のコアを採取し、上下方向の鉱物組成、化学組成の変化を調べる必要がある。著者らはこの問題について研究を続けている。

湯山青粘土の特徴は鉄含量にも表れている。全鉄を  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  として表したとき、古賀 (1965) の明礬青粘土の鉄含量は 8.23%, また南ら (1966) の試料では 9.94% であった。これに対して湯山青粘土では 3.79% にしかならない。しかも湯山青粘土では YC-0 の分析値から分かるように鉄の大部分は黄鉄鉱として存在し、粘土鉱物に含まれる鉄の量は非常に少ない。

全鉄の量が少ないことはハロトリカイトを主成分とする湯の花の製造原料としては好ましくな

Table 2 Compositional change of blue clay in the production process of Yunohana sinter.

表 2 湯の花製造過程における青粘土の組成変化.

| Sample   | YC-0  | YC-43 | YC-136 | YC-214 |
|--|-------|-------|--------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                     | 56.78 | 50.56 | 52.37  | 54.22  |
| TiO <sub>2</sub>                                     | 0.39  | 0.45  | 0.39   | 0.40   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                       | 20.09 | 15.76 | 18.25  | 19.13  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *                     | 0.067 | 2.10  | 2.84   | 2.89   |
| MgO  | 0.29  | 0.22  | 0.26   | 0.26   |
| CaO  | 0.012 | 0.24  | 0.020  | 0.12   |
| MnO  | 0.009 | 0.010 | 0.009  | 0.010  |
| Na <sub>2</sub> O                                    | 0.039 | 0.052 | 0.047  | 0.068  |
| K <sub>2</sub> O                                     | 0.014 | 0.008 | 0.016  | 0.057  |
| FeS <sub>2</sub>                                     | 5.59  | 4.39  | 2.63   | 1.04   |
| SO <sub>3</sub>                                      | 0     | 11.17 | 11.50  | 11.76  |
| H <sub>2</sub> O (+) obs.                            | 15.01 | 20.58 | 17.67  | 16.49  |
| H <sub>2</sub> O (+) corr.**                         | 13.14 | 7.94  | 5.29   | 4.38   |
| H <sub>2</sub> O (-)                                 | 3.59  | 7.10  | 6.38   | 5.66   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> *** | 0.354 | 0.312 | 0.348  | 0.353  |

\* FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> expressed as Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.\*\* Corrected for decomposition of pyrite (to Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and loss of SO<sub>3</sub>.

\*\*\* Given in weight ratio.

い. スメクタイトを主成分とする青粘土が採掘されていたところはカオリン鉱物質の粘土は, たとえ青色を帯びていたとしても, 湯の花の製造には用いられなかったであろう.

## 5. 湯の花の化学組成

青粘土の特性はそこから生成した湯の花にも反映されるはずである. カオリナイト質の青粘土を原料として製造した湯の花にはどのような特徴が見られるのであろうか. 今回の実験で製造開始から 43 日目に採取された湯の花と南ら (1966) の分析した湯の花の化学組成を比較したものが Table 3 である.

南ら (1966) の分析値と比較すると, 今回の試料ではナトリウム, マグネシウム, カルシウムといった少量成分の含量が大きく減少していることが目立つ. カオリン鉱物がこれらの成分に乏しいことから, 青粘土の組成がそのまま湯の花の組成に反映されたことが分かる. マグネシウム含量は湯の花の原料がスメクタイトであったか, それともカオリナイトであったかの判定に利用できる.

湯の花の組成の指標として南ら (1966) は  $\Sigma \text{Fe}/\text{Al}$  (モル比) を用いている. ここで  $\Sigma \text{Fe}$  は 2 価鉄と 3 価鉄の合計を示す. この値はハロトリカイトとアルノーゲンの混合比を表している. これらの 2 鉱物しか存在しなければ,  $\Sigma \text{Fe}/\text{Al}$  は 0 と 0.5 の間の値をとるはずであるが, 今回の湯の花は 0.55 の値を示した. これはこれら 2 種の硫酸塩以外に鉄化合物の混在を意味している. カオリナイトからの Al<sup>3+</sup> の溶脱が遅いために底層部の黄鉄鉱からの Fe<sup>2+</sup> の溶出が先行し, 鉄に富む湯の花が生成したものであろう.

