ＩＳＳＮ　0289－2413

大分県温泉調査研究会報告

第 63 号

平成 24 年 7 月

目　　次

希ガス同位体組成から見た山香町の温泉水の起源 …… 大　沢　信　二　他４名……（１）

別府地域（特に湯山地域）の土壌セクションを用いた第四紀後期火山活動史
…… 竹　村　恵　二 ……（11）

九重火山群北東麓・阿蘇野周辺の表層電気伝導度分布 …… 鍵　山　恒　臣　他２名……（19）

九州における水道水リチウム濃度の調査 …… 寺　尾　　岳　他４名……（23）

別府市におけるボランティアガイドの動向 …… 中　山　昭　則 ……（27）

大分県内の鉱泉中のラドン濃度について …… ㈳大分県薬剤師会 ……（35）

温泉療養における心臓病患者の効果 …… 牧　野　直　樹　他２名……（39）

ホウ素・フッ素含有温泉排水の排出状況と安価処理法の検討
…… 松　尾　広　暁 ……（41）

温泉熱源における時間情報の解読：熱ルミネッセンス法による鬼箕単成火山の噴火活動年代の推定
…… 下　岡　順　直　他１名……（47）

温泉水の ^{87}Sr/^{86}Sr 同位体比の経年変化（２）…… 芳　川　雅　子　他１名……（55）

蛍光Ｘ線分析法による温泉水中の懸濁物質の定量（１）…… 大　上　和　敏　他３名……（59）

「湯の花」製造における青粘土代替物（スメイクタイト系鉱物など）に関する研究
…… 九 電 産 業 ㈱ ……（65）

両子山の第四紀マグマの Nd 同位体による研究 …… 柴　田　知　之　他１名……（97）

GIS 技術による別府温泉水質情報の空間処理とデータベース構築に関する手法
…… サンガ・ンゴイ・カザディ……（101）

序

平成 23（2011）年 3 月 11 日は、東日本大震災の発生よって、我われ日本人が永久に忘れることの出来ない日となりました。巨大地震、それに続く大津波と度重なる余震の影響は、日本を越えて全世界に拡大し、生活様式の変革をも迫ることとなりました。

その一つが、福島原子力発電所の破壊から顕在化した、エネルギー問題です。20 世紀末頃から国際的な議論・取り組みが進み始めていた、地球温暖化問題に関わるエネルギー政策では、原子力発電が重要なパートを占めていましたが、その存在に大きな疑問が提出されたからです。

環境と資源の観点から、石油・石炭などの化石燃料に将来を託することはできません。昭和 48 年の第一次オイルショックを契機に注目度が高まった再生可能エネルギーの重要性が、これまでになく、大きくなっています。

大分県は再生可能エネルギーに富むとされ、その一翼をになうものとして、温泉・地熱のエネルギーが浮上しています。浴用を中心に古くから利用されてきた温泉・地熱は、これまでも電力源として注目され、別府・九重をもつ大分県は、その開発行動の重要な舞台でした。これからもそうであろうと考えられます。

他方、温泉・地熱には、浴用という利用形態を中心とした文化的な側面がありますし、湯けむりが作り出す景観の魅力も、近年、評価が高まっています。さらに、この地に温泉・地熱をもたらした地球のあり方にも、関心が寄せられています。こうしたことを考えるとき、温泉・地熱の利用には、多面的な議論が必要と考えられます。

議論を深めるには、温泉・地熱に関する基礎的な調査研究が不可欠です。これには、昭和 24（1949）年に設立された大分県温泉調査研究会が、60 年以上にわたって蓄積してきた研究成果が大きく貢献するものと期待されます。そして、将来的に、さらなる調査研究の継続・進展が望まれます。

本年もここに、平成 23 年度の活動を記した機関誌第 63 号を出版する運びとなりました。本号には、固体地球から流体地球までをカバーする地球科学、医学、観光地理学、データ処理学など 14 編の報告が掲載されています。多彩な研究課題は、いずれも会員諸氏が自主的に選択したものであり、本年もまた、斬新な観点と手法による研究成果に接することができるのは大きな喜びです。

本報告を出版するに当り、会員諸氏、関係行政機関並びに事務局の方々に深く感謝の意を捧げるとともに、会員諸氏の研究のますますの進展と本会の持続的発展を期待し、関係各位・諸機関の引き続いてのご協力をお願いいたします。

平成 24（2012）年 7 月
大分県温泉調査研究会
会長　由佐悠紀

希ガス同位体組成から見た山香町の温泉水の起源

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設
大沢信二，山田誠，三島壮智
大分大学教育福祉科学部
酒井拓哉，大上和敏

要旨

古い時代の火成活動にともなって生じたマグマ性熱水流体の遺留物である可能性が示された大分県杵築市山香町の高塩分温泉水に付随するガスについて，希ガス同位体分析を実施した．その結果，含まれるヘリウム（He）はマグマ性熱水流体由来であることが確認され，さらに，温泉の炭酸成分も，ヘリウム３（^{3}He）データを併用した炭素安定同位体組成（δ^{13}C）の解析から，現在活動中の火山・地熱系にともなうマグマ性 CO_2 と同様な起源を有することが示された．

1．はじめに

昨年度，大分県杵築市山香町の温泉の現況を調査し，調査当時に利用されている山香温泉センターと山香温泉風の郷の２源泉において温泉水と温泉付随ガスを採取して化学および同位体データを取得し，温泉の生成機構について考察した（大沢・他，2010）．その結果，当該地域の地下深くに存在する高塩分の温泉水は，古い時代（第三紀？）の火成活動にともなって生じたマグマ性熱水流体の遺留物である可能性が示された．

本年度は，それらの泉源において採取した希ガス同位体比測定用の温泉遊離ガス試料について同位体比（ヘリウム３と４の比(^{3}He/^{4}He)とヘリウム４とネオン20の比（^{4}He/^{20}Ne））の測定を行い，含まれるヘリウム(He)がマグマ性熱水流体由来であることを確定し，さらに温泉の炭酸成分(温泉水の溶存炭酸+遊離ガスの二酸化炭素(CO_2))について，^{3}He データを併用した炭素安定同位体組成(δ^{13}C)の解析を行い，現在活動中の火山・地熱系にともなうマグマ性 CO_2 と同様な起源を有するという知見を得たので報告する．

2．調査温泉および関連地質

昨年度報告（大沢・他，2010）の記述と重複するが，調査した源泉と関連地質について以下に再録する．

山香温泉センター（図1）は，かつて中山香駅から約 200m 下流の立石川の川岸に湧出していた神塩鉱泉を医療用に活用する目的で昭和55年に立石川の道路脇に深度700mのボーリングによって得られた温泉である（山下，1982）．一方，山香温泉風の郷（図1）は，平成 12 年に 1500m の深度ボーリングで新規開発された温泉である．山香温泉センターと山香温泉風の郷の泉源はともに多量のガスを伴う自噴泉であり，その温泉付随ガスは元々地中では温泉水

に溶存していたもので，それが井戸管内を伝って上昇してくる間に温泉水から脱ガス・分離したものと考えられる．

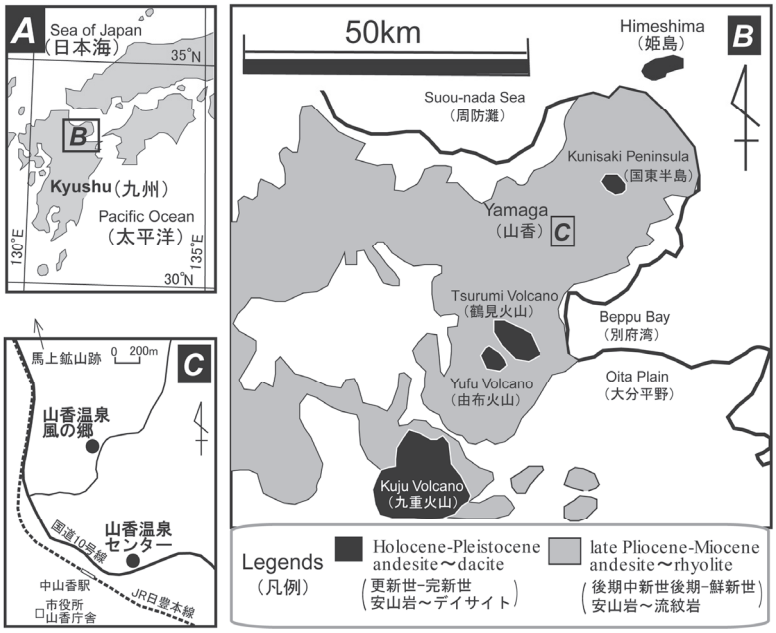


図1　調査温泉の位置

泉源位置周辺の詳しい地質（産業技術総合研究所地質調査総合センター（編），2011；山下，1982）をみてみると，山香温泉センターの泉源付近の川底には，新第三紀に多くの鉱床を産んだ熱水溶液による変質をうけた岩石であるプロピライトが露出している．また，その泉源位置は後期更新世－完新世の堆積岩類の分布域内にあるが，ボーリングで得られた岩石についての研究によれば，地下地質は安山岩らしい原岩が熱水変質を受けており，亀裂が多く，各所に破砕帯があり，粘土鉱物や熱水性鉱物で充填されていることが分かっている（山下，1982）．山香温泉風の郷の地下地質の情報は入手できなかったが，後期中新世－鮮新世の火山岩類の分布域にあることから，山香温泉センターと同様に熱水変質を受けた安山岩からなるのではないかと推定される．

本地域には，温泉地域の北側に隣接する辺りに，浅熱水性の金鉱床である馬上鉱床が存在する（星住・森下，1993；Watanabe，2005）．鉱床の分布域には上述のようなプロピライト化作用を受け熱水変質した火山岩類が広い範囲に存在しており，熱水変質と金の鉱化作用は一連の熱水活動によって生じたと考えられている（星住・森下 1993）．

3. 研究の方法と分析データ

希ガス同位体比測定用の温泉遊離ガス試料は，化学分析用のガス試料と同様に可能なかぎ

り泉源に近い位置で，気泡状となったガスを水上置換法によりロートを用いて両端にストップコックの付いたパイレックスガラス製採気瓶に採取した（図 2）.

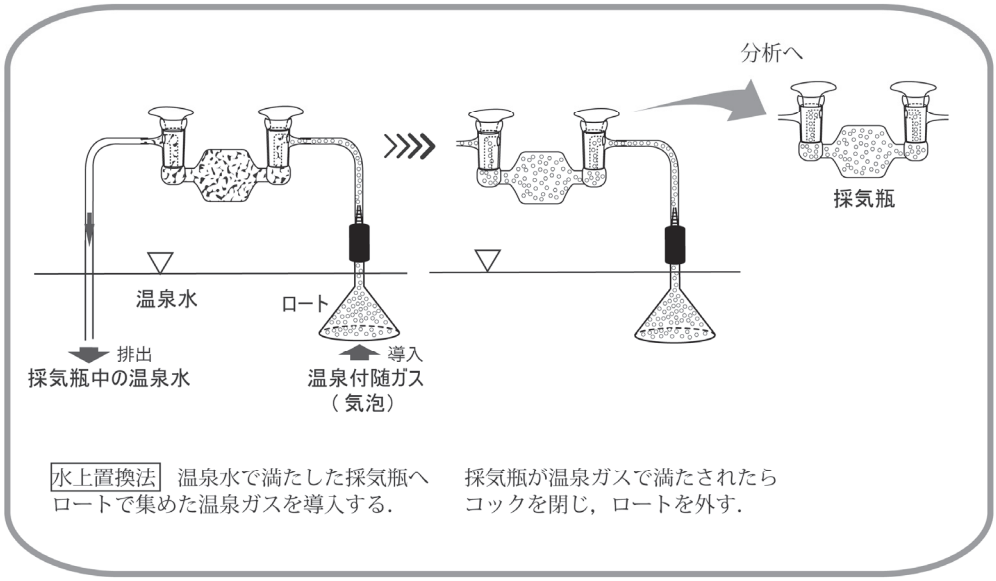


図2　希ガス同位体測定用温泉付随ガスの採取方法

同位体比（$^{3}He/^{4}He$ 比と $^{4}He/^{20}Ne$ 比）の測定は，磁場型質量分析計（東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設の VG Isotope 製 VG5400）により行った．測定精度は $^{3}He/^{4}He$ 比，$^{4}He/^{20}Ne$ 比のそれぞれについて 1%，10%である.

試料の分析結果を，解析に使う前報掲載のデータ（大沢・他，2010）とともに，表1に示す.

表1　温泉付随ガス，温泉水の化学・同位体分析データ．他のデータは前報（大沢・他，2010）を参照のこと.

源泉名	山香温泉センター	山香温泉風の郷
試料採取日	2010/9/29	2010/9/29
CO_2（%）＊	91.1	88.8
He（ppm）＊	64	41
$^{3}He/^{4}He$	7.13×10^{-6}	7.18×10^{-6}
$^{4}He/^{20}Ne$	698	1180
$\delta^{13}C$ of CO_2（‰）＊	−7.04	−6.50
DIC（mg/L）＊	4800	4750
$\delta^{13}C$ of DIC（‰）＊	−2.90	−2.66

＊大沢・他（2010）より再録

4. 結果と考察

4-1. 希ガス同位体データ

上述のように，前報（大沢・他，2010）でマグマ由来の He が温泉付随ガスに含まれている可能性を示唆した．そこで，それを明言するために，希ガスダイアグラム（$^3He/^4He$ 比 vs.$^4He/^{20}Ne$ 比）上に山香温泉センターと山香温泉風の郷の 2 源泉のデータポイントを，別府の噴気ガスデータ（大沢，2000）ならびにマグマ性気体：M_{SW}（北，1995）とともに表した（図 3）．ここで，^3He は地球生成時に地球内部のマントルに取り込まれた始源的な成分であり，^4He は地殻岩石中のウランやトリウムの放射壊変に伴うα粒子起源の成分である．そのため，ガス試料の $^3He/^4He$ 比はマントル成分と地殻成分の混合率に応じて変動するとされる．

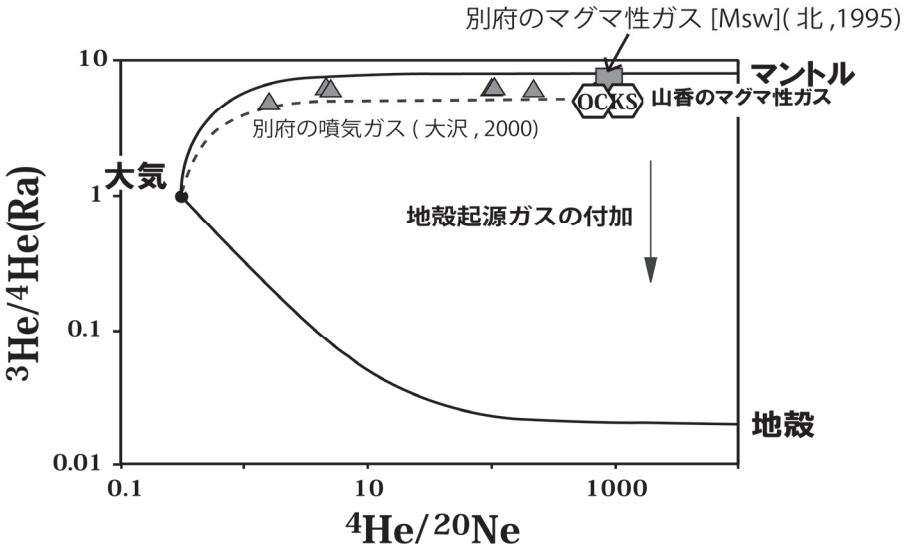


図3　温泉付随ガスの希ガス同位体組成（$^3He/^4He$-$^4He/^{20}Ne$ ダイアグラム）．上側の線は大気とマントル成分の混合線，下側の線は大気と地殻成分の混合線を表す．山香温泉のガスは，別府温泉のマグマ性ガスと同様な組成を示すが，^4He に富む地殻起源ガスの付加を相対的に強く受けている様子がうかがえる．

$^3He/^4He$－$^4He/^{20}Ne$ ダイアグラム上のデータポイントは，温泉付随ガスへのマントル成分に富んだマグマ性 He の混入があることを明らかに示しており，しかも現在のマグマ活動の産物である別府温泉の噴気ガスに比べ $^3He/^4He$ 比がやや低く，余分な地殻起源ヘリウムの混入を示唆している．そこで，このことをさらに数値によって客観的に示すために，Shimizu et al.（2005）に準じ，下式を用いて起源ヘリウムの混合率を推算してみた．

$$(^3He/^4He)_S = (^3He/^4He)_M \cdot M + (^3He/^4He)_C \cdot C + (^3He/^4He)_A \cdot A \quad [1]$$

$$1/(^4He/^{20}Ne)_S = 1/(^4He/^{20}Ne)_M \cdot M + 1/(^4He/^{20}Ne)_C \cdot C + 1/(^4He/^{20}Ne)_A \cdot A \quad [2]$$

$$M+C+A=1 \quad [3]$$

ここに，S，M，C，A はそれぞれ試料，マントル，地殻，大気を，大文字はそれらの混合率を表し，そして添字をもってそれぞれの $^{3}He/^{4}He$ 比と $^{4}He/^{20}Ne$ 比を表わす．

それぞれのパラメータに， Shimizu et al.(2005)に表してある値を代入して，起源ヘリウムの混合率 M，C，A を計算した．その結果，山香温泉センターはマントル起源ヘリウムが 64%，地殻起源ヘリウムが 36%，大気起源ヘリウムが 0%と計算され，山香温泉風の郷はマントル起源ヘリウムが 65%，地殻起源ヘリウムが 35%，大気起源ヘリウムが 0%となった．比較のために，大沢(2000)から別府の噴気ガスデータを用いて同様な計算を行ったところ，マントル起源ヘリウムが 69%，地殻起源ヘリウムが 24%，大気起源ヘリウムが 7%となり，山香温泉センター，山香温泉風の郷ともに別府地域に比べ地殻起源のヘリウムの寄与が相対的に大きいことが客観的に示された．この地殻起源の He(^{4}He)の付加が余分にあるということは，温泉付随ガス(の He)が長時間地中に滞留していたことを示唆しており，重要な情報である．

4－2．ヘリウム 3(^{3}He)データを合わせて見た炭素安定同位体組成(δ^{13}C)

温泉の炭酸成分の起源を探る場合，δ^{13}C は有用な情報源であるが，起源炭素のひとつであるマントル CO_2 の δ^{13}C 値(−10‰～−4‰)と同じ値が同じく起源炭素である海成炭酸塩起源の CO_2(δ^{13}C＝約 0‰)と堆積性有機物起源の CO_2(δ^{13}C＝約−25‰)の混合で作り出せ，炭素安定同位体組成(δ^{13}C)だけでは両者を区別できないという欠点がある(例えば，酒井・他，2011)．そのため，二酸化炭素の起源を議論する場合，δ^{13}C 以外の情報を合わせて見ることが必要であることが多く，その解決法として提案されたものが ^{3}He を併用した δ^{13}C と $\Sigma C/^{3}He$ 比の関係から起源炭素の混合関係・寄与率を推定する方法である(Sano and Marty，1995)．また，前に述べたように(第 2 章)，温泉付随ガスは湧出してくる途中で温泉水から脱ガス・分離したものであるため，分離前の値に戻して見てやる必要があり，下式を用いて気液分離以前の δ^{13}C 値を求めた．

$$\delta^{13}C_{cor} = \delta^{13}C_{CO2} \cdot X_{CO2} + \delta^{13}C_{DIC} \cdot X_{DIC} \quad [4]$$

$$X_{CO2} + X_{DIC} = 1 \quad [5]$$

ここで $\delta^{13}C_{cor}$ は補正後の δ^{13}C 値，$\delta^{13}C_{CO2}$，$\delta^{13}C_{DIC}$ はそれぞれガス相(温泉遊離ガス)の CO_2 および水相(温泉水)の溶存全炭酸(Dissolved Inorganic Carbon :DIC)の δ^{13}C 値，X_{CO2}，X_{DIC} はそれぞれガス相の CO_2 および水相の DIC のモル分率を示す．なお，このモル分率はガス/水比とガス相および水相の CO_2 濃度から求められるが，今回はガス/水比を測定していないため，岩倉・他(2000)に示されている大分県長湯温泉のガス/水比の最小値 0.57，最大値 3.74，中間値 2.23 を参照して計算を行った(表 2)．

表2　気液分離以前の炭素安定同位体比（$\delta^{13}C_{cor}$）と $DIC_{cor}/^3He$ 比（推定値）およびモデル計算によって得られる起源炭素の寄与率

		ガス／水　比		
		0.57	2.23	3.74
山香温泉センター	$\delta^{13}C_{cor}$（‰）	－4.40	－5.76	－6.17
	$DIC_{cor}/^3He$	1.1×10^9	4.4×10^9	7.4×10^9
	マントル CO_2（%）	63	16	10
	土壌 CO_2（%）	5	18	21
	沈み込み炭酸塩（%）	32	65	69
山香温泉風の郷	$\delta^{13}C_{cor}$（‰）	－4.05	－5.31	－5.69
	$DIC_{cor}/^3He$	1.7×10^9	6.6×10^9	1.1×10^{10}
	マントル CO_2（%）	42	11	6
	土壌 CO_2（%）	7	18	20
	沈み込み炭酸塩（%）	50	71	74

同様の考えに基づいて分離前の DIC 濃度も求め，数値を $\delta^{13}C$ - $\Sigma C/^3He$ 比図上（Sano and Marty，1995）に別府の噴気ガスのデータ（大沢，2000）とともに表した（図 4）．その結果，プレ

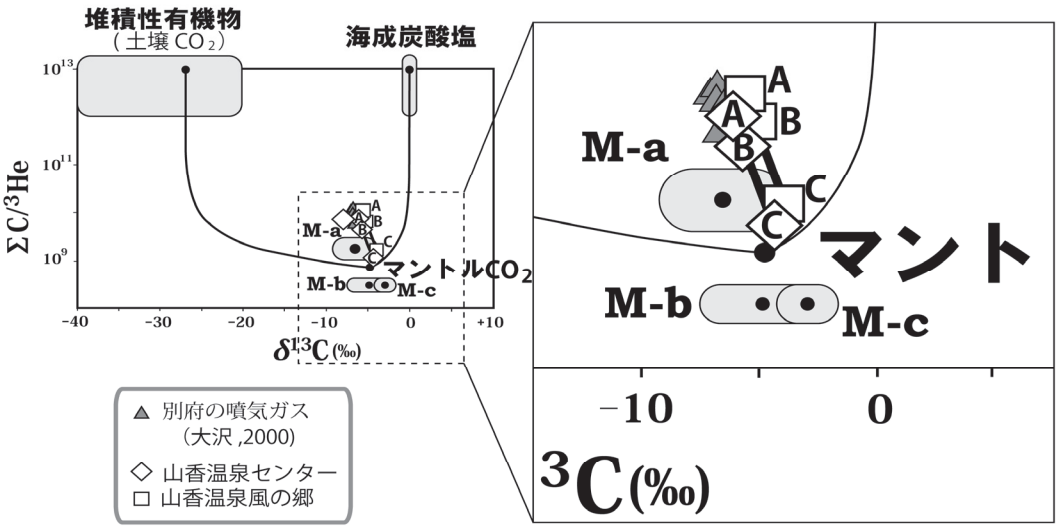


図4　$\delta^{13}C$-$\Sigma C/^3He$ の関係図上の温泉付随ガスデータ．起源物質（端成分）として，マントル（M-a：Sano and Marty，1995；M-b：Denis，2002；M-c：Nishio et al.，1998），海成炭酸塩（Sano and Marty，1995），堆積性有機物（Sano and Marty，1995；Denis，2002；Nishio et al.，1998）ならびに，それぞれの混合線を表した．温泉付随ガスのデータポイントに付した A，B，C は計算で想定したガス/水比（気液分離度）に対応する（A：3.74，B：2.23，C：0.57；計算方法については本文を，計算結果については表2を参照）．

ートの沈み込み運動によりマントル内に持ち込まれた海成炭酸塩（$CaCO_3$）が分解して CO_2 となって火山・地熱活動を通して再び地表に噴出しているとされている別府温泉の噴気ガスに近い範囲にプロットされることが示された．

この解析法は質量および同位体の保存則を前提とした混合関係の解析であるので，さらに下式を用いて起源炭素の混合率の推算を行うことができる（Sano and Marty，1995）．

$$\delta^{13}C_S = \delta^{13}C_M \cdot M + \delta^{13}C_C \cdot C + \delta^{13}C_O \cdot O \quad [6]$$

$$1/(CO_2/^3He)_S = 1/(CO_2/^3He)_M \cdot M + 1/(CO_2/^3He)_C \cdot C + 1/(CO_2/^3He)_O \cdot O \quad [7]$$

$$M+C+O=1 \quad [8]$$

ここに，S，M，C，Oはそれぞれ試料，マントル，沈み込み海成炭酸塩，土壌CO_2を，大文字はそれらの混合率を表し，添字をもってそれぞれの $\delta^{13}C$ 値と $CO_2/^3He$ 比を表わす．それぞれのパラメータに，Sano and Marty（1995），Nishio et al.（1998），Deines（2002）にあるマントル起源炭素，海成炭酸塩，堆積性有機物の値を引用し，その平均値を代入して，起源炭素の混合率M，C，Oを計算した．その結果を表 2 に示す．ガス/水比が 0.57 といった低く設定する場合を除き，山香温泉センター，山香温泉風の郷のいずれも，沈み込み帯の火山から放出される噴気 CO_2 と同様に沈み込み海成炭酸塩起源の炭素の寄与が相対的に大きいことが数値的にも示された．

鎌田（2002）によると，九州地方を含む西南意日本には約 12Ma にフィリピン海プレートの沈み込みが始まって現在まで継続し，さらに，山香町も位置する豊肥火山地域では約 6Ma から現在に至るまでプレートの沈み込みによる典型的な島弧性の火成活動が続いているとされている（現在の火成活動は九重や別府で見られる）．このことから，温泉付随ガス中の CO_2 は約 6Ma 以降のフィリピン海プレートの沈み込みによってマントル内に持ち込まれた海成炭酸塩が分解され，マグマ活動の産物として地表付近にもたらされたと考えることができよう．

5．おわりに

昨年に引き続き大分県杵築市山香町の温泉の研究を進め，今年度は希ガス同位体測定用の温泉付随ガスを分析し，新たなデータ解析を試みた．前報告（大沢・他，2010）と本研究により明らかとなったことがらをまとめると以下のようになる．

［1］ 山香町の温泉はNa-Cl型の高塩分水と低塩分のHCO_3型の浅層の地下水の混合によって形成されている．

［2］ Na-Cl 型の高塩分水の起源流体は，地下深部に潜在したマグマから放出された火山性流体であると考えられる．

［3］ その火山性流体は古い時代（恐らく，第三紀）のマグマに由来するものであり，地下の貯留層に長時間貯留される間に低温化したとして説明することが可能である．

さて，冒頭にも，昨年度の報告（大沢・他，2010）でも示したように，本研究地域には形成年

代が約 500 万年前の浅熱水性金鉱床（星住・森下，1993；Watanabe，2005）が存在し，温泉水の生成年代とともに両者の関連性に興味がもたれる．しかし，一般に浅熱水性鉱床を形成する熱水は天水性であるとされ（森下，1994；森下，2004），山香町の温泉水にはマグマ性流体の混入が明瞭にみられる（大沢・他，2010）という違いがある．このことから，後に高塩分温泉水の起源となるマグマ性熱水流体の周辺部に生じた比較的低温の天水循環熱水系が金鉱床を生んだということが想像され，この点を探るために高塩分温泉水の年代測定は必要不可欠である．温泉水の生成年代を探る手段として，ヨウ素 129（^{129}I）法や放射性炭素同位体（^{14}C）を用いた深層地下水の年代推定法，^{4}He を用いた地下水の年代測定法が考えられるが，各年代推定法の年代適用範囲の不一致や試料採取法など問題点が多々あることから，それらをよく検討し，当該地域の温泉水の年代測定を行うことを今後の課題としたい．

謝辞

現地調査と試料採取は，泉源の所有者や管理者の方々のご理解のもとに円滑に行うことができた．また，希ガス同位体測定に際しては九電産業株式会社環境部からの協力をいただいた．関係各位に感謝申し上げる．

引用文献

Deines，P.（2002） The carbon isotope geochemistry of mantle xenoliths. Earth-Science Reviews，**58**，247-278.

星住英夫，森下祐一（1993）豊岡地域の地質．地域地質研究報告（5万分の1地質図幅），地質調査所，75p.

岩倉一敏，大沢信二，高松信樹，大上和敏，野津憲治，由佐悠紀，今橋正征（2000）長湯温泉（大分県）から放出される二酸化炭素の起源．温泉科学，**49**，86-93.

鎌田浩毅（2002）フィリピン海プレート北縁部に見られる広域テクトニクスの転換．京都大学防災研究所　研究集会 13K-7 報告書，10-22.

北逸郎（1995）別府-島原地溝下のプレートの沈み込み状態の怪 -そのマグマ性 N2/Ar と ^{3}He/^{4}He 比の意味-．地質ニュース，**488**，19-23.

森下祐一（1994）マグマによる熱水性鉱床の生成-鉱脈型，スカルン型及び斑岩型鉱床から得た 2，3 の知見-．地質学論集，**43**，98-108.

森下祐一（2004）北薩・串木野地域における一つの金鉱床成因研究物語．地質ニュース，**599**，59-68.

Nishio，T.，Sasaki，S.，Gamo，T.，Hiyagon，H.，Sano，Y.（1998）Carbon and helium isotope systematics of North Fiji Basin basalt glasses: carbon geochemical cycle in the subduction zone. Earth and Planetary Science Letters，**154**，127-138.

大沢信二（2000）噴気ガスの化学・同位体組成からみた別府温泉の地熱流体の起源及び性状．大分県温泉調査研究会報告，**51**，19-28.

大沢信二, 山田誠, 三島壮智, 酒井拓哉, 大上和敏 (2010) 山香町の温泉の生成機構. 大分県温泉調査研究会報告, **62**, 35-45.

産業技術総合研究所地質調査総合センター (編) (2011) 20 万分の 1 日本シームレス地質図データベース. 産業技術総合研究所研究情報公開データベース DB084, 産業技術総合研究所地質調査総合センター. 産総研著作物管理番号: H17PRO-316.

酒井拓哉, 大沢信二, 山田誠, 三島壮智, 吉川慎, 鍵山恒臣, 大上和敏 (2011) 九州中央部の非火山地域に湧出する温泉の炭酸成分の起源. 温泉科学, 60, 418-433.

Sano, Y. and Marty, B. (1995) Origin of carbon in fumarolic gas from island arcs. Chemical Geology, **119**, 265-274.

Shimizu, A., Sumino, H., Nagao, K., Notsu, K., and Mitropoulos, P. (2005) Variation in noble gas isotopic composition of gas samples from the Aegean arc, Greece. J. Volcanol. Geotherm. Res., **140**, 321-339.

山下幸三郎 (1982) 山香町内の鉱泉・湧水の水質.「山香町誌 第二編 地誌, 第四章」, p.163-p.171, 山香町誌刊行会, 大分.

Watanabe, Y. (2005) Late Cenozoic evolution of epithermal gold metallogenic provinces in Kyushu, Japan. Mineralium Deposita, **40**, 307-32.

別府地域（特に湯山地域）の土壌セクションを用いた第四紀後期火山活動史

竹村恵二[*1]

所属
*1 京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設

要旨

別府周辺の第四紀後期火山活動史を明らかにするために，別府地域（特に別府市湯山地域）の土壌セクションを対象にして，竹村（2011）では岩石記載学的特徴（特に鉱物組成および火山ガラスの形態・屈折率に加えて，鉱物の屈折率等の分析）の記載を実施し，2 層の広域テフラ起源と考えられる火山灰を認めた．それらは，火山ガラス等の分析から，広域火山灰である K-Ah 火山灰(約 7300 年前)と姶良カルデラ噴火活動に関連した大隅降下軽石（約 3 万年前）であると考えられたが，今回の鉱物分析によっても，同様な結論に至った．大隅降下軽石の九州北部での分布はほとんど知られておらず，この結果は九州北部地域の火山活動史を編む上で重要であるとともに，大隅降下軽石噴火活動とほぼ一連とされる大規模火砕流（入戸火砕流）のコイグニンブライト火山灰である AT 火山灰との関連で重要な発見である．

１．はじめに

平成 21 年度温泉調査研究会報告で，「別府地域の地質概略と火山活動」，「別府第四紀後期火山活動史の課題」について紹介し， 3 地点の土壌・火山灰層が連続的に観察される露頭について記載した（竹村，2010）．特に，従来から知られてきた代表的な露頭のひとつである「由布岳南の由布院断層の南側に位置する東石松の露頭」と，「別府から由布院へ抜ける塚原の道路沿いの露頭」の他に，湯山の露頭が重要な知見を提供できる可能性があるとして，その概略の柱状図と顕微鏡観察の概略を紹介し，3 試料が広域テフラの可能性が指摘でき，最上位が K-Ah 火山灰の可能性が高いことを述べた．また竹村(2011)では，この約 3 m下位に位置する火山灰については，位置づけがはっきりしないことから，これらの 3 層を含めた 7 試料について岩石記載学的情報を整理して，広域テフラ対比の可能性を考察した．その結果，2 層の広域テフラを認め，その 2 層を広域火山灰である K-Ah 火山灰（約 7,300 年前）と姶良カルデラ噴火活動に関連した大隅降下軽石（約 3 万年前）であると考えられた（竹村，2011）．下位の大隅降下軽石については，分布が限られていることから，より詳細な分析調査が必要と考えられ，23 年度において，竹村(2011)の結果に加えて，鉱物に関する情報を追加し，確認を進めた．それらを加えて考察した結果を紹介する．

２．湯山地点の地層概略と火山灰試料

本露頭は，別府市湯山西部の道路沿いの崖（33° 19′ 21.8″ N，131° 27′ 05.8″ E）で（図１），火山灰・土壌の地層が約６ｍ観察できる．柱状図を図２（竹村，2010）に示す．

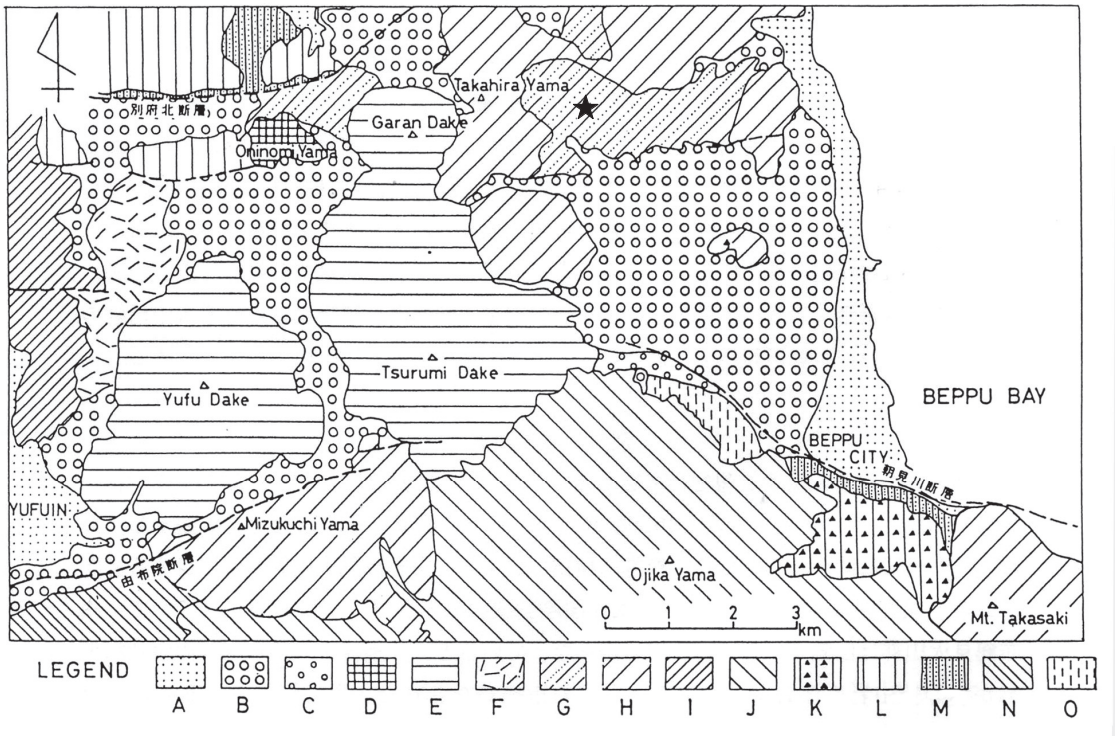


図１　別府地域の地質図（星住ほか，1988 より編集）（竹村，1994）

A:　沖積層，B:扇状地堆積物，C:段丘堆積物，D:鬼箕山火山，E:由布―鶴見火山群，F:池代火砕流堆積物，G:岩屑なだれ堆積物，H:高平山―水口山火山群，I:福万山―立石山火山群，J:小鹿山―雨乞岳火山群，K:由布川火砕流，L:高陣ケ尾安山岩，M:浜脇層および寒水川層，N:倉木山安山岩，O:観海寺安山岩，★：湯山地点

