

原著論文

## 民間医療で用いられた鉱物薬「石のハナ」の研究 ：兵庫県新温泉町新市洞ヶ谷霊場の硫酸塩鉱物

川村 教一<sup>1)</sup>・伊藤 拓海<sup>1)</sup>

### **Mineralogical study of stone medicine ‘Ishi-no-hana’: Sulphate minerals from Horagatani, a historic site in Shin-onsen Town, Hyogo Prefecture, Southwest Japan**

Norihito KAWAMURA<sup>1)</sup> and Takumi ITO<sup>1)</sup>

#### **Abstract**

To find a natural medicine called ‘Ishi-no-hana’ used by residents in the Horagatani historic site, Shin-onsen Town, Hyogo Prefecture, we observed and collected salts on the spalls and rock walls of tuff breccia from the Miocene Toyooka Formation for more than a year. Further, to identify mineral species at the site, the salts were investigated through microscopic observation, X-ray powder diffraction and microlaser Raman spectroscopy analyses. Identified minerals were epsomite ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), hexahydrate ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) and gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Epsomite and hexahydrate in the study area were much greater in late autumn and early spring. Stable isotopic studies of the <sup>34</sup>S of epsomite and hexahydrate in river water in a valley suggest that the sulphur of these salts might not come from river water. Sulphate ion in gypsum is also likely to occur by the oxidation of pyrite in the rip-up crust of mud. Eventually, we found that these salts are secondary minerals in tuff breccia, including brecciated mudstone. Some residents in the Shin-ichi area near the Horagatani site insist that the epsomite and hexahydrate we collected resemble ‘Ishi-no-hana’. Finally, we conclude that some salts can be correlated with epsomite and hexahydrate. This study contributes to advance the understanding of recent mineral ethnomedicine in Japan.

**Key words** : mineral medicine, tafoni, tuff breccia, epsomite, hexahydrate, gypsum

(2021年8月11日受付, 2021年9月9日受理, 2021年9月30日発行)

---

1) 兵庫県立大学大学院地域資源マネジメント研究科 〒668-0814 兵庫県豊岡市祥雲寺128

1) Graduate School of Regional Resource Management, University of Hyogo, 128 Shounji, Toyooka, Hyogo, 668-0814, Japan. Corresponding author; N. Kawamura, norihito@rrm.u-hyogo.ac.jp

## はじめに

我が国において鉱物を医薬品として用いる歴史は長く、例えば古代には正倉院薬物（天平勝平8（756）年奉納）の例がよく知られている。この薬物として朴消（硫酸マグネシウムと比定：渡辺，1956；柴田，1998）など13種が記載され（益富，1957，1958），いずれも産地は唐であった。約二半世紀後の延喜5（905）年～延長5（927）年の延喜式の巻三七典薬寮，「諸国進年料雑薬」（黒板，1937を参照）には，備中国，備後国，讃岐国が朴消の産出地と記された。また延喜18（918）年ごろ成立の深江輔仁による『本草和名』（寛政8（1796）年に多紀元簡が復刻<sup>注1</sup>）には鉱物薬の欄に「消石 一名芒消（略）出讃岐国<sup>注2</sup>」，「芒消（略）出太宰」（渡辺，1956）とあり，国内で鉱物薬の産地が開発されていた様子が見えてくる。その後，室町時代の『撮壤集』（享徳3（1454）年成立）や『類集文字抄』（文明18（1486）年以前成立）にも朴消，芒消が薬名として挙げられている（岡西，1978）。しかし，産地は記載されていない。時代が下って，江戸時代の『薬徴』（明和8（1771）年）の上巻にも薬物名に芒消の名前が見えるが，朴消，硝石と同一物だと述べられている。しかし，これら鉱物薬の産地に関する情報はなく，どこからこれらの鉱物を得ていたのか不明であった。硫酸マグネシウムだけでなく，続日本紀や本草書など近代以前に記載された鉱物産地の詳細や産状の多くは明らかにされていない。

ところで，近世以前の「医師」による医療のほかに，民間医療（民衆の間で伝承されてきた習俗として行われる医療行為体系）にも鉱物を薬として用いる療法がある（千葉，1987）。これに関して最近明らかになった例では，兵庫県美方郡新温泉町新市の山地で見出される，住民により「石のハナ」と呼称される天然物質がある（陰山，2010）。この物質について地域の住民にアンケート調査とイ

ンタビュー調査を行ったところ，腹痛などに効く薬であるとの伝承が明らかになった（伊藤・川村，2020）。これは民間医療における鉱物薬の一例と考えられるが，その鉱物種や産状が不明であった。人々の暮らしと地質・鉱物の関係を考察する文化地質学において，これまで民間医療における鉱物薬使用の実態や産地の情報がほとんど明らかになっていなかった。一方，鉱物薬に関する伝承が急速に失われる恐れがあり，研究が急務であった。

筆者らは先述の新温泉町産の「石のハナ」の産地を地域住民対象の調査を踏まえて特定した（伊藤・川村，2020）。本研究では，鉱物薬「石のハナ」として使われていた鉱物の観察と分析を行った。鉱物の同定結果を述べるとともに，鉱物薬産地の一例を明らかにする。また，鉱物の形成過程に関する考察を踏まえ，「石のハナ」の伝承内容と本草学における鉱物薬の知識との比較を行う。本研究成果は我が国における鉱物薬研究を推進するものである。