原料の青粘土が同じであっても, 生成する湯の花の化学組成は製造開始からの日数によっても異

Table 3 Chemical composition of Yunohana sinter.

表 3 湯の花の化学組成.

| Constituent (%)                | This report | Minami <i>et al.</i> (1966) |
|--------------------------------|-------------|-----------------------------|
| Na <sub>2</sub> O              | 0.015       | 0.08                        |
| K <sub>2</sub> O               |             | 0.03                        |
| MgO                            | 0.026       | 0.34                        |
| CaO                            | 0.012       | 0.14                        |
| FeO                            | 4.90        | 5.75                        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2.72        | 1.75                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9.45        | 11.23                       |
| SO <sub>3</sub>                | 32.5        | 33.03                       |
| H <sub>2</sub> O               |             | 46.28                       |
| Insol.                         |             | 1.30                        |
| Total                          |             | 99.93                       |
| ΣFe/Al*                        | 0.55        | 0.46                        |

\*Given in molar ratio.

なる。湯の花の製造過程における微量および少量成分の含量変動に関してはさらに詳細な研究が望まれる。

## 6. おわりに

湯山青粘土, すなわち, カオリナイト質の青粘土を用いても湯の花を製造することができた。ただしスメクタイトを主成分とする青粘土を用いたときと比較して湯の花の生産速度はやや低下したように見える。これはカオリン鉱物の硫酸による分解が遅いためであろう。またカオリン鉱物はナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウムに乏しいので湯山青粘土から生産された湯の花はこれらの成分をわずかしか含まない。このことは湯の花の化学組成から原料となった青粘土の特性が推定できることを意味する。

このような青粘土を用いて効率よく湯の花を製造するためには噴気の温度, 組成とともに粘土層中への噴気の導入条件を再検討することが必要である。

## 謝 辞

湯の花小屋における製造実験に格別のご高配をいただいたフロムアース脇屋貴夫氏, みょうばん湯の里飯倉里美氏, クリストバライトについてご教示をいただいた東京大学名誉教授武居文彦先生, 蛍光 X 線分析についてご助言いただいた埼玉大学徳永 誠技師に感謝する。

## 引用文献

- Elzea, J.M., Odom, L.E. and Miles, W.J. (1994) : Distinguishing well ordered opal-CT and opal-C from high temperature cristobalite by x-ray diffraction. *Anal. Chim. Acta*, **286**, 107-116.
- Flörke, O.W., Graetsch, H., Martin, B., Röller, K. and Wirth, R. (1991) : Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.*, **163**, 19-42.

- 一國雅巳, 加藤暢浩, 大谷大二郎 (2009) : 別府温泉明礬地区における湯の花の生成 : 化学的考察. 温泉科学, **59**, 88-96.
- Li, L. J., Fang, J.N., Lo, H.J., Song, S.R., Lee, C.Y., Chen, Y.L., Lin, I.C., Chen, H.F. and Liu, Y.J. (2002) : Processes of hydrothermal alteration of andesite. *Western Pacific Earth Sci.*, **2**, 319-330.
- 木川田喜一, 井上敦子, 小坂知子, 大井隆夫, 小坂丈予 (2000) : 草津湯畑で行われた岩石変質実験の結果とその解釈. 温泉科学, **49**, 186-196.
- 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.
- 木下亀城, 牟田邦彦 (1953) : 別府白土鉾山附近にみられる母岩の変質について. 鉾山地質, **3**, 7-14.
- 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.
- 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.
- Nagy, K.L., Blum, A.E. and Lasaga, A.C. (1991) : Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3 : The dependence on solution saturation state. *Amer. J. Sci.*, **291**, 649-686.
- Polzer, W.L. and Hem, J.D. (1965) : The dissolution of kaolinite. *J. Geophys. Res.*, **70**, 6233-6240.
- 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.