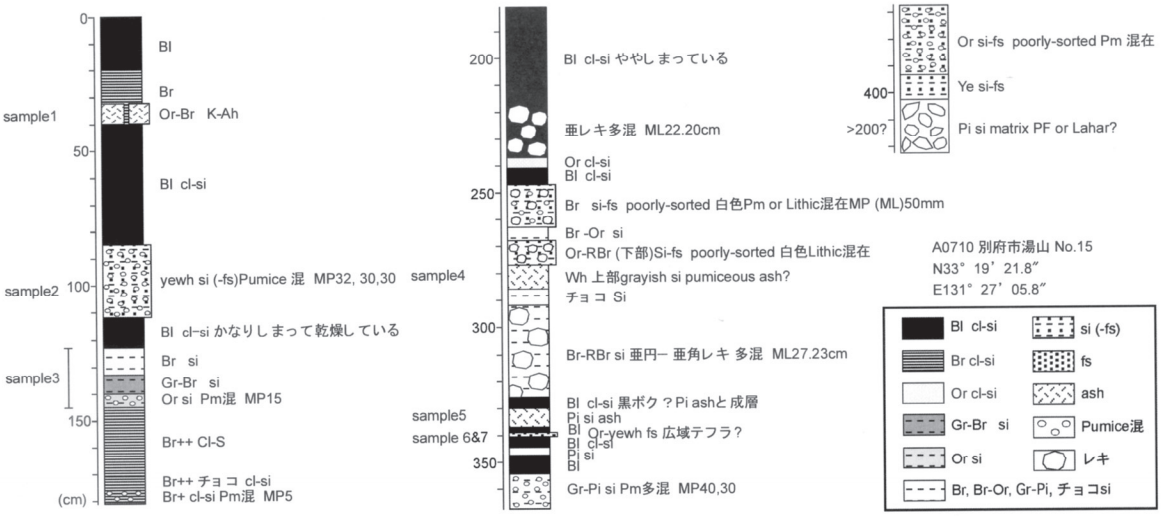


図２．　別府市湯山西方の道路沿いの露頭の柱状図と試料採取位置（竹村，2010）

３．火山灰分析の方法

試料採取を 7 層準（sample1～7）で実施した（図２参照）．実体顕微鏡下で前もって観察した 125～63μ（３φ～４φ）の試料では，3 試料（試料１，５，７）が非常に透明なガラス質であり，広域に分布する火山灰の可能性が示唆される観察結果が竹村（2010）によって報告されている．今回は，竹村(2011)で実施した以下の 5 項目までの詳細分析に加えて，項目６の鉱物粒子の屈折率測定を追加実施した．

１．粒度分析：篩い用メッシュ・クロス（2φ，3φ，4φ：250μ，125μ，63μ）で篩い分けを行い，概略の粒度組成をもとめた．

２．全鉱物組成分析：極細砂サイズ（3φ～4φ，125～63μ）の粒子を用いて，岩石顕微鏡薄片を作成し，全粒子（火山ガラス・軽鉱物・重鉱物・岩片・その他）を鏡下で 200 粒子識別し，含有粒子数の量比を百分率として全鉱物組成を求めた．

３．重鉱物分析：同一サイズ粒子薄片を用いて，重鉱物（カンラン石・斜方輝石・単斜輝石・褐色普通角閃石・不透明鉱物・カミングトン閃石・ジルコン・黒雲母・アパタイト）を鏡下で識別し，200 粒子を計数して，その量比を百分率で示した重鉱物組成を求めた．

４．火山ガラス形態分類：同一サイズ粒子薄片を用いて，火山ガラス形態を分類した．鏡下で 200 粒子測定して，その量比を測定した．

５．火山ガラスの屈折率測定：極細砂サイズ（3φ～4φ，125～63μ）の粒子を用いて，温度変化型屈折率測定装置（ＲＩＭＳ）を使用して，火山ガラスの屈折率を測定した．原則として５０粒子以上の測定を実施した．

６．鉱物粒子の屈折率測定（今回の追加分析項目）：極細砂サイズ（3φ～4φ，125～63μ）の粒子を用いて，温度変化型屈折率測定装置（ＲＩＭＳ）を使用して，重鉱物のうちの斜方輝石の屈折率を測定した．

４．火山灰分析の結果（竹村，2011）

採取した 7 試料（図２参照：上位から番号をつけた）の分析結果は以下のとおりである（表１参照）．

試料１：火山ガラスが 68.5%含まれる非常にガラス質の試料である．重鉱物としては，不透明鉄鉱物・斜方輝石・単斜輝石が多く，ごく少量の角閃石が含まれる．火山ガラスは，珪長質薄手の軽石型とバブルウオール型からなる．濃い色つきのガラスを含む特徴がある．火山ガラスの屈折率は 1.5098-1.5155 のグループでほとんどを占め，その平均値は 1.5116 である．

試料２：火山ガラスが 27.5%含まれる試料である．重鉱物としては，緑色角閃石・褐色角閃石・不透明鉱物が多く，少量の輝石類が含まれる．火山ガラスは，不規則型の粒子がほとんどを占める．火山ガラスの屈折率は 1.4954-1.4994 のグループでほとんどを占め，その平均値は 1.4977 である．

試料３：火山ガラスが 7.5%含まれる試料である．重鉱物としては，緑色角閃石・褐色角閃

石・不透明鉱物・斜方輝石が多く含まれる．火山ガラスは，不規則型の粒子がほとんどを占める．火山ガラスの屈折率は 1.4929-1.5007 のグループでほとんどを占め，その平均値は 1.4969 である．

火山ガラスの屈折率測定結果一覧表

№	試料名	屈折率範囲 1) 最小	屈折率範囲 1) 最大	屈折率平均値 2)	測定個体数 3)	屈折率最頻値 4)	火山ガラス形態 5)	備考 6)
1	07310 湯山① アカホヤ	1.4962 1.5098 1.5211	1.5040 1.5155 1.5341	1.5000 1.5116 1.5291	4 60 3	1.496 1.511 1.521	H,It H,T,C C,T	gl含有：A(68.5%) 水和層厚3～5μm 重鉱物：Opq,Opx,Cpx>GHb,BHb 軽鉱物：Pl,Qz
2	07310 湯山② 黒ボク中上	1.4954 1.5019	1.4994 1.5019	1.4977 1.5019	60 1	1.498 1.502	It>T,C>H C	gl含有：C(27.5%) 水和飽和（コアあり微量） 重鉱物： GHb,Opq,BHb>Opx,Cpx,Bt>Zr 軽鉱物：Pl,Qz
3	07310 湯山③ 黒ボク中下	1.4929	1.5007	1.4969	60	1.498,1.496	It	gl含有：R(7.5%) 水和飽和（コアあり極微量） 重鉱物：GHb,Opq,BHb,Opx>Cpx,Zr,Bt 軽鉱物：Pl,Qz
4	07310 湯山④ イエロー～ホワイト	1.4985	1.4985	1.4985	1	1.499	It	gl含有：VVR(<0.5%) 水和飽和 重鉱物：Opq,BHb,GHb>Zr 軽鉱物：Pl
5	07310 湯山⑤ 黒色バンドの間	1.4961 1.5060	1.4989 1.5060	1.4981 1.5060	60 1	1.498 —	T,C>It T	gl含有：A(63.5%) 水和（コアあり微量） 重鉱物：Opx,Opq,Cpx>GHb>Zr,Bt 軽鉱物：Qz,Pl
6	07310 湯山⑥ オレンジ	1.4935	1.5002	1.4963	60	1.496	It>C	gl含有：R(8%) 水和飽和 重鉱物：BHb,GHb,Opq,Cpx,Opx>Zr 軽鉱物：Pl,Qz
7	07310 湯山⑦ オレンジ	1.4972	1.5014	1.4983	60	1.498	C,T>It	gl含有：A(50%) 水和（コアあり微量） 重鉱物：Opx,Opq,GHb,Cpx,BHb>Zr 軽鉱物：Qz,Pl

1) 屈折率範囲：個体ごとの屈折率測定値を小数点第4位まで表示する。ヒストグラム上で完全に分離され、異なるグループとみなされるものは、グループごとに表示する。未水和部の測定値には下線を付す。
2) 屈折率平均値：同一グループに属するとみなした場合の平均屈折率値。下線は未水和部の値。
3) 測定個体数：測定対象とした個体数。
4) 屈折率最頻値：ヒストグラム中で最頻値を判断し、四捨五入により少数点第3位で表示する。
(ex. 1.500 : 1.4995≦nd＜1.5005)
5) 火山ガラス形態：吉川(1976)に準拠し、形態をH：扁平型,C：中間型,T：多孔質型に分け、定性的に示す。
いずれにも属さないものを It：不規則型，鉱物表面に付くものを付着として表示する。
6) 備考：火山ガラス含有、水和・超水和の程度を定性的に示す。また、その試料固有の特徴について記す。
火山ガラス含有は、VA(≧90%),A(≧50%),C(≧10%),R(≧5%),VR(≧1%),VVR(＜1%),N(0%)の7段階に分類する。水和はhydration、超水和はsuper-hydrationの意。

表１．　別府市湯山西方露頭に露出する火山灰・土壌の火山ガラス屈折率測定結果（竹村，2011）

試料４：火山ガラスがほとんど含まれない試料である．岩片が 72%を占める．また，岩片として風化粒子が多い．重鉱物としては，不透明鉱物が多く，緑色角閃石・褐色角閃石が含まれる．

試料５：火山ガラスが 63.5%含まれる非常にガラス質の試料である．重鉱物としては，斜方輝石・不透明鉄鉱物・単斜輝石が多く，少量の角閃石が含まれる．火山ガラスは，珪長質の軽石型からなる．火山ガラスの５％程度に未水和コアが存在する．火山ガラスの屈折率は 1.4961-1.4989 のグループでほとんどを占め，その平均値は 1.4981 である．
試料６：火山ガラスが 8%含まれる試料である．重鉱物としては，緑色角閃石・褐色角閃石・不透明鉱物が多く，少量の輝石類が含まれる．火山ガラスは，不規則型の粒子がほとんどを占める．火山ガラスの屈折率は 1.4935-1.5002 のグループでほとんどを占め，その平均値は 1.4963 である．
試料７：火山ガラスが 50%含まれる非常にガラス質の試料である．重鉱物としては，斜方輝石・不透明鉄鉱物・単斜輝石が多く，少量の角閃石が含まれる．火山ガラスは，珪長質の軽石型からなる．火山ガラスの５％程度に未水和コアが存在する．火山ガラスの屈折率は 1.4972-1.5014 のグループでほとんどを占め，その平均値は 1.4983 である．

５．鉱物粒子の屈折率測定結果

鉱物粒子の屈折率測定は，試料５と７で実施した．極細砂サイズ（3φ～4φ，125～63μ）の粒子を用いて，温度変化型屈折率測定装置（ＲＩＭＳ）を使用して，重鉱物の斜方輝石の屈折率を測定した（図３および図４）．それぞれ６０個を対象として測定を行った．試料５は，大きく３つのグループに分けられ，低屈折率のグループは 1.703-1.712（平均 1.707：粒子数１５），中屈折率のグループは 1.716-1.724（平均 1.720：粒子数２０），高屈折率のぐるーぷは 1.728-1.737（平均 1.733：粒子数２５）であった．試料７も試料５と同様に大きく３つのグループに分けられ，低屈折率のグループは 1.701-1.713（平均 1.706：粒子数１０），中屈折率のグループは 1.718-1.726（平均 1.722：粒子数１６），高屈折率のグループは 1.728-1.737（平均 1.732：粒子数３４）であった．

６．火山灰の特徴と広域テフラとの対比

竹村(2011)で記述された火山灰記載，火山ガラス屈折率，今回の斜方輝石の屈折率に基づき，火山灰の特徴を整理するとともに，年代既知の広域テフラとの対比を考察する．
試料１は，非常にガラス質，珪長質薄手の軽石型とバブルウオール型，濃い色つきガラスの存在，火山ガラスの屈折率などの特徴から，鹿児島南方海上の鬼界カルデラ起源の鬼界アカホヤ火山灰（K-Ah）(町田・新井，2003)に対比できる．したがって，その年代は約７３００年前と推定される．試料２と３は火山ガラスはある程度含まれるが，その形態は不規則型がほとんどであること，また角閃石類が多くを占めることおよび火山ガラス屈折率などの特徴から，試料採取地点に近い噴出起源を持つ火山灰と推定される．試料４は古いテフラなどの再堆積に由来するなどの可能性がある試料である．試料５は，非常にガラス質，珪長質の軽石型，重鉱物組成，火山ガラスの屈折率，斜方輝石の屈折率などの特徴から，大隈降下軽石に対比できる可能性があるが，そのすぐ下位の試料７も同様な特徴を持

```
*** Grouping Data Sheet ***
Series Name  : 京都大学大学院理学研究科
Sample Name  : 5．07310  湯山⑤  黒色バンドの間
Analyst      : Yamashita
Material     : Opx.
Immersion Oil: MA73 (nd=1.74024-0.000676・t)
               MA71, MA73, MA74
Group.01
  1.7028  1.7038  1.7041  1.7050  1.7058  1.7059  1.7061  1.7067  1.7067  1.7069
  1.7074  1.7078  1.7086  1.7096  1.7116
Group.02
  1.7160  1.7184  1.7184  1.7190  1.7192  1.7194  1.7194  1.7199  1.7201  1.7203
  1.7205  1.7206  1.7207  1.7211  1.7216  1.7217  1.7220  1.7222  1.7234  1.7237
Group.03
  1.7281  1.7297  1.7308  1.7316  1.7316  1.7319  1.7319  1.7323  1.7323  1.7327
  1.7328  1.7329  1.7331  1.7332  1.7333  1.7335  1.7336  1.7338  1.7339  1.7343
  1.7349  1.7353  1.7353  1.7356  1.7370
                 count   min.    max.    range   mean    median  st.dev. skew.
Group.01  :        15    1.7028  1.7116  0.0088  1.7066  1.7067  0.0023  0.4716
Group.02  :        20    1.7160  1.7237  0.0077  1.7204  1.7204  0.0018 -0.2632
Group.03  :        25    1.7281  1.7370  0.0089  1.7330  1.7331  0.0019 -0.3916
Total     :        60    1.7028  1.7370  0.0342  1.7222  1.7216  0.0108 -0.3686
*** Histogram ***                  * = 1
                      0         10        20        30        40        50        60
----------------------+---------+---------+---------+---------+---------+---------+
 1.6895=<nd<1.6905  0|
 1.6905=<nd<1.6915  0|
 1.6915=<nd<1.6925  0|
 1.6925=<nd<1.6935  0|
 1.6935=<nd<1.6945  0|
 1.6945=<nd<1.6955  0|
 1.6955=<nd<1.6965  0|
 1.6965=<nd<1.6975  0|
 1.6975=<nd<1.6985  0|
 1.6985=<nd<1.6995  0|
 1.6995=<nd<1.7005  0|
 1.7005=<nd<1.7015  0|
 1.7015=<nd<1.7025  0|
 1.7025=<nd<1.7035  1|*
 1.7035=<nd<1.7045  2|**
 1.7045=<nd<1.7055  1|*
 1.7055=<nd<1.7065  3|***
 1.7065=<nd<1.7075  4|****
 1.7075=<nd<1.7085  1|*
 1.7085=<nd<1.7095  1|*
 1.7095=<nd<1.7105  1|*
 1.7105=<nd<1.7115  0|
 1.7115=<nd<1.7125  1|*
 1.7125=<nd<1.7135  0|
 1.7135=<nd<1.7145  0|______________________________ Grouping Boundary = 1.7145 __
 1.7145=<nd<1.7155  0|
 1.7155=<nd<1.7165  1|*
 1.7165=<nd<1.7175  0|
 1.7175=<nd<1.7185  2|**
 1.7185=<nd<1.7195  4|****
 1.7195=<nd<1.7205  3|***
 1.7205=<nd<1.7215  4|****
 1.7215=<nd<1.7225  4|****
 1.7225=<nd<1.7235  1|*
 1.7235=<nd<1.7245  1|*
 1.7245=<nd<1.7255  0|
 1.7255=<nd<1.7265  0|______________________________ Grouping Boundary = 1.7265 __
 1.7265=<nd<1.7275  0|
 1.7275=<nd<1.7285  1|*
 1.7285=<nd<1.7295  0|
 1.7295=<nd<1.7305  1|*
 1.7305=<nd<1.7315  1|*
 1.7315=<nd<1.7325  6|******
 1.7325=<nd<1.7335  6|******
 1.7335=<nd<1.7345  5|*****
 1.7345=<nd<1.7355  3|***
 1.7355=<nd<1.7365  1|*
 1.7365=<nd<1.7375  1|*
 1.7375=<nd<1.7385  0|
 1.7385=<nd<1.7395  0|
 1.7395=<nd<1.7405  0|
 1.7405=<nd<1.7415  0|
 1.7415=<nd<1.7425  0|
 1.7425=<nd<1.7435  0|
 1.7435=<nd<1.7445  0|
 1.7445=<nd<1.7455  0|
 1.7455=<nd<1.7465  0|
 1.7465=<nd<1.7475  0|
 1.7475=<nd<1.7485  0|
 1.7485=<nd<1.7495  0|
 1.7495=<nd<1.7505  0|
----------------------+---------+---------+---------+---------+---------+-Measured by RIMS2000
```

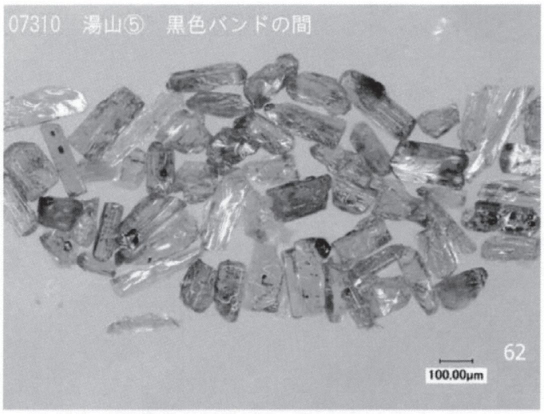


図３　試料５の粒子別斜方輝石屈折率ヒストグラムと粒子写真

```
*** Grouping Data Sheet ***
Series Name  : 京都大学大学院理学研究科
Sample Name  : 7. 07310  湯山⑦  オレンジ
Analyst      : Yamashita
Material     : Opx.
Immersion Oil: MA73 (nd=1.74024-0.000676·t)
               MA71, MA73, MA74
Group.01
  1.7012  1.7027  1.7027  1.7039  1.7054  1.7064  1.7080  1.7091  1.7106  1.7131
Group.02
  1.7182  1.7192  1.7194  1.7199  1.7204  1.7204  1.7205  1.7210  1.7213  1.7216
  1.7217  1.7219  1.7234  1.7239  1.7243  1.7263
Group.03
  1.7280  1.7281  1.7286  1.7288  1.7302  1.7303  1.7303  1.7306  1.7307  1.7309
  1.7311  1.7314  1.7316  1.7317  1.7319  1.7319  1.7319  1.7324  1.7326  1.7326
  1.7330  1.7330  1.7331  1.7334  1.7335  1.7338  1.7340  1.7341  1.7344  1.7351
  1.7352  1.7352  1.7359  1.7371
                   count   min.    max.    range   mean    median  st.dev. skew.
Group.01  :         10     1.7012  1.7131  0.0119  1.7063  1.7059  0.0039  0.4263
Group.02  :         16     1.7182  1.7263  0.0081  1.7215  1.7212  0.0021  0.7666
Group.03  :         34     1.7280  1.7371  0.0091  1.7322  1.7321  0.0022 -0.0168
Total     :         60     1.7012  1.7371  0.0359  1.7250  1.7295  0.0100 -1.0373
*** Histogram ***                         * = 1
                      0         10        20        30        40        50        60
----------------------+---------+---------+---------+---------+---------+---------+
 1.6895=<nd<1.6905   0|
 1.6905=<nd<1.6915   0|
 1.6915=<nd<1.6925   0|
 1.6925=<nd<1.6935   0|
 1.6935=<nd<1.6945   0|
 1.6945=<nd<1.6955   0|
 1.6955=<nd<1.6965   0|
 1.6965=<nd<1.6975   0|
 1.6975=<nd<1.6985   0|
 1.6985=<nd<1.6995   0|
 1.6995=<nd<1.7005   0|
 1.7005=<nd<1.7015   1|*
 1.7015=<nd<1.7025   0|
 1.7025=<nd<1.7035   2|**
 1.7035=<nd<1.7045   1|*
 1.7045=<nd<1.7055   1|*
 1.7055=<nd<1.7065   1|*
 1.7065=<nd<1.7075   0|
 1.7075=<nd<1.7085   1|*
 1.7085=<nd<1.7095   1|*
 1.7095=<nd<1.7105   0|
 1.7105=<nd<1.7115   1|*
 1.7115=<nd<1.7125   0|
 1.7125=<nd<1.7135   1|*
 1.7135=<nd<1.7145   0|______________________________ Grouping Boundary = 1.7145 __
 1.7145=<nd<1.7155   0|
 1.7155=<nd<1.7165   0|
 1.7165=<nd<1.7175   0|
 1.7175=<nd<1.7185   1|*
 1.7185=<nd<1.7195   2|**
 1.7195=<nd<1.7205   3|***
 1.7205=<nd<1.7215   3|***
 1.7215=<nd<1.7225   3|***
 1.7225=<nd<1.7235   1|*
 1.7235=<nd<1.7245   2|**
 1.7245=<nd<1.7255   0|
 1.7255=<nd<1.7265   1|*_____________________________ Grouping Boundary = 1.7265 __
 1.7265=<nd<1.7275   0|
 1.7275=<nd<1.7285   2|**
 1.7285=<nd<1.7295   2|**
 1.7295=<nd<1.7305   3|***
 1.7305=<nd<1.7315   5|*****
 1.7315=<nd<1.7325   6|******
 1.7325=<nd<1.7335   6|******
 1.7335=<nd<1.7345   5|*****
 1.7345=<nd<1.7355   3|***
 1.7355=<nd<1.7365   1|*
 1.7365=<nd<1.7375   1|*
 1.7375=<nd<1.7385   0|
 1.7385=<nd<1.7395   0|
 1.7395=<nd<1.7405   0|
 1.7405=<nd<1.7415   0|
 1.7415=<nd<1.7425   0|
 1.7425=<nd<1.7435   0|
 1.7435=<nd<1.7445   0|
 1.7445=<nd<1.7455   0|
 1.7455=<nd<1.7465   0|
 1.7465=<nd<1.7475   0|
 1.7475=<nd<1.7485   0|
 1.7485=<nd<1.7495   0|
 1.7495=<nd<1.7505   0|
----------------------+---------+---------+---------+---------+-Measured by RIMS2000
```

図４．　試料７の粒子別斜方輝石屈折率ヒストグラムと粒子写真

ち，試料７が大隅降下軽石に対比されるとすると，試料５はその再堆積または姶良カルデラからの一連の噴火活動（たとえば，入戸火砕流やＡＴ火山灰）との関連を考慮することが必要である．この対比に基づけば，この火山灰層準で約 3 万年前の年代の推定が可能となる．なお，試料６は火山ガラスはある程度含まれるが，その形態は不規則型がほとんどであること，また角閃石類が多くを占めることおよび火山ガラス屈折率などの特徴から，試料採取地点に近い噴出起源を持つ火山灰と推定される．

７．まとめと今後の課題

別府周辺の第四紀後期火山活動史を明らかにするために，新たな代表地点として竹村(2010)で記載された湯山西方の露頭の火山灰について，竹村(2011)に引き続き岩石記載学的調査を実施した．3 層の火山ガラス質火山灰について，広域テフラとの対比の可能性（K-Ah 火山灰，大隅降下軽石）を指摘できた．試料１は K-Ah 火山灰に対比される．下位の試料５と７については，斜方輝石の屈折率の測定も加えて，大隅降下軽石への対比の可能性が指摘できた．大隅降下軽石の九州北部での分布はあまり知られておらず，大規模火砕流のコイグニンブライト火山灰である AT 火山灰の存在の有無との関連も今後の課題である．したがって，これらの対比については，土壌層などの ^{14}C 年代測定からの検証が望まれる．

謝辞

湯山の露頭調査の柱状図作成では，熊本大学教育学部の宮縁育夫氏にご協力いただいた．また，火山灰分析については，京都フィッショントラック（株）の協力を得た．記して，感謝いたします．

引用文献

星住英夫・小野晃司・三村弘二・野田徹郎(1988)：「別府地域の地質」5 万分の 1 地質図幅及び説明書，131 頁．

町田　洋・新井房夫(2003)：新編「火山灰アトラス」，東大出版会．

竹村恵二（1994）：別府地域の地質．「別府の自然」別府市自然環境学術調査報告書，33-53.

竹村恵二(2010)：火山灰による別府周辺の第四紀後期火山活動史．大分県温泉調査研究会報告, 61，35-40.

竹村恵二(2011)：湯山地域の土壌セクションを用いた第四紀後期火山活動史．大分県温泉調査研究会報告, 62，23-28.

九重火山群北東麓・阿蘇野周辺の表層電気伝導度分布

京都大学理学研究科地球熱学研究施設火山研究センター
鍵　山　恒　臣・宇　津　木　充
吉　川　慎

要旨

阿蘇野を中心とする九重火山群北東麓において表層の電気伝導度分布を調査した．その結果,九重火山群を構成する火山から山麓にかけて高電気伝導度領域が認められた．たとえば，硫黄山から長者原を経て北麓に延びる領域，大船山，黒岳付近から南東側に七里田温泉，長湯温泉に延びる領域，同じく大船山，黒岳付近から北東側に阿蘇野に延びる領域などである．これらの高電気伝導度領域は，九重火山群のマグマ起源の揮発性成分が地下水とともに流下して形成された可能性がある．一方，由布院盆地の高電気伝導度領域は由布院断層沿いに西に延びた後，川西地区から南東方向に大分川沿いに延び，下湯平から湯平温泉周辺の高電気伝導度領域につながっているように見える．

１．はじめに

鍵山・他（2011）は，長湯温泉周辺の表層電気伝導度分布を調査し，九重火山群・大船山付近から七里田温泉を経て長湯温泉に延びる領域が比較的高い電気伝導度となることを示している．この結果は，山田・他(2005)に示される「九重火山群のマグマから供給された二酸化炭素が九重火山群南東山腹で涵養された地下水に付加されて南東方向に流下している」という主張と整合的である．同じような高電気伝導度領域は，阿蘇野付近にも認められており，九重火山群から周辺域に揮発性成分がどのように散逸しているかを明らかにできる可能性がある．また，鍵山・他（2010）は，由布岳，由布院盆地周辺の表層電気伝導度分布調査を行い，由布院温泉が由布院断層に強く規定されて分布していることを示している．この地域の高電気伝導度領域が九重火山群地域とどのように関係しているかも大変興味が持たれる．こうした背景から，阿蘇野を中心とした九重火山群北東山麓において VLF-MT による表層電気伝導度調査を実施した．以下に調査結果を報告する．

２．VLF-MT による表層の電気伝導度分布

調査は，2011 年 9 月に長者原から阿蘇野を経て湯平温泉付近までの東西約 10km 南北約 12km の領域において実施した．図 1 には，近隣で以前に行った調査結果も加えて電気伝導度分布を示す．全体的な傾向として，以下に示す特徴があげられる．九重火山群を形成する溶岩ドームおよび溶岩流などの山体部では 30 μS/cm 以下の低電気伝導度を示している．また，調査域の北部にあたる朝日台から崩平山付近の一帯，由布院盆地の南側に位置する倉木山周辺でも低電気伝導度を示している．これらの領域では，表層付近に地下水が存在せず，熱変質も進んでいないと思われる．それ以外の地域では 30 μS/cm 以上の電気伝導度を示している．特に，硫黄山から長者原を経て北麓に延びる領域，大船山，黒岳付近から南東側に七里田温泉を経て長湯温泉に延びる領域，同じく大船山，黒岳付近から北東側に阿蘇野に

延びる領域などでは 60 μ S/cm 以上の高電気伝導度を示している．以下にそれぞれの地域ごとにその特徴を検討する．

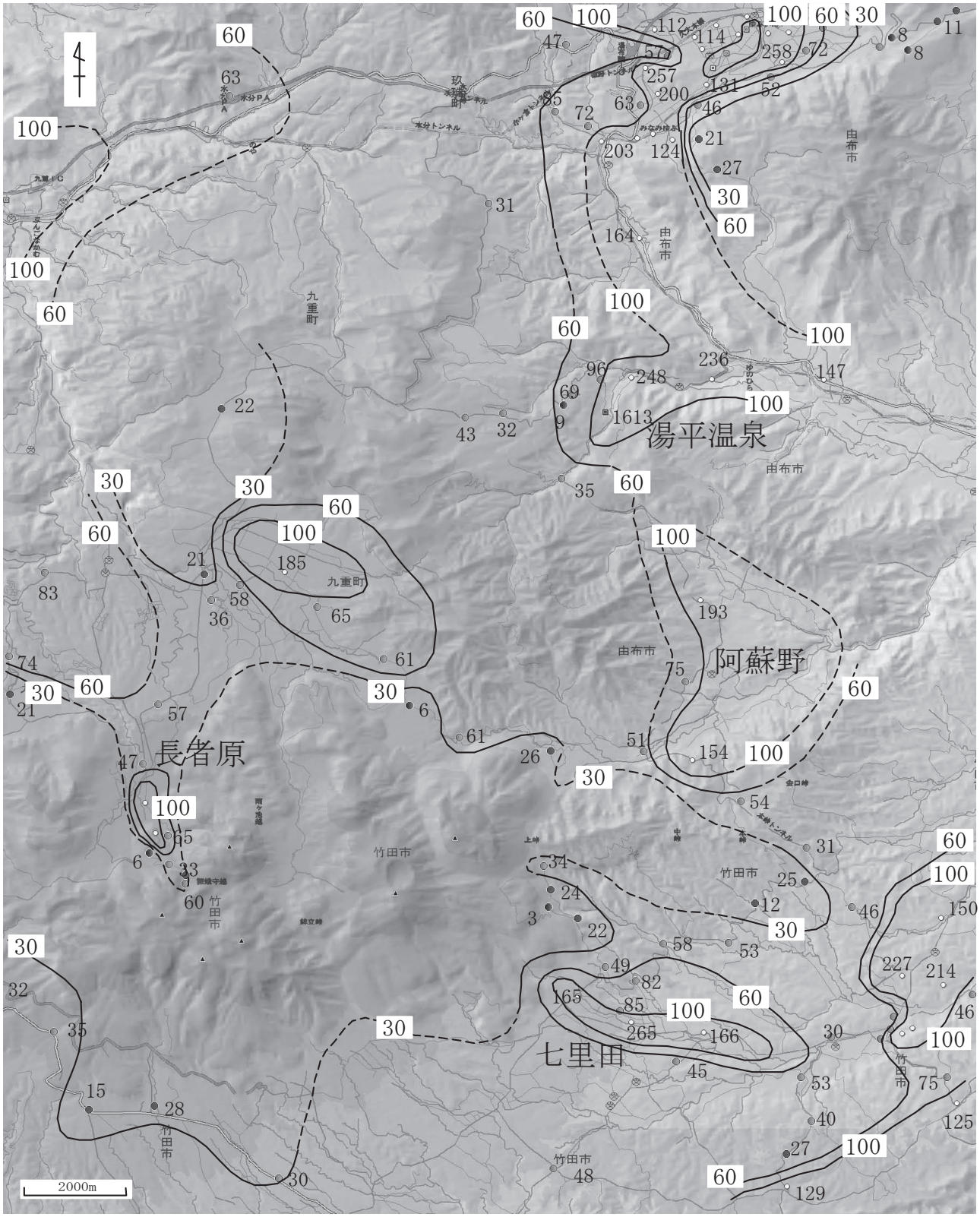


図 1　VLF-MT による九重火山群北東麓・阿蘇野周辺の表層電気伝導度分布（単位は μ S/cm）．
（地図は，国土地理院のウォッちずおよびカシミールによる）

２－１　硫黄山から長者原付近の電気伝導度分布

九重火山群硫黄山は，この地域でもっとも地熱活動が活発な領域である．硫黄山そのものの表層電気伝導度分布は，別の機会に報告するが，図１に示すように，硫黄山から長者原にかけての沢に沿う狭い範囲で高電気伝導度を示し，一部では 100μS/cm 以上となっている．一方，沢から外れた地面での電気伝導度は 30μS/cm 以下を示している．硫黄山の噴気地帯で湧出している温泉水の電気伝導度は，温泉水の溜まりにおいて 1447 mS/m, 59℃，やや小さな湧き出し口付近で 1710 mS/m, 56℃，噴気の下から湧き出している少量の温泉水の溜りでは，1830 mS/m, 56℃に達している．噴気地帯から長者原方向に下った沢の水は，83.5mS/m 21.9℃を示し，沢から離れた地表水は 2.61mS/m，18.8℃，10.16mS/m，14.3℃を示している．こうした結果は，硫黄山の噴気地帯で湧出した温泉水が，細い沢筋に沿って流下していることを示している．長者原以北には湿原や火山砕屑物が埋積した平坦地が広がっており（吉部，田野），その付近の電気伝導度は 60μS/cm 以上を示している．また，長者原から飯田高原を経て町田牧場にいたる北西方向の領域にも高電気伝導度域が延びている．

２－２　七里田温泉付近の電気伝導度分布

鍵山・他（2011）においても報告しているが，九重火山群・大船山付近から七里田温泉を経て長湯温泉にいたる地域で高電気伝導度を示している．九重火山群山体部が 30μS/cm 以下の低電気伝導度を示し，その南の山麓部で 30～60μS/cm 程度を示している中で，七里田温泉の北西部から南東部にかけて 60μS/cm 以上の比較的高い電気伝導度領域が西北西－東南東方向に延びている．特に七里田温泉付近では 200μS/cm を越える値が検知されている．山田・他(2005)は，九重火山群のマグマから供給された二酸化炭素が九重火山群南東山腹で涵養された地下水に付加されて南東方向に流下していると推定しているが，この高電気伝導度領域は，延びており，整合的な結果である．

２－３　阿蘇野付近の電気伝導度分布

上記の七里田温泉周辺の高電気伝導度領域は，その北側を黒岳の東に東西に続く尾根筋（上峠，中峠，本峠）の低電気伝導度域で区切られている．その北側の阿蘇野周辺に 100μS/cm 以上の高電気伝導度領域が広がっている．この領域は，南西側を九重火山群東部の黒岳，平治岳等の 30μS/cm 以下の低電気伝導度域，西側を花牟礼山周辺（30～60μS/cm）に囲まれた盆地となっている．盆地を流れる阿蘇野川の上流には男池や白水鉱泉等の湧水が点在し，60μS/cm 程度の電気伝導度を示している．白水鉱泉の水の電気伝導度は，18mS/m，14.5℃を示し，特に高い電気伝導度ではないが，阿蘇野に見られる高電気伝導度領域は，七里田温泉周辺の高電気伝導度領域と同様に九重火山群のマグマから供給された二酸化炭素が九重火山群南東山腹で涵養された地下水に付加されて北東方向に流下しているものと思われる．また，阿蘇野の北部に位置する上重（あげじゅう）には湧水が見られ，7.2mS/m，15℃であった．この付近の VLF による電気伝導度は 193μS/cm と高い値を示している．

２－４　湯平温泉付近の電気伝導度分布

上記の阿蘇野の高電気伝導度域は，上重の北で低電気伝導度となるが，湯平温泉付近から下湯平にかけて 100μS/cm 以上の高電気伝導度を示している．特に湯平温泉近傍では 1600μS/cm 以上の高い電気伝導度が計測されている．この高電気伝導度領域は下湯平を経て，大分川沿いに由布院川西地区に延び

由布院温泉に続いている．湯平温泉の北西側の山下湖付近は 30～60 μS/cm 程度を示しており，大分川に沿う地域が特に高電気伝導度領域となっているように思える．これらの地域は，断層の亀裂を通して温泉水が上昇し，周辺の岩盤を熱変質させていると思われる．

３．まとめ

阿蘇野を中心とする九重火山群北東麓において表層の電気伝導度分布を調査した．その結果，九重火山群を構成する火山体などにおいて 30 μS/cm 以下の低電気伝導度が計測された．一方，九重火山群の硫黄山から長者原を経て北麓に延びる領域，大船山，黒岳付近から南東方向に七里田温泉，長湯温泉に延びる領域，同じく黒岳付近から北東側に阿蘇野に延びる領域などにおいては，60 μS/cm 以上の高電気伝導度が計測された．これらの高電気伝導度領域は，九重火山群のマグマ起源の揮発性成分が地下水とともに流下して形成されたと考えられる．一方，由布院盆地の高電気伝導領域は川西地区から大分川に沿って南東方向に延び，下湯平から湯平温泉周辺の 100 μS/cm 以上の高電気伝導度領域につながっている．この地域は，断層の亀裂を通して温泉水が上昇し，周辺の岩盤を熱変質させていると思われる．本報告で調査を行った地点はまだ十分ではなく，九重火山群から周辺域に揮発性成分が散逸している可能性を明らかにするには，九重火山群北西部地域の調査を行う必要がある．

謝辞

測定結果の解釈において，京都大学地球熱学研究施設竹村恵二教授，大沢信二教授との討議が有益であった．この誌面を借り謝意を表します．

参考文献

鍵山恒臣・吉川　慎・宇津木　充・井上寛之（2010）: 由布岳・由布院盆地周辺の表層電気伝導度分布，大分県温泉調査研究会報告, 61, 3-6, 2010.