## 研究地域の地形・地質概要

研究地域のある新温泉町新市は，土地分類基本調査図 5万分の1 表層地質図「浜坂・若桜」図幅（後藤・波田，2003）の北部に位置し（図1（a）），日本海に向かって北流する岸田川の谷底平野に位置する（兵庫県県土整備部まちづくり局土地対策室，2002）。谷底平野の東西には標高150m～330mの山地がある。山地を構成する地質は中新統北但層群豊岡層（瀬戸火山岩層）のデイサイト質の軽石質凝灰岩からなる（弘原海・松本，1958；後藤・波田，2003）。豊岡層最上部の絶対年代は，U-Pb法およびフィッシュン・トラック法によりそれぞれ15.4Ma，16.0Maが得られており（羽地・山路，2019），中新世中期である。瀬戸火山岩層は新温泉町浜坂では厚い凝灰岩が分布する（弘原海・松本，1958；後藤・波田，2003）。

研究地域内には、新温泉町の「新市洞ヶ谷 修験道史跡」(以下、洞ヶ谷史跡)がある(図1 (b)). この史跡付近の標高約130m~250mにはタフォニが点在し、堂宇のほか岩窟内に蔵王権現堂や厨子がある(谷本, 2011; 伊藤・川村, 2020). タフォニとは、塩類風化によって岩盤表面に生じた小規模な穴状の地形で、穴の最大径は数m程度である(松倉・田中, 2017). 図1 (b)中の第1洞, 第3洞, 第4洞, 第11洞, 第12洞, 第13洞は筆者らが命名したタフォニの名称である. 洞ヶ谷一帯に分布する凝灰角礫岩は塊状で層理は認められない. 研究地域の本層には、しばしば偽礫として数cm~数十cmの角礫, あるいは厚さ十数cmの板状の泥岩が含まれる. 後述するように、凝灰角礫岩中からは放射虫化石が見つかり、海成層の可能性はある.

### 観察・測定方法

#### 現地調査

鉱物(いわゆる「石のハナ」)の分布及び産状を明らかにするため、現地調査を2020年3月から2021年7月までの約1年間にわたり計24回実施した.

調査では肉眼観察による地質の記載、鉱物の有無、鉱物の採集を行った. なお「石のハナ」が見られるタフォニは史跡内に位置するため、露頭からの岩石採集は行っていない. また、鉱物の生成環境を推定するため、岩盤表面に付着した析出鉱物が見られたタフォニのうち2箇所(第11洞および、第13洞の開口部)に気温・相対湿度の測定器とデータロガー(T & D社製おんどとり, TR-72wb-S)を、雨や雪がセンサーに付着しないよう、通気性のある筐体内に設置し、2020年10月から2021年7月までのデータを得た. 測定は60分間隔に設定した.

#### XRD, 顕微レーザーラマン分光による鉱物の同定

鉱物の同定のために、顕微鏡観察と粉末X線回折(XRD), 顕微レーザーラマン分光の測定結果を得た.

XRD測定の一部は大阪市立大学で行い、他は兵庫県立工業技術センターに委託した. 使用した装置は、大阪市立大学理学部の地球物質I研究室所有のRigaku MiniFlex600(測定条件: X線源CuK $\alpha$ , 管球電圧40.0kV, 管球電流15.0mA, 走査速度: 0.5°/min, 測定範囲:  $2\theta = 2^\circ \sim 65^\circ$ )および兵庫県立工業技

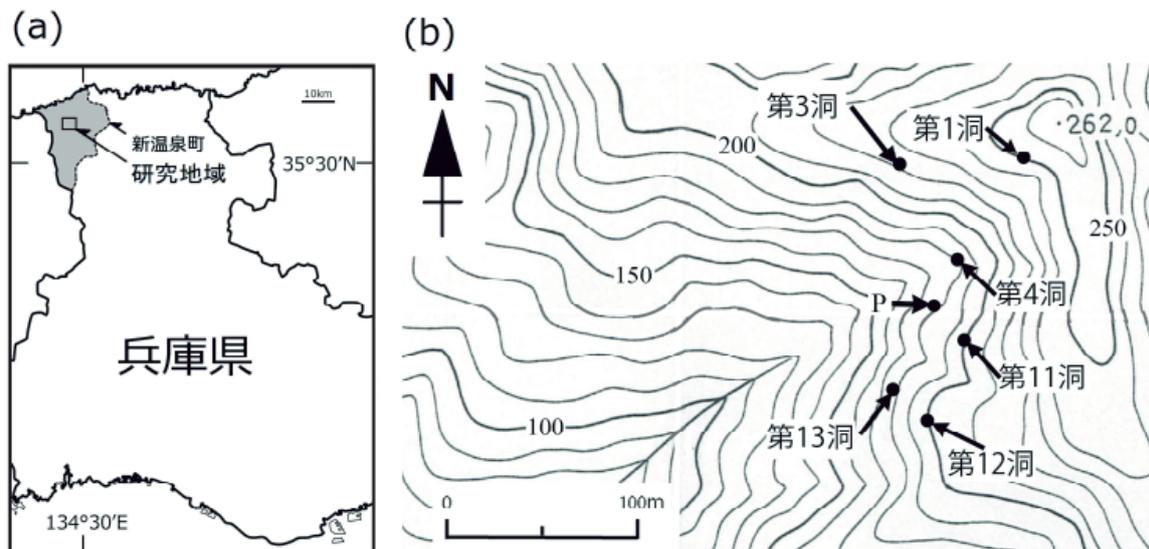


図1 (a) 研究地域位置, (b) 洞ヶ谷の主なタフォニと沢水採集地点P(森林基本図に加筆).