鍵山恒臣・吉川　慎（2011）: 長湯温泉周辺の表層電気伝導度分布，大分県温泉調査研究会報告, 62, 9-12, 2011.

山田　誠・網田和弘・大沢信二（2005）: 同位体水文学的手法による九重火山南東麓に湧出する炭酸泉の湧出機構の解明，温泉科学, **54**, 163-172.

平成 23 年度大分県温泉研究会報告書

九州における水道水リチウム濃度の調査

石井　啓義、寺尾　岳、荒木康夫、河野健太郎、溝上義則

大分大学医学部精神神経医学講座

はじめに

リチウムは原子番号 3 番の元素であり、軽量合金や、強力な還元剤または有機リチウム化合物の原料、さらにはリチウム電池として広く使用されている。医療現場では、1949 年にオーストラリアの Cade 博士によりリチウムが躁病に効くことが発見され、以後 60 年余りにわたって、双極性障害（躁うつ病）治療の第一選択薬として位置付けられ、炭酸リチウムの形で製剤されている。リチウムは塩湖かん水や鉱石として 2000 万トンあまりが存在していると見積もられているが、最も軽い金属元素なので、長時間のうちに海水中と地殻上部を循環し続けている。海水中には 2,300 億トンのリチウムが溶けていると言われる。

私どもは、医薬品としてのリチウムのみならず、自然界に存在するリチウムにも注目して研究を続けてきた。最初は、大分県内の冷泉へ湯治で訪れた人たちを対象に研究を行い、飲泉後に血中リチウム濃度が有意に上昇すること、抑うつ気分や不安感などの精神症状が有意に改善すること、飲泉後の血中リチウム濃度と血中 Brain-derived Neurotrophic Factor (脳由来の神経栄養因子)が有意に相関することを見出した(German Journal of Psychiatry, 2008)。次に、リチウムに自殺予防効果があるという仮説のもとに、大分県内 18 市町村の水道水リチウム濃度と自殺率の相関を検討し、有意な負の相関があることを見出し(British Journal of Psychiatry, 2009)、自殺予防に対する微量なリチウム投与の可能性を示唆した(Medical Hypotheses, 2009)。

前回の研究では、大分県内の温泉水リチウム濃度と水道水リチウム濃度を調査し、何らかの関連があるか否かを探るために比較検討した。その結果、温泉水リチウム濃度の方が水道水リチウム濃度の 100 倍は高いが、両者ともに地域によってばらつきが大きいことが判明した。また、温泉水と水道水のリチウム濃度に相関がないことも判明した。したがって、少なくとも大分県においては、温泉水の由来する地層と、水道水の由来するダム底部の土壌や伏流水や井戸水の地層が通底し、リチウムが両者を循環している可能性は低いと考えられた。

今回の研究においては、調査範囲を九州全域へ広げ、水道水リチウム濃度に地域差があるかどうか検討することを目的とした。

方法

平成 23 年度に、九州内の 267 ヶ所の水道水を採取した。沖縄県 10 ヶ所、宮崎県 26 ヶ所、熊本県 30 ヶ所、佐賀県 24 ヶ所、鹿児島県 61 ヶ所、大分県 35 ヶ所、長崎県 24 ヶ所、福岡県 57 ヶ所であった。採取場所は、市役所や駅の水道（173 ヶ所）もしくは浄水場の水（94 ヶ所）であった。採取した水道水は熊本県薬剤師センターへ送付し、リチウム濃度を測定した。解析に関しては、対応のない t 検定と分散分析を用いた。

結果

まず、調査した水道水リチウム濃度(173ヶ所)と浄水場リチウム濃度(94ヶ所)の平均はそれぞれ4.7±6.9μg/L, 4.2±5.4μg/Lであり、有意差を認めなかった。したがって、各県別の比較においては水道水も浄水場の水も一緒に水道水中リチウム濃度として扱った。

次に、各県別の水道水中リチウム濃度を比較すると、図に示すように、大分県のみが他県に比べて有意に水道水中リチウム濃度が高かった。

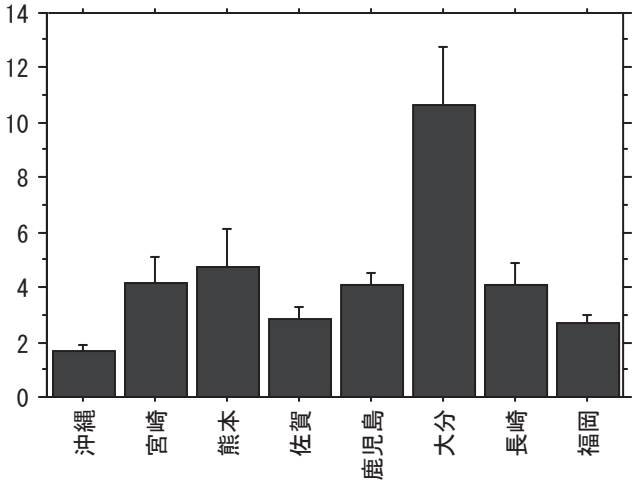
考察および結論

九州地区において、水道水リチウム濃度に地域差があることが判明した。特に大分県は他のどの県よりもリチウム濃度が高かった。この理由は不明であるが、リチウムを多く含む土壌がダム底などに露出している可能性も考えられる。九州内の温泉のリチウム濃度が同様の傾向を示すかどうかについても不明であり、今後の検討を要する。

文献

1) Shiotsuki I, Terao T, Ogami H, Ishii N, Yoshimura R, Nakamura J. Drinking spring water and lithium absorption: a preliminary report. German Journal of Psychiatry, 11: 103-106: 2008.
2) Ohgami H, Terao T, Shiotsuki I, Ishii N, Iwata N. Lithium levels in drinking water and risk of suicide. British Journal of Psychiatry, 194: 464-465, 2009.
3) Terao T, Goto S, Inagaki M, Okamoto Y. Even very low but sustained lithium intake can prevent suicide in the general population? Medical Hypotheses, 73: 811-812, 2009.

図１　九州における水道水リチウム濃度の分布



縦軸の単位は、μg/L である。縦のバーは標準誤差である。
分散分析で、全体として有意差があり(F=6.55, p<0.0001)、事後の多重比較(Fisher's PLSD)で、大分県の水道水中リチウム濃度は他のどの県よりも有意に高かった。

別府市におけるボランティアガイドの動向

別府大学　中山　昭則

要　　旨

ボランティアガイドは今や全国で1600近い団体が活動しているといわれ、地域観光振興において重要な役割を担っている。そこで、本研究は別府市各地で展開しているボランティアガイドの実態を検討し、地域観光の振興にどのように寄与しているのか明らかにすることを目的とする。現在別府八湯には15団体のボランティアガイド団体が17コースのツアーを催行している。同一市内でこれだけ多彩なツアーを展開している所は他ではみられない。本研究ではボランティアガイドを対象としたアンケート調査に基づいて現況を分析した。その結果、ガイドの高齢化と人員不足は各団体が抱えている課題であることが改めて浮き彫りになった。また、個々のガイドたちは勉強不足を痛感しながら日々の活動をしているという現状もみて取れた。さらに、ガイドの育成と研修の充実が大きな課題であることが明らかとなった。

Ⅰ　はじめに

今日全国各地でボランティアガイドが活躍しており、その組織数は1,600団体以上存在するともいわれている。これらボランティアガイドは、活動している団体数から察すれば重要な役割を担っているものと考えられる。全国のボランティアガイド団体は日本観光振興協会が取りまとめており、年一回全国大会を開催していた。しかし、平成22年度大会を最後に開催されていない。

ボランティアガイドの実態については、1,600という活動組織数は換言すれば活動内容および組織運営も多様化しているともいえよう。したがって、全国一律の実態把握は困難といえる。地域観光の振興に重要な地位を占めていることが容易に推察できるボランティアガイドに関して、活動実態を検討している論考も散見の限りでは多くはない。

中山(2006)は、全国有数の温泉観光地で活動するボランティアガイドの一団体に焦点を当て、ガイドおよび参加者からの聞き取り調査とアンケート調査によって、活動実態とガイドの特性と課題を浮き彫りにしている。これによると、ガイドは自ら発掘した地域資源を参加者に説明することにやりがいを求めている。一方参加者は、ガイドブックに掲載されていない隠れた観光資源に触れることを望んでいる。両者の利害・思惑が一致した時に双方ともに最大の意義を感じていることを実証した。つまり、ガイドは所謂“自分だけの秘密の場所”のオリジナルな説明(シナリオ)を自ら作成することに意義を見出し、参加者は誰も(身近な人)行ったことのない“自分だけが知っている場所”を見出せることを望んでいる。そして、ガイドが最も力を入れる場所が参加者にとって最も望んでいた場所であった時両者の思惑が一致する。

その一方、別府大学地理学研究室(2010)が行った調査では、ガイドはマニュアル(台本)に沿った説明を行っているケースも多くなっていると指摘している。現在別府市内だけでも15団体が各地でボランティアガイドを展開しており、ガイド数も100人を超えるといわれている。ガイドの数が多くなれば、各ガイドが“秘密の場所”を見出すことも当然困難になってくる。

ボランティアガイドが一般化してきた今日では、かつて中山が調査した時と比べると、その実態もかなり変容しているものと考えられる。そこで、本研究は別府市で展開しているボランティアガイド12団体を対象にアンケート調査を行い、ボランティアガイドの実態把握に努めることを目的とした。

アンケート調査は2012年2月から5月にかけて、15団体の内12団体のボランティアガイドを対象として実施した。その結果9団体から回答が寄せられサンプル数は42であった。また、参加者の実情および各団体の全体像を把握するため代表者を対象としたアンケート調査も併せて実施した。こちらは7団体から回答を得ることができた。

Ⅱ　ボランティアガイドの概要

別府市におけるボランティアガイドは1999(平成11)年に竹瓦倶楽部によるウォーキングツアーが最初である。このツアーは「竹瓦界隈路地裏散歩」として定期的に開催されるようになった。こうしてボランティアガイドは2001(平成13)年から始まった「別府八湯温泉泊覧会(オンパク)」との連携によって別府八湯全域に広がっていった。また、同年から始まった市観光協会主催の「観光ガイド養成講座」によってガイドを志す有志が「語り部の会」を組織しツアーを始めた。さらに同会に参加していた住民が地元でガイド団体を組織して市内各地に広まっていった。

2012年現在、ボランティアガイドは別府市内で15団体が17コースを催行している(表１)。ガイドはおよそ130人が登録している。ボランティアガイドツアーへの年間参加者は約８千人といわれている。

表１　別府市におけるボランティアガイド組織(2012年現在)

	団　体　名		コ　ー　ス
1	竹瓦倶楽部	1	竹瓦かいわい路地裏散歩-竹瓦倶楽部版-
		2	竹瓦・夜の路地裏散歩
2	湯の街ママさんガイド		
3	平野資料館		
4	語り部の会	3	竹瓦かいわい路地裏散歩
		4	ふれあいウォーク
		5	山の手レトロ散歩
5	山の手倶楽部	6	山の手レトロ散歩(*注)
6	亀川温泉亀カメ倶楽部	7	人情の町亀川湯遊散歩
7	堀田温泉倶楽部	8	堀田湯の里・湯けむり散歩
8	浜脇倶楽部	9	浜脇温泉・セピア色散歩
9	鉄輪湯けむり倶楽部	10	鉄輪温泉湯けむり散歩
		11	鉄輪温泉ゆうぐれ散歩
10	朝見地域振興会	12	朝見郷ロマン散策
11	中心街地蔵巡りプロジェクト	13	湯けむり・地蔵めぐり
12	別府市旅館ホテル組合連合会	14	竹瓦ゆうぐれ散策
13	ふるさと会	15	別府湾海の散歩
14	立命館アジア太平洋大学エコツーリズム班	16	APU学生と歩く内成
15	別府湾ウォーキング協会	17	泉都ウォーク

(注)ボランティアガイド協議会資料から作成　　(*注)ツアーコースが前者(語り部の会)と若干異なる

このように同一市内に15団体が17コースものボランティアガイドツアーを展開している事例は他では見ることができない。別府市民の地域資源活用に対する関心の高さと熱い情熱が伝わってくる。

Ⅲ　ボランティアガイド団体の全体像

まず、代表者を対象としたアンケート調査から各団体の全体像をみていきたい。現在のボランティアガイド数は、回答を寄せた７団体の合計は77名となる。これに未回答の５団体を合わせると大凡100名程度と考えられる。年齢構成は20歳代から80歳代まで幅広い年齢層にわたっている(表２)。しかし、60歳代以上が

48 名と全体の 62%を占めている。男女比は男性 51 名、女性 26 名でボランティアガイドの 66%は男性が占めている。この年齢構成に関しては、ガイド個別のアンケート調査において「高齢化」を課題と捉えているとの回答が多く寄せられている。

表２　団体別年齢構成(2012 年)

年代／団体	20 歳代	30 歳代	40 歳代	50 歳代	60 歳代	70 歳～	計
A		1	2		2	1	6
B	1	3		4	3	6	17
C				6	2	2	10
D		1		3	6		10
E				1	14	5	20
F				2	4	1	7
G			3	2	2		7
計	1	2	5	18	33	15	77

注)各団体代表者アンケート調査より筆者作成

次に、各団体への参加者の動向についてみていきたい（表３、４）。１回あたりの参加者は５名以下から 40 名程度と幅がある。１回あたりの参加者数の多い団体 E および A は、これまで受け入れた最大人数も 200 名、113 名と多くいことから団体参加者を多く受け入れていると考えられる。平成 23 年度の参加者数は回答を寄せた５団体の合計で 4241 人である。全 12 団体の合計を推測すると 7000 人程度と思われる。参加者数の動向をみると団体 E への参加者が多い。しかし、この団体 E のツアー参加者の年齢層は他のツアーと異なり中年男性が最も多く、研修等に利用されているのかもしれない。一方、各ツアーの繁忙期は秋と夏、閑散期は冬と夏とに２分されていることがわかる。しかし、各団体による差異については聞き取り調査による分析が必要となろう。

表３　各団体別参加者数(2011 年度)

団体	平均的な参加者数(人)	最大参加者数(人)	平成 23 年度参加者数(人)	繁忙期	閑散期
A	35	113	611	10・7 月	8・3 月
B	～15	20	1100	11・5 月	8・7 月
C	～5	50	未回答	未回答	未回答
D	～15	50	230	7 ・9 月	1 月
E	40	200	2000	1 月	6 月
F	～10	120	300	8・9 月	1・2 月
G	～15	30	未回答	4・10 月	6・8 月

注)各団体代表者アンケート調査より筆者作成

各ツアーの参加者の動向をみると、大分県外からの参加者が多い団体ではリピーター率は低く、その反対のパターンの団体ではリピーター率は極めて高い。このアンケート調査結果からは、ガイドツアーのリピーターは地元の人々が主体となっていると考えられる。また最も遠くからやってきた参加者は北海道と回答している団体が多い。外国人(イギリス人)の参加者もいたと回答を寄せている団体もみられたが、外国人居住

者の多い別府市ということを考慮すると、留学生といった居住者ということも考えられる。今回の調査では旅行者か否かは判別できなかった。

参加者の年齢層は、中高年女性がいずれの団体においても上位を占めていることから、各団体の特性との関連性は不明である。参加者の年齢層は次いで中高年層の男性が多い。このように参加者の大半は中高年齢層で占められている。しかし、これら中高年層の参加は例えば夫婦連れのパターンが多いのか、あるいはサークル活動といった同一団体による参加の結果なのかは今後の調査を待たなければならない。一方、中年層以下の若年層女性は団体によってバラツキがみられる。このような傾向が生じる背景も今後の課題である。

表４　各団体別参加者動向(2011 年度)

団体	参加者居住地（上位３か所）	最遠地*	参加者年齢層 多 ←→ 少						リピーター率(%)
A	別府市・大分県・福岡県	石川県	**中高女**	*中高男*	**高齢女**	*高齢男*	**若年女**	*若年男*	80
B	大分県・別府市・北九州市	北海道	**中高女**	**高齢女**	*中高男*	*高齢男*	**若年女**	*若年男*	25
C	大分県・宮崎県・その他	北海道	**中高女**	*中高男*	**若年女**	**高齢女**	*若年男*	*高齢男*	25
D	別府市・大分市・大分県	未回答	**中高女**	*中高男*	**若年女**	*若年男*	**高齢女**	*高齢男*	70
E	別府市・大分市・大分県	北海道	*中高男*	**中高女**	**高齢女**	*高齢男*	*若年男*	**若年女**	70
F	別府市・大分市・大分県	北海道	**中高女**						10
G	大分市・福岡市・福岡県	北海道	**中高女**	*中高男*	**若年女**	*若年男*	**高齢女**	*高齢男*	5

注)各団体代表者アンケート調査より筆者作成　　*参加者最遠地については団体創設以来である

今回はガイドの技量向上に向けた方策と新たなガイドの養成もしくは育成の方策について尋ねた。技量向上に向けては、７団体中４団体が定期的に会合を開いて資料の読み合わせや勉強会、他のボランティアガイドツアーへの参加といった研修を実施していると回答を寄せた。一方２団体は特に何もしていないという。

ガイドの養成もしくは育成については各団体其々が工夫を凝らしている様子が伺える。現時点ではガイド数は足りているので、ガイドの養成は積極的に行っていないと回答した団体では、自らガイドを志願してきた若手(30 歳代)が出てきたと回答を寄せている。このことはガイドの人員に余裕があることが良い雰囲気を醸し出しているのかもしれない。一方では地元住民がツアーに参加した際に勧誘しているとの回答が複数団体からあがっている。さらに、町内会の各区長に区内に住むツアー参加経験者の中から推薦してもらっている団体もある。この団体では推薦してもらいたい人物を指名することもあるという。つまり“区長推薦”という形式をとってガイド養成を図っているといえよう。

Ⅳ　アンケート調査からみる実態

今回のガイド個別のアンケート調査の回答数 42 は、推定される全ガイドの 45%程度となろう。ガイドの居住地は 27 人(64%)がガイドをしている地区つまり地元に住んでいる(表５)。その他別府市内在住は 13 名(31%)であった。ガイドになったきっかけは、複数回答が若干あったが「ガイドさんから勧められて」との回答が 19(45%)、次いで「自分から進んで」との回答が 17(40%)であった。ガイドさんから勧められてガイドになったとの回答 19 の内 16 は地元住民で占められている。その一方、自分から進んでとの回答者の内８は地元以外に住んでいる人が占めている。団体別にみると団体Ｂにおいて回答者の半数が「自分から進んで」と回答し他の団体と異なる傾向を示している。

表５　ガイドの居住地とガイドになったきっかけ

団体	居住地				ガイドになったきっかけ				
	地元	市内	市外	その他	自分から	地域の人から誘われて	ガイドから誘われて	公募	その他
A	6	1			2		4		
B	2	4	1		4		3	1	
C	1	4			1		4		
D	7	1			2	2	3		
E	8				1	2	5		
F	1	2		1	2	1			1
G		1			1				
H	1				1				
I	1					1			

注)アンケート調査より筆者作成

さらに、所属するガイド団体で感じている課題点を挙げてもらったところ、回答数 37 の内 21(57%)は「ガイドの高齢化」を挙げている。次いで人員不足が 12(32%)であった(表６)。「高齢化」が課題との回答は幅広い年齢・性別層および殆どの団体から回答が寄せられている。人員不足もほぼ同様の傾向であった。このことから「ガイドの高齢化」と「人員不足」はボランティアガイド団体全体の課題として受け止めなければならない。さらに、課題点に対するその他の意見は僅か 4 回答に留まることから課題点はこの二点に集約されているといえよう。

表６　ガイド団体の課題点

団体	人員不足	ガイドの高齢化	その他
A		4	
B	3	3	1
C	3	4	
D	1	6	2
E	3	3	
F			1
G	1		
H		1	
I	1		

注)アンケート調査より筆者作成

さて、ガイドたちは案内の説明資料をどのように作成しているのだろうか。回答数 36 の内 24(66%)が「マニュアル＋個人的に調べる」と回答している(表７)。「全てオリジナル」および「全て団体作成のマニュアル」が各 6 となっており、ガイドたちは団体が作成したマニュアルをベースとして各自で調べた内容を加えているようである。その中で団体 C は 5 回答の内 4 が「全て団体作成のマニュアル」と回答しているが、これは恐らく団体の方針としているものと思われる。

表７　説明資料の作成方法

団体	オリジナル資料	マニュアルと自作資料	マニュアルだけ
A	1	4	1
B	1	6	
C		1	4
D		4	1
E		6	
F	2	2	
G	1		
H	1		
I		1	

注)アンケート調査より筆者作成

ガイドたちの多くは自作の資料作りのために「県立図書館などに通っている」との回答が多く、その他『別府市史』も参考にしているようである。その他には少数ながら「専門書」を参考に使用しているとの回答も寄せられた。ガイドたちの自己研鑽意欲の強さを伺わせている。

ガイドツアー実施中に困ったことを挙げてもらったところ表８のような記述がみられた。ツアー中の参加者の転倒事故や体調不良を経験している様子が伺われる。また、参加者の歩く速度がまちまちで長い列になってしまって困惑しているケースもみられる。こうしたケースでは交通事故の可能性も高まる。また、あまり遅い速度で歩くと参加者が道路いっぱい広がってしまうことも予測でき、安全対策の難しさを物語っている。その一方では、参加者からのクレームに困惑したとの記述はアンケート上ではみられない。

表８　ガイドツアー催行中に困った事例

所属する団体	回答者の年代と性別		事　　例
A	60 歳代	女	年配の参加者が足を滑らせ転倒、手首の骨折をした。直ぐに病院へ搬送、保険にも加入していたので対応はできた
A	50	男	参加者が多いときはぐれてしまった人がいた
B	70	男	団体客の時先頭と最後尾の距離が開いてしまう
B	50	女	土砂降りの雨の日
E	60	女	参加者の歩くペースがまちまちで離脱する人が出てくる
E	50	男	話に夢中になりガイドの話を聞いてくれない人がいる
F	50	男	参加者の体調不良やけが
F	60	男	参加者の転倒
H	60	男	詳細が分からない場所の説明

注)アンケート調査より筆者作成

さらに「説明に困っている場所」としては「風俗街の説明」および「旧置屋と検番の説明」との回答も寄せられている。ガイドツアーによっては説明に窮するエリアが隣接するケースもある。多くのガイドは素通りするのであろうが、コース周辺の環境に苦心する熱心なガイドの姿が浮かぶ。

最後にガイドとして感じている課題点などについては表９のような回答が寄せられた。これをみると、「勉

強・研修不足」「工夫不足」といったガイドとしての力量に関する記述が目立つ。こうした問題は記述しなかったガイドたちも抱える全体的な課題なのではないか。その一方、「さも詳しいと思ってお話をする人を見ると残念に思う」というようなガイド仲間の力量を疑問視する記述もみられる。説明事項の裏付けデータ等の収集や説明文は複数の資料を基に作成することが必要なのかもしれない。別府温泉郷に纏わるデータの不正確さや歴史的事項の解釈については検討の余地を残す部分は多々ある。最近別府市は観光庁が示した指針に沿って観光実態調査を実施し、より実情に即したデータが明らかになった。また、温泉の湧出量に関しても科学的に正確な数値と一般的に流布している数値の隔たりが大きい。今後は研修等で活用する資料のデータ裏付けの再点検も必要になろう。

他方では、町内共同浴場(温泉)の宣伝に懐疑的な意見もみられた。町内会あるいは組合組織で運営する共同浴場の中には、経費の問題で日中管理者を置けず止む無く施錠している所も多いと聞く。参加者は地域に密着した素朴な温泉に興味を抱くであろうが、ツアーのために管理人を置いて開錠するわけにもいかないだろう。こうした現状を説明に加えることも考慮に入れるべきかもしれないが、参加者はかえって“興ざめ”してしまう可能性もある。

近年別府市内各地で旧別荘や古い旅館など由緒ある建造物が相次いで取り壊されている。こうした建造物が取り壊されることを危惧する声も聞かれた。取り壊されている建造物は「近代化遺産」までは至らない物件が多い。参加者はガイドブックに掲載されるような物件よりも「別府に来て初めて知った物件」の方に関心を示すことも明らかになっている(中山 2006)。

表９　ガイドとして感じている点

所属する団体	回答者の年代と性別		事　　例
B	50	女	旧置屋さん横の検番が取り壊されてしまった。路地裏の一部だけでも保存できたらいいなと思う
D	80	女	町中でさも詳しいと思ってお話をする人を見ると残念に思う。分からないことを教えられたとおりに言っているときも残念に思う。不明な事は近くの人に聞くゆとりが欲しい
D	80	女	町内温泉は宣伝されるのを喜んでいない。経費の都合で番人が雇えないので昼間は鍵をかけている
E	30	女	歴史の勉強が不十分なので資料を見ながらの説明になってしまい面白みがないと思う
E	60	男	知らないことが多い。良質な情報とガイドの案内を心掛けたい
E	60	女	工夫不足(一方的な説明になっていないか)
E	60	女	参加者のニーズの把握
E	60	男	他のボランティアガイド組織との交流
E	60 歳代	女	研修不足
E	50	女	参加者の声を聞きながら勉強中
H	60	男	拠点(事務所)がなく、経費もかかる(経済面)。少ない参加費で参加してよかった、また参加してみたいと思われる活動

注)アンケート調査より筆者作成

Ⅴ　まとめ

以上、別府市各地で活動しているボランティアガイドの活動実態について検討を加えてきた。その結果以下の知見を得ることができた。

①ガイドの高齢化はすべての団体が課題として捉えている。例えば、70 歳以上のガイドは全体の 20%を占め、60 歳以上を加えると 62%を占めている。その一方で、ガイドの育成に関しては現在の人員が適正と考えている団体も多く、その捉え方は団体によって異なっている。

②ガイドの多くは地元居住者が占めており、加えて地元ガイドに勧められてガイドになった者が一番多い。つまり、地元のガイドツアーに参加するなどガイド団体と何らかの接点を持った住民がそのままガイドになっている事例が多い。

③一方ガイドツアー参加者は、ほとんどのツアーで中高年層の女性が最上位を占めている。反面若年層の女性の参加動向はガイドツアーによって異なっている。この年齢層の参加動向がガイドツアーの特色を反映している可能性も指摘できよう。

④ガイドたちの多くはツアーの引率(説明)に際して、所属団体が作成したマニュアルに加えて独自に説明資料を作成している。ここが引率するガイドの個性がツアーの看板になり得る一方、ガイドによる説明内容・密度に差が生じることにも繋がるかもしれない。

⑤ツアー催行中の課題としては、参加者の歩く速度がまちまちであることから時として長い列になってしまうという指摘が多く出た。限られた時間内にコースを歩かなければならないという事情がある一方、参加者の年齢層などは出発間際にならなければ分からないという要素もあり、各ガイドともに苦心している様子が伺える。

⑥各ガイドともに、行き届いた説明をしているのか自問しながら活動しているようである。自己研鑽の重要性を認識しつつも自学の困難さを痛感し、研修の必要性をひしひしと感じているようである。

最後に、今後の課題としては、個々のガイドからの聞き取り調査によって今回検証したガイドツアーの実態をより詳細に検証する必要がある。とりわけ、自己研鑽の実情を検証する必要がある。ガイドたちがどのような資料・データ・情報を基に説明資料を作成しているのか検証しなければならない。また、ガイドの育成については各団体によって背景も異なることが見えてきたのでその実態も検証しなければならない。さらに、参加者からの声も収集しボランティアガイドの実態について多角的に検討する必要もあろう。

【謝辞】

本研究を進めるにあたって、別府市観光協会および別府市ボランティアガイド連絡協議会からアンケート実施の機会を設けて頂いた。また、各団体の皆様からにはアンケート調査に快く協力して頂いた。この場をお借りして御礼申し上げます。

【参考文献】

1) 中山昭則(2006):「観光・地域づくりと住民参画」、『観光からの地域づくり戦略』総合観光学会編、PP159-172.

2) 別府大学地理学研究室(2010):「地域ボランティアガイドの現状とその意義～別府市朝見ウォークを事例として～」『研究年報第 8 号』別府大学地理学研究室編著、PP9-13.

3) 浦達雄(2006):「別府温泉の観光地域づくり～地域住民の活動を中心として～」、『観光からの地域づくり戦略』総合観光学会編、PP123-140.

大分県内の鉱泉中のラドン濃度について

公益社団法人大分県薬剤師会　検査センター
食品環境課
炭本悟朗・中渡瀬真樹

要　旨

平成19年度より大分県内の鉱泉中のラドンを測定し、その分布状況を調べた。調査した384孔中30孔（7.8%）の鉱泉水から定量下限値（鉱泉の定義の1/10：7.4Bq/kg）以上のラドンが検出されたが、その最高値は32.9 Bq/kgであり放射能泉には該当しなかった。30孔のラドン濃度は、泉温との間で負の相関関係（$r=-0.485$；$p<0.01$）を示したが、ｐＨ値や掘削深度との間には明確な相関が認められなかった。ラドンを検出した鉱泉は、自然湧出又は水中ポンプによるものが多い傾向が認められ、比較的にラドン濃度が高い鉱泉は花崗岩地質の地域に近接している傾向がみられた。

１．はじめに

大分県は温泉（冷鉱泉を含む。以下、鉱泉という。）の源泉数、湧出量共に全国第1位[1)]であり、豊富な泉質を有することでも知られるが、放射能泉だけは存在しないとされている。その理由として、県内鉱泉の殆どが火山性の高温泉であること、放射能泉の生成に寄与するウランやトリウムに富む花崗岩地層が少ないことがあげられる。このため、県内の鉱泉分析ではラドン等の放射能測定が行われないことが多い。しかし、近年は大深度掘削技術の進歩により、従来温泉地でなかった県内地域でも盛んに鉱泉が湧出している。そこで、県内鉱泉中のラドン濃度を測定するとともに、泉温や化学成分、湧出状況や地質との関係等について検討した。

２．調査方法

平成19年度11月から平成23年10月までに鉱泉分析の依頼のあった384孔についてまとめた。測定方法は、鉱泉分析法指針[2)]に基づいて、パーキン・エルマー社の液体シンチレーションアナライザーＴｒｉ－Ｃａｒｂ２９００を使用してラドン分析を行い、定量下限値は、鉱泉の定義（74Bq/kg）の1/10（7.4Bq/kg）とした。また、その他の関連する項目も鉱泉分析法指針[2)]に基づいて行った。

調査方法は、定量下限値以上のラドンを検出した鉱泉について5 Bq/kg単位でまとめ、それを大分県の地図上にプロットするとともに、地質図[3)]より花崗岩地帯を同じ地図にプロットして、両者の関係を調べた。また、泉温など他項目との関係や、各保健所にある温泉台帳より湧出状況を調べて、放射能泉（ラドン泉）との関連性について検討した。

３．結果及び考察

(1) ラドンの検出状況及び分布状況

384孔中、定量下限値7.4Bq/kg以上のラドンが検出された鉱泉は30孔で、調査孔の7.8%を占め、そ

の最高値は32.9Bq/kgであった（図-1）。検出された鉱泉はいずれも放射能泉に該当せず、大分県内には放射能泉が無いとされてきたことを裏付ける結果であった。

図-2にラドン検出孔の分布状況を示す。

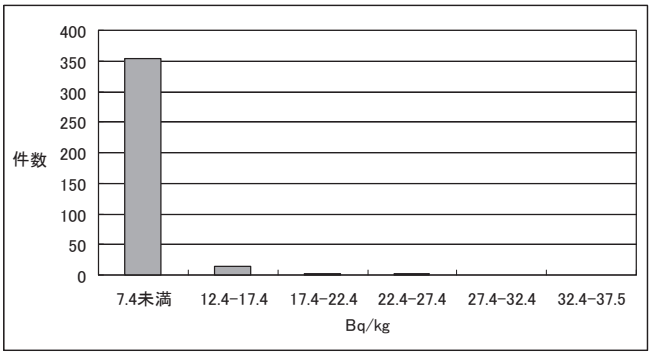


図-1　ヒストグラム

(2) 泉温等との関係

ラドンを検出した30孔について、その濃度と泉温、液性（ｐＨ値）、掘削深度との関係を調べた。泉温では負の相関関係（r=-0.485；p<0.01）が認められ、泉温が低いほどラドン濃度は高くなっていた。検出鉱泉の最高泉温は58.1℃であった（図-3）。日本の放射能泉のほとんどは泉温30℃以下といわれており、今回の結果は同様の傾向を示していた。

一方、ｐＨ値と掘削深度については、明白な相関関係が認められなかった。

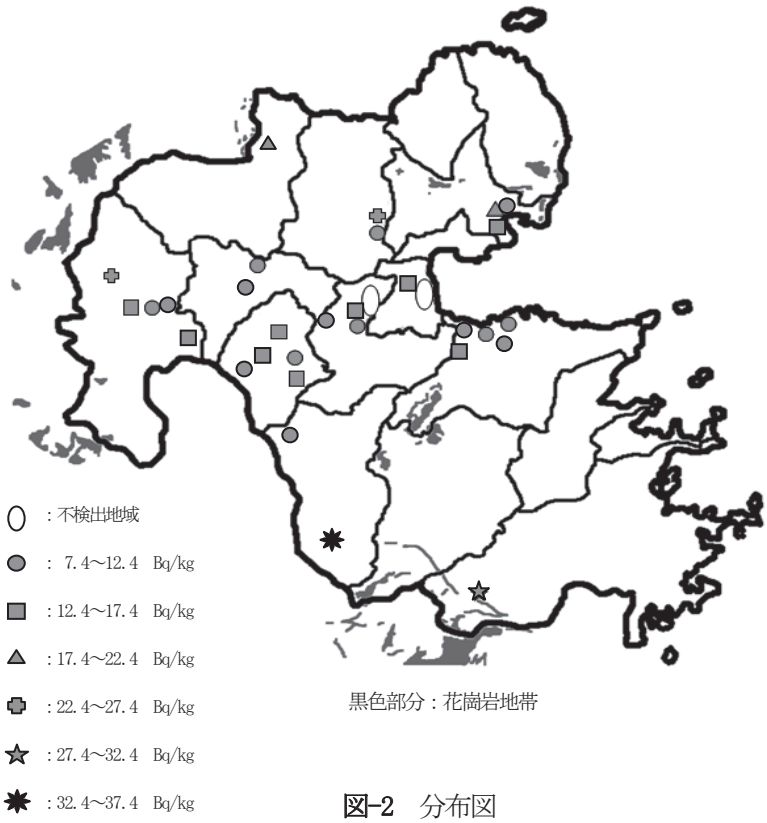


図-2　分布図

(3) 湧出状況との関係

保健所の温泉台帳を基にラドン検出30孔の湧出状況を調べたところ、自然湧出と自噴が各4孔、水中ポンプが21孔で、エアリフトは1孔だけであった。そこで、湧出状況が確認できた297孔（不明87孔）に占めるラドン検出孔の割合をみたところ、自湧出40%（調査10孔に対して検出4孔。以下、4/10と表

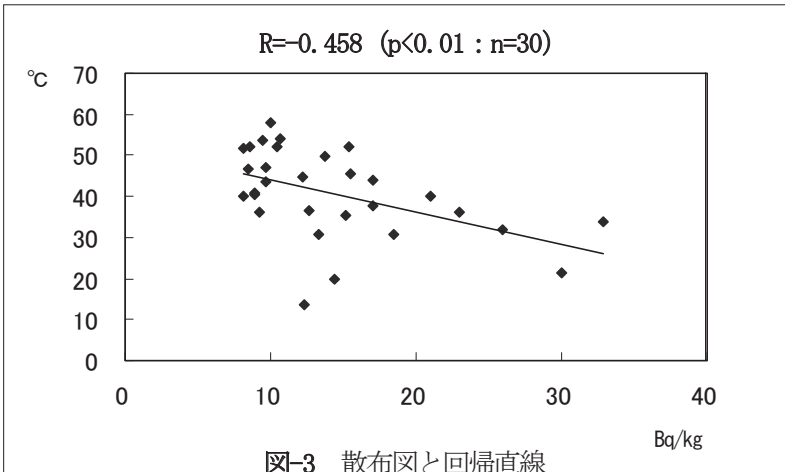


図-3　散布図と回帰直線

記)、水中ポンプ 25%（21/85)、自噴 6%（4/66)、エアリフト 0.7%（1/136）であった。コンプレッサーの空気で鉱泉水を汲み上げるエアーリフト方式は、ガス成分であるラドンがバブリングにより水中から追い出されるため、低値を示している可能性が推察される。

(4) 地質との関係及びラドンの来源

図-4 にラドンを検出した 30 孔のトリリニアダイヤグラムを示すが、殆どの鉱泉が深層地下水型であることがわかった。一般に、西日本地方での放射能泉の生成機構は、堆積岩起源の花崗岩に地下水が接触し放射性物質を溶かし込んで生成するといわれているので、深層地下水型鉱泉のラドンは花崗岩由来と考えられる。今回の調査では、比較的にラドン濃度が高かった鉱泉の多くは花崗岩地質の地域に近接している傾向が認められた。図-2 中の国東半島基部の杵築市と旧安心院町、福岡県境の旧・三光村と日田市、熊本県境の旧荻町、宮崎県境の旧宇目町に点在する各孔である。

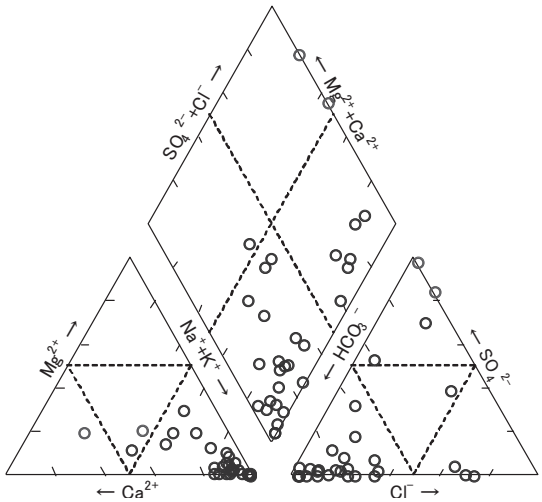


図-4　ﾄﾘﾘﾆｱﾀﾞｲﾔｸﾞﾗﾑ

しかし、図-4 のダイヤグラム中には熱水・化石水型に分類される検出鉱泉が 2 孔あり、いずれも酸性の硫黄泉であった。この 2 鉱泉は、別府市明礬地区と九重町長者原に位置していることから、ラドンの来源は断層の地下深部にあるマグマ起源の放射性同位体ではないかと推察している。

以上から、県内の鉱泉で検出されたラドンには、花崗岩との接触により生成されるタイプと、断層からの放出により生成されるタイプがあると推察された。花崗岩由来タイプの鉱泉は、県北、県西部、県南地方に広く点在しており、マグマ由来タイプの鉱泉は別府－島原地溝帯線上の県中央部に位置していると考えられる。

花崗岩地帯の近辺で掘削される非火山性の深層地下水型鉱泉においては、ラドン濃度の高いものが存在する可能性があることから、今後も県内鉱泉中のラドン調査を続けて行く必要があると思われる。

参考文献

１）平成２２年度温泉利用状況報告　環境省
２）鉱泉分析法指針（改訂）平成１４年　環境省自然環境局
３）地質図　独立行政法人 産業技術総合研究所地質調査情報センター

検出データ一覧

NO	ラドン濃度(Bq/kg)	掘削深度(m)	pH	泉温	湧出条件	泉質
1	8.1	500	7.8	40.0	自噴	単純温泉
2	8.1	1000	6.7	51.7	水中ポンプ	ﾅﾄﾘｳﾑ･ﾏｸﾞﾈｼｳﾑ・炭酸水素・硫酸塩泉
3	8.5	1000	8.1	46.5	水中ポンプ	単純温泉
4	8.6	800	8.1	52.1	水中ポンプ	ﾅﾄﾘｳﾑ－炭酸水素塩泉
5	8.9	880	8.2	41.0	水中ポンプ	単純温泉
6	8.9	475	8.4	40.5	水中ポンプ	単純温泉
7	9.2	300	8.2	36.1	水中ポンプ	単純温泉
8	9.4	1000	8	53.6	水中ポンプ	ﾅﾄﾘｳﾑ－塩化物・硫酸塩泉
9	9.6	900	6.9	47	水中ポンプ	ﾅﾄﾘｳﾑ･炭酸水素塩・塩化物泉
10	9.7	850	8.2	43.7	水中ポンプ	単純温泉
11	10.0	701	6.5	58.1	水中ポンプ	ﾅﾄﾘｳﾑ－硫酸塩泉
12	10.4	650	7.5	52.3	水中ポンプ	単純温泉
13	10.7	400	8	53.9	水中ポンプ	単純温泉
14	12.2	500	7.8	44.8	水中ポンプ	単純温泉
15	12.3	自然湧出	4.6	13.6	自然湧出	単純硫黄冷鉱泉（硫化水素型）
16	12.6	自然湧出	7.9	36.6	自然湧出	単純温泉
17	13.3	200	8.5	30.6	水中ポンプ	ｱﾙｶﾘ性単純温泉
18	13.7	550	8.2	49.6	水中ポンプ	単純温泉
19	14.4	自然湧出	6.4	19.8	自然湧出	含二酸化炭素－ﾅﾄﾘｳﾑ－塩化物・炭酸水素塩泉
20	15.2	380	8.1	35.2	自噴	単純温泉
21	15.4	900	7.6	52.2	水中ポンプ	ﾅﾄﾘｳﾑ－炭酸水素塩泉
22	15.5	150	7.3	45	エアリフト	単純温泉
23	17.0	800	7.8	37.9	水中ポンプ	単純温泉
24	17.0	100	2.7	43.8	自噴	酸性・単純硫黄泉（硫化水素型）
25	18.5	1500	7.7	30.9	水中ポンプ	単純温泉
26	21.0	480	7.8	39.9	水中ポンプ	単純温泉
27	23.0	700	8.1	36.0	水中ポンプ	単純温泉
28	25.9	1065	7.8	32.0	自噴	ﾅﾄﾘｳﾑ－炭酸水素塩・塩化物泉
29	30.0	自然湧出	8.1	21.1	自然湧出	単純冷鉱泉
30	32.9	1600	6.6	32.8	水中ポンプ	ﾅﾄﾘｳﾑ･ｶﾙｼｳﾑ－炭酸水素塩・塩化物泉

平成 23 年度の研究課題報告書

研究テーマ「温泉療養における心臓病患者の効果」

九州大学病院別府病院内科（循環呼吸老年病）　　牧野　直樹、工藤義洋、尾山純一

1. 対象

九州大学病院別府病院入院中の慢性心不全患者（虚血性心臓病 5 名，心筋症 1 名）の 6 名（男性 4 名，女性 2 名）を対象とした。平均年齢は 69.8±14.0 歳(平均±標準偏差)。対象者は温泉療法の開始前に生化学検査、血液一般検査、心電図、胸部レントゲン撮影、および心エコー検査を行った。温泉療法の開始前に患者に目的と内容を説明しインフォームドコンセントを文書で得た。

2. 方法

今回の温泉入浴実験には当院に設置された温泉施設を用い、泉質は単純泉を使用した。入浴前後の温度変化を避けるため、室内温度を 28±0.5 ℃とし入浴環境条件は一定とした。温泉温度は 40±0.5 度とし、入浴時間は 10 分間とした。なお、入浴法は半身浴または胸骨の深さまでとした。治療期間は週 5 回を 2 週間行った。温泉入浴時には入浴前 30 分、入浴直後、入浴後 10 分毎に入浴後 40 分まで血圧及び脈拍測定を行った。血中サイトカインの測定は温泉入浴の当日と温泉入浴 2 週後の早朝採血し血清を分離した後、-80℃の冷凍庫に保存した。血清中のサイトカインとしてインターロイキン-１β（IL-1β），インターロイキン-6（IL-6），インターロイキン-8（IL-8）および腫瘍壊死因子（TNF-α）を酵素免疫法によるキット（Biosource 社）を用いて測定した。

3. 結果

入浴中は脈拍が上昇し血圧は低下した。また血液酸素飽和度は入浴の前後では変化は見られなかった。心不全の自覚症状は入浴前の NYHA クラスは 2.5±0.5 から 1.6±0.5 へと低下した。心機能の評価は心臓超音波検査にて行った。左室拡張期径は有意に低下したが左室駆出率は差を認めなかった。血清中の IL-1β および IL-８レベルは入浴前と入浴２週間後で比較して低下傾向を示したが有意差はみなかった。同様に血清 TNF-α レベルも入浴前後で有意な変化は見られなかった。一方、血清 IL-6 レベルは入浴前と比較して入浴後 2 週間では明らかに低下を認めた（前:1.545±0.257、後: 0.941±0.242 pg/ml、$p<0.05$)。

4. 結論

温泉療法によって、血中 IL-6 は温泉療法開始前と比較して 2 週間後では統計学的に有意に低下を認めた。また左心室駆出率には有意な改善を認めなかったが、左室拡張径の減少を認め自

覚症状は改善した。本結果では温泉入浴は高齢者の心不全の改善効果を示すものである。また、血液中の IL-6 の低下は生体免疫応答を調節している可能性を示唆するものである。今後温泉療法を evidence-based medicine (EBM)および evidence-based physical therapy (EBPT)へつなげていきたいと考えている。

ホウ素、フッ素含有温泉排水の排出状況と安価処理法の検討

環境工研株式会社技術営業部
松尾広暁

要旨

温泉排水に対するホウ素、フッ素の暫定排水基準(水質汚濁防止法)の適用期限が度々延長されている。この要因として、安価な処理法がないことが挙げられる。そこで、本研究では大分県内の温泉分析表データを参照し、ホウ素、フッ素の濃度を解析した。その上で、重金属類処理に適用できる事が確認されている特殊ろ過装置を用い、安価な処理方法を検討した。

キーワード：フッ素、ホウ素、暫定基準、温泉排水、濃度分布、処理法、エトリンガイト

1. はじめに

2001 年にホウ素およびフッ素が水質汚濁防止法に定める有害物質項目に追加され、一律排水基準(ホウ素 10mg/L、フッ素 8mg/L)が設定された。ただし、温泉旅館については、直ちに達成させることが困難な業種としてホウ素 500mg/L、フッ素 15~50mg/L(日排水量 50m^3 未満の旅館業等は 50mg/L、50 m^3 以上の旅館業等は 15mg/L)が 3 年間の期限付きで暫定排水基準として設定された。しかし、安価な処理法がないこと等から、2004、2007、2010 そして 2013 年までの延長が決定した。

今後、基準値の適用範囲の公平性や基準値の妥当性、安価な処理技術の実証試験等々を踏まえ、判断がなされるものと考えられるが、現状どのような方向性が示されるのかについては分からない。

例えば、ホウ素では、段階的に 250、100mg/L と基準が長期間をかけて下げられて行くのか、または一律排水基準値に移行するのかまたは撤回されるのか予測できない状況である。

環境省は、温泉利用施設からの排水のホウ素、フッ素濃度が一律排水基準を超える恐れのある源泉とこれを利用する施設を抽出するため、調査を実施している(1)。その結果、調査した源泉18,607本の内、ホウ素が10mg/L以上の源泉が6.6%、フッ素が8mg/L以上の源泉が3.1%、ホウ素、フッ素が共に基準値を超えている源泉が0.5%存在したことが報告されている。

大分県の源泉総数は 4,790 孔であり、湧出量は 298,227L/分でともに全国第 1 位を誇る(2011 年 3 月末現在)(2)が、この源泉の内、どれくらいが基準値に掛るのか等について詳しく調査した報告は少ないのが現状である。どのような方向性が示されるか分からない状況ではあるが、今後、一律排水基準に移行する事が決定した際、混乱と多大な影響を受ける可能性が考えられる。

そこで、本研究では大分県内の温泉分析表データを参照し、ホウ素、フッ素の濃度を調査した。その上で、安価な処理方法を検討した。

2. 方法

2. 1　温泉分析表の解析

大分県内 2,023 施設の温泉分析表を解析し、ホウ素濃度とフッ素濃度を調査した。温泉分析表にはメタホウ酸として記載されているため、メタホウ酸×0.25 をホウ素濃度とした。また、メタホウ酸濃度が 100mg/L(ホウ素濃度：25mg/L)を超える施設についてその分布も合わせて解析した。

2. 2　安価な処理法の検討

フッ素標準液およびホウ酸を用いて、ホウ素濃度 50mg/L、フッ素濃度 20mg/L の模擬水を作製した。この模擬水に硫酸アルミニウム 500mg/L、消石灰 1,000mg/L、石膏 250mg/L を投入した。苛性ソーダで pH を 12 に調整し、30 分間撹拌した後、10 分静置させ、上澄み水を分離させた。生成した汚泥を引き抜かずに同じ操作を 10 回行い、その上澄み水を分析に供した。また、この上澄み水を弊社開発の特殊ろ過装置に使用しているろ布でろ過したものも合わせて分析に供した。

3. 結果および考察

3. 1　ホウ素濃度

調査した 2,023 施設の内、90.7%は一律排水基準の 10mg/L を下回った(表 1、図 1)。また、10mg/L 以上 40mg/L 未満の施設は 178 あり、2,023 施設の内 8.8%を占めた。さらに、40mg/L 以上 400mg/L 未満の施設は 10 あり、2,023 施設の内 0.5%を占めた。環境省は、源泉濃度と温泉旅館の排水濃度の関係を調査している(3)。その結果によると、温泉中のホウ素は、生活雑排水やシャワー水等により 2~3 倍程度希釈されることが推察される。このことから、2,023 施設の内 99.5%を占めるホウ素濃度 40mg/L 未満の施設については、一律排水基準 10mg/L に移行しても十分に温泉排水については基準を満たせると考えられる。一方、残り 0.5%を占めるホウ素濃度 40mg/L 以上 400mg/L の施設については、一律排水基準 10mg/L に移行した際、何らかの排水処理対策が必要になると考えられる。ホウ素濃度が 20mg/L を超えている 37 施設の分布を調べた結果、ホウ素濃度が高い場所は比較的局所的であることが分かった。特に鉄輪周辺、狭間町周辺、山香町周辺、大在周辺に集中していた。排水処理施設の共同使用が認められるかについては定かではないが、局所的であることは、今後、排水処理施設が必要になった際、共同処理施設の設置により 1 施設毎の負担を大幅に削減できる可能性を示唆している。

表 1　ホウ素濃度の分布

ホウ素濃度[mg/L]	0 以上 1 未満	1 以上 5 未満	5 以上 10 未満	10 以上 20 未満	20 以上 40 未満	40 以上 100 未満	100 以上 200 未満	200 以上 400 未満
施設数	611	1032	192	151	27	6	3	1

表 2　フッ素濃度の分布

フッ素濃度[mg/L]	0 以上 1 未満	1 以上 2 未満	2 以上 3 未満	3 以上 5 未満	5 以上 8 未満	8 以上 10 未満	10 以上 13 未満	13 以上 15 未満
施設数	1111	178	101	91	34	11	3	4

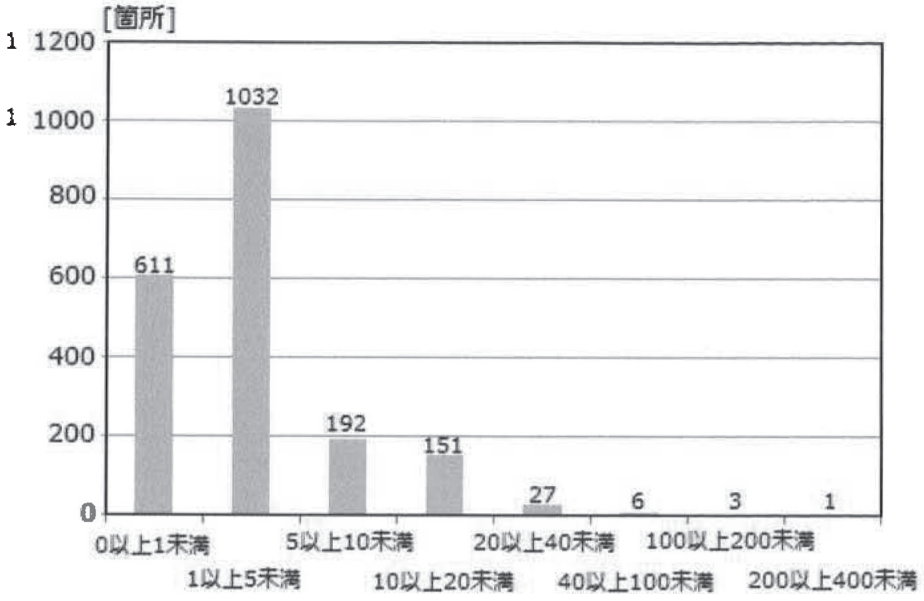


図１．ホウ素濃度(横軸)と施設数

3．2　フッ素濃度

調査した 2,023 施設の内、1,533 施設でフッ化物イオンの測定がされていた。この 1,533 施設の内、98.8%は一律排水基準の 8mg/L を下回った(表 2、図 2)。また、8mg/L 以上 15mg/L 未満の施設は、18 あり、1,533 施設の内 1.2%を占めた。フッ素については、一律排水基準 8mg/L に移行した際に何らかの排水処理対策が必要になる施設はないのではないかと考えられる。

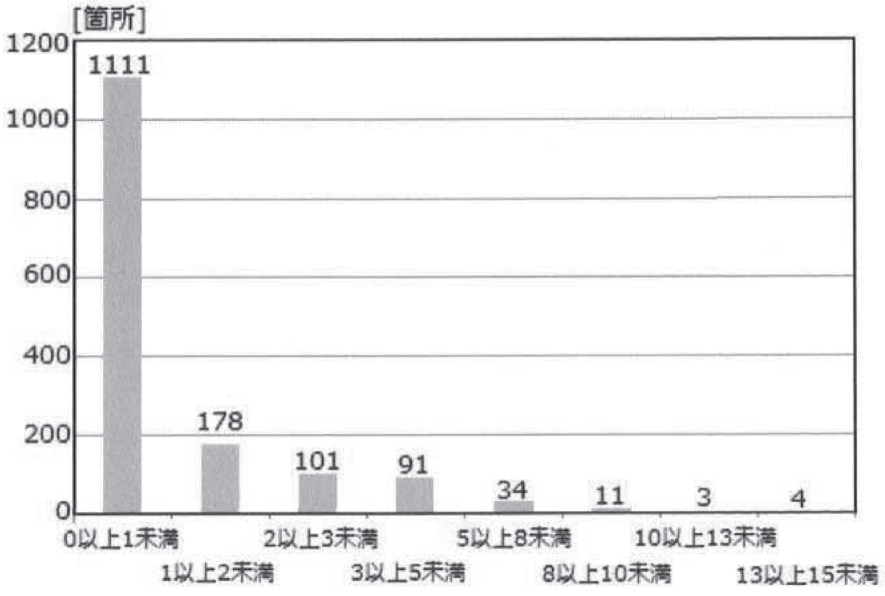


図 2．フッ素濃度(横軸)と施設数

3．3　安価な処理法の検討

模擬水(ホウ素 : 50mg/L、フッ素 : 20mg/L)に硫酸アルミニウム 500mg/L、消石灰 1,000mg/L、石膏 250mg/L を投入し、pH を 12 に調整後、30 分間撹拌・10 分静置させ、上澄み水を分離させ、生成した汚泥を引き抜かずに 10 回繰り返し利用した。

その結果、上澄み水中のホウ素濃度は 9.6mg/L まで、フッ素濃度は 9.0mg/L まで低減した(表 3)。アルミニウム塩、カルシウム塩、硫酸根が模擬水内で化合物(エトリンガイトあるいは一部アルミン酸カルシウム等)を生成し、この化合物内にホウ素、フッ素が置換したと考えられる。エトリンガイトによるホウ素、フッ素の吸着は幾つか報告されている(4、5)が、一旦処理を行った汚泥について繰り返し再利用する方法は報告されていない。生成汚泥を引き抜かずに繰り返し使用する事で、このエトリンガイト等の生成とホウ素、フッ素の置換が繰り返されることによって、通常よりも少ない薬剤添加量で十分な処理が可能と考えられた。

通常、アルミン酸カルシウムよりもエトリンガイトの方が比表面積の大きな針状結晶構造をとることが知られており(6)、繰り返し汚泥を使用する事によるエトリンガイトの生成は、ホウ素、フッ素の吸着能を高める物と考えられる。

また、この上澄み水をろ布でろ過したものも分析に供した。今回模擬排水量が小量であったため、弊社開発の特殊ろ過装置(写真 1)(7)に使用しているろ布を漏斗に装着し、ろ過を行った。その結果、上澄み水中のホウ素、フッ素濃度はさらに低減し、ホウ素で 8.6mg/L、フッ素で 6.2mg/L となった。

例えば、フッ化カルシウムの結晶は沈降性に乏しいコロイド状粒子として存在する事が知られている(8)。上澄み水には一部微細な粒子が浮遊しおり、この浮遊物が特殊ろ過装置のろ布に捕捉されたと考えられた。

また、生成汚泥量は推定値(1 回の処理で生成した汚泥から算出)よりも 1/3 減容した。さらに、1 回の処理よりも 10 回繰り返し処理を行った方が沈降速度の大幅な増加、上澄み水の透明度上昇が見られた。汚泥を引き抜かずに繰り返し使用する事で、汚泥が圧密化し、締まった汚泥になったと推定される。生成汚泥の減容効果は廃棄汚泥コストの削減に寄与する。

アルミニウム塩やカルシウム塩を投入する事で、ホウ素、フッ素が処理される事は以前から知られている方法であるが、数千 mg/L 以上の添加量が必要であり、過剰な廃棄汚泥が生成する(9、10)。一方、吸着資材等を用いた場合は、吸着資材の頻繁な交換等が必要になり、多額の費用を要する。環境省は 2010 年に温泉排水処理技術の実証試験を行っているが(11)、その試算によると、日量 100m^3、ホウ素濃度 50mg/L あるいはフッ素濃度 16mg/L の場合、イニシャルコストが 1,950~2,540 万円、ランニングコストが 1,370~8,779 万円/年かかることが報告されている。

本調査結果は、現状の処理方法よりも安価で処理が可能になる可能性を示唆している。

表 3　模擬水を用いて処理を行った際のホウ素、フッ素濃度

	ホウ素濃度 [mg/L]	フッ素濃度 [mg/L]
模擬水	50.0	20.0
上澄み水	9.6	9.0
ろ布透過水	8.6	6.2

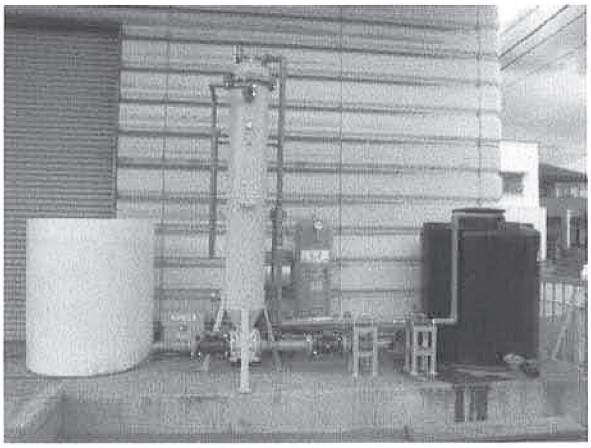


写真 1　特殊ろ過装置 アクアスマシ（デモ機）

4. まとめ

①大分県内の温泉施設のホウ素、フッ素濃度を解析した。

②その結果、ホウ素については、施設の 90.7%が一律排水基準(10mg/L)を下回った。排水時に希釈等され問題ないと思われるレベル 10mg/L 以上 40mg/L 未満の施設を合わせると 99.5%であった。残り 0.5%は 40mg/L 以上 400mg/L であり、一律排水基準に移行した際に何らかの処理が必要と考えられた。

③ホウ素の高い場所は局所的に集中している傾向が見られた。

④フッ素については、施設の 98.8%が一律排水基準(8mg/L)を下回った。8mg/L 以上 15mg/L 未満の施設が 1.2%存在したが、排水時に希釈等されるため、問題ないレベルではないかと考えられた。

⑤一般的に知られている方法であるが、生成汚泥を繰り返し利用する事で、通常の薬剤使用量よりも少ない量で処理が可能であり、生成汚泥量も汚泥を繰り返す事で、推定値よりも 1/3 削減された。

⑥高価な新しい吸着材等を使用し、高度処理を試みるのではなく、ある程度の処理を行うのであれば、ありふれた一般薬剤と特殊ろ過装置アクアスマシを併用する事で、安価に処理できる事が確かめられた。

5. 引用文献

(1)温泉利用施設に関する調査結果のまとめ　環境省　(http://www.env.go.jp/water/onsen-haisui/conf/06/mat05.pdf)

(2) 大分県の温泉の概況　大分県　(http://www.pref.oita.jp/site/onsen/onsen-date.html)

(3) 温泉排水規制に関する検討会(第4回)資料　環境省

(4) Journal of the Ceramic Society of Japan 2006 徳光ら

(5) 沈殿生成による水中のホウ素除去に関する基礎的研究　土木学会第60回年次学術講演会　金井ら

(6) セメントの材料化学　1984　荒井ら

(7) 特許4473340、特許4653252

(8) 用水と排水　2000　湯川ら

(9) 日本化学会誌　2002　工藤ら

(10) 環境管理　1999　恵藤ら

(11) 温泉排水処理技術開発普及等調査　環境省　(http://www.env.go.jp/water/onsen-haisui/tech/rep_h21.pdf)

温泉熱源における時間情報の解読：熱ルミネッセンス法による鬼箕単成火山の噴火活動年代の推定

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設
下岡順直・山本順司*
（*現所属：北海道大学総合博物館）

要　旨

別府周辺の火山活動史研究において，噴火活動の数値年代が明らかでない溶岩流や火山灰（テフラ）がいまだ多い．今回，鬼箕単成火山の噴火活動年代を求めるために，噴出した玄武岩に捕獲されている石英を抽出して熱ルミネッセンス（TL）年代測定を行った．まず，4 波長領域について同時に観察できる装置を用いて測定し，線量評価に最適な直線的線量依存性が得られる波長領域を 570～700 nm と決定した．そして，この波長領域で得たデータから TL 年代 13.1±2.1 ka を求めた．さらに，先行研究で議論された広域テフラや鶴見火山の噴火活動史の層序および放射性炭素（^{14}C）年代と比較した．その結果，今回得られた TL 年代は整合性のある結果であった．

1．　はじめに

温泉の熱源となるマグマの供給源を究明するために，火山活動史を紐解くことは大変重要である．別府周辺の第四紀後期火山活動史は，竹村（2010）によって火山噴出物の層序は明らかになった．しかし，噴火活動による溶岩流や火山灰（テフラ）の数値年代については，いまだ明らかになっていない．

今回，別府地域で現在最も活発に地熱活動している伽藍岳周辺に着目し，鬼箕単成火山から噴出した玄武岩（以下，鬼箕玄武岩と称す）について，熱ルミネッセンス（Thermoluminescence, TL）法を用いて年代測定を行い，鬼箕単成火山の噴火活動の時間情報を得ることを目的とした．鬼箕玄武岩には，捕獲された石英鉱物が最大 0.6 vol% 含有されている（太田ほか，1992）．TL 法は，鬼箕玄武岩に捕獲された石英が加熱冷却後，現在までに吸収した自然放射線量（以下，蓄積線量）を 1 年間の自然放射線量（以下，年間線量）で除することで年代が求まる．蓄積線量

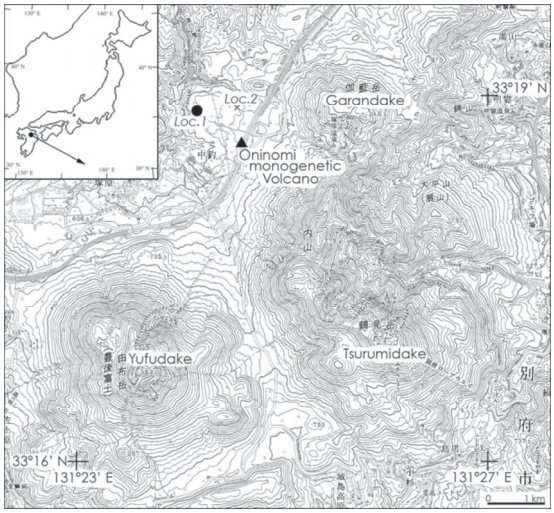


図 1　鬼箕玄武岩の試料採取地点（Loc. 1）および層序確認地点（Loc. 2）

の評価では，ルミネッセンスの波長別線量依存性を観察し，蓄積線量評価に最適な直線的線量依存性が得られる波長を選択した．また，現地調査で鬼箕玄武岩と広域テフラとの層序関係を確認した．そして，先行研究成果と今回得られたTL年代や層序関係を比較し，鬼箕単成火山の噴火活動年代について検討した．

２． TL測定

２−１． 試料採取と試料処理

測定に供した鬼箕玄武岩は，図１のLoc.１において採取した．採取した鬼箕玄武岩の表面は太陽光による曝光でTL信号が減少し，線量を過小評価する原因となるため，暗室において岩石表面の約3〜5 cm程度をダイヤモンドカッターで除去した．その後，岩石クラッシャーを用いて表面を除去した鬼箕玄武岩を粉砕し，150〜50 μmにふるい分けをした．以下，鬼箕玄武岩から石英の抽出を試みた．まず磁気分離により，白色鉱物（石英や長石類など）を抽出後，20%フッ化水素酸で90分処理した．洗浄乾燥後，検鏡した結果，石英以外の長石類などが溶け残っていたので，46%フッ化水素酸で15分処理をして石英以外の鉱物を完全に溶解した．さらに，20%塩酸で30分処理により石英表面の平滑化を行い，蒸留水で洗浄後乾燥した．最後に，150〜75 μmに粒度調整した．

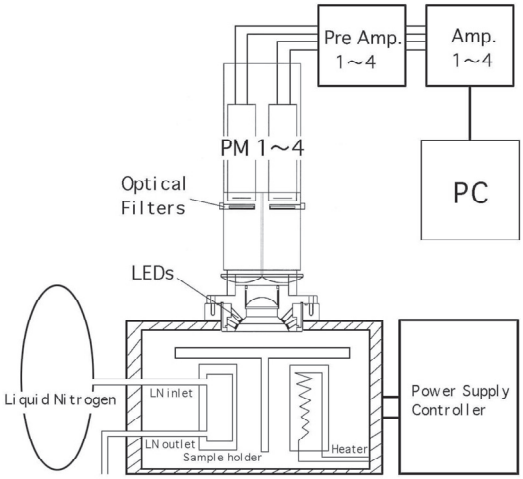


図２　TL/OSL自動測定装置（NUE-05-OSLTL）の概略図．

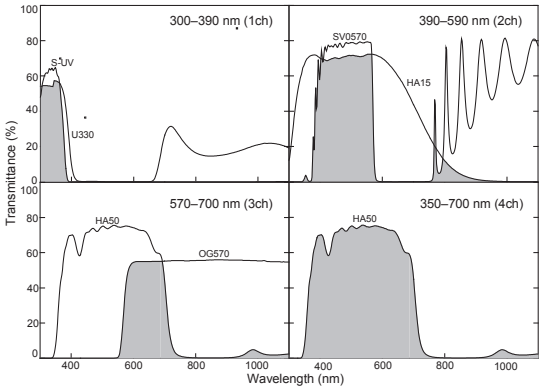


図３　TL/OSL自動測定装置（NUE-05-OSLTL）の４つの波長領域（300〜390 nm，390〜590 nm，570〜700 nm，350〜700 nm）．

２−２． 蓄積線量評価

TL測定による線量評価には，多試料付加線量法（Aitken，1985）を用いた．抽出した石英試料（以下，ナチュラル試料）に^{60}Coγ線を約0.2 Gy/分の線量率で25，50および75 Gy付加照射（以下，付加照射試料）してTL測定を行った．また，低線量域補正（発光量が放射線量に比例しない低線量域の補正：SPR）するために，ナチュラル試料を350℃で60分間加熱して人為的にTL信号をリセットした後に，^{60}Coγ線を25，50および75 Gy照射してTL測定を行った．

TL測定は，奈良教育大学に設置しているTL/OSL自動測定装置

（NUE-05-OSLTL）を用い，昇温速度 5℃/秒で室温から 400℃まで窒素雰囲気で行った．NUE-05-OSLTL（長友ほか，2007）は，検出するルミネッセンスを光学的に分割して，同時に 4 つの波長領域のデータを 4 本の光電子増倍管で検出する（図 2）．それぞれの波長領域は，300～390 nm（以下，1ch），390～590 nm（以下，2ch），570～700 nm（以下，3ch），350～700 nm（以下，4ch）である（図 3）．

2－3． 年間線量測定

鬼箕玄武岩から抽出した石英は，フッ化水素酸による処理でエッチングしたことによって，石英表面で発光するα線に起因する TL は，蓄積線量評価の際の TL 強度には含まれない．したがって，蓄積線量に対応する年間線量は，β線，γ線および宇宙線の年間線量の和である．

年間線量の評価は，γ線スペクトロメトリーによる間接測定法（長友，1991）で行った．鬼箕玄武岩は 75 μm 程度に粉砕し，30 g を秤量してプラスチックケースに封入後，無酸素銅と低バックグラウンド鉛で遮蔽した高純度 Ge 検出器を用いて試料中の放射性元素 U，Th および ^{40}K のγ線を計測した．産業技術総合研究所が提供する岩石標準試料 JG-1a，JR-1，JB-2，JB-3 および JA-3（Ando *et al.*，1987）で作成した検量線を用い，計測率から U，Th および K の含有率を決定し，換算式（Adamiec and Aitken，1998）により放射性元素含有率から年間β線量および年間γ線量を計算した．年間宇宙線量は Prescott and Hutton（1994）の式を参考にして 0.15 mGy/年と仮定した．

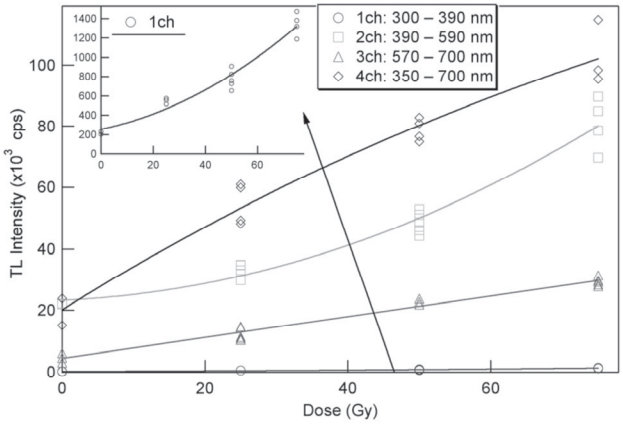


図 4　1～4ch における線量依存性．

3． 結果と考察

3－1． TL 測定結果について

解析方法は，下岡・長友（2011a）にしたがった．TL 測定結果より，1～4ch における線量依存性を図 4 に示す．1ch および 2ch の線量依存性は，スプラリニアリティーを呈した．これに対して 4ch は，サブリニアリティーであった．直線的線量依存性は，3ch で観察した．TL 年代測定では，直線的な線量依存性が得られる波長領域のデータを用いて線量評価することが最適である（例えば，

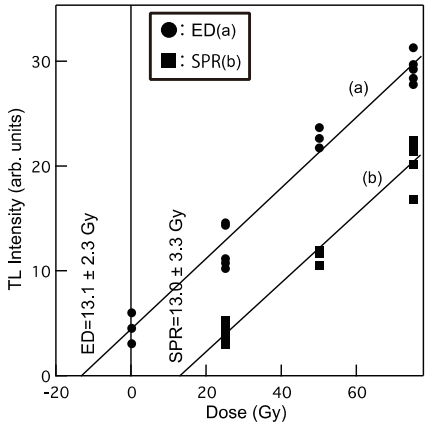


図 5　570～700 nm（3ch）における等価線量（ED：(a)）と低線量域補正（SPR：(b)）の生長曲線．

表 1　鬼箕玄武岩の TL 年代測定結果

ED (Gy)	SPR (Gy)	Paleodose (Gy)	U (ppm)	Th (ppm)	K_2O (wt%)	β ray (mGy/a)	γ +Cosmic ray (mGy/a)	Annual dose (mGy/a)	TL age (ka)
13.1±2.3	13.0±3.3	26.1±4.1	0.90±0.08	5.50±0.35	1.41±0.10	1.19±0.06	0.80±0.03	1.99±0.07	13.1±2.1

Nagatomo *et al.*, 1999；長友ほか，2007）ことから，3ch のデータを用いて線量評価を行った．ナチュラル試料と付加照射試料のデータを用いて，最小二乗法より線量評価（等価線量：ED）を行った（図 5（a））．また，同様に SPR 値を求めた（図 5（b））．蓄積線量は，ED と SPR 値の和である．年間線量は，年間β線量，年間γ線量および年間宇宙線量の和で求めた．TL 年代測定結果を，表 1 に示す．TL 年代は 13.1±2.1 ka であった．TL 測定データより，石英は鬼箕玄武岩に捕獲時によく加熱されており，TL 信号はよくゼロリセットしていたと考える．よって，求めた TL 年代は，鬼箕単成火山の噴火活動年代といえる．

３−２．　鬼箕単成火山の噴火活動年代について

現地調査では，loc.2（図 1）で鬼箕玄武岩の上位に鬼界アカホヤ（K-Ah）テフラ（町田・新井，2003）を確認した（図 6）．これは，太田ほか（1992）や藤沢ほか（2002）の報告と矛盾しない．また太田ほか（1992）や藤沢ほか（2002）は，鬼箕玄武岩と姶良 Tn（AT）テフラ（町田・新井，2003）の正確な層序関係は明らかではないとしながらも，鶴見火山周辺の調査結果より，鬼箕玄武岩は AT よりもかなり上位であると推定している．

AT と K-Ah のこれまでに得られている暦年 ^{14}C 年代や年稿年代を表 2 にまとめた．これに対して AT と K-Ah の TL 年代は，26〜27 ka および 7.6〜7.7 ka（長友ほか，2005：下岡ほか，2011b）で，暦年 ^{14}C 年代や年稿年代と TL 年代に大きな矛盾はない．よって，本稿では K-Ah を 7.7 ka, AT を 27 ka とする．

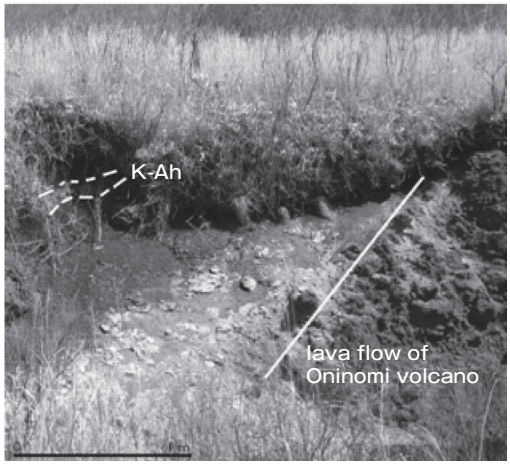


図 6　loc.2 における K-Ah と鬼箕玄武岩の層位関係．鬼箕玄武岩の上位に K-Ah が確認できた．

藤沢ほか（2002）では，鬼箕玄武岩直上のローム層中より伽藍岳 3（T-Ga3）テフラ（藤沢ほか，2002）が検出されている．T-Ga3 の上位には，中釣（T-NzF）テフラ（藤沢ほか，2002）が確認され，T-NzF 直下の土壌中の腐植様物質から求めた放射性炭素（^{14}C）年代は，δ ^{13}C 補正値で 9,320±110 aBP（NUTA-6770）であった（藤沢ほか，2002）．これを IntCal09 モデル（Reimer *et al.*, 2009）を用い，OxCalv4.1 プログラムで暦年較正（2σ）すると，較正 ^{14}C 年代は 10,240〜11,060 calaBP

表 2　K-Ah と AT のおもな暦年 ^{14}C 年代と年稿年代.