術センター所有のRigaku SmartLab9kW（測定条件：X線源CuK $\alpha$ ，管球電圧45.0kV，管球電流200mA，走査速度：47.3104°/min，測定範囲：2 $\theta$  = 2°～65°）である。

顕微レーザーラマン分光測定に使用した分光分析装置は，神戸大学研究基盤センター所有の日本分光製NRS-7100である．使用したレーザーの波長は532.36nmである．

### 硫黄安定同位体比測定

後述するように研究対象の鉱物は硫酸塩であった．鉱物中の元素の起源を推測するため，試料と研究地域の沢を流れる水の安定硫黄同位体分析値を得た．水の採取は，図1（b）中の地点Pにて行った．水および鉱物の安定同位体比測定は株式会社地球科学研究所に委託した．

## 結 果

### 鉱物「石のハナ」が見られた主なタフォニ

洞ヶ谷には40箇所のタフォニが確認された．このうち，「石のハナ」と考えられる鉱物を見出せたのは，5箇所のタフォニ（第1洞，第4洞，第11洞，第12洞，第13洞；図1）である．このうち代表的なタフォニの例を図2に示す．

第1洞のタフォニは，標高250m付近に位置する．開口部の大きさは高さ約1.2m，幅約3.7m，奥行き最大約3mである．タフォニ最奥部の内壁下部から底面の凝灰角礫岩表面には白色の鉱物が散在する（図3）．

第4洞は，標高180m付近に位置する．開口部の大きさは高さ約4.7m，幅約8.9m，奥行き最大約7.8mである．タフォニ最奥部の内壁表面には，中程から底面にかけて白色鉱物が散在する．

第11洞は，標高200m付近に位置する．開口部の大きさは高さ約3.9m，幅約6.7m，奥行き最大約1.2mである．厚さ約4cm～約9cmの層状の泥岩が偽礫として挟在する．タフォニ内壁下部の表面には白色鉱物が散在する．



図2 タフォニの例（第13洞）．

第12洞は，標高200m付近に位置する．開口部の大きさは高さ約4.4m，幅約5.8m，奥行き最大約0.6mである．厚さ約7cm～約14cmの層状の泥岩が偽礫として存在する．タフォニ内壁下部の表面には白色の鉱物が散在する．

第13洞は，標高180m付近に位置する．開口部の大きさは高さ約2.8m，幅約2.2m，奥行き最大約0.6mである．タフォニ内壁の下部には白色の鉱物が散在する（図2，4）．

### 凝灰角礫岩の記載岩石学的特徴

「石のハナ」が見られたタフォニの一つである第13洞付近で採集した転石である凝灰角礫岩の角礫は，火山岩類と泥岩，基質部分は石英，長石類，微細な不透明鉱物ほかで構成される．なお，基質部分のXRDによる鉱物分析の結果，石英，正長石を含んでいる．岩石の基質中に放射虫Spemellariansの化石が数個体含まれており，この岩石は海成の可能性はある．

### 鉱物記載とXRD測定結果

タフォニから採集した白色鉱物は，実体顕微鏡下の観察では，形態的に異なる鉱物AとBに区別できる．

#### (1) 鉱物A

鉱物Aは無色ないし白色で，長さ約0.3mm～約3mmのガラス光沢をもつ針状結晶の集合である．しばしば湾曲する形状を示す（図4）．XRDによる測定値に基づいた同定結果