テフラ	補正^{14}C年代 (aBP)	研究室コード	文　献	暦年^{14}C年代 (cal aBP) (1) 2σ
鬼界アカホヤ (K-Ah)	6,818±94 (2)	記載無し	福澤（1995）	7,920-7,510
	7,330	年稿年代（西暦2,000年基準）	福澤（1995）	―
姶良Tn (AT)	24,790±350	NUTA-2564	池田ほか（1995）	30,400-28,700
	24,240±250	NUTA-2563	池田ほか（1995）	29,500-28,500
	24,710±170	NUTA-4017	奥野（1996）	30,200-29,200
	25,410±200	Tka-12008	Miyairi *et al.*, 2004	30,700-29,600
	25,110±200	Tka-12286	Miyairi *et al.*, 2004	30,400-29,500

(1) 暦年較正（2σ）には，IntCal09 モデル（Reimer *et al.*, 2009）を用い，OxCalv4.1 プログラムで行った.

(2) 試料は K-Ah 直上の有機物を用いている（福澤，1995）.

となる．T-Ga3 の年代は，上位の T-NaF との層位関係から約 11 ka よりも若干古いと推定されている．よって，鬼箕玄武岩は T-Ga3 の推定年代よりも古く AT より新しいことから，11〜27 ka の間と推定された.

以上の先行研究の結果と今回求めた TL 年代との関係を，藤沢ほか（2002）がまとめた鶴見火山の噴火活動史を基準として整理した（図 7）. 鬼箕玄武岩の TL 年代 13.1±2.1 ka は，藤沢ほか（2002）より推定した 11〜27 ka の間であることから，層序や ^{14}C 年代と整合性のある結果であった.

4．まとめ

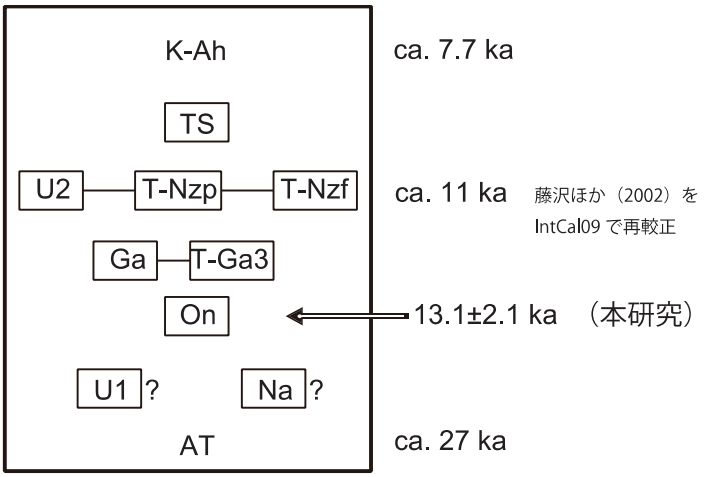


図 7　鶴見火山の噴火活動史（藤沢ほか（2002）より一部抜粋）と関連する年代および鬼箕単成火山の TL 年代.

鬼箕玄武岩に捕獲された石英を試料として，TL 年代測定を行った．蓄積線量評価では，同時に 4 波長領域を測定し，線量評価で最適な直線的線量依存性が得られる波長領域を，570〜700 nm（3ch）と決定した．そして得られた，鬼箕玄武岩の TL 年代は，13.1 ±2.1 ka であった．これは，先行研究で提示されたテフラ層序や ^{14}C 年代と整合性のある結果となった．

謝　辞

本報告にあたり，京都大学地球熱学研究施設の皆様よりご助言・ご助力をいただいた．TL 装置の使用では，奈良教育大学の青木智史特任専任講師，長友恒人名誉教授に便宜をはかっていただいた．記して感謝申し上げます．

引用文献

Adamiec, G. and Aitken, M.J. (1998) Dose-rate conversion factors: update. Ancient TL, 16, 37-50.

Aitken, M.J. (1985) Thermoluminesence Dating. Academic Press, 359p.

Ando, A., Mita, N. and Terashima, S. (1987) 1986 values for fifteen GSJ rock reference samples, “igneous rock series”. Geostandards Newsletter, 11, 159-166.

藤沢康弘・奥野　充・中村俊夫・小林哲夫（2002）九州北東部，鶴見火山の最近 3 万年間の噴火活動．地質学雑誌，108，48-58.

福澤仁之（1995）天然の「時計」・「環境変動検出計」としての湖沼の年稿堆積物.第四紀研究，34，135-149.

池田晃子・奥野　充・中村俊夫・筒井正明・小林哲夫（1995）南九州，姶良カルデラ起源の大隅降下軽石と入戸火砕流中の炭化樹木の加速器質量分析法による ^{14}C 年代.第四紀研究，34，377-379.

町田　洋・新井房夫（2003）新編火山灰アトラス．東京大学出版会，336p.

Miyairi, Y., Yoshida, K., Miyazaki, Y., Matsuzaki, H., Kaneoka, I. (2004) Improved ^{14}C dating of a tephra layer (AT tephra, Japan) using AMS on selected organic fractions. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, 223, 555-559.

長友恒人（1991）TL および ESR 年代測定法のための年間線量率の測定．月刊地球，13，249-253.

Nagatomo, T., Kajiwara, H., Fujimura, S., Kamada. T. and Yokoyama. Y. (1999) Luminescence dating of tephra from paleolithic sites in Japan (from 10 ka to 500 ka). Radiation protection dosimetry, 84, 489-494.

長友恒人・下岡順直・西村誠治（2005）同一テフラの TL 年代と OSL 年代の比較.奈良教育大学紀要，54，1-9.

長友恒人・下岡順直・小畑直也（2007）波長四分割 TL/OSL 自動測定装置を用いたルミネッセンス年代測定−蓄積線量評価の改善−.日本文化財科学会第 24 回大会，56-57.

太田岳洋・長谷中利昭・伴　雅雄・佐々木実（1992）由布−鶴見地溝帯内，鬼箕単成火

山の非島弧的な地質学的，岩石学的特徴．火山，37，119-131.
奥野　充（1996）南九州の第四紀末テフラの加速器 ^{14}C 年代（予報）.名古屋大学加速器質量分析計業績報告書，7，89-109.
Prescott, J.R. and Hutton, J.T. (1994) Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: Large depths and long-term time variations. Radiation measurements, 23, 497-500.
Reimer, P.J., Baillie, M.G.L., Bard, E., Bayliss, A., Beck, J.W., Blackwell, P.G., Bronk Ramsey. C., Buck, C.E., Burr, G.S., Edwards, R.L., Friedrich, M., Grootes, P.M., Guilderson, T.P., Hajdas, I., Heaton, T.J., Hogg, A.G., Hughen, K.A., Kaiser, K.F., Kromer, B., McCormac, F.G., Manning, S.W., Reimer, R.W., Richards, D.A., Southon, J.R., Talamo, S., Turney, C.S.M., Plicht, J van der. and Weyhenmeyer, C.E. (2009) IntCal09 and marine09 radiocarbon age calibration curves, 0-50,000 years cal BP. Radiocarbon, 51-4, 1111-1150.
下岡順直・長友恒人（2011a）ルミネッセンス法による旧石器遺跡の鍵層となるテフラの年代推定－宮城県南部を例として－．考古学と自然科学，62，73-84.
下岡順直・髙木佑介・長友恒人（2011b）南九州における考古遺跡編年に関連した指標テフラの熱ルミネッセンス年代測定.九州旧石器，14，117-124.
竹村恵二（2010）火山灰による別府周辺の第四紀後期火山活動史．大分県温泉調査研究会報告，61，35-40.

温泉水の ^{87}Sr/^{86}Sr 同位体比の経年変化（２）

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設
芳川雅子・柴田知之

要旨

昨年度に引き続き京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設内の温泉水のストロンチウム（Sr）同位体比（^{87}Sr/^{86}Sr 比）を測定し、2008 年 10 月から 2011 年 7 月にかけての Sr 同位体比の経年変化について検討した。その結果、今年度 7 月の Sr 同位体比(^{87}Sr/^{86}Sr ＝0.70474）は、この 2010 年 2 月に採取した温泉水のストロンチウム同位体比と再現性の範囲で一致したが、2010 年 2 月以前の温泉水の同位体比と比べると有意に高い値を示し、Sr 同位体比の変化が認められた。

1. はじめに

放射性起源のストロンチウム（Sr）同位体比（^{87}Sr/^{86}Sr 比）は自然界では無視できるほどの分別現象しか起こさないとされているため、温泉水の Sr 同位体比は溶存成分の起源や異種の水の混合を解析するためのトレーサーとなりうる（例えば、Notsu et al., 1992; Barbieri and Morotti, 2003; Nishio et al., 2010）。しかしながら、温泉水の Sr 同位体比の報告は、酸素や水素などの軽元素の同位体比の報告と比べると、非常に限られている。本報告では、京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設に引かれた温泉水の Sr 同位体比を今年度も測定し、その経年変化の有無について調べた。

２．試料および分析方法

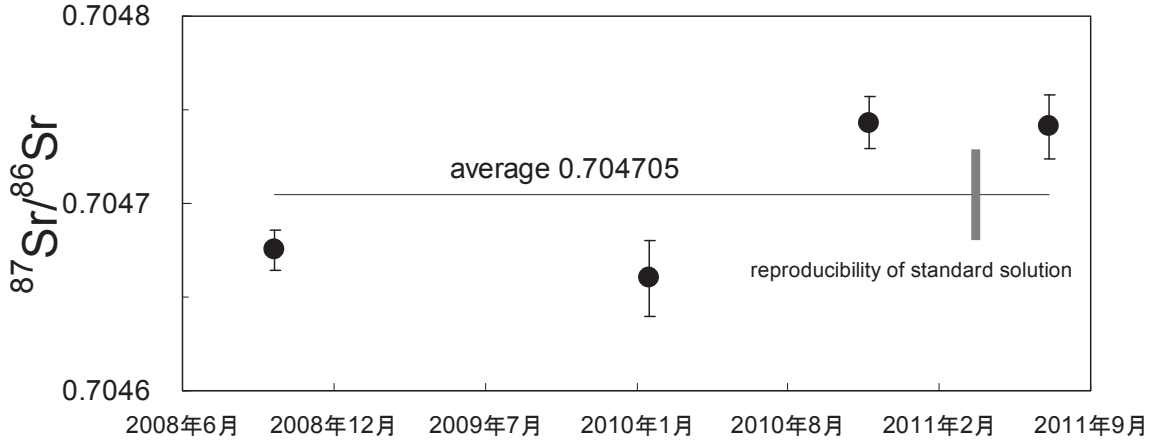
京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設に供給されている温泉水を、洗浄したポリプロピレンボトルに採取し、クリーンラボ内でメンブランフィルター（孔経 0.2 □m）を用いてろ過した。ろ過後の温泉水をテフロンビーカーに分取し、濃硝酸数滴を加えた後ホットプレートで蒸発乾固した。乾固後の試料を 3M 硝酸で溶かし、Eichrom Sr 樹脂を用いたイオン交換法でオープンカラムによって Sr を単離した。

Sr 同位体比測定は、京都大学理学研究科附属地球熱学研究施設に設置されている 9 個のファラデーカップを装備した表面電離型質量分析計（ThermoFinnigan MAT262）を用い、静的マルチコレクター法で測定した。なお、測定中の同位体分別効果の補正係数には ^{86}Sr/^{88}Sr ＝

0.1194 を用いた。標準物質(NIST987)の繰り返し測定結果は、$^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.710264±0.000030 (2□; n = 104)である。

３．結果と考察

昨年度報告した 2008 年 10 月、2010 年 2 月・11 月の結果(芳川・柴田，2011)に加え、2011 年 7 月に採取した温泉水の Sr 同位体比を図 1 に示した。2008 年 10 月と 2010 年 2 月に採取した温泉水の Sr 同位体比（$^{87}Sr/^{86}Sr$ ＝ 0.70466-0.70468）は標準溶液の再現性の範囲で一致している。一方、2010 年 11 月と 2011 年 7 月に採取した温泉水の Sr 同位体比（いずれも $^{87}Sr/^{86}Sr$ ＝ 0.70474）は非常に良い一致を示し、2010 年 11 月以前の結果と比べ若干高い値を示す。



第1図. 温泉水のSr同位体比の経年変化

今年度の測定結果が加わったことによって、2010年2月以前と以降でSr同位体比の変化があった可能性が高くなった。本施設に供給されている温泉水は、観海寺に位置する複数の源泉からの噴気ガスと地下水が混合された単純温泉である。従って、それぞれの噴気や地下水の混合率が2011年2月以降変化した可能性がある。一方、他地域では雨水のSr同位体比の季節変動が報告されており(Nakano et al., 2006)、温泉水のSr同位体比の変化は雨水のSr同位体比の変化を反映している可能性もある。

４．まとめ

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設に供給されている 2008 年から 2011 年の温泉水の Sr 同位体比は（$^{87}Sr/^{86}Sr$ ＝ 0.70466-0.70474）であった。2010 年 2 月以前と以降で Sr 同位体比に微小な変化が観察された。

参考文献

Barbieri, M. and Morotti, M. (2003) Hydrogeochemistry and strontium isotopes of spring and mineral waters from Monte Vulture volcano, Italy. Applied Geochemistry, 18, 117-125.

Nakano, T., Morohashi, S., Yasuda, H., Sakai, M., Aizawa, S., Shichi, K., Morisawa, T. Takahashi, M., Sanada, M., Matsuura, Y., Sakai, H., Akama, A. Naoki Okada, N. (2006) Determination of seasonal and regional variation in the provenance of dissolved cations in rain in Japan based on Sr and Pb isotopes. Atmospheric Environment, 40, 7409‑7420

Nishio, Y., Okamura, K., Tanimizu, M., Ishikawa, T. and Sano, Y. (2010) Lithium and strontium isotopic systematics of waters around Ontake volcano, Japan: Implications for deep-seated fluids and earthquake swarms. Earth and Planetary Science Letters 297, 567–576.

Notsu, K.、Wakita, H. and Nakamura, Y. (1991) Strontium isotopic composition of hot spring and mineral spring waters, Japan. Applied Geochemistry, 6, 543-551.

芳川雅子・柴田知之 (2011) 温泉水の ^{87}Sr/^{86}Sr 同位体比の経年変化（１），大分県温泉調査研究会報告, 62, 5-8.

蛍光Ｘ線分析法による温泉水中の懸濁物質の定量（１）

大分大学教育福祉科学部
大上　和敏，松山　和司，緒方　ひかる
京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設
大沢　信二

要旨

大分県別府市には、血の池地獄と呼ばれる高温湖沼が存在する。その湖底には、名前の由来ともなった赤色の沈殿物が堆積しており、これまでの研究により血の池地獄の沈殿物の鉱物組成は、地下の熱水系の温度変化や化学組成の変化を鋭敏に反映していることが明らかとなっている。熱水系の変化をより鋭敏にとらえるためには，温泉水中に分散している状態の沈殿物を採取し，分析を行う必要がある。水中懸濁物の分析法としては，懸濁物が浮遊している試水をメンブランフィルター等でろ過し，そのメンブランフィルターごと蛍光Ｘ線分析を行う方法（フィルター法）がある。本研究では蛍光Ｘ線分析を利用して、温泉水中に存在する懸濁物質の定量法の構築および本法で得られた測定値の検定を行った。

１．はじめに

温泉水中に存在する懸濁物質は、温泉水の温度や化学組成を鋭敏に反映しており、それらの鉱物組成や化学組成を研究することは、熱水系の活動状況等を把握する上で非常に重要である。大分県別府市には血の池地獄と呼ばれる高温の湖沼が存在する。その湖底には名前の由来ともなった赤色の温泉沈殿物が堆積している。血の池地獄の温泉沈殿物は，シリカ鉱物であるクリストバライトを主成分とし，赤色の原因であるヘマタイト（Fe_2O_3）を 10％程度含有している（古賀，1972；吉田ほか，1978）。これまでの研究により，これらの温泉沈殿物は，血の池地獄の地下を流動している高温・食塩型の熱水と，比較的低温で硫酸酸性の熱水が混合することにより生じていること，さらにこれら２種類の熱水が混合して形成される熱水系の温度変化を鋭敏に反映してこと等が明らかとなってきた（大沢ほか，1996；大上ほか，1998；Oue et al., 2002）。

これまでの研究では，湖底に堆積した沈殿物を採取し分析していたので，数か月～数年の間に堆積したいわゆる平均的な値として議論がなされてきた。より鋭敏に熱水系の変化をとらえるためには温泉水中に浮遊している沈殿物をとらえて分析する必要がある。しかし，水中に浮遊している沈殿物は温泉水１ℓあたり数 mg～数十 mg とごく微量であり，強酸等で溶解して分析を行うためには，大量の温泉水をろ過する必要が生じる。水中懸濁物の分析法の一つに，ろ紙上に採取された懸濁物試料を蛍光Ｘ線分析装置を利用して分析を行う方法（以下フィルター法）がある（納谷ほか，2007；Mito et.al.,2002）。フィルター法では，試料水をろ過する際にメンブレンフィルター上に採取された懸濁物試料を試料の溶解等を経ずに直接分析を行うため，数百 mℓ～数ℓの試料水のろ過で得られるごくわずかな試料で分析することが可能である。そこで，本研究では血の池地獄の温泉水中の懸濁している温泉沈殿物をフィルター法により分析することを目的として，蛍光Ｘ線分析装置を利用した分析方法の検討を行った。今回は，分析法の検討について報告を行い，実際の血の池地獄の懸濁物の分析については，これからの報告を行う。

２．分析試料の作成

蛍光Ｘ線分析法は、共存元素の影響を受けやすく、結合様式や物理状態によってＸ線強度が変化してしまうので、分析対象の試料となるべく化学組成が類似したものを標準試料として使用しなければならない。そこで、本研究では、1995 年に採取された血の池地獄の沈殿物（大上ほか；1997）を標準試料として用いて検討を行うことにした。分析試料は、納谷ほか（2007）の方法により分析試料作成した。手順は以下のとおりである。

⑴ 分析試料を適量測り取り、それらを 100mL の蒸留水中に懸濁する。

⑵ ⑴の懸濁液を減圧ろ過用フィルターホルダーを用いて、減圧ろ過する。フィルターには、ミリポア社製メンブレンフィルター（0.45μm，直径 49mm）を用いた。

⑶ 吸引ろ過後、フィルターごと室温で 24 時間自然乾燥する。

３．分散剤濃度の検討

分析試料作成時における溶液中の沈殿物の沈降を防ぎ、より均一な状態でメンブレンフィルター上に試料を付着させる為には，適当な分散剤を添加し，試水中の懸濁物をより安定な状態に浮遊させておく必要がある。一般的によく使用されている分散剤としては、化粧品等の乳化剤として利用されるポリアクリル酸アンモニウムや、ポリカルボン酸アンモニウムが報告されている（例えば、神野ほか，1994）。そこで、試薬自体の粘度が低く、特に分散特性に優れているポリアクリル酸アンモニウムについて，適正濃度の検討を行った。

ポリアクリル酸アンモニウム濃度がそれぞれ 0.2%、0.5%、1.0%、5.0%の溶液をそれぞれ調整し、この溶液 100mL に沈殿物試料 5mg を加え、前述のフィルター法により分析試料を作成した。ポリアクリル酸アンモニウム濃度と、平均積分強度および変動係数を図１に示す。

図１より、分散剤の濃度が 0.2%のときに全ての元素において、変動係数が最小となった。これは、ポリアクリル酸アンモニウムの効果により沈殿物が適切に分散されてメンブレンフィルター上に均一に付着しているためと考えられる。よって、本研究では、分散剤としてポリアクリル酸アンモニウムを 0.2%添加した溶液を用いて、分析試料の作成を行った。（ポリアクリル酸アンモニウムは、和光純薬株式会社製のポリアクリル酸アンモニウム溶液 70～110 を使用した。）

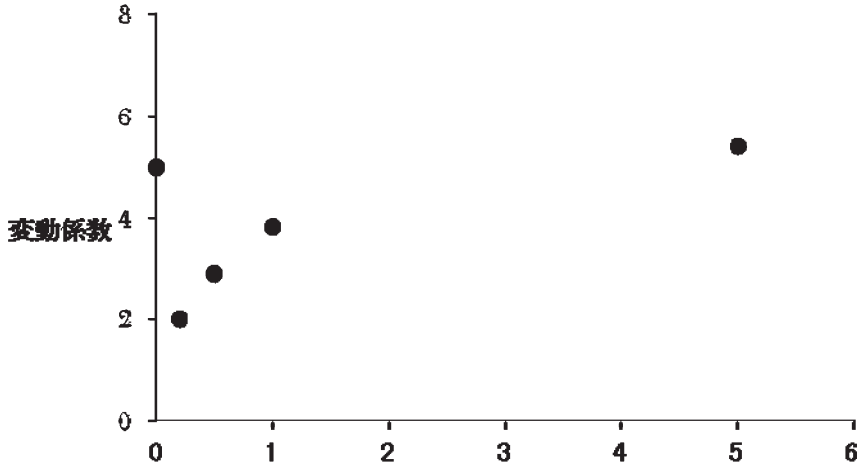


図１　分散剤添加濃度に対する変動係数の変化

４．検量線の精度の検討

血の池地獄の温泉沈殿物（表１）を標準試料として用いた検量線を図２に示す。測定はそれぞれ３回行い，その平均値を用い，検量線は２次近似式で求めた。相関係数はいずれの元素についても高い値（0.99 以上）であった。

表１　標準試料に用いた血の池地獄の温泉線沈殿物の化学組成

SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	MnO	Na_2O	SO_3
40.1	16.7	16..8	0.11	0.21	0.02	0.23	3.89

（wt. %）（大上ほか，1998）

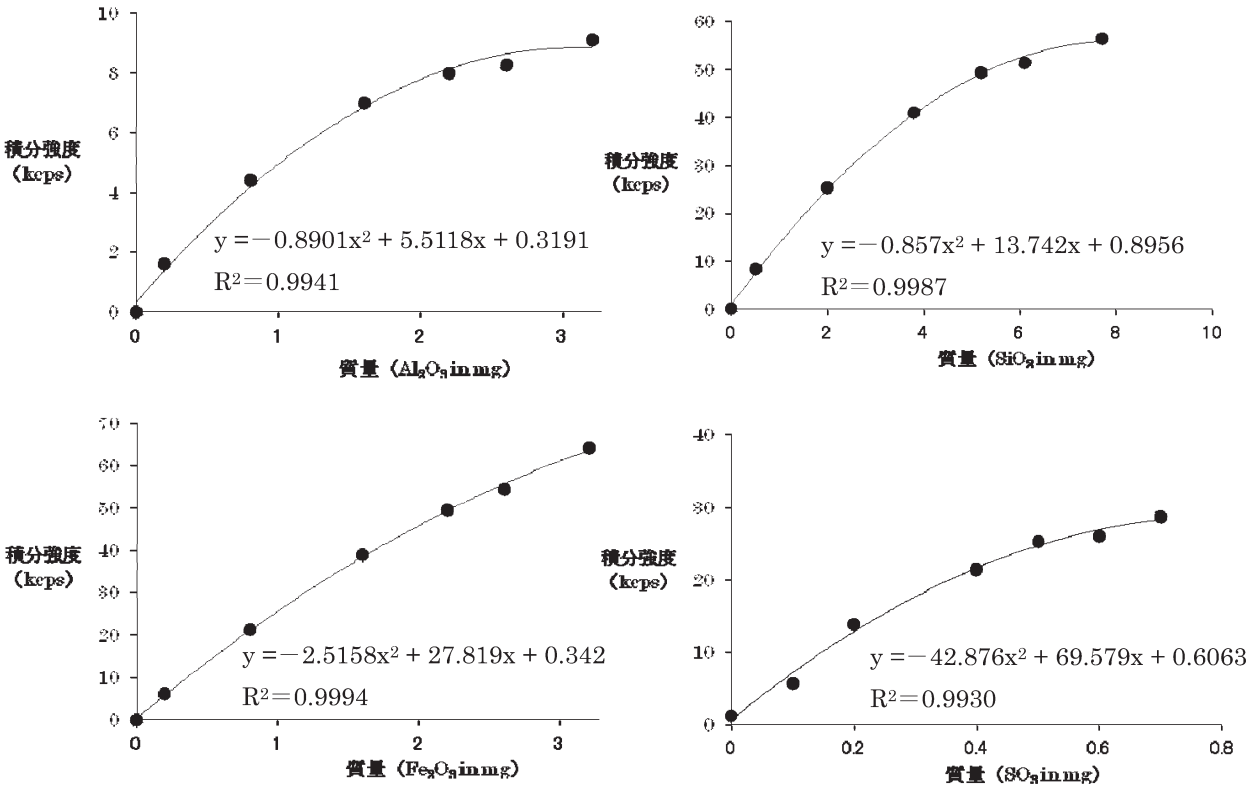


図２　血の池地獄の沈殿物を標準試料として作成した検量線

次に、本検量線で得られる分析値の妥当性を検討するために、試薬より調整した合成試料を測定し、検量線より求めた測定値と、合成試料の含有率より求めた理論値との比較を行った。この検討の結果より、Al_2O_3 で－4%,SiO_2 で＋3%,Fe_2O_3 で－4%,SO_3 で－1%合成試料の含有率と、積分強度より求めた含有率には差が生じた。この誤差の原因は、血の池地獄の沈殿物試料が採取されてから長い時間が経過しているため、試料中の水分が一部蒸発し、組成が変化してしまったこと等が原因だと考えられる。

表２　合成沈殿物の測定結果

測定元素	合成試料の含有率（%）	本法により求めた含有率（%）
Al_2O_3	20	25
SiO_2	56	55
Fe_2O_3	10	15
SO_3	4	5

５　終わりに

温泉水中の懸濁物をフィルター法を用いて分析する為の分散剤添加濃度および分析条件の検討を行った結果，以下のことが示された

⑴ 分散剤として 0.2%ポリアクリル酸アンモニウム溶液を用いることにより，ろ過時の懸濁物試料の偏りを最小にすることができる。

⑵ 血の池地獄の沈殿物を用いて作成した検量線により，組成既知の合成試料を分析したところ，最大５％の誤差で分析することが可能である。

今後は，合成試料等を含めた新たな標準試料の検討，および標準添加法等による測定値のより詳細な検証を行い，実際に血の池地獄の温泉水中に懸濁している温泉沈殿物の分析を行う予定である。

参考文献

大沢信二，大上和敏，由佐悠紀（1996）別府血の池地獄の温泉沈殿物の色彩変化．温泉化学，46，13-19.

大上和敏，大沢信二，中川理恵子，高松信樹，由佐悠紀（1998）別府血の池地獄の色彩変化に関わる沈殿物の鉱物組成・温泉水の化学組成の変化．温泉科学，47，157-165.

Oue, K., Ohsawa, S. and Yusa, Y. (2002) Change in color of the hot spring deposits at the Chinoike-Jigoku hot pool, Beppu geothermal field. Geothermics, 31, 361-380.

神野好孝，國生徹郎，田畑一郎，平田好洋，浜石和人，森田春美（1994）コロイドプロセッシング法による Si-C-O 繊維／アルミナ複合材料の作製と機械的特性．鹿児島県工業技術センター研究報告，第８号，47-54.

古賀昭人（1972）別府血の池地獄について．大分県温泉調査研究会報告，23，72－74

納谷友規，田切美智雄，河野恭彦，樋口彰剛（2007）フィルター法を用いた蛍光Ｘ線分析法による水中懸濁物の化学分析の評価．岩石鉱物科学，36，37-41.

吉田哲雄，湯原浩三，中江保男，野田徹郎（1978）別府「血ノ池地獄」の温泉水及び沈殿物について．温泉科学，29，10－18.

「湯の花」製造における青粘土代替物
(スメクタイト系鉱物など)に関する研究

報告書

平成２４年３月

九電産業株式会社環境部

１．研究課題名

「湯の花」製造における青粘土代替物(スメクタイト系鉱物など)に関する研究

２．期間

平成 23 年 9 月 1 日　～　平成 24 年 3 月 30 日

３．背景・目的

大分県別府市の明礬温泉の特産品である「湯の花」の製造法は国指定重要形民俗文化財である。製造には「青粘土」と呼ばれる青灰色の粘土を用いるが、近年この青粘土が不足しているという。そこで、青粘土の代替品としてシリカスケールや石炭灰などのスメクタイトあるいはその他の粘土を含むシリカ系固体の適用可能性を検討することで、青粘土不足の解消とともに、シリカスケールや石炭灰の有効活用の可能性を探ることを本研究の目的とする。

４．研究内容

４－１．文献調査

明礬温泉の「湯の花」製造に関する文献を調査する。代替物を選定するという観点から、湯の花製造における青粘土の役割について整理する。

４－２．青粘土代替物候補の評価

青粘土代替物候補としていくつかの試料を用意する。文献調査の結果をふまえて、代替物に求められる科学的性質を評価するための試験手法を考案・実行する。試験結果から青粘土代替物候補としての評価を行う。

５．研究結果

５－１．文献調査の結果

明礬温泉の湯の花生成機構に関する文献として、

一國雅己,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.

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*,**16**,17-20

の 2 報が挙げられる。これらを参考資料として添付する。
これらの文献をもとに、湯の花生成機構の要点を抽出して列挙する。

- 湯の花の主成分はハロトリカイト($Al_2Fe(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$)とアルノーゲン($Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$)である。
- 青粘土は黄鉄鉱を含む粘土であり、粘土鉱物はスメクタイトの場合とカオリンの場合がある。
- 硫黄噴気が酸化されて生成した硫酸が、青粘土と反応して鉄およびアルミニウムが溶脱する。これらが粘土表面で蒸発乾固して湯の花が析出する。
- 青粘土から溶脱するアルミニウムは粘土鉱物由来である。鉄は粘土鉱物と黄鉄鉱の両方に由来する。
- 鉄の供給源が 2 種類あることで、長期間にわたって適度な鉄濃度を維持できると考えられる。
- 青粘土に意図的に Fe(III)化合物を添加することは、ハロトリカイトの生成促進において効果的ではない。（ハロトリカイトではない褐色の化合物が生成する）

添付資料：

一國雅己,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.

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*,**16**,17-20

５－２．青粘土代替物候補の分析および評価

５－２－１．代替物試料

代替物候補として、地熱発電所で生成した「シリカスケール」、火力発電所の「石炭灰」3 種、新燃岳の「火山灰」、比較のため「青粘土」、和光純薬製の「カオリン（パイロフィライト）」、和光純薬製の「モンモリロナイト」の計 8 試料を用意した。各試料の詳細情報を表 1 に示す。

表 1　青粘土代替品候補および比較試料一覧

試料名	詳細
シリカスケール	地熱発電所で採取したシリカスケール
石炭灰 CA	火力発電所の石炭灰のうち CA 灰と呼ばれるもの。
石炭灰 FA	火力発電所の石炭灰のうち FA 灰と呼ばれるもの。
石炭灰 EP	火力発電所の石炭灰のうち EP 灰と呼ばれるもの。
火山灰	平成 23 年 2 月 3 日に宮崎県の野尻湖周辺で採取した、新燃岳の火山灰
青粘土	明礬地区で実際に湯の花製造に用いられている青粘土
モンモリロナイト	「モンモリロナイト KSF」として和光純薬から市販されている物。
カオリン	「はくとう土（カオリン）」として和光純薬から市販されている物。カタログによるとパイロフィライトが主成分である。

５－２－２．評価手法

文献調査の結果から、代替物と青粘土の比較のためには、各試料の鉱物組成、鉄およびアルミニウム含有量、酸に対する溶脱特性に関する情報が必要と考えられる。よって、次のような試験を行うこととした。

① XRD 分析による鉱物組成分析
② 酸による化学溶脱試験
③ メチレンブルー吸着法によるベントナイト含有量分析

試薬は、酸についてはすべて精密分析用を、その他の試薬は特級試薬、水はすべて MilliQ 水を用いた。

５－３．試験および結果

５－３－１．XRD 分析

XRD 分析は PANalytical 製 X'Pert PRO を用い、不定方位粉末試料について CuKα線を用い２θ=5～70°の範囲を分析した。

各試料の XRD 分析の結果を表２に示す。

表２　各試料の XRD 分析結果のまとめ

試料	同定結果
シリカスケール	非晶質ハロー、ノントロナイト（弱）
石炭灰 CA	非晶質ハロー、無水石膏、ムライト
石炭灰 FA	非晶質ハロー、生石灰、無水石膏、燐灰石
石炭灰 EP	非晶質ハロー、無水石膏、ムライト
火山灰	非晶質ハロー、アノーサイト、石英、黄鉄鉱
青粘土	非晶質ハロー、黄鉄鉱、クリストバライト、石英
モンモリロナイト	非晶質ハロー、石英、マスコバイト
カオリン	パイロフィライト

ほとんどの試料で非晶質ハローが検出された。粘土鉱物については今回の XRD 分析ではほとんどが X 線非晶質成分として検出されている可能性が高く、粘土鉱物の同定はほとんどできなかった。

結晶性の鉱物としては石炭灰からは石灰、石膏などのカルシウム鉱物が多く検出された。青粘土は黄鉄鉱とクリストバライトが検出され、文献の内容と一致していた。火山灰には黄鉄鉱が検出された。シリカスケールはブロードで確証はないがノントロナイトのピークが検出された。

XRD のチャートは別紙に掲載する。

添付資料：XRD 分析チャート

５－３－２．メチレンブルー吸着法によるスメクタイト含量の推定試験

今回の XRD 分析では粘土鉱物についての情報があまり得られなかったので、それを補完するために、メチレンブルー吸着法によるベントナイト含量の推定試験を行った。

試験はベントナイト工業試験法[JBAS-107-91]（添付資料参照）に従って行った。この試験はメチレンブルーの、有機陽イオンとしてスメクタイトの層間に選択的に吸着するという特徴を利用したものである。結果は試料 1kg 当たりに吸着したメチレンブルーのモル数[cmolc kg^{-1}]として得られる。検出下限は 2 cmolc kg^{-1} である。結果を表３に示す。

表３　メチレンブルー吸着量試験結果

	メチレンブルー吸着量 / cmolc kg^{-1}
シリカスケール	2
石炭灰CA	<2
石炭灰FA	<2
石炭灰EP	<2
火山灰	4
青粘土	20
モンモリロナイト	20
カオリン	4

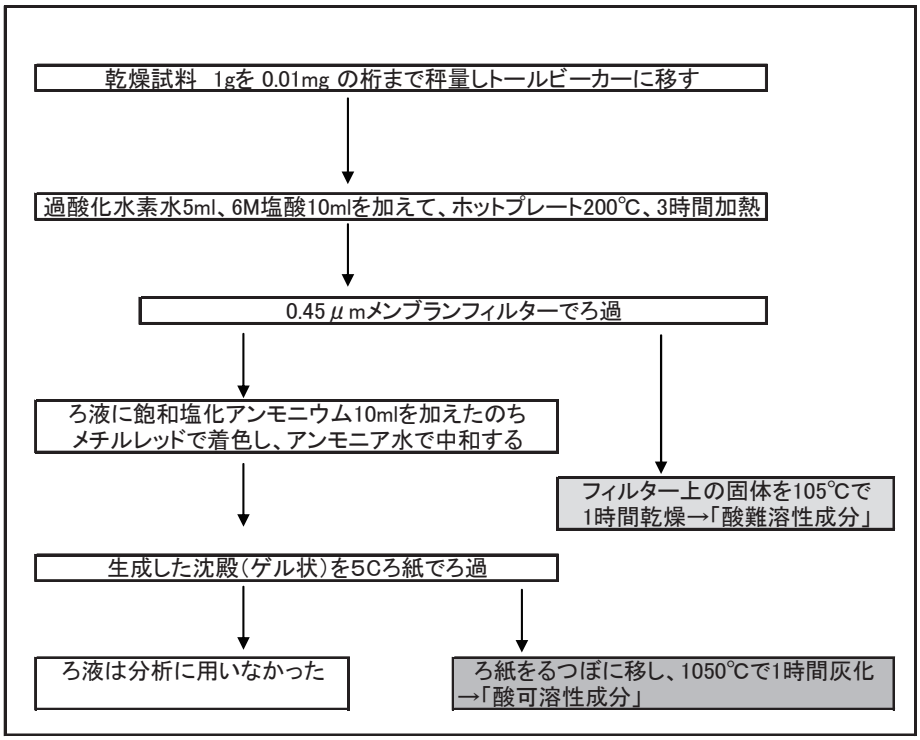
モンモリロナイトの結果である 20 cmolc kg^{-1} を基準にすると、青粘土は 20 cmolc kg^{-1} であり、青粘土中の粘土鉱物はほとんどモンモリロナイトであると考えられる。石炭灰はいずれも検出下限以下だった。シリカスケール、火山灰、カオリンは少量のスメクタイトを含む可能性がある。

添付資料：メチレンブルー吸着法操作手順書

５－３－３．化学浸出試験

酸による化学浸出試験はスキーム１にしたがって行った。

スキーム１　酸による化学浸出試験



過酸化水素水と塩酸で処理した不溶解物を「酸難溶性成分」と名付けることにした。この酸難溶性成分は大部分がシリカ鉱物、粘土鉱物、アルミノケイ酸塩と考えられる。

一方、過酸化水素と塩酸で処理した溶解成分（ろ液）をアンモニア水で中和すると、鉄とアルミニウムが水酸化物として沈殿する。この沈殿物を灰化したものを「酸可溶性成分」と名付けることとした。この酸可溶性成分には、試料に含まれる黄鉄鉱、酸化鉄や酸化アルミニウム鉱物が溶解した鉄やアルミニウムのほかに、3 時間の間に溶解した酸難溶性成分由来の鉄、アルミニウムが含まれていると考えられる。また溶液中にモノケイ酸が存在すれば、鉄やアルミニウムによって相当量共沈すると考えられる。

酸難溶性成分は、重量法によって Ig.loss と SiO2 含量を測定後、酸分解して ICP 発光分析によって鉄、アルミニウム含量を決定した。

酸可溶性成分は、フッ化水素酸と硫酸で分解後、ICP 発光分析によって鉄、アルミニウム含量を決定した。「酸可溶性成分」と「酸難溶性成分」以外の成分を「その他の成分」とし合計を 100%とした。なお「その他の成分」には、硫酸イオン、カルシウム、マグネシウムなどが含まれていると予想される。

化学浸出試験の結果を表４に示す

表４　化学浸出試験の結果（単位は wt%）

	酸可溶性成分			酸難溶性成分					その他の成分
	Fe_2O_3	Al_2O_3	その他	Ig.loss	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	その他	
シリカスケール	0.34	0.75	0.49	14.12	57.60	0.37	8.90	3.83	13.59
火山灰	1.42	0.95	3.60	1.94	42.08	5.38	10.89	25.96	7.80
石炭灰CA	0.59	7.83	9.86	5.50	20.40	1.12	6.21	12.30	36.19
石炭灰FA	0.67	8.22	10.01	3.35	17.09	1.31	10.22	6.62	42.51
石炭灰EP	3.27	6.63	8.45	2.96	41.67	0.39	9.75	2.42	24.46
青粘土	3.54	0.61	1.09	12.68	49.44	3.61	14.73	0.13	14.16
モンモリロナイト	2.79	3.25	5.40	11.17	35.87	2.69	14.59	2.30	21.94
カオリン	0.09	0.21	0.04	4.03	72.77	0.29	19.87	0.72	1.97

５－４．青粘土代替品としての評価

文献を読み解くと、湯の花製造過程において青粘土は酸可溶性成分の鉄（大部分は黄鉄鉱由来）の比較的速い溶脱と、酸難溶性成分の化学風化による比較的遅いアルミニウムと鉄の溶脱によって長期間にわたり安定的に、鉄・アルミニウム・硫酸を溶液系に供給できる。よって、比較評価のポイントとして酸可溶性成分の鉄の絶対量および種類、酸難溶性成分の鉄含量が重要である。

青粘土は、酸可溶性成分と酸難溶性成分に、鉄を Fe_2O_3 換算でそれぞれ 3.54%、3.61%、アルミニウムを Al_2O_3 換算でそれぞれ 0.61%、14.7%含んでいることがわかった。

酸可溶性成分として鉄を多くふくむ試料は石炭灰 EP、火山灰である。特に火山灰は黄鉄鉱の存在が確認されているため、有望である。石炭灰 EP 中の酸可溶性の鉄はおそらく酸化鉄と予想される(石炭を完全燃焼しているため)。文献によると酸可溶性成分に Fe(III)が存在するとハロトリカイトではない褐色の化合物が生成する場合があるそうである。

湯の花生成過程で、酸難溶性成分は高温と硫酸によって化学風化し、鉄とアルミニウムはそれぞれほぼ一定の速度で溶脱し、鉄が先に枯渇する。酸難溶性成分中の鉄をもっとも多く含むのは火山灰であった。

これらの結果から、酸可溶性成分に黄鉄鉱を含み、酸難溶性成分中に青粘土よりも高濃度の鉄を含む、火山灰が今回の試料の中でもっとも青粘土代替品としての適用可能性が高いと考えられる。ただし実践にあたっては、酸可溶性成分と酸難溶性成分の鉄含有量の異なる複数の試料を混合して理想的な値に調整することも有効かもしれない。

６．謝辞

今回の調査・研究を進めるにあたり、試料・資料の提供や、いくつかの取材に協力してくださった方々に感謝いたします。

添付資料

①文献：一國雅己,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.

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*,**16**,17-20

②XRD 分析チャート

③メチレンブルー吸着法操作手順書

温泉科学（J. Hot Spring Sci.），59，88-96（2009）

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[1]，加藤暢浩[2]，大谷大二郎[2]

（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[1], Nobuhiro KATO[2] and Daijiro OTANI[2]

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_2S-containing fumarolic gases through blue clay bed and evaporative crystallization from resulting solution on the surface of the clay bed.

In this process, H_2S is oxidized to H_2SO_4, 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_2SO_4 and $FeSO_4$. Chemical behavior of iron through the formation of Yunohana depends on its oxidation state : Divalent iron forms halotrichite with $Al_2(SO_4)_3$, 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

[1] 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．[1] Professor Emeritus at Tokyo Institute of Technology, (Contact address) 1-7-504 Wakabadai, Asahi-ku, Yokohama 241-0801, Japan.

[2] 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．[2] 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^{2+} は $Al_2(SO_4)_3$ と作用してハロトリカイトを与えるが，Fe^{3+} 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，この粘土に噴気を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 $Al_2Fe(SO_4)_4 \cdot 22H_2O$ とアルノーゲン $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$（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 1 mm/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え解明されていない．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_2O 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ろう．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_2O 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_2O が失われることを示した．この結果を用いて失われた H_2O 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 %. ΣFe/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 ΣFe/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_2O	0.30	0.04	0.08	0.05
K_2O	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_2O_3	2.73	6.47*	1.75	0.22
Al_2O_3	19.19	14.37	11.23	10.61
SO_3	*	50.03	33.03	35.39
H_2O	28.41	24.07	46.28	43.78
Insol		4.17*	1.30	
Total			99.93	99.25
ΣFe/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_3 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_2O_3 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_2 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 ΣFe/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_4 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^{2+} と Fe^{3+} 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^{3+} の濃度にある．赤い湯の花では明らかに Fe^{3+} 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^+	13	0.9
K^+	<0.5	<0.5
Mg^{2+}	66	77
Ca^{2+}	21	47
Mn^{2+}	7.4	8.4
Fe^{2+}	5200	5100
Fe^{3+}	3600	4900
Al^{3+}	4200	4100
F^-	3.5	3.7
Cl^-	110	48
SO_4^{2-}	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^{2+} : Al^{3+} 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^{3+} が不足，あるいは Fe^{2+} が過剰ということになる．ここでは Al^{3+} 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 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 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砕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（Fe^{2+}，Fe^{3+}，Al^{3+}，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，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 SO_4 の量を試算してみる．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 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 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 cm^3，青粘土層の部分の体積は厚さを 20 cm として 20 cm^3 となる．湯の花の密度はハロトリカイトの密度 1.95 g/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 g/

cm^3 を仮定した．湯の花の 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 cm^3 中の SO_4 量は，

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

となる．同様に青粘土 20 cm^3 中の SO_4 量は，粘土の見掛け密度を 2 g/cm^3 と仮定し，SO_4 含量を古賀のデータから 6.85% と見積もることで算出した．

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

これらを合計して 4.3 g を得る．これを 1 日当たりに換算すれば 140 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 mg または 65 mL となる．これは空気として 0.33 L に相当する．小屋の床面積が 40 m^2 であれば 1 日で 130 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 Fe^{2+}，Al^{3+}，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ニ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 Fe（Ⅲ）が Fe（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 Fe（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 Fe（Ⅱ）と Fe（Ⅲ）も区別されていない．おそらく全 Fe を Fe_2O_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℃ 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，Fe（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_2	57.24	46.65
TiO_2	0.81	0.27
Al_2O_3	16.67	18.32
Fe_2O_3	9.94	7.79
FeO		n.d.
MnO		0.05
MgO	tr	3.11
CaO	none	2.58
Na_2O	0.10	0.50
K_2O	0.08	0.25
H_2O (+)	13.37	6.66
H_2O (−)	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^{3+} とともに Fe^{2+} 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^{3+} 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^{2+} 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．

$$2FeS_2+2H_2O+7O_2 \rightarrow 2Fe^{2+}+4H^{+}+4SO_4^{2-}$$

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^{2+} 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_2O 含量の増加によって大きく変動するが，SiO_2 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，これらの量の間に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とき，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

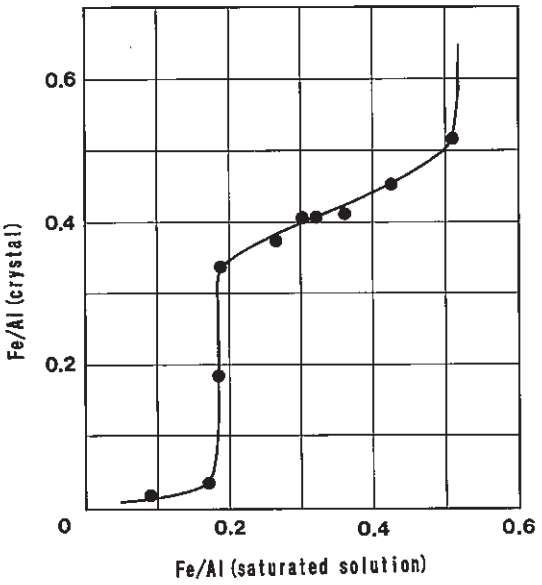


Fig. 1　Compositional relationship between crystal and saturated solution in the system $FeSO_4$—$Al_2(SO_4)_3$—H_2O, expressed in terms of Fe/Al in molar ratio.

図 1　$Al_2(SO_4)_3$—$FeSO_4$—H_2O 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℃における $Al_2(SO_4)_3$—$FeSO_4$—H_2O 系の平衡を研究した Occleshaw（1925）はこの系で複塩（ハロトリカイト）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．またハロ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ロ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ロ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ロ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．とくにハロ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る．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 Recsk (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℃. 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．

湯の花の生成過程について

九州大学温泉治療学研究所

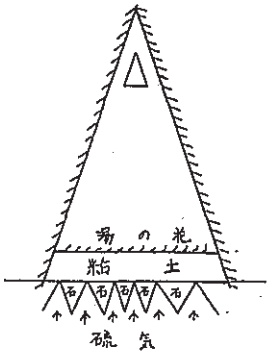
古　賀　昭　人

1、緒　言

別府明礬地区の湯の花は一種の火山昇化物であるが別府温泉の特産物の一つであり広く市販されている。

天然記念物とされている湯の花製造小屋は図1のような藁屋根におおわれた構造で、いわゆる硫気地帯に石をおき、その上に厚さ20cm位の粘土を固めておいてあり三角屋根に囲まれている。二三ケ所に窓があり空気もいくらか流通している。最初、固めた粘土層に水をまいておくと次第に粘土は暖かみを持ち10日位経つと湯の花が霜柱のように生長し始める。凡そ3ケ月位で成長した湯の花を取り除く。そして再び湯の花を製造する。2～3回湯の花を製造された粘土は、これを取り除き新しい粘土で再び湯の花を製造するといった過程がくりかえされている。

図1　湯の花製造小屋



湯の花製造に関する研究は余りなされていない。瀬野[1]の報告があるが、いわゆる実験的裏付けが行われていない。著者は、この湯の花が、いかにして生成されるかを 100日間にわたって、その過程を追求し湯の花生成の裏付けを行ったので報告する。

2、実験と考察

2、1、硫気ガスの分析

湯の花生成の主役は地中を通じて上昇する硫気ガスである。硫気ガスを製造小屋の内外について分析した結果は表1に示す。これによると、硫気の出ている穴に比し小屋の中のSO_2やH_2Sの量は極めて小さい。しかし、これは粘土を通過したあとのガス濃度であり粘土を通る間に水分と共に硫酸に変化したためと思われる。

表1　硫気ガスの分析（'64.8.26）

	硫気孔	小屋の中
SO_2	0.86mg/ℓ	0.014mg/ℓ
H_2S	22.35 〃	0.09 〃

H_2SやSO_2からH_2SO_4に変化するには、

①、水に含まれている酸素による酸化

$$H_2S + 2O_2 = H_2SO_4$$

$$H_2SO_3 + \frac{1}{2}O_2 = H_2SO_4$$

②、空気中の酸素による酸化

③、温泉中のH_2SO_3の自己酸化

$$3H_2SO_3 = 2H_2SO_4 + S + H_2O$$

などで、またFe^{3+}がSO_3^{2-}と反応してSO_4^{2-}を作る反応もあるが水分を含む温泉の高い粘土中でH_2SがO_2により酸化されてH_2SO_4を生成したのが大部分を占めると思われる。このことは岩崎[2]らが粉末にした珪酸塩を水に入れ100°Cで加熱しながらH_2SとO_2を通じて生じたSO_4^{2-}を測定した結果、種々の岩石により生成率は異なるが水にそのままガスを吹き込んだ場合よりも4～70倍も多くSO_4^{2-}を生成したという実験からも知られる。

湯の花製造小屋の中は湿度が高く粘土の温度も約50～60°Cあり水蒸気やH_2S、SO_2を含む硫気ガスが粘土を通る間、ゆっくりH_2SO_4となり湯の花の結晶化に極めて都合のよいように経験上小屋が作られたものと思われる。

2、2、測定試料

使用した旧粘土を掘り返し、前述のように製造小屋の中の床に厚さ20cmの新粘土を敷き湯の花の製造が始められたのは1964年7月19日である。第1回目の湯の花の除去がなされた10月28日まで 約100間、数点の湯の花及び粘土を採集し、どのように粘土が化学変化して行くか経時的測定した。採取した日時は7月21日（2日目）、8月8日（20日目）、8月13日（25日目）8月26日（38日目）9月11日（54日目）、9月28日（71日目）、10月28日（101日目の7回である。試料は粘土ではSiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、SO_4^{2-}、湯の花では水に対する不溶物、Fe_2O_3、Al_2O_3、SO_4^{2-}を測定し別にX線回折を行った。

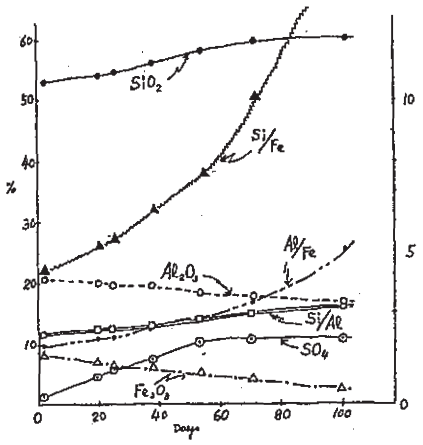
2、3、湯の花製造用粘土の化学組織成変化

採取した粘土は110°Cに加熱し分析した結果は表2の如くである。図示すれば図2のようにである。表2図2から分るように硫酸分は次第に増加しているがSO

表2　湯の花製造用粘土の組成変化

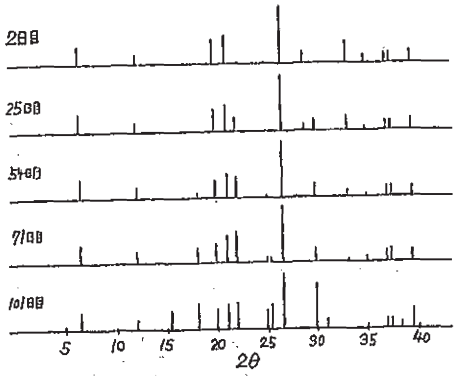
採取年月日 / 成分	'64.7.21 2日目	8.8 20日目	8.13 25日目	8.26 38日目	9.11 54日目	9.28 71日目	10.28 101日目
SO_4	1.26%	4.55%	6.71%	7.08%	10.35%	10.45%	10.51%
SiO_2	53.25	54.25	54.87	56.21	58.12	59.73	60.13
Fe_2O_3	8.23	6.98	6.80	5.85	5.14	3.96	2.45
Al_2O_3	20.55	19.88	19.62	19.65	18.35	17.82	16.85
Si/Al	2.30	2.42	2.48	2.54	2.81	2.97	3.16
Si/Fe	4.34	5.21	5.42	6.44	7.59	10.13	16.43
Al/Fe	1.89	2.16	2.18	2.54	2.70	3.41	5.19

図2　湯の花製造用粘土の組成変化



日後には凡そ10%に達し、その後は余り増えない。前述の硫気が地中を通る間に硫酸となり飽和状態になると思われる。一方ではFe、Alを溶解して、それぞれの硫酸塩を作り結晶化していく。この場合、Alは余り減少しないがFeの減少率は大きい。SiはFe、Alの溶出により逆に含有率は増えることになる。したがってSi/Alは余り増加しないがAl/Feは増大し、特にSi/Feの増加率は大である。このことはFeはかんたんにH_2SO_4により溶出されるがAlはSiと複雑で強固な化合物を作っているため、溶解が困難なことを示している。これはオートクレーブによる粘土の合成実験でも非常な高温高圧を要しAlとSiは複雑な化合物を作る。これに反しFeはそうではない。また粘土の化学分析でもSiO_2を除去しないと、AlはSiとsilicateを作り酸に溶解しないことでも強固な結合であることが知られる。

図3　湯の花製造用粘土のX線回折像の変化



2、4、湯の花製造用粘土のX線回折的変化

採集した粘土のX線回折像の変化は図3に示す。2日目のは、まだ風化を受けていない粘土と見なすことができる。これはカオリナイトと目されるが通常のカオリナイトに比し鉄が多い特徴がある。むしろ、カリオナイトとモンモリロナイトの混合物かとも思われるが結晶度が高く、したがって生成温度は比較的高く熱水、熱気の作用により生じた種であると考えられる。この使用されている粘土は別府明礬近くの山の粘土であり別府白土と呼ばれるものの表層を取り去った下にある灰色がかった地層のものである。

この粘土を湯の花製造に使用し、日時を経過すると次第にその回折像も変化を示し始める。すなわち、α—クリストバライトの線が次第に大きくなっていく。α—石英の線はそのままだからα—クリストバライトの結晶が形成されていくのであろう。このことは粘土成分の中のFe、Alが溶出して行くにつれて、その骨格であるSiO_2が表面に現われたと見るべきである。か

くして粘土の使用または再使用によって粘土は白っぽい SiO_2 のみに変じ、もはや湯の花製造には役立たない。

2、5、湯の花の組成

湯の花の組成は初期に生じたものと、後で生じたものとの間に、さしたる変化は見られない。湯の花の色は、使用した粘土の成分によって異なり Al が多い粘土では白っぽく、Feを多く含んでいる粘土では硫酸第一鉄や第二鉄を含むので黄色く着色している。また、前述のように粘土からのFe、Alの離脱は Feの方が早いけれども、粘土の第一回使用期間ではその間に湯の花の組成の変動は余りないようである。むしろ、粘土の第二回、あるいは第三回使用による湯の花の組成は第一回とは少々異なるかも知れない。

表3　湯の花の化学組成表（大分衛研）

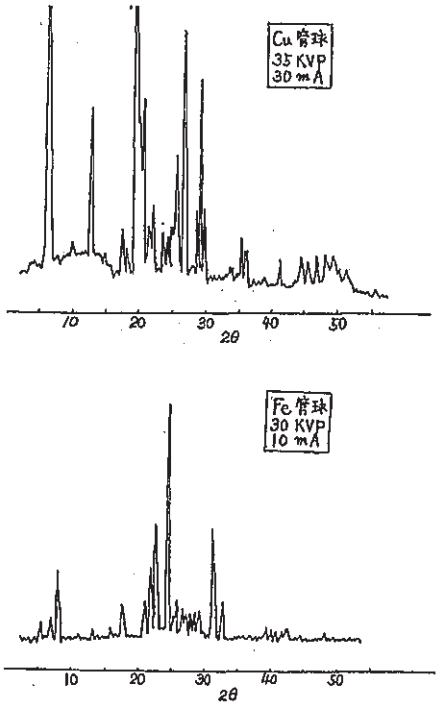
$Al_2(SO_4)_3$	41 35%	NaCl	0.38%
$FeSO_4$	9.24	Na_2SO_4	0 23
Al_2O_3	6.87	KCl	0.16
$Fe_2(SO_4)_3$	6.83	H_2SiO_3	0.11
$MgSO_4$	1.96	H_2O	28 38
$CaSO_4$	0.77	微量成分	3.72

当量百分率

Al^{3+}	80.1%	SO_4^{2-}	70.64%
Fe^{2+}	7.30	O^{2-}	28.72
Fe^{3+}	8.65	Cl^-	0.64
Mg^{2+}	2.34		
Ca^{2+}	0.85		
Na^+	0.71		
K^+	0.14		

表3に大分衛生研究所の行なった化学組成表をかかげる。これによると、硫酸アルミニウムが主成分であるが、硫酸第一鉄、第二鉄も相当量含有している。微量成分3.72%の中には水に対する不溶物やSが含まれていると思われ、かって著者が測定した湯の花にはSが約2%含有していた。繰り返し述べるように、湯の花の組成は一定でなく本実験に用いた湯の花は鉄分が多く含まれていた。表3にAl_2O_3の含有があげられているが、これはイオン表作製上の誤まりであろう。図4に湯の花のX線回折図を示すが、これにはAl_2O_3の線は表われていない。湯の花のX線回折図をCu管球の場合とFe管球の場合と両者をとるとCu管球の場合の回折線の大部分は硫酸アルミニウムである。これにも幾種類かあって、結晶水が18個ついた硫酸アルミニウムの線が多い。他にSiO_2の線が出ている。また、Fe

図4　湯の花のX線回折図



管球の場合、Feの化合物の線が出やすく、$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$など第一鉄第二鉄の線が出ている。何れにしても、湯の花の主成分は硫酸アルミニウム、硫酸第一鉄及び硫酸第二鉄である。

3　結　論

別府明礬地区の特産である湯の花の生成過程を 100日間にわたって追求し、つぎの結論を得た。

1　湯の花は硫気地帯の上に粘土をおき、生成する結晶を集めたものであって、硫気ガス中のH_2S、SO_2 H_2Oから粘土層でH_2SO_4ができ、これが毛細管の上昇で粘土中の Al、Fe と硫酸塩を作り、これが粘土表面で結晶したものである。

2　凡そ、100日間の内、数点の粘土を取り出して分析してみると、粘土中に硫酸分を含んでおり、Fe、Alが溶離して行くのが分る。このさいAlよりFeの溶離速度が大である。なお、次第にFe、Alが抜けα—クリストバライトが結晶化し始める状態は、X線回折図の変化によって知ることができる。

3　生成した湯の花は、初期のものと後期のものとでは、成分にさしたる差は見られない。粘土の質により湯の花の色、成分も異なるが、湯の花の主成分は硫酸アルミニウム、硫酸第一鉄、第二鉄である。こ

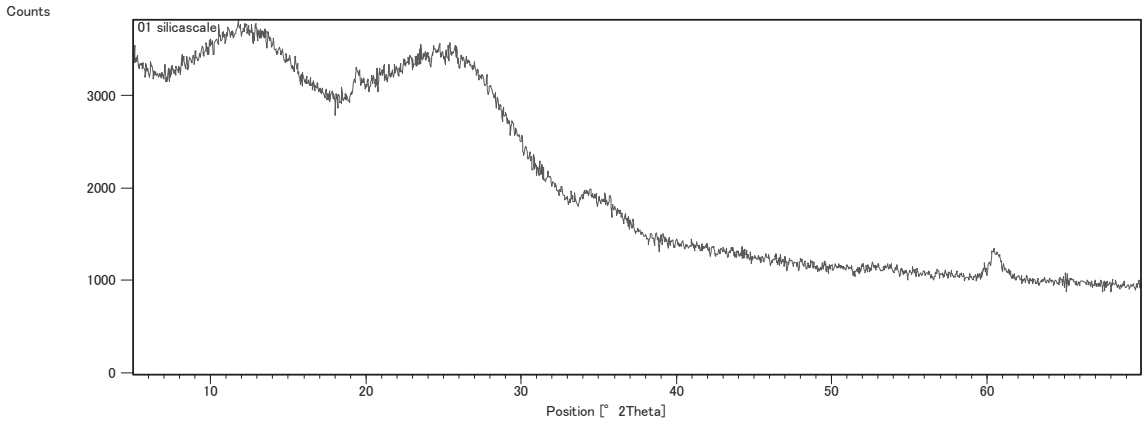
のことはX線回折図によっても確かめられる。

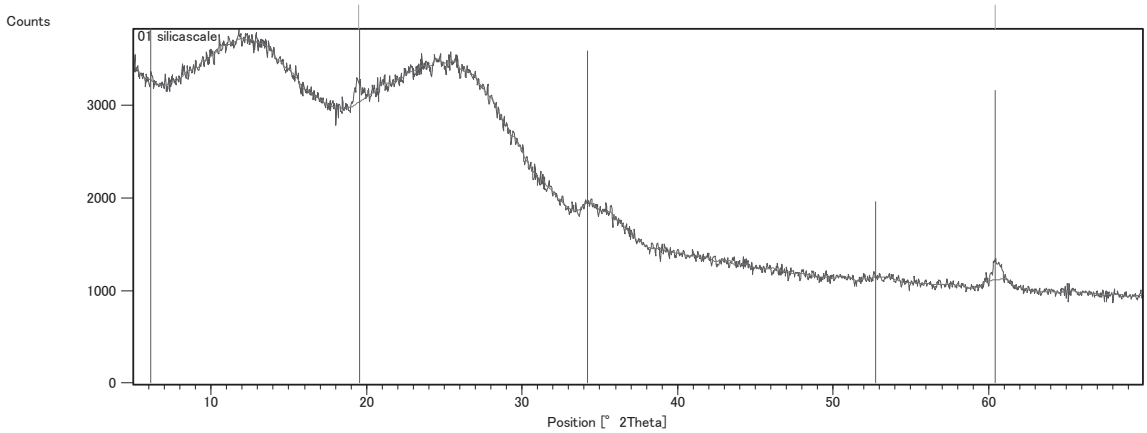
（終りに、種々御指導御鞭撻を頂いた当所所長の八田秋教授及び試料採集に御便宜を受けた岡本屋旅館に厚く感謝する。なお、本研究費の一部は大分県温泉調査研究会から受けた。併せて感謝する。）

文　献

1. 瀬野：大分県温泉調査研究会報告　14号　P.19　(1963)
2. I. Iwasaki, et al ; "Geochemstry of the Tamagawa Hot Springs"　P. 7　(1963)

Silica scale

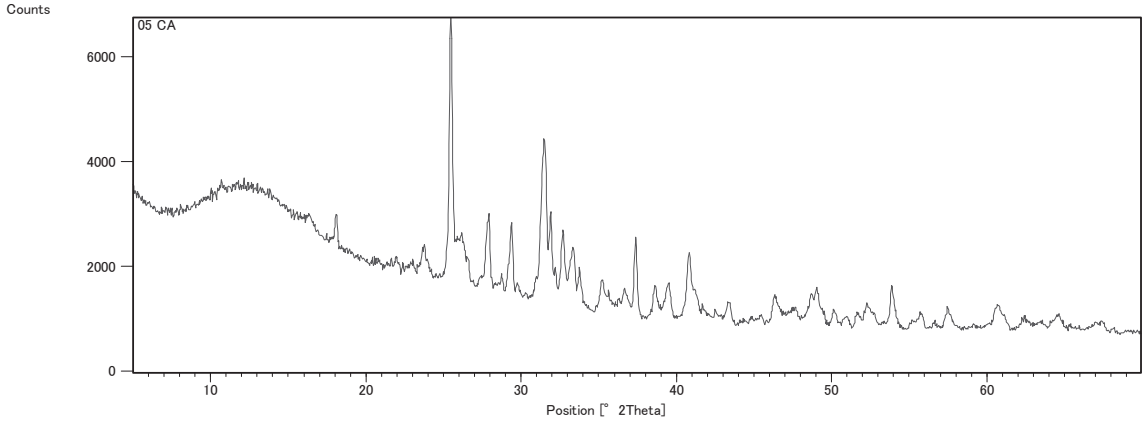


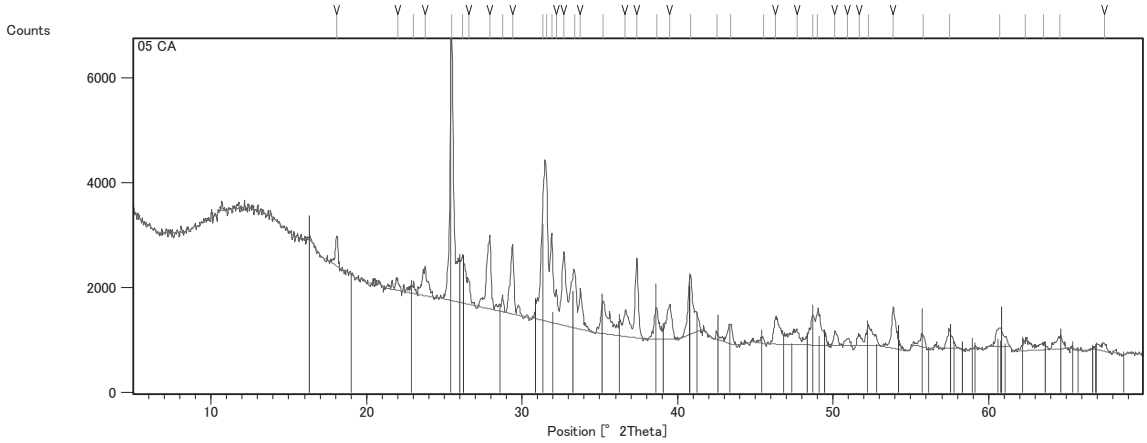


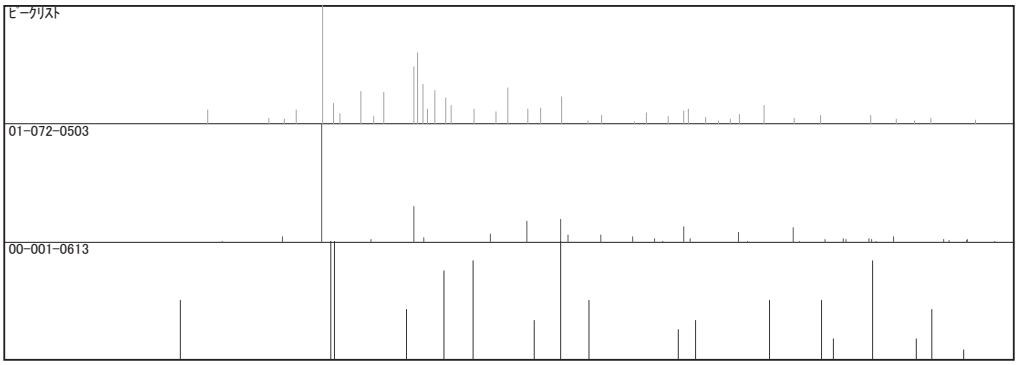
同定結果

表示	ﾘﾌｧﾚﾝｽｺｰﾄﾞ	ｽｺｱ	化合物名	変位量 [° 2Th.]	ｽｹｰﾙﾌｧｸﾀｰ	化学式
*	00-012-0222	31	Nontronite?	0.017	0.535	2(Mg,Fe)O・(Fe,Al)2O3・5H2O

CA 灰

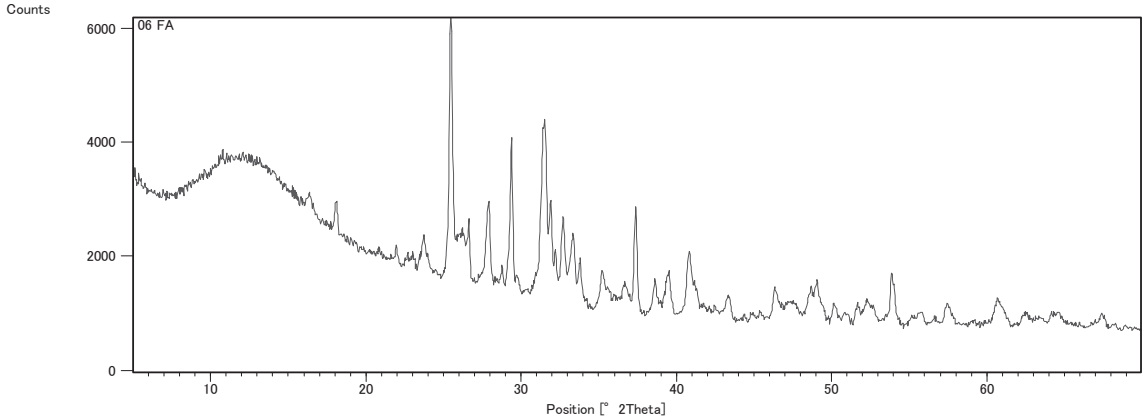


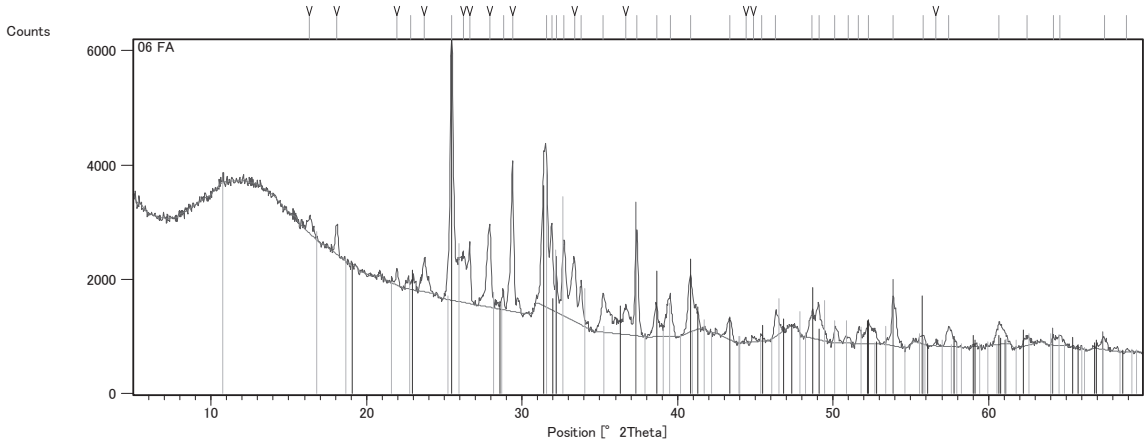


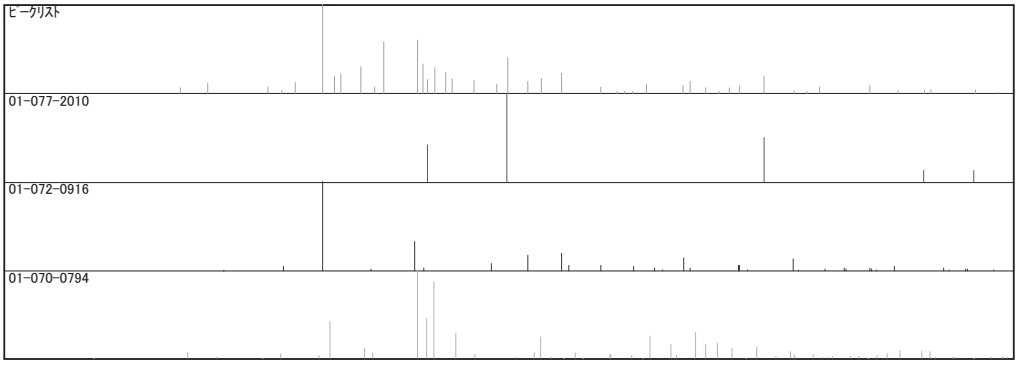


表示	ﾘﾌｧﾚﾝｽｺｰﾄﾞ	ｽｺｱ	化合物名	変位量 [° 2Th.]	ｽｹｰﾙﾌｧｸﾀｰ	化学式
*	01-072-0503	62	Anhydrite	-0.031	0.898	Ca (S O4)
*	00-001-0613	42	Mullite	-0.028	0.135	Al6 Si2 O13