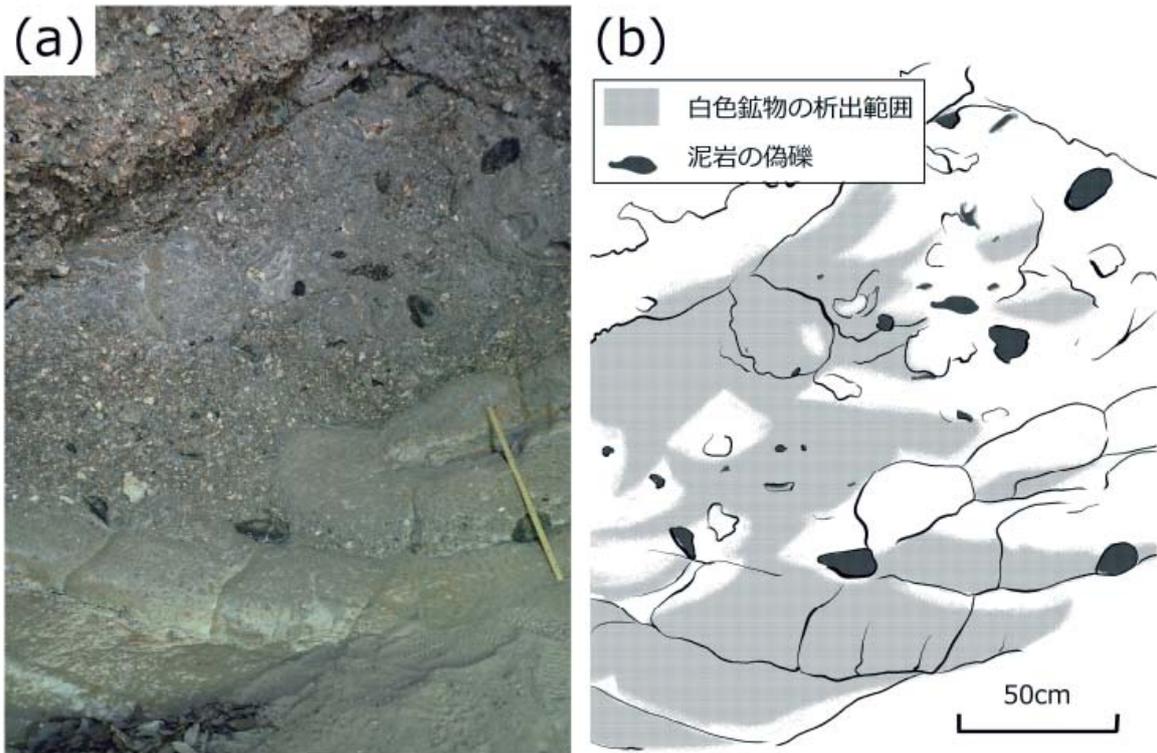


図3 第1洞の白色鉱物「石のハナ」の産状（2021年4月24日撮影）.  
(a) タフォニの内壁, (b) 写真 (a) の解説図.



図4 第13洞で見られた白色鉱物 A（2020年3月29日撮影）.

表1 XRD測定結果. (a) 第4洞から得られた鉱物A. 対比のための文献値 (Tien and Waugh, 1970) を併せて示す. (b) 第11洞から得られた鉱物B.

(a)

試料				文献値 (Tien and Waugh, 1970)					
20210420_taf2_1_001				エプソマイト		ヘキサハイドライト			
2θ	d	I/I <sub>0</sub> eps	I/I <sub>0</sub> hex	2θ	d	I/I <sub>0</sub> eps	2θ	d	I/I <sub>0</sub> hex
14.76	6.001		23.25	14.81	5.980	20	14.67	6.038	3
15.22	5.821		10				15.28	5.798	4
16.23	5.461		48				16.25	5.454	35
16.54	5.360	37		16.59	5.342	45			
17.35	5.111		49				17.38	5.102	31
17.70	5.011		15				17.73	5.002	8
18.15	4.888		35				18.18	4.879	25
19.47	4.559		13				19.51	4.549	5
19.75	4.495		12	19.79	4.486	4			
20.17	4.402		100				20.21	4.393	100
21.03	4.224	100		21.08	4.214	100			
21.33	4.166		23				21.39	4.155	9
21.97	4.046		48				22.02	4.036	38
22.82	3.900		15				22.92	3.888	6
23.45	3.793	14		23.53	3.781	35			
23.66	3.760	9		23.71	3.753	12			
24.63	3.613		23				24.72	3.602	16
25.76	3.458		59	25.80	3.453	7			
26.29	3.390		15				26.35	3.382	10
26.96	3.307	3		27.00	3.302	4			
27.04	3.298		20				27.10	3.290	3
26.84	3.322		16				26.86	3.192	14
28.06	3.180	4		28.08	3.178	1			
29.77	3.001		32				29.48	3.030	10
29.90	2.988	5		29.81	2.997	10			
29.99	2.980	10		29.91	2.987	10			
30.07	2.972	9		30.02	2.977	5			
30.14	2.965		30				30.20	2.959	9
30.36	2.944		37				30.45	2.936	27
30.77	2.906		38				30.85	2.898	35
30.84	2.900	4		30.93	2.891	15			
31.01	2.884	23		31.07	2.878	50			
31.79	2.815		38				31.66	2.826	4
31.87	2.808	3		31.88	2.807	6			
31.99	2.799		13				32.09	2.789	11
32.27	2.774		22				32.33	2.769	15
32.54	2.752	14		32.58	2.748	10			
32.83	2.728		14				32.85	2.726	3
33.33	2.688		27				33.41	2.682	13
33.44	2.680	22		33.51	2.674	20			
33.65	2.663	23		33.71	2.659	30			
34.55	2.596		16				34.55	2.596	3
34.80	2.578		11				34.83	2.576	6
35.53	2.527		18				35.60	2.522	13
36.39	2.469		10				36.39	2.469	3
36.80	2.442		12				36.82	2.441	3
37.70	2.386	4		37.70	2.386	5			
37.59	2.393		31				38.50	2.338	4
37.70	2.386		29				38.88	2.316	4
37.78	2.381		25				39.06	2.306	4
39.25	2.295		11				39.26	2.295	6
39.89	2.260		33				39.52	2.280	11
40.87	2.208	8		40.95	2.204	8			

(b)

試料			文献値		
20210120_taf3_3R			石膏 (ruffinfo/R060509)		
2θ	d	I/I <sub>0</sub>	2θ	d	I/I <sub>0</sub>
11.57	7.648	100	11.67	7.583	100
20.67	4.297	39	20.77	4.277	38
23.31	3.816	15	23.42	3.798	13
29.05	3.074	32	29.16	3.062	30
31.02	2.882	19	31.15	2.871	14
33.36	2.686	13	33.39	2.684	10

は、エプソマイト ( $Mg_2SO_4 \cdot 7H_2O$ ) およびヘキサハイドライト ( $Mg_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ) の混合物である (図5 (a), 表1 (a)). これらの鉱物は、水に易溶である (千葉ほか, 1975). エプソマイトの溶解度を参考に、鉱物試料 (第11洞産) に飽和溶液よりも低い濃度となるように水 (温度25°C) を加えるとほとんど溶