FA 灰

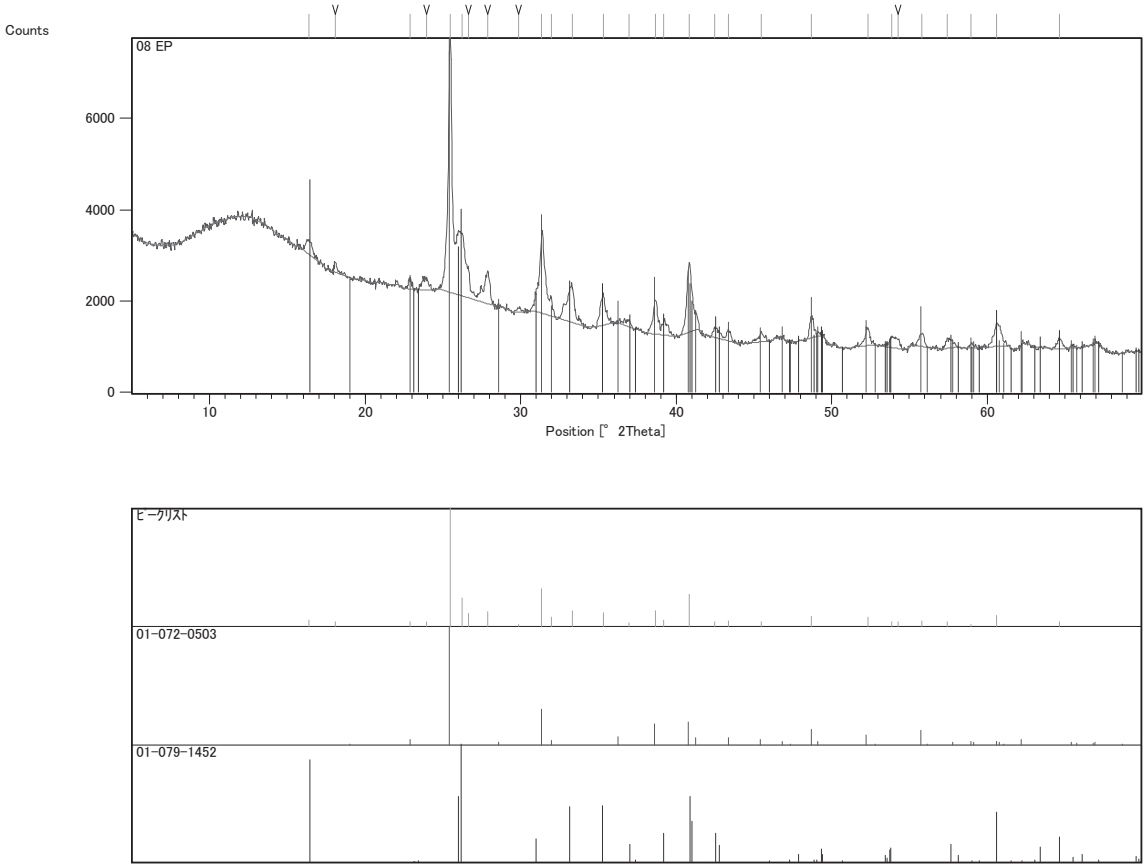






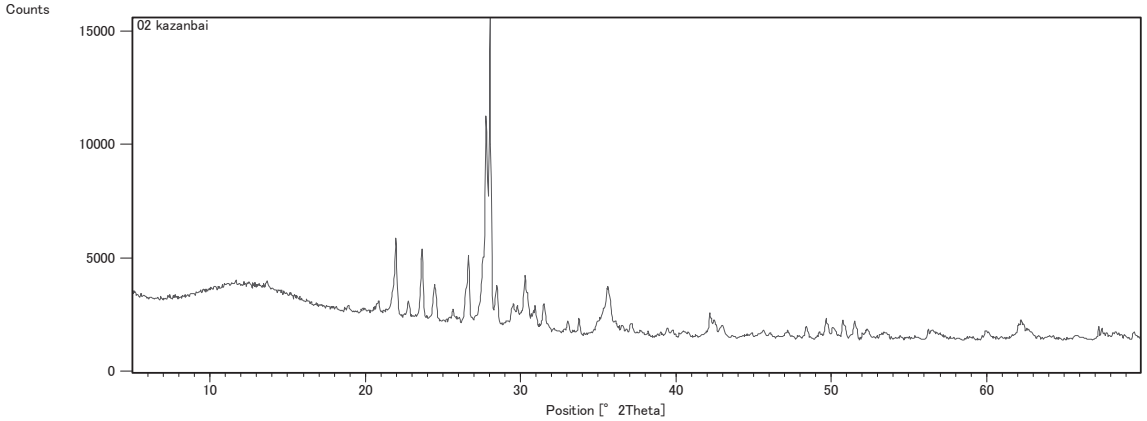
表示	ﾘﾌｧﾚﾝｽｺｰﾄﾞ	ｽｺｱ	化合物名	変位量 [° 2Th.]	ｽｹｰﾙﾌｧｸﾀｰ	化学式
*	01-077-2010	57	Lime	-0.006	0.377	Ca O
*	01-072-0916	57	Anhydrite	0.038	1.038	Ca (S O4)
*	01-070-0794	44	Hydroxylapatite (Cl-bearing)	-0.017	0.391	Ca4.905 (P O4)3.014 Cl0.595 (O H)1.67

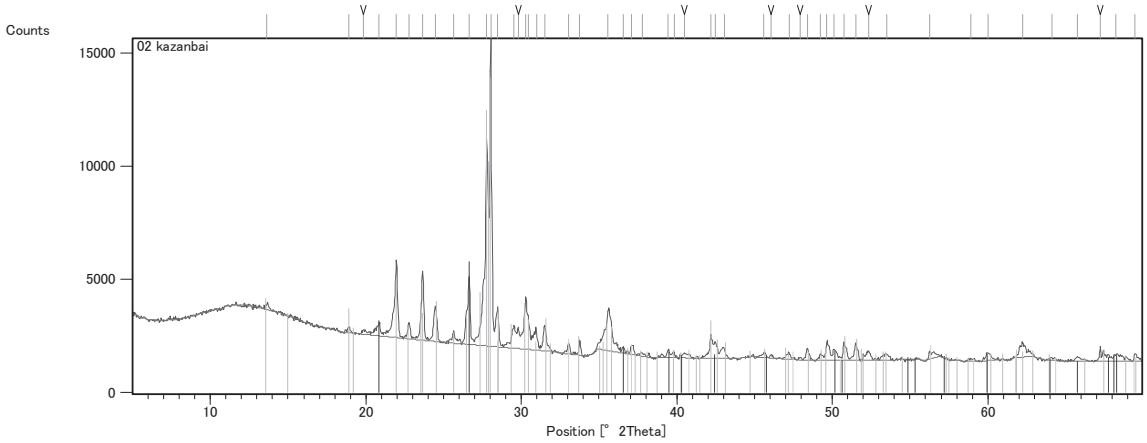
EP 灰

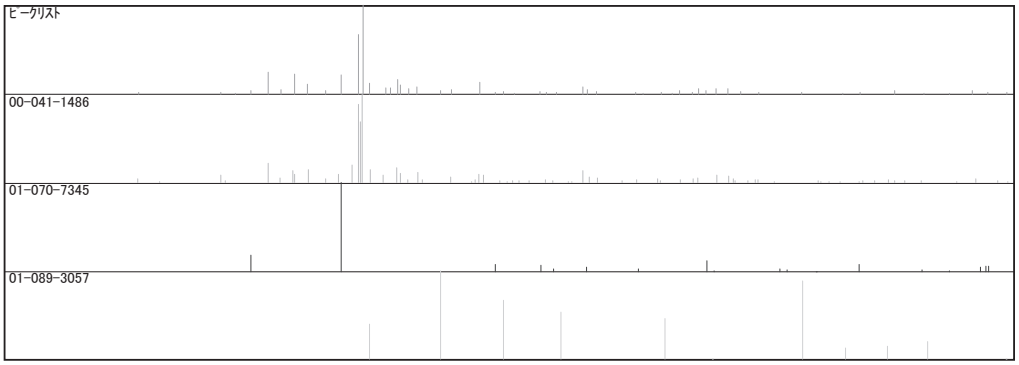


表示	ﾘﾌｧﾚﾝｽｺｰﾄﾞ	ｽｺｱ	化合物名	変位量 [° 2Th.]	ｽｹｰﾙﾌｧｸﾀｰ	化学式
*	01-072-0503	66	Anhydrite	-0.036	0.918	Ca (S O4)
*	01-079-1452	58	Mullite, syn	0.011	0.245	Al4.868 Si1.132 O9.566

火山灰

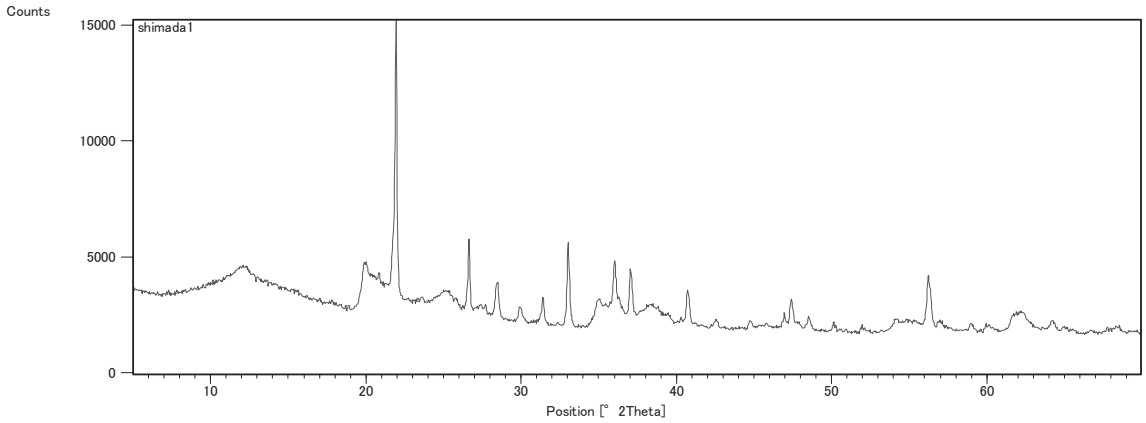


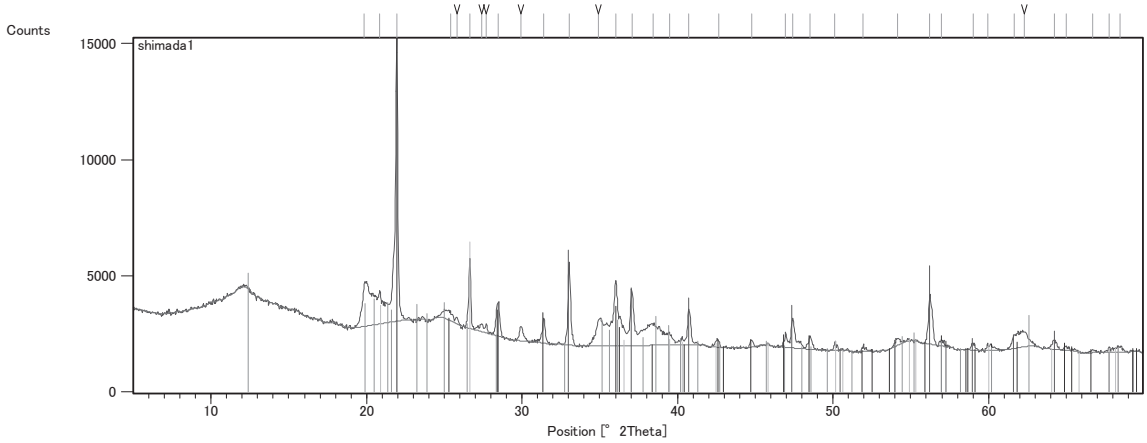


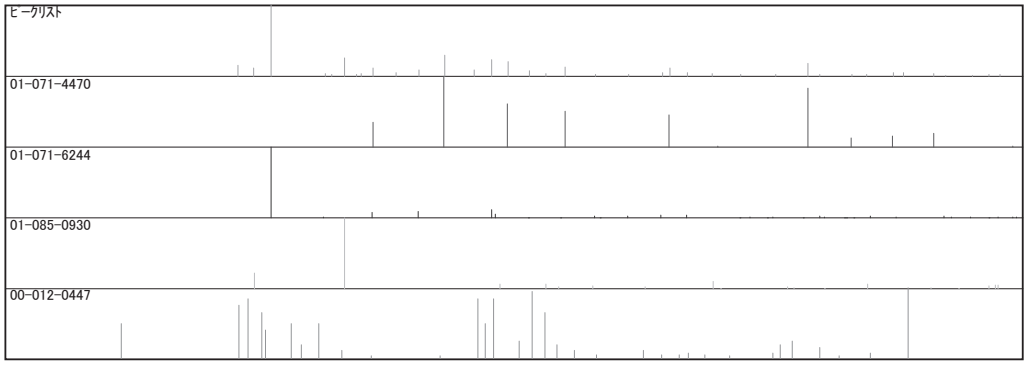


表示	ﾘﾌｧﾚﾝｽｺｰﾄﾞ	ｽｺｱ	化合物名	変位量 [° 2Th.]	ｽｹｰﾙﾌｧｸﾀｰ	化学式
*	00-041-1486	61	Anorthite, ordered	-0.013	0.756	Ca Al2 Si2 O8
*	01-070-7345	55	Quartz	0.011	0.233	Si O2
*	01-089-3057	36	iron persulfide	-0.099	0.043	Fe S2

青粘土



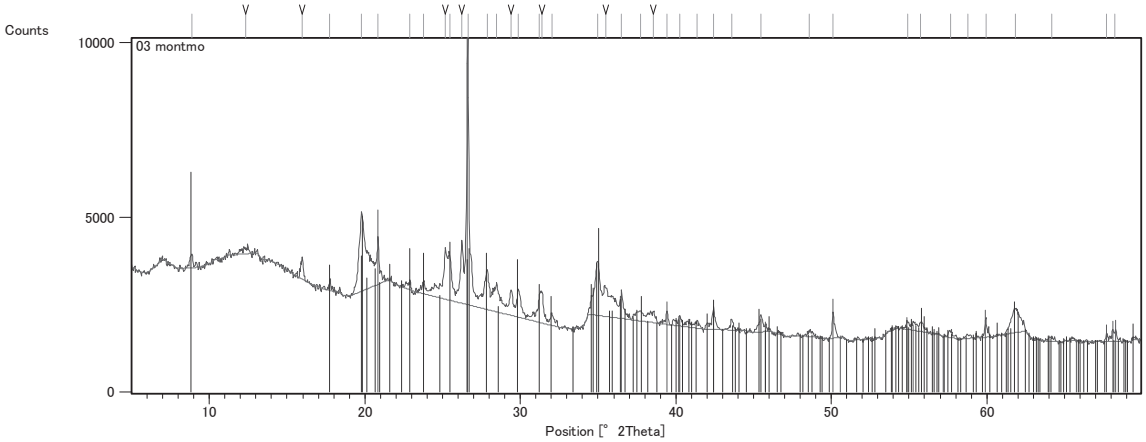


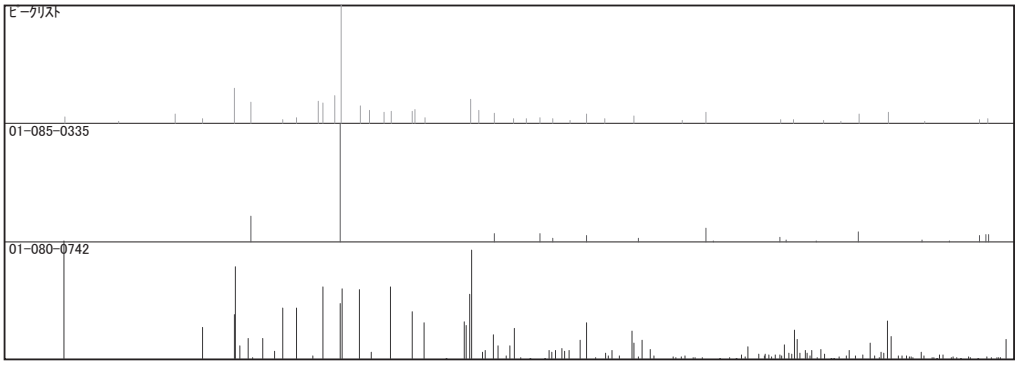


同定結果

表示	ﾘﾌｧﾚﾝｽｺｰﾄﾞ	ｽｺｱ	化合物名	変　位　量 [° 2Th.]	ｽｹｰﾙﾌｧｸﾀｰ	化学式
*	01-071-4470	66	Pyrite, syn	-0.052	0.268	Fe S2
*	01-071-6244	67	Cristobalite-・(low)	0.012	1.014	Si O2
*	01-085-0930	54	Quartz	0.016	0.245	Si O2
*	00-012-0447	29	Kaolinite 1T	0.012	0.086	Al2 Si2 O5 (O H)4

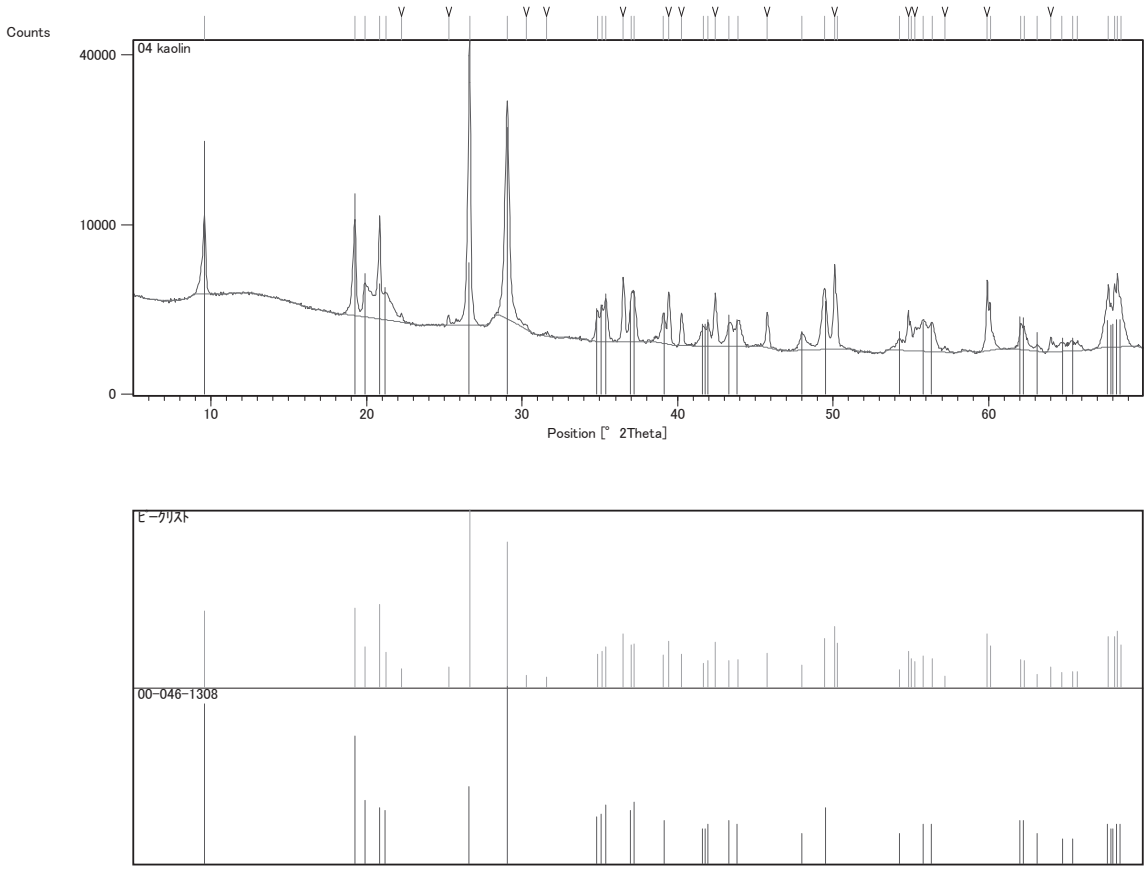
モンモリロナイト





表示	ﾘﾌｧﾚﾝｽｺｰﾄﾞ	ｽｺｱ	化合物名	変位量 [° 2Th.]	ｽｹｰﾙﾌｧｸﾀｰ	化学式
*	01-085-0335	69	Quartz low, syn	-0.041	0.981	Si O2
*	01-080-0742	50	Muscovite-2M1	-0.043	0.269	(K0.82 Na0.18) (Fe0.03 Al1.97) (Al Si3) O10 (O H)2

カオリン



表示	ﾘﾌｧﾚﾝｽｺｰﾄﾞ	ｽｺｱ	化合物名	変位量 [° 2Th.]	ｽｹｰﾙﾌｧｸﾀｰ	化学式
*	00-046-1308	76	Pyrophyllite-2M	-0.063	0.524	Al2 Si4 O10 (O H)2

3)全岩試料のメチレンブルー吸着量測定

メチレンブルー吸着量は、日本ベントナイト工業会標準試験法のメチレンブルー吸着量試験[JBAS-107-91])のPP法(ピロリン酸ナトリウム法)に従う。

機械乾燥(110℃,1day)した試料を振動ミル(平工製作所製 TI100;10ml 容タングステンカーバイト容器)で微粉砕する。200ml の三角フラスコに試料 0.500g を精秤し、2%ピロリン酸ナトリウム 50ml を加え、超音波処理を10 分間行う。

ビュレットを使用して、0.01M のメチレンブルー溶液(110℃の温度下で乾燥して恒量となった USP グレードのメチレンブルー3.74g を蒸留水に溶解して 1.000ml にした溶液)を予想される消費量の約 80%加え、2 分間攪拌する。駒込ピペットを用いて液の 1 滴を濾紙(東洋濾紙 No.131)上に置く。濃いブルーのスポットの周囲に明るいブルーのハローが観察されなければ、メチレンブルー溶液を 1ml ずつ加え、添加毎に 30 秒かき混ぜ、液の 1 滴を濾紙上に置き、濃いブルーのスポットの周りに明るいブルーのハローが現れるかどうかをチェックする。この操作を繰り返し、濃いブルースポットの周りに明るいブルーのハローが現れたら、そのままさらに 2 分間攪拌して、もう一度 1 滴たらす。もし、明るいブルーのハローが消失したら、メチレンブルー溶液をさらに 1ml 加え、同様の操作を繰り返す。2 分間攪拌後に 1.5～2.0mm 幅のハローが残存したなら滴定の終点とする。次式により、メチレンブルー吸着量($cmol_c/kg$)を求める。

メチレンブルー吸着量(P)($cmol_c/kg$)＝a／s

a ：滴定に要した0.01Nメチレンブルー溶液(ml)

s ：分析試料の採取量(g)

2. 2　ピロリン酸ナトリウム法

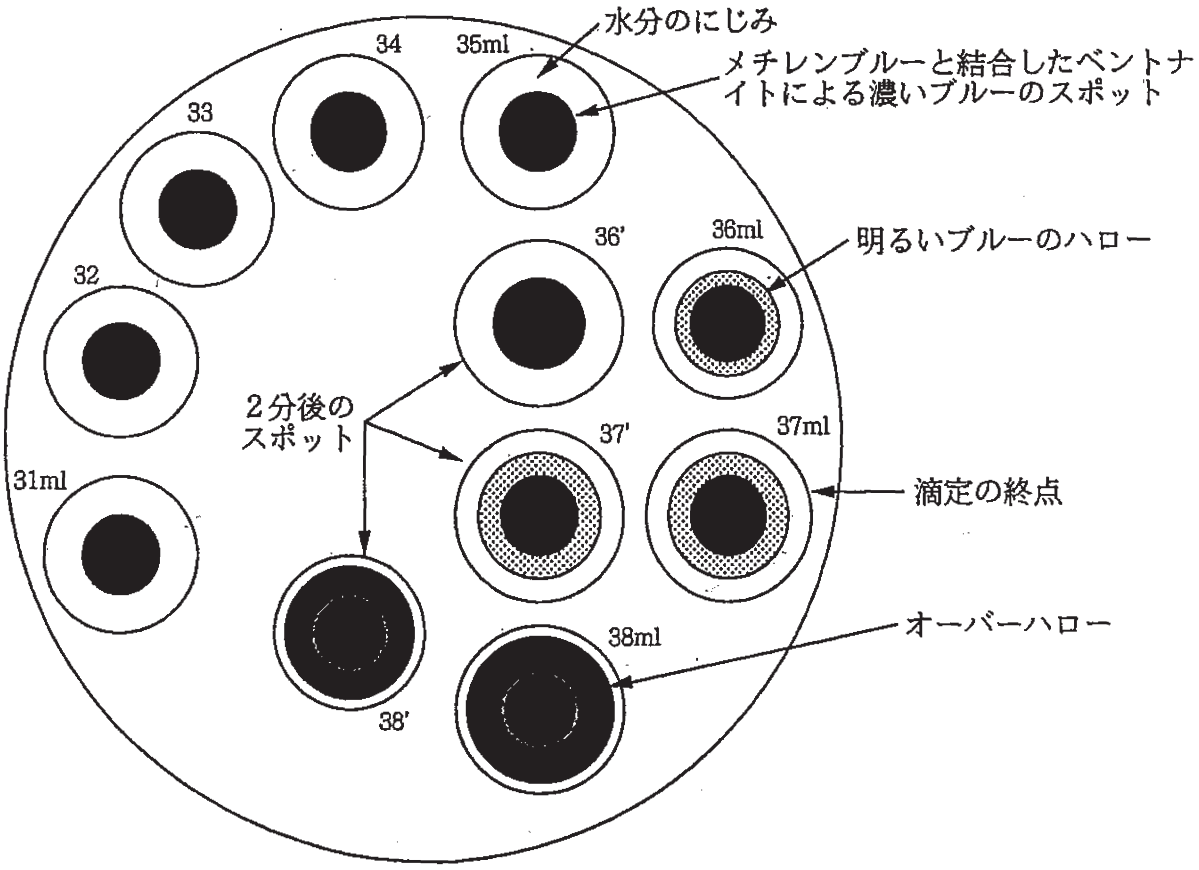
試料を105～110℃で十分に乾燥した後、デシケータ中で放冷する。その0.500g±0.001gを正確に秤量し、2％ピロリン酸ナトリウム溶液50mlの入っている円錐ビーカーに加え、超音波分散機に10分間かける。超音波分散機が無い場合には、時計皿で蓋をして10分間穏やかに煮沸した後室温まで冷却する。

次に、予想される消費量の約80％のメチレンブルー溶液を加え、2分間かき混ぜる。コマゴメピペットを用いて液の1滴を濾紙上に置く。濃いブルーのスポットの周囲に明るいブルーのハローが観察されなければ、メチレンブルー溶液を1mlずつ加え、添加毎に30秒かき混ぜ、液の1滴を濾紙上に置く。この操作をくり返し、濃いブルーのスポットの周囲に明るいブルーのハローが観察されたなら、さらに2分間かき混ぜ、もう1度液の1滴を濾紙上に置く。もしハローが消失したなら、メチレンブルー溶液をさらに1ml加え同様の操作をくり返す。2分間撹拌後でも1.5～2mm幅のハローが残存したなら、滴定の終点とする。次式により吸着量を計算する。

メチレンブルー吸着量（P）（mmol／100g）＝0.01Mメチレンブルー溶液消費量 ×2

2. 3　許容範囲

異なった実験者によって試験された同一試料のメチレンブルー溶液消費量は1mlを超えて差異を生じてはならない。



両子山の第四紀マグマの Nd 同位体による研究

京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設
柴田知之・三好雅也

要旨

国東半島に位置する両子山火山のマグマの起源解明を目的に、昨年度までに Sr 及び Nd 同位体比を測定した試料の中から, 新たに Pb 同位体組成の分析を行った。Nd 同位体組成も, 主要元素組成、微量元素組成、および Sr・Nd 同位体組成と同様に姫島火山群の火山噴出物の組成と類似していることが明らかになった。

１．はじめに

両子山火山は 1.1～1.5 Ma に活動した国東半島中心部に位置する火山で、国東半島ほぼ全域にその噴出物は広く分布している（e.g. 鎌田ほか, 1988; Kamata, 1998）。また、0.1Ma 頃に、両子山火山近傍で姫島火山群が活動している。当地域は沈み込むフィリピン海プレートが水平方向で屈曲している地点であるため、両子山火山のマグマ起源の研究は、大山をはじめとする西南日本弧の火山と九州弧の火山のマグマ起源の違いを解明する上で重要であると考えられる。このような目的で 2005 年度以降調査研究を継続している。今回，主要元素組成、微量元素組成、および Sr・Nd 同位体組成の分析が完了している，変質の少ない 6 試料の Pb 同位体組成の分析を行ったので，これまで得られた結果も加え，両子山火山のマグマの起源について報告する。

２.分析方法

Pb 同位体分析は京都大学理学研究科地球熱学研究施設で，Yoshikawa et al. (2001)に従い，表面電離型質量分析計(MAT 262)を用い以下の方法で測定した。まず，100ng の Pb を回収できる量の試料を HF と HB r の混酸で分解し，蒸発乾固後 HB r で溶解し Pb を Br との錯陰イオンとし陰イオン交換樹脂で単離生成した。単離した Pb はシリカジェル，燐酸とともに Re フィラメントに塗布し，フィラメント温度 1200° で測定した。測定値は，同じ方法で測定した Pb の標準物質（NIST SRM 981）の結果を用い同位体分別効果の補正をした。

3. 結果と考察

測定した試料は角閃石デイサイトおよび黒雲母角閃石デイサイトの計 6 試料であり，SiO2 濃度は 63 から 66 wt%であった。また，SiO_2 の増加に伴い MgO 濃度が増加し FeO*/MgO 比が減少する傾向が認められた。始原マントルで規格化した微量元素パターン

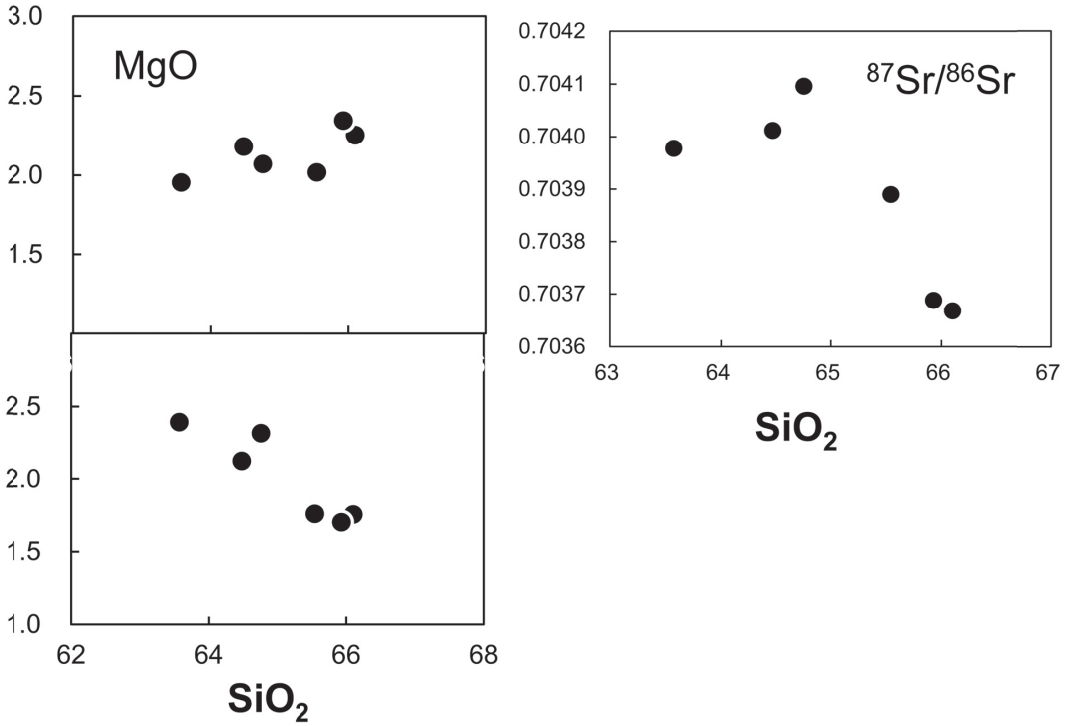


図１．　SiO2に対するMgOとFeO*/MgO及び$^{87}Sr/^{86}Sr$の相関関係

図は LILE に富み， Nb に乏しい島弧マグマの特徴を示す。$^{87}Sr/^{86}Sr$, $^{143}Nd/^{144}Nd$, $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$, $^{208}Pb/^{204}Pb$ 比の測定結果は, それぞれ, 0.7036 - 0.7041, 0.5126 - 0.5129, 18.1 - 18.3, 15.5 - 15.6, 38.1 - 38.5 の組成範囲を示した。

観察された SiO_2 と MgO 濃度，及び，FeO*/MgO 比の関係は結晶分化作用で説明することはできない（図１）。さらに $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比はSiO_2濃度が増加すると減少する。これらの事実は，SiO_2 濃度の高いものほど，より初生的なマグマ組成を保持していることを示唆する。 Sr/Y 比と Y 濃度の関係を見ると，測定した全ての試料がア

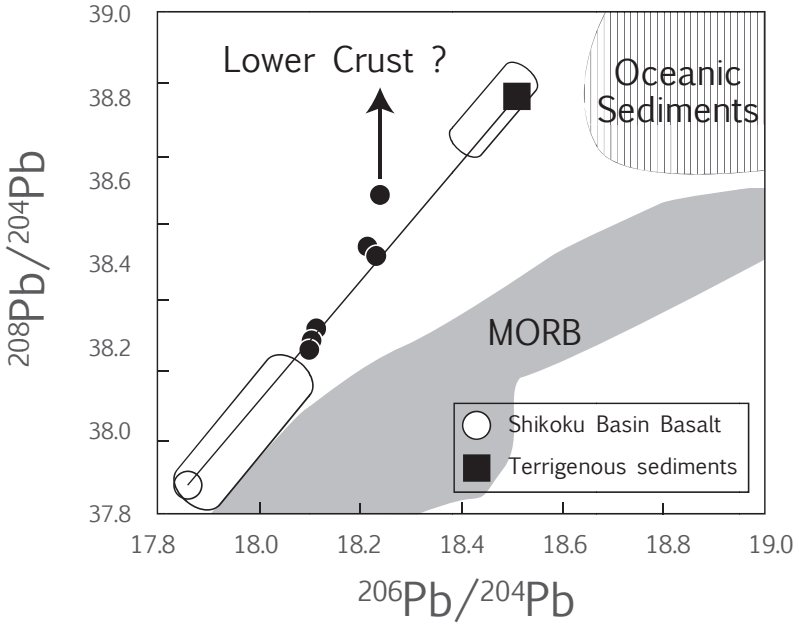


図２．　208Pb/206Pb と 206Pb/204Pb の相関関係

ダカイト(Defant & Drummond, 1990)の領域にプロットされる。さらに，Sr/Y 比は SiO_2 の増加とともに，アダカイトの特徴をより強く示す。これらのことから，両子山の初生的なマグマは，沈み込むスラブが部分溶融してできた珪長質なマグマであと考えることが可能である。また，SiO2 濃度の低い試料ほど MgO 濃度や $^{87}Sr/^{86}Sr$ 比が低いことから，珪長質なアダカイト質初生マグマに相対的に苦鉄質な地殻物質が関与した可能性も指摘することができる。一方，Sr，Nd，Pb 同位体組成間の関係を見ると（図２），初生的な珪長質マグマの同位体組成は四国海盆玄武岩(Hickey-Vargas, 1991)と陸源性堆積物(Shimoda et al., 1998)の混合曲線上にプロットされ，相対的に苦鉄質なマグマの同位体組成はその混合曲線から離れてプロットされる傾向が認められる。四国海盆玄武岩は両子山直下に沈み込むフィリピン海プレートの海洋地殻を構成するものであり，陸源性堆積物はその上に堆積するものである。これらのことは，上述のマグマの起源と発生過程に関する考えを強く支持する。

Keywords: mingling, granitic rocks, san-in zone.

参考文献

Defant and Drummond (1990), Derivation of some modern arc magmas by melting of yuoung subducted lithosphere, *Nature*, **347**, 662-665.

Kamata, H. (1998), Quaternary volcanic front at the junction of the Southwest Japan Arc and the Ryukyu Arc. J. Asian Earth Sci., 16, 67-75.

鎌田浩毅・星住英夫・小屋口剛博（1988），中部九州－中国地方西部の火山フロントの形成年代．月間地球，10，568-574.

柴田知之・三好雅也(2010)，両子山の第四紀マグマの Nd 同位体による研究，大分県温泉調査会報告，61, 1-2.

Hickey-Vargas, R. (1991) Isotopic characteristics of submarine lavas from the Philippine sea: implications for the origin of arc and basin magmas of the Philippine tectonic plate, Earth Planet. Sci. Lett, 107, 290-304.

Shibata, M., Yoshikawa, M. and Sugimoto, T (2007) Semi-automatic Chemical Separation System for Sr and Nd isotope analyses, J. Mineral. Petrol. Sci., **102**, page 298-301.

Shimoda, G., Tatsumi, Y., Nhoda, S., Ishizaka, K. and Jahn, B. N. (1998) Setouchihigh-Mgandesitesrevisited:geochemicalevidenceformeltingofsubductingsediments, Earth Planet. Sci. Lett. 160, 479-492.

Yoshikawa, M. Shibata, T. and Tatsumi, Y. (2001) The Sr, Nd and Pb isotopic ratios of GSJ standard rocks: Annual Report of Institute for Geothermal Sciences, pp.30, Kyoto University, 2000 FY, Kyoto, Japan.

GIS 技術による別府温泉水質情報の空間処理とデータベース構築に関する手法

Building a multi-purpose digital database of BeppuOnsen using GIS techniques

サンガ・ンゴイ・カザディ
立命館アジア太平洋大学アジア太平洋学研究科地球環境科学研究室

概　要
インターネット上でのデータマイニングから得られる別府温泉水質データ及びその他の付随データを活用し、別府温泉水質の統合デジタルデータベース構築とその分析に GIS 技術の活用の可能性を模索した。ここで、温泉水質パラメーター(泉温、湧出量、pH 値、陽イオン分量、陰イオン分量など)の空間分布図を作成し、その特徴を議論した。この別府温泉水質データベースは、これからの温泉資源の研究とその持続可能な管理・開発のためにより深く活用されるであろう。

キーワード：地理情報システム(GIS), 別府温泉, 温泉水質データ, 情報処理, 空間分析

1. 導　入

別府市は、鶴見連山から東の別府湾と豊後水道へ広がる扇状地に位置している。別府市は、日本及び世界全体に於いても有数の温泉都市であり、温泉水の湧出量は毎日合計 50,000m^3(Allis &Yusa, 1989 ; Taguchi et al., 1996)であり、Yellow Stone Geysers に続き、世界第二位である。官民含め 3000 以上の温泉井戸が町中に掘られ、12 万人の別府市民や温泉を訪れる年間 1200 万人の観光客にとって憩いと治療の場となっている。

しかしながら最近の調査によると：（1）別府を訪れる観光客の数、特に別府で宿泊する人の数が減少傾向にあり、1990 年には約 450 万人であったのが、2007 年には 400 万人以下まで減少している一方、（2）其の倍の数の観光客が、別府市を通過して、由布院や、黒川、熊本県で宿泊するのを好む傾向を示している。我々の 2008 年のオンライン調査でも、別府に対し観光客が深く失望している傾向を確認した。その理由として観光施設の老朽化と、特に旅行に先立って別府への旅行を効率よく計画するのに必要な総合的な情報が簡単に手に入らないと言うことである。

インターネット上で提供されている別府に関する情報は部分的であり、一部の施設に限られている：観光希望者に安らぎと娯楽のための市内にある施設の全体像を伝えていない。入手できるデータは主にスプレッドシートの表であり、一般観光客には分かりづらい。又大学や県の科学研究機関等の学界が大分や別府の温泉について多くの素晴らしい研究成果が発表されているが、その殆どの情報が厳しく制限されている科学専門雑誌の中に記載されており、一般の人の手に届かないかあるいは容易に享受できない状態にある。

その為、我々のこの研究の目的は：（1）別府温泉水質の情報をあらゆる媒体から探し、その電子データベースを構築すること、（2）この電子情報を GIS データベースに転換し、一般市民や学界がそれぞれのニーズや能力に合わせて、観光や地球科学、持続可能な温泉資源管理・開発や健全な意思決定などの目的のために、ウェブ上で多面的基準に基づいて可視化、検索、科学分析が出来るようにすることである。

2. 使用データセット

分析に、大分県衛生環境研究センターが pdf ファイルとしてオンライン上で提供している大分

県の地表面での温泉水質データ（大分県鉱泉誌、2006）を使用した。この資料のもとで別府温泉に関する 3000 以上のエントリーからデータを収集した。各項目に関連する個人情報には特に配慮した。その他、日本政府や大分県が出版している行政区、道路、海岸線、河川のベクトルデータなどを付随的なデータとして使用し、GIS 用の統合型電子データベースに融合した。

3. データ処理・解析方法

データベース構築のプロセスには、GIS 分析ソフトウェアーとして IDRISITaiga（Eastman、2011）を、電子ベクトルデータベースビルダーとして CARTALINX を活用し、以下の主な三つの段階に従って行った。

第一段階に、ウェブから得られた温泉水データ（pdf ファイル）を各項目に関する個人情報に最も配慮しながら、手動でエクセルのスプレッドシートに入力した。各エントリーに、100 以上の調査項目データを、必要に応じて文書・文字データを数値化しながら、入力した。

第二段階にパブリックドメインソフトウェアーを活用してアドレスマッチングを行い、各温泉井戸地点の通常の場所・住所を経度・緯度の座標値に変更した。しかしながら登録住所と本当の住所が違う箇所が多く、場所を特定する為にしばしば “Blue Map Beppu City”という細かい紙地図集を参照し、正しい緯度経度を決めた。最後に、データ記録の重複や冗長部分をチェックした。

第三段階には、上記の温泉水質データ、温泉井戸の位置情報（緯度、経度）、付随データ及び各種のベクトルデータを全て、IDRISI Taiga 付属モジュール(Database Workshop)を活用して、統合的な別府温泉水質の基本電子データベースに融合した。更に、IDRISI Taiga の高性能サブルチーンを温泉井戸の位置データに適応して、温泉水質データの空間内挿で、各項目に対する空間データとしてのラスターデータ化（電子地図化）を行った。最終的に分かりやすくするために、ラスターデータを標準的な category(区分)に再分類した。つまり、温泉の空間特徴を識別するため、この温泉井戸地点情報及び河川・道路の線で形成したデジタルベクトルデータベースをシームレスにラスターデータにダイナミックに相互にリンクした。

以下、GIS 上の基本電子データベースから次のような水質項目を例として、分析した：泉温（℃）、温泉湧出量(l/min:リットル/分)、pH 値、総陽イオン量（mg/l)と総陰イオン量（mg/l)。

４．分析結果

4.1　ベクトルデータベース

ここで留意すべき点は、東九州高速道を超えた高台に位置している堀田と明礬温泉地区以外の別府温泉はすべて海側地域に、つまり別府の五本の主要河川沿い地域(鉄輪、柴石、観海寺)、若しくは海岸線に近い国道十号線沿い(亀川、上人ヶ浜、別府、浜脇)に位置していることである。いくつか離れた温泉が東部と南部の山中(城島高原)や、最北西部（塚原）に見られる。市の最北を流れる冷川沿いには、関の江の河口付近に点在するいくつかの井戸以外、別府の他の五つ主な河川の場合と違って、温泉地点が全くないことが明らかである。(図 1)。

4.2　泉温（T）

別府温泉の地表面での泉温分布は図 1 に表示している。比較的低い泉温のある別府市南東先端部以外、別府温泉は全て高温泉（45℃以上）であることが顕著であることが示されている。図 1 でわかるように、明礬・鉄輪地域をはじめ、別府北に東西の鉄輪断層に沿って泉温が一番高く(65℃以上)、南に流れる朝見川流域へ行くにつれ、45℃まで低くなり、34℃以下は、別府市の最南東部のに広がっているとわかる。

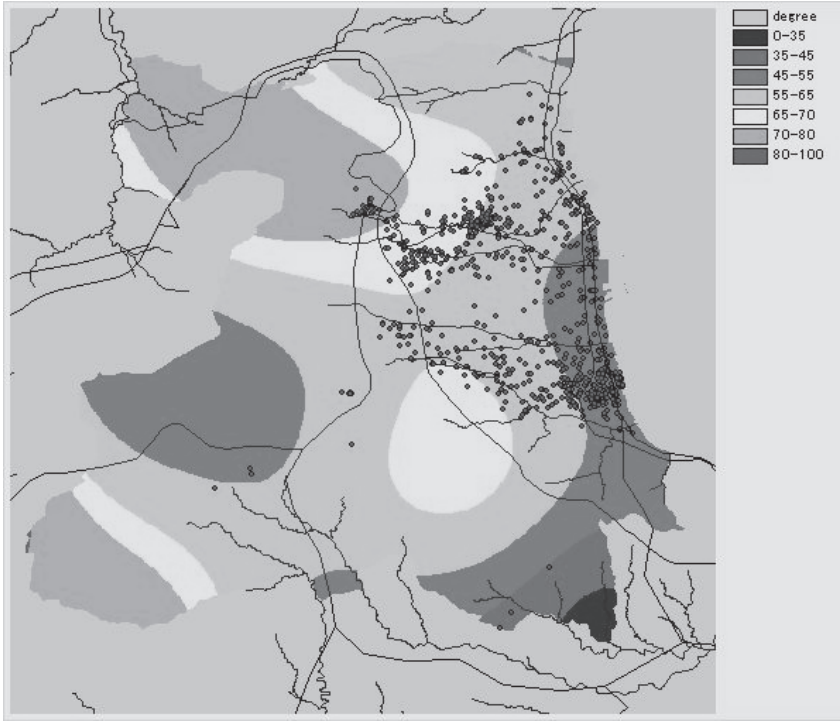


図 1：再分類された別府温泉の泉温データの空間分布図（凡例を参照）。
黒い点は温泉井戸の地点、黒い実線は道路、青い実線は河川を表す。

4.3　温泉水の湧出量（Q）

掘られた別府の温泉井戸からの湧出量（Q）(l/min：リットル/分)は塚原や城島高原で少なくなっている（Q< 40 l/min）が（図 2)、亀川から浜脇まで海岸に沿って 40 <Q<80 l/min まで

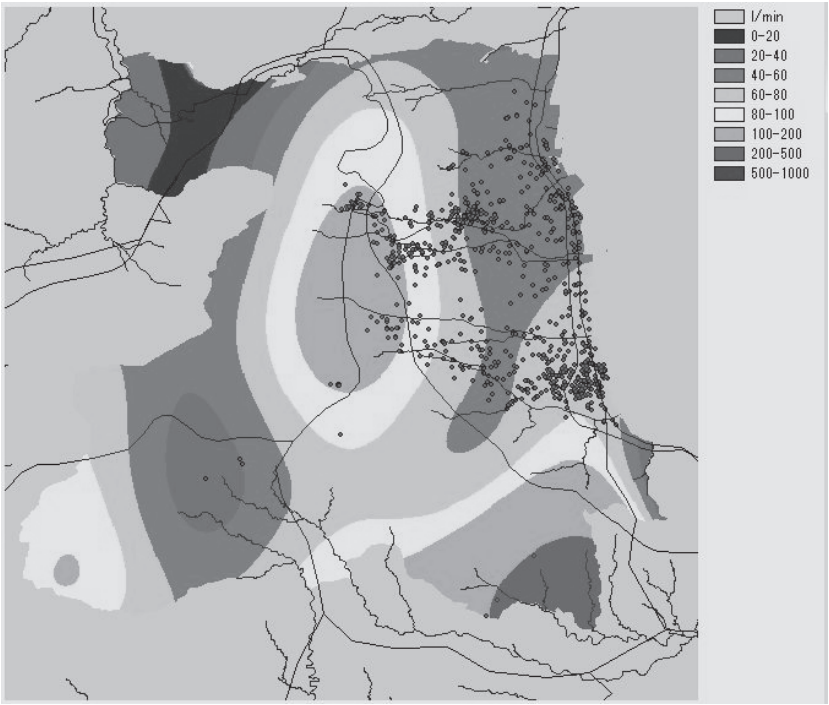


図 2:別府温泉の湧出量（リットル毎分単位)。他の点や実線は、図 1 と同様。

増加し,その量は浜脇や別府の中丘陵地区では 80 l/min 近くにまでなっている。

豪快な湯けむりで有名な観海寺、堀田、鉄輪と明礬温泉地区には、高温で高圧の蒸気と共に、高温の温泉水が 80＜Q＜200 l/min という驚くべき湧出量で抽出されている。温水の最大湧出量（200＜Q<1000l/min）は別府市の最南東部地域で観測されている。

4.4　温泉水の酸性・アルカリ性度（pH 値）

別府の温泉水は、酸性度の強いものからアルカリ性の強い特徴を持つ泉水まで、幅広く（1.7＜pH＜9.9）存在している。全体として、明礬から関の江までのラインが別府温泉の pH 値 7.0 のおよその境界線となっている：この線から南と東側には中性やアルカリ性地域、北と西側では酸性の傾向が明確に表れている。

観測 pH 値の空間内挿そして再分類すると、以下の著しいパターンが得られる（図 3）：塚原地域に 2.0＜pH＜4.0(強酸性若しくは酸性)、これを取り巻く（明礬を含む）北西部には弱酸性（4.0＜pH＜6.0）、そして平田川や春木川の下流、城島高原と別府市最南東部には弱いから強いアルカリ性区域（7.5＜pH＜9.0）が集中している。その他の別府市の地域にはほとんど中性の温泉（6.0＜pH＜7.5）が広がっていることが示されている。

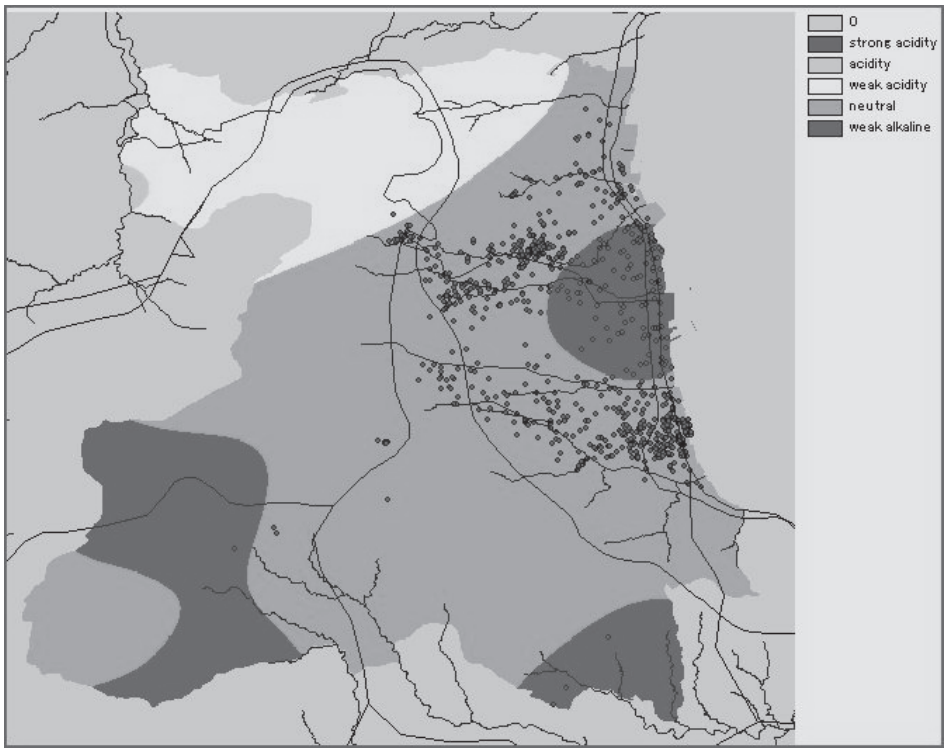


図 3:別府温泉の酸性度・アルカリ性度（pH 値）の空間分布。他の点や実線は、図 1 と同様。

4.5　陽イオン(C^+)及び陰イオン(C^-)の総分量

陽イオン（カチオン）総分量が 500mg/l 以上まで（図 4）、そして陰イオン（アニオン）総分量が 1000mg/l 以上まで（図 5）の両方イオンの最大総分量の値は明礬を中心とした別府北部に明確に表れる一方、鉄輪、柴石、亀川温泉地域、特に境川、春木川、平田川の上流区域及び新川全域に、高陽イオン総分量（300＜C^+＜500 mg/l）及び高陰イオン総分量（750＜C^-＜1000 mg/l）が広がっている（図 4, 5）。浜脇を中心とした別府南部には高濃度陰イオン地域になっている(図 5)。陽陰両イオンの比較的少ない分量地域が塚原と別府市の南端に見られる。その他の別府地域では、両方のイオン総分量が多い温泉が点在している。陽・陰イオン総分量合計のパターンは別府の温泉水に含まれる陽イオンより相対的に分量の多い陰イオンの空間分布に類似している。

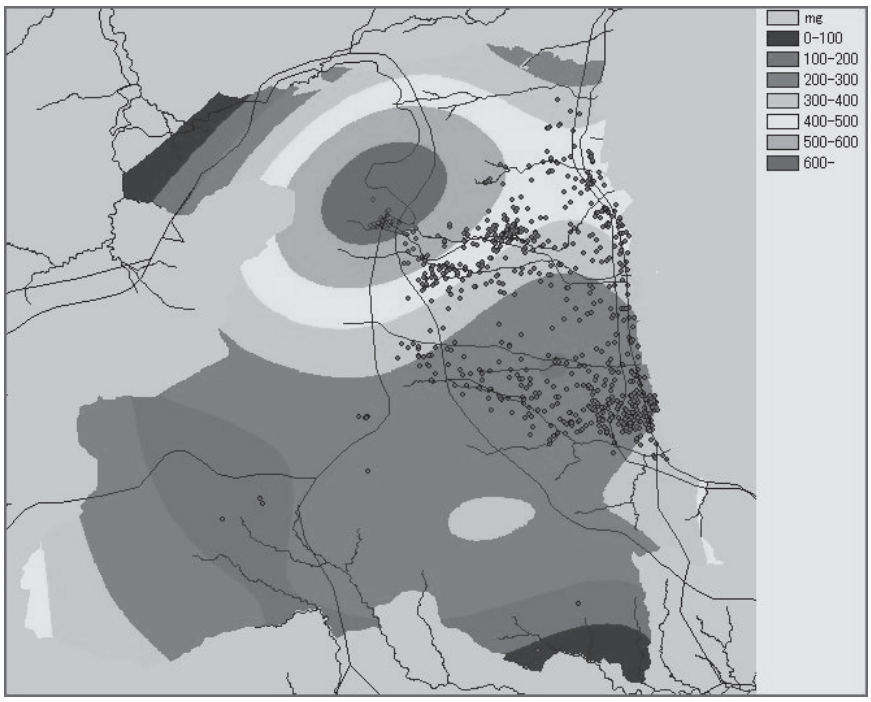


図 4:別府温泉の陽イオン（カチオン）分量(mg/l)。他の点や実線は、図 1 と同様。

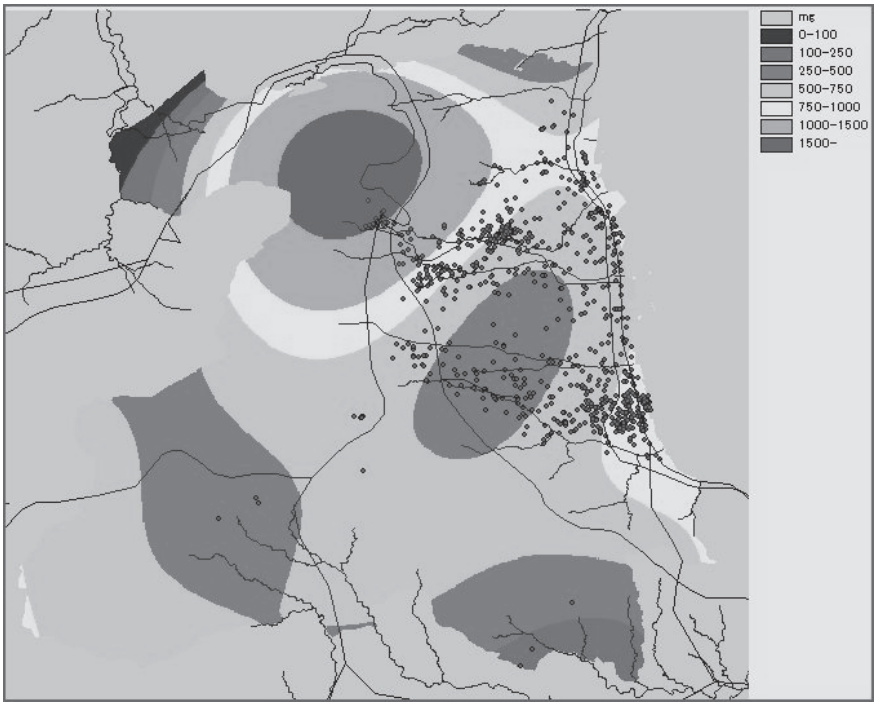


図 5: 別府温泉の陰イオン（アニオン）分量(mg/l)。他の点や実線は、図 1 と同様。

５．考察及び結論

この研究を通して、GIS（地理情報システム）という高性機能の情報処理技術を用いて、別府温泉の(地表面の)水質データと資料をデータベース化によって、再分類、検索、画像や紙媒体で可視化できるような統合型電子データベース構築を試みた。

これからこの電子データベースは更に綿密な研究や実用作業の基盤として使用されることになっ

ていくであろう。つまり、地表面の多種の情報図を分析・重ね合わせしたり、複数基準評価によって検索することで、専門的な科学調査研究や健全な意思決定に基づいた持続可能な管理の為に、個々に関心となる地域(場所や特性等)を特定することが出来るような可能性が明確となった。

特記すべき点として、データは、観測データのない地域に於いてでさえ空間的に内挿したものであるが、この分析結果で、関心のあるパラメーターに対する最も可能性の高い特徴の空間分布が得られただけでなく、最終的には予見できなかった新しい発見に繋がるような更なる地熱学、地質学、地球物理、地球科学上の研究にとって強力な手がかりを与えることになるであろう。これからの課題として、細かいデータチェックと評価の向上によって、データの質を高め、より良い分析ができることが期待されるであろう。

この研究の知見は今まで発表された知見と一致している箇所が多い：更に別府の何処に何があるかという質問に対し検索可能で、より明確に答えを可視化している。別府は、明礬温泉地域を中心とした北部高台をはじめ、非常に高温の温泉水を有した温泉地域であることが更に示された。この地表面泉温分布は、今までの研究成果、特に別府の鉄輪、朝見川両活断層の位置及び深層泉水の温度分布と地表面への流れのモデル（Sturchio et al.,1996; Komatsu et al., 2012)と、非常に一致している。これから、この知見がこの分野にもっと役立つ手掛りになることを確信する。

温泉水の湧出量も、別府市最南東地域以外、泉温と同じような空間パターンを有していることが分かった。南東先端地域には低泉温と最大湧出量が観測された。この二つのパラメーターに因果関係があるのか、若しくは他の地質的な過程によるものなのかについてはこれから明らかにしていく必要がある。別府の温泉は主に中性だが、明礬・関の江を結ぶ線の北西部に向かって酸性度が強くなっている。比較的アルカリ性が強い区域が別府市南側に見られる、特に朝見川上流域の数箇所のみで確認されている。この独特のパターンの特徴をより深く理解し明らかにするには更に現地調査が必要とされる。

別府の温泉水には分解された多種のイオンが豊富に含まれており、明礬温泉地域を中心とした北部で最も高い分量値を示している。興味深いのは、Li,Mg,Mn,Sr,K,Zn,Al といった貴重な金属を含んだ温泉水が毎日大量に海に流されていることである。近年これらの金属、特にリチウム（Li）というレアメタルを温泉（排）水から抽出することに多大な関心が寄せられている。

謝辞：京都大学名誉教授の由佐悠紀先生、竹村教授および別府温泉地球博物館の研究者皆様のご支援ご協力に深く感謝いたします。

参考資料

1. 大分県温泉調査研究会（2006）：大分県鉱泉誌、大分
2. 酒井拓哉、川野田実夫、大沢信二、馬渡秀夫、山田誠、三島壮智　(2011)：別府地域の河川水質への温泉排水の影響評価、大分県温泉調査研究会報告第 62 号、47－58.
3. 石井啓義、寺尾岳、荒木康夫、河野健太郎、溝上義則(2011)：大分県における温泉水リチウム濃度と水道水リチウム濃度の比較、大分県温泉調査研究会報告第 62 号、17－21
4. 民事法情報センター　(2009)　Blue Map Beppu City、東京
5. Allis, R.G. and Y.Yusa (1989): Fluid flow processes in the Beppu geothermal system, Japan. *Geothermics,* 18, 743-759.
6. Sturchio, N.C., S. Ohsawa, Y. Sano, G. Arehart, K. Kitaoka and Y. Yusa (1996): Geochemical characteristics of the Yufuin outflow plume, Beppu hydrothermal system, Japan. *Geothermics,* 25(2), 215-230.
7. Taguchi, S., R. Itoi and Y. Yusa (1996): Beppu Hot Springs. *GHC Bulletin*, 1-6.
8. Komatsu, G., K. Takemura, K. Goto, H. Shibuya, A. Yamaguchi, Y. Sekine and R. Ishimaru (2012): BeppuHotspring, Japan, as a terrestrial analog for ancient hydrothermalsystems on Mars . *43rd Lunar and Planetary Science Conference,* 2pp.

大　分　県　温　泉　調　査　研　究　会　会　則

第１条　この会則は、大分県温泉調査研究会（以下「研究会」という。）の組織及び運営に関し必要な事項を定めるものとする。

第２条　研究会の事務局を大分県生活環境部生活環境企画課内に置く。

第３条　研究会は大分県内における温泉の科学的調査研究をして公共の福祉の増進に寄与することを目的とする。

第４条　研究会は前条の目的を達成するために下記の事業を行う。
(1) 温泉脈及び温泉孔の分布状況調査
(2) 噴気に関する研究調査
(3) 温泉に対する影響圏の調査
(4) 化学分析による温泉調査
(5) 療養的価値よりみたる温泉の調査
(6) 温泉に関する図書及び機関紙の発行
(7) その他研究会の目的達成に必要な事業

第５条　研究会は下記の構成員をもって組織する。
(1) 学識経験者
(2) 県及び温泉所在地市町村の代表
(3) 関係行政庁の吏員
(4) 本研究会の趣旨に賛同する団体及び個人

第６条　研究会の役員は下記のとおりとし、総会によって選任する。
(1) 会　　長　　１名
(2) 副 会 長　　２名
(3) 常務理事　　１名
(4) 理　　事　　若干名
(5) 監　　事　　２名
２　役員の任期は２年とする。ただし、役員に欠員を生じた場合の補欠役員の任期は前任者の残任期間とする。

第７条　会長は会務を総理し、会議の議長となる。
２　会長に事故のあるときは副会長が、会長及び副会長に事故があるときは常務理事がその職務を代理する。
３　常務理事は会長を補佐して研究会の庶務に従事する。ただし、研究会の会計事務は常務理事が処理するものとする。
４　理事は会務に従事する。
５　監事は会計を監査する。

第８条　研究会に顧問を置くことができる。
(1) 顧問は役員会の承認を得て会長が委嘱する。この場合、総会に報告しなければならない。
(2) 顧問は研究会の事業について会長の諮問に応ずるものとする。

第９条　研究会に下記の職員を置く。
(1) 書　記　　若干名
(2) 書記は会長が任命又は委嘱する。
(3) 書記は上司の指示を受け庶務に従事する。

第１０条　会議は総会及び役員会とする。

第１１条　総会は会長が招集する。
２　総会は通常総会及び臨時総会とし、臨時総会は会長が必要と認めたとき、又は会員の５分の１の請求があったときに招集する。
３　総会の招集は開会の５日前までに会員に届くように会議に付議する事項、日時及び場所を通知しなければならない。

第１２条　総会において下記の事項を議決する。
(1) 会則の変更
(2) 役員の選出
(3) 予算及び事業計画
(4) 解散
(5) その他重要事項

第１３条　総会は会員の過半数が出席しなければ議事を開き議決することはできない。
２　議事は出席会員の過半数で決し、可否同数のときは議長の決するところによる。
３　議事に関しては議事録を調整し、会長の指名した２名以上の者がこれに署名しなければならない。

第１４条　下記の事項について会長は専決することができる。
(1) 総会の議決事項であっても軽易な事項
(2) 緊急を要する事項
(3) 会員の入会・退会
２　下記の事項については総会に報告し、承認を得なければならない。
(1) 前項の専決事項
(2) 前年度の事業及び決算

第１５条　役員会は会長が招集する。
２　役員会は総会に付議する事項、顧問の推薦、その他会長が必要と認める事項を審議する。

第１６条　第１４条第１項及び第２項の規定は役員会に準用する。

第１７条　研究会は議事遂行上必要がある場合は、専門委員会を設けることができる。
２　前項の委員会に関する事項は総会で決定する。

第１８条　研究会の経費は負担金及び補助金、委託料、寄附金等その他の収入をもってこれにあてる。

第１９条　研究会の会計年度は毎年４月１日から始まり翌年３月３１日に終わる。
２　年度における余剰金は翌年度に繰越すことができる。

附　則
前条の規定にかかわらず、昭和２４年度の会計年度は６月１日から始めるものとする。

附　則
この会則の改正は、昭和４６年　４　月　１　日から適用する。
この会則の改正は、昭和４８年　４　月　１　日から適用する。
この会則の改正は、平成　２　年　４　月　１　日から適用する。
この会則の改正は、平成　７　年　５　月　１　日から適用する。
この会則の改正は、平成　９　年　４　月　１　日から適用する。
この会則の改正は、平成１６年　４　月　１　日から適用する。
この会則の改正は、平成１８年　４　月　１　日から適用する。
この会則の改正は、平成２１年　８　月　３　日から適用する。

大分県温泉調査研究会会員名簿（順不同）（新）

（平成24年7月20日現在）

所　属　・　職　名	氏　名	備　考
京都大学 名誉教授	由　佐　悠　紀	会 長
九州大学 名誉教授	矢　永　尚　士	副会長
大分県生活環境部　生活環境企画課　課長	酒　井　宏	副会長
大分県生活環境部　生活環境企画課　参事	橋　本　昌　樹	常務理事
大分大学　名誉教授	川　野　田　實　夫	理 事
臼杵市医師会立コスモス病院 院長	安　田　正　之	
大分大学 名誉教授	志　賀　史　光	
元大分大学	大　野　保　治	
九州大学生体防御医学研究所 教授	牧　野　直　樹	理 事
岡山理科大学理学部基礎理学科 教授	北　岡　豪　一	
立正大学地球環境科学部 教授	河　野　忠	
大分大学教育福祉科学部 准教授	大　上　和　敏	
京都大学地球熱学研究施設 教授	竹　村　恵　二	
京都大学地球熱学研究施設 教授	大　沢　信　二	理 事
北海道大学　総合博物館 准教授	山　本　順　司	
京都大学地球熱学研究施設 助教	柴　田　知　之	
福井大学教育地域科学部地学教室	三　好　雅　也	
京都大学地球熱学研究施設 研究機関研究員	下　岡　順　直	
奈良女子大学　非常勤研究員	山　田　誠	
京都大学地球熱学研究施設	三　島　壮　智	
日鉄鉱コンサルタント株式会社	酒　井　拓　哉	
秋田大学工学資源学部地球資源学科　助教	網　田　和　宏	
京都大学地球熱学研究施設 教務補佐員	芳　川　雅　子	
京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設　火山研究センター	宇　津　木　充	
京都大学大学院理学研究科附属地球熱学研究施設　火山研究センター	鍵　山　恒　臣	
東京大学地震研究所　地震予知研究推進センター	長　谷　英　彰	
佐賀大学医学部循環器肝臓内科	尾　山　純　一	
別府ONSEN地療法研究会（畑病院）	畑　洋　一	
別府ONSEN地療法研究会（畑病院）	畑　知　二	
大分大学医学部　精神神経医学　教授	寺　尾　岳	
大分大学医学部　医員	塩　月　一　平	
別府大学文学部文化財学科　准教授	中　山　昭　則	
立命館アジア太平洋大学　地球物理学　教授	サンガ・ンゴイ・カザディ	
立命館アジア太平洋大学　アジア太平洋学部　助教	マ ヒ チ ・ フ ェ ア ゼ	
(株)サラヴィオ化粧品　副所長	宮　崎　博　文	
(社)大分県薬剤師会　会長	安　東　哲　也	
タナベ環境工学(株)　代表取締役	藤　澤　剛	
タナベ環境工学(株)　環境調査課　課長	後　藤　弘　樹	
タナベ環境工学(株)　環境調査課　係長	後　藤　明　子	
松尾機器産業(株)　代表取締役	松　尾　隆	
松尾機器産業(株)　営業部　係長	吉　田　篤　史	
松尾機器産業(株)　営業部	安　東　国　広	
環境工研(株)　代表取締役	松　尾　広　暁	
九電産業(株)　環境部　理事環境部長	今　泉　幸　男	
九電産業(株)　環境部　課長代理	福　重　広　明	
九電産業(株)　環境部　課長代理	渡　辺　英　樹	
九電産業(株)　環境部　主任	能　登　征　美	
(株)住化分析センター　大分事業所　所長	阪　上　重　幸	
(株)住化分析センター　大分事業所	白　國　忠　志	
(株)住化分析センター　大分事業所	板　井　清　美	
(株)住化分析センター　大分事業所	渕　野　大　輔	

所　属　・　職　名	氏　名	備　考
大 分 市 長	釘　宮　磐	理 事
別 府 市 長	浜　田　博	理 事
中 津 市 長	新　貝　正　勝	
日 田 市 長	原　田　啓　介	理 事
臼 杵 市 長	中　野　五　郎	
竹 田 市 長	首　藤　勝　次	理 事
杵 築 市 長	八　坂　恭　介	
宇 佐 市 長	是　永　修　治	
由 布 市 長	首　藤　奉　文	理 事
国 東 市 長	三　河　明　史	
九 重 町 長	坂　本　和　昭	理 事
玖 珠 町 長	朝　倉　浩　平	
別府市ONSENツーリズム部温泉課　課長	江　口　正　一	監 事
別府市ONSENﾂｰﾘｽﾞﾑ部温泉課　課長補佐	村　上　正　人	
大分県東部保健所　所長	中　里　興　文	監 事
大分県東部保健所 次長	山　本　修　治	
大分県衛生環境研究センター 所長	井　上　昭　二	理 事
大分県衛生環境研究センター微生物担当　専門研究員	小　河　正　雄	
大分県衛生環境研究センター微生物担当　主幹研究員	緒　方　喜　久　代	
大分県衛生環境研究センター微生物担当　主幹研究員	成　松　浩　志	
大分県衛生環境研究センター微生物担当　研究員	佐　々　木　麻　里	
大分県衛生環境研究センター 水質担当　専門研究員	入　江　久　生	
大分県衛生環境研究センター 水質担当　主任研究員	山　崎　信　之	
大分県衛生環境研究センター 水質担当　研究員	中　村　千　晴	
大分県衛生環境研究センター 水質担当　研究員	佐　藤　洋　子	
大分県衛生環境研究センター 水質担当　研究員	伊　藤　豊　信	
大分県衛生環境研究センター 水質担当　研究員	首　藤　弘　樹	
大分県商工労働部　工業振興課　主幹	齊　藤　雅　樹	

（会員数　79名）

書　記

所　属　・　職　名	氏　名	
大分県生活環境部生活環境企画課　主任	安　倍　明　日　美	
大分県生活環境部生活環境企画課　主任	尾　割　勇　作	
大分県生活環境部生活環境企画課　非常勤嘱託	溝　邉　博　見	

（3名 ）

大分県温泉調査研究会報告　第63号

平成24年７月　印刷
平成24年７月　発行

発行者　大分県温泉調査研究会
〒870-8501 大分市大手町３丁目１－１
大分県生活環境部
生活環境企画課内(事務局)
ＴＥＬ　097-506-3025
ＦＡＸ　097-506-1741

印刷社　〒870-0841 大分市六坊北町4485番地の1
株式会社 大分出版印刷
ＴＥＬ　097-546-0200