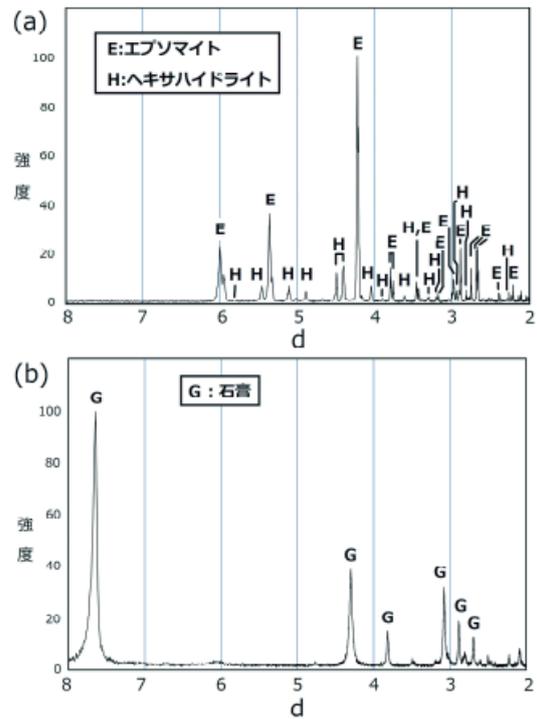


図5 白色鉱物のXRDパターン. (a) 第4洞の鉱物A, (b) 第11洞の鉱物B.

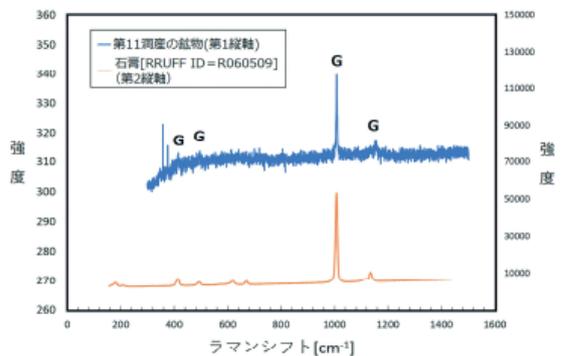


図6 白色鉱物Bのラマンスペクトル. (RAWデータ;上 第11洞試料, G 石膏のピーク; 下 比較用データ, <https://ruff.info/Gypsum/R060509>を使用).

けた. この結果は、エプソマイトやヘキサハイドライトが水溶性であることと一致する. なお、残渣はXRD測定で検出された石英など不溶性の鉱物粒子と考えられる.

(2) 鉱物B

鉱物Bは無色ないし白色で、長さ約0.2 mm ~約3 mmのガラス光沢をもつ条線のある長

表2 白色鉱物産出状況の観察結果.

	第1洞	第4洞	第11洞	第12洞	第13洞
2020年3月12日	×	×	×	×	+
2020年3月29日	×	×	+	+	+
2020年11月22日	×	×	+	+	+
2020年12月2日	×	×	-	-	+
2020年12月11日	×	×	+	-	+
2021年1月25日	×	×	-	-	-
2021年2月5日	+	×	+	-	-
2021年2月11日	+	+	+	+	+
2021年2月16日	×	+	+	+	+
2021年2月20日	+	+	+	+	+
2021年3月4日	-	+	+	+	+
2021年3月25日	-	+	+	+	+
2021年4月1日	+	-	+	-	+
2021年4月20日	+	+	+	+	+
2021年4月24日	+	+	×	×	×
2021年5月4日	×	×	-	+	+
2021年5月19日	-	-	×	×	-
2021年7月27日	-	-	-	-	-
+ : 確認した - : 確認できず × : 調査できず					

表3 XRD測定結果をもとに同定された鉱物.

	第1洞			第4洞			第11洞			第12洞			第13洞		
	E	H	G	E	H	G	E	H	G	E	H	G	E	H	G
2020年3月12日 (試料1)													+	-	+
2020年3月12日 (試料2)													+	-	-
2020年3月29日 (試料1)							+	+	+	+	+	+	+	-	-
2020年3月29日 (試料2)										-	+	-			
2020年12月2日										+	+	-	+	+	-
2020年12月11日 (試料1)							+	+	-						
2020年12月11日 (試料2)							-	-	+						
2021年2月16日				+	+	-									
2021年3月26日				+	+	-				+	+	-	+	+	-
2021年4月1日	+	+	-										+	+	-
2021年4月24日	+	+	-										+	+	-

E: エプソマイト, H: ヘキサハイドライト, G: 石膏  
+ 検出, - 不検出

柱状ないし繊維状結晶が平行集合をなす。XRD測定値および顕微レーザーラマン分光測定に基づいた同定結果は、石膏 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) である (図5 (b), 図6, 表1 (b)). なお、鉱物B表面にはより微粒の緑色を呈する未詳鉱物が随伴することがある。

白色鉱物の年間産出状況

タフォニ壁面の鉱物産出状況の観察結果 (表2) およびXRDにより同定された鉱物一覧 (表3) によると、12月から5月までエプ

ソマイトおよびヘキサハイドライトの混合物の析出が見られ、石膏は12月から3月まで観察された。上記以外の時期には、肉眼観察で白色鉱物は認められなかった。

硫酸イオン中の硫黄安定同位体比

同定の結果明らかになった硫酸塩鉱物中の硫黄の起源を推定するため、エプソマイトおよびヘキサハイドライトの混合物、および調査地域中央部の地点P (図1 (b)) を流れる沢の流水の硫黄安定同位体比を得た (表4)。表4において、試料名HORAは沢の流水、taf3\_2, taf3\_3Rは第11洞内部の壁面から採取した白色鉱物である。結果を比較すると硫酸塩鉱物同士の値は類似するが、沢水中の値とは一致しない。なお、δ<sup>34</sup>S値の定義は (1) 式の通りである。また同位体測定に用いた標準物質は注3に示す通りである。

$$\delta^{34}\text{S} = \left( \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{standard}}} \right) - 1 \times 1000[\%] \quad (1)$$

表4 硫黄安定同位体比の分析結果.

Lab.ID	試料名	δ <sup>34</sup> S ‰
30159-3	HORA	-0.5
30159-1	taf3_2	-18.2
30159-2	taf3_3R	-16.5

考 察

硫黄安定同位体比から見た硫酸イオンの起源

表4に示した鉱物と沢水の硫黄安定同位体比が異なることから、エプソマイトやヘキサハイドライトは地表水から析出したものではないと考えられる。また、これらの鉱物の同位体比は、中井 (1984) が示した供給源別の硫黄安定同位体比 (海塩の硫酸塩 = +20.3‰, 海岸や陸上からの生物起源H<sub>2</sub>S = +3.4‰, 火山ガスの硫黄化合物 = +2.5‰, 石油燃焼による人為汚染SO<sub>2</sub> = -4.0‰) とは

一致しない。他方、例えば掛川（2003）によると、硫酸還元菌が海水中の $\text{SO}_4^{2-}$ を硫化水素へと還元する場合、前者に比べ後者の $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ 比が低く、 $\delta^{34}\text{S}$ 値はしばしば $-10\%$ より軽い値を取り、この比率は硫化水素から黄鉄鉱が形成される場合も同様となることが知られている。酒井・松久（1996）により海底堆積物中の硫化物について $\delta^{34}\text{S}$ 値は $-13\sim-48\%$ が示されている。表4に示した分析結果は、鉱物中の硫酸イオンが硫酸還元菌により形成された硫化水素から形成された黄鉄鉱起源であることを示唆している。沢水の化学分析結果ではpHが6.5であることから、硫酸塩鉱物の形成に関与した硫酸イオンは地表水ではなく、地下水に含まれていたと推察される。ただし、凝灰角礫岩や泥岩の偽礫のXRD測定では、黄鉄鉱は検出されておらず、本研究地域での硫酸イオンの起源はいまだ解明されていない。

#### 塩類鉱物の形成要因

エプソマイトやヘキサハイドライト、石膏が凝灰岩類表面に形成することは、千葉ほか（1975）、朽津・尾崎（1999）、堀口ほか（2000）により報告されており、これらのような塩類析出の季節変化は湿度の季節変化と対応する（川野・小坂，2002）。気温・相対湿度のデータロガーは第11洞と第13洞に設置したが、XRD測定結果が多い第13洞について考察を行う。

第13洞では、エプソマイトおよびヘキサハイドライトは、12月から5月にかけてみられた（表2，3）。この時期は気温の範囲が約 $-5^\circ\text{C}\sim$ 約 $15^\circ\text{C}$ 、相対湿度の範囲が約 $50\%\sim$ 約 $96\%$ にある（図7）。なお、研究地域は寒候期において積雪が深いと継続的な踏査が困難であるためタフォニ内の積雪状況の詳細は不明であるが、2021年1月25日～2月16日の踏査では、第4，11～13洞内部には積雪は見られなかった。参考までに調査地域から約12 km離れたアメダス観測地点（香美町香住、標高5 m）の記録（<http://www.data.jma.go.jp/obd/>

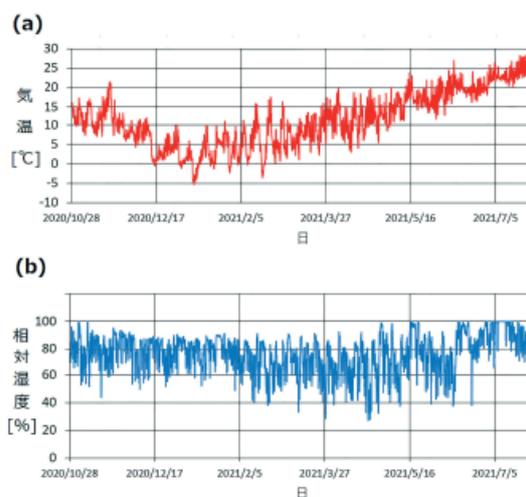


図7 第13洞の気温 (a)・相対湿度 (b) の変化（観測期間：2020年10月28日～2021年7月27日）。

stats/etm/index.php) によると、2020年12月～2021年2月にかけて積雪があり最深積雪は50 cmである。

先述のようにエプソマイトおよびヘキサハイドライトはともに水に溶けやすい鉱物で（千葉ほか，1975）、気温の低下に伴う地表に滲出する水の溶解度の減少によって、塩類が地下水から析出したと考えられる。また低湿度下にあった間は析出した鉱物が溶解することなく残存していたと推察される。

硫酸塩鉱物中の硫酸イオンは、沢水のpHが6.5と中性に近いこと、 $\delta^{34}\text{S}$ の値が硫酸塩鉱物とは異なることから、岩石中に起源が求められる。泥岩の化学的風化の要因として黄鉄鉱の酸化および、それに起因する硫酸酸性水による溶解反応がある（千木良，1998）。凝灰岩でも基本的に泥岩と同様の化学的風化作用で黄鉄鉱の酸化による硫酸の生成と硫酸による鉱物の溶解が生じ（大山ほか，1999）、構成粒子のガラスが溶解して石膏やアルミニウム硫酸塩が晶出する。例えば、埼玉県の吉見百穴で析出する硫酸塩鉱物の例（千葉ほか，1975）では、硫酸の起源は凝灰質岩に含まれる黄鉄鉱の酸化とされている（大山ほか，1999）。

本研究地域において泥岩の偽礫周辺にエブソマイトやヘキサハイドライトがよくみられることは、泥岩からの硫酸イオンの供給がこれらの鉱物形成により大きくかかわっていることを示唆している。しかしこれまでのところ、XRD測定により凝灰角礫岩の基質部分に黄鉄鉱を見出していない。微細な黄鉄鉱を抽出する方法（石田ほか，2006）が開発されており、XRD測定以外の方法で黄鉄鉱の有無を検討することは今後の課題である。

### 本草学から見た鉱物薬「石のハナ」

鉱物薬としての含水硫酸マグネシウムは、下剤に用いられる（坂口，1955）。本研究により、鉱物薬としての含水硫酸マグネシウムは、凝灰岩類の塩類風化により生成した鉱物を採集していたことが明らかになった。含水硫酸マグネシウムの薬効と鉱物薬「石のハナ」の利用目的はおおむね一致しており（伊藤・川村，2020）、薬効を期待して「石のハナ」が採集されていた可能性がある。塩類風化の先行研究（例えば千葉ほか，1975；堀口ほか，2000）では硫酸塩鉱物の薬としての利用例は示されておらず、本研究が初めての報告である。本研究で明らかになった鉱物薬は宗教者の行場となっているタフォニ（第1洞，第4洞）やその周辺に位置するタフォニ（第11～13洞）で見出されるものである。昭和38年までは修験者が洞ヶ谷の行場に居住しており、近傍にある新市地区の住民と交流があった（伊藤・川村，2020）。これらのことから、鉱物薬は近代以前の修験者により見出され、新市地区住民に伝わった可能性がある。

本研究地域の住民から呼称されていた「石のハナ」と類似する鉱物薬の名称に、「石花」（『新修本草』第四卷，（国会図書館デジタルコレクション，<https://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/2557931/3>）がある。この石花は方解石と比定されており、本研究で同定した含水硫酸マグネシウムとは異なる。鉱物薬「石のハナ」

は凝灰岩類の塩類風化によって生成されたものを採取しており、含水硫酸マグネシウムの鉱物薬名としての朴消しゅりえんや瀉痢塩ではなく、本草学における鉱物薬の知識が変質して新市地区住民に「石のハナ」として伝わった可能性がある。

### 謝 辞

本研究は日本学術振興会科学研究費（基盤研究B：課題番号17H02008，代表者 鈴木寿志）および令和2年度山陰海岸ジオパーク学術研究補助金（助成対象者 伊藤拓海）の一部を使用して実施した。新温泉町新市の山本泰蔵氏，山陰海岸ジオパーク館の谷本勇館長には、現地調査にあたり数々の御支援をいただいた。放散虫化石の同定にあたっては、徳島大学名誉教授石田啓祐博士からご助言を頂いた。大阪市立大学大学院理学研究科の篠田圭司准教授および兵庫県立工業技術センターの坂尾光正氏にはXRD測定の際に、兵庫県立大学大学院の佐野恭平博士には顕微レーザーラマン分光分析の際にそれぞれ御協力いただいた。匿名の2名の査読者からはご助言をいただき、改善を図ることができた。また、中井淳史教授（兵庫県立大学大学院地域資源マネジメント研究科）からはご指摘をいただき、表現の改善につながった。関係各位に心より御礼申し上げる。

注1) 深根輔仁は醍醐天皇の勅命により『本草和名』上下2巻を撰した。江戸時代中期に多紀元簡が頭注と序蹟を加え、寛政8（1796）年に出版（後閑，1979）。

注2) 正倉院薬物にある朴消（硫酸マグネシウム）と芒消の混同がこのころには見られる（渡辺，1956）。なお、引用文中のルビは筆者による。

注3) 分析に使用した標準物質は次の通り。

IAEA-SO-5 Barium sulfate ( $\delta^{34}\text{S} : +0.5 \pm 0.2\text{‰}$  VCDT), IAEA-SO-6 Barium sulfate ( $\delta^{34}\text{S} : -34.1 \pm 0.2\text{‰}$  VCDT), NBS 127 Barium sulfate ( $\delta^{34}\text{S} : -21.17 \pm 0.09\text{‰}$  VCDT)

## 文 献

- 千葉とき子・斎藤靖二・松原 聡 (1975) 吉見丘陵の酸性凝灰岩. 国立科学博物館研究報告 C類 (地質学・古生物学), 1 (3), 111-117.
- 千葉徳爾 (1987) Medical geographyと民間医療. 明治大学人文科学研究所紀要, 25, 69-96.
- 千木良雅弘 (1998) 泥岩の化学的風化-新潟更新統灰爪層の例-. 地質学雑誌, 94, 419-431.
- 後閑文之助 (1979) 日本の古代より近世に至る地質学と関連学の発達史. 地学雑誌, 88 (2), 63-87.
- 後藤博彌・波田重熙 (2003) II 表層地質. 土地分類基本調査「浜坂・若桜」5万分の1, 表層地質図および同説明書, 兵庫県, 24-41.
- 羽地俊樹・山路 敦 (2019) 兵庫県北部, 中新統北但層群のU-Pb法とフィッシュン・トラック年代. 地質学雑誌, 125 (9), 685-698.
- 堀口隆士・中田正隆・鹿園直建・本間久英 (2000) 凝灰岩表面での塩類集積現象に見られるアルノーゲンの産状および生成過程-埼玉県吉見百穴を例として-. 鉱物学雑誌, 29 (1), 3-16.
- 兵庫県県土整備部まちづくり局土地対策室 (編) (2002), 土地分類基本調査 (浜坂・若桜), 兵庫県, 74p.
- 石田啓祐・西山賢一・佐藤威臣・竹熊隆宏・長谷川修一 (2006) 泥質岩の風化指標としての微細黄鉄鉱抽出法. 徳島大学総合科学部自然科学研究, 20, 25-33.
- 伊藤拓海・川村教一 (2020) 兵庫県新温泉町新市の霊場付近に産する「石のハナ」の伝承について (予報). 地質と文化, 3 (2), 56-60.
- 陰山道大 (2010) ヤブ山を歩く. 岩見印刷, 豊岡, 136p.
- 掛川 武 (2003) 太古代海洋における硫酸還元菌の活動と生息環境. 地学雑誌, 112 (2), 218-225.
- 川野辰康・小坂和夫 (2002) 中世石窟遺構の塩類風化-鎌倉やぐらの例-. 応用地質, 43 (3), 124-133.
- 朽津信明・尾崎哲二 (1999) 史跡・吉見百穴における蒸発岩. 地質学雑誌, 105, 266-272.
- 黒板勝美 (1937) 新訂増補国史大系第二十六卷 延暦交替式 貞観交替式 延喜交替式 弘仁式 延喜式. 吉川弘文館, 1-1032.
- 益富寿之助 (1957) 正倉院薬物を中心とする古代石薬の研究. 生薬学雑誌, 11 (2), 17-19.
- 益富壽之助 (1958) 正倉院薬物を中心とする古代石薬の研究 正倉院の鉱物1. 日本鉱物趣味の会, 京都, 211p.
- 松倉公憲・田中幸哉 (2017) タフオニ. 日本地形学連合 (編), 地形の辞典, 512-513.
- 中井信之 (1984) 硫黄の循環と人間生活. 現代化学, 12, 39-44.
- 岡西為人 (1978) 中国本草の渡来と其影響. 日本学士院日本科学史刊行会 (編), 明治前日本薬物学史第二巻増訂復刻版, 1-265, 財団法人日本古医学資料センター.
- 大山隆弘・佐々木和裕・千木良雅弘 (1999) 素掘りトンネル坑壁の堆積性軟岩の風化 (その2) -凝灰岩の風化速度と微生物の影響-. 電力中央研究所研究報告, U98046, 1-23.
- 坂口 弘 (1955) 下剤に就いての歴史的, 臨床治療学的考察. 日本東洋医学会誌, 6 (3), 20-30.
- 酒井 均・松久幸敬 (1996) 安定同位体地球化学. 東京大学出版会, 東京, 403p.

- 柴田承二 (1998) 正倉院の薬物第二次調査報告. 正倉院紀要, 20, 41-58.
- 谷本 勇 (2011) 洞ヶ谷, 戸田穴観音のタフォニ. 広報しんおんせん, 69, 13.
- Tien, P. L. and Waugh, T. C. (1970) Epsomite and hexahydrite from an underground storage area, Atchson, Kansas. Kansas Geol. Sur. Bull. 199, Pt. 1, 3-7.
- 渡辺 武 (1956) 芒消と朴消. 日本東洋醫學會誌, 7 (2), 27-33.
- 弘原海清・松本 隆 (1958) 北但馬地域の新生界層序-近畿西北部の新生界の研究-(その1). 地質学雑誌, 64, 625-637.

## 付 記

- [<http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php>] (2021年8月29日閲覧) 気象庁, 過去の気象データ検索
- [<https://dl.ndl.go.jp/info:ndljp/pid/2557931/3>] (2021年8月7日閲覧) 国会図書館デジタルコレクション, 新修本草 (4)
- [<https://rruff.info/Gypsum/R060509>] (2021年9月2日閲覧) RRUFF, Gypsum R060509

## 要 旨

本研究では, 兵庫県新温泉町新市にある洞ヶ谷史跡の岩窟に産する鉱物薬「石のハナ」を同定するため, 鉱物の観察と分析を行った. 粉末X線回折, 顕微レーザーラマン分光による同定を行った結果, この鉱物はエプソマイト ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), ヘキサハイドライト ( $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) であることが判明した. これに付随して石膏 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) が産することも明らかになった.

キーワード: 鉱物薬, タフォニ, 凝灰角礫岩, エプソマイト, ヘキサハイドライト, 石膏