

平成10年 3 月

原 著

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

京都大学理学部附属地球熱学研究施設*1, 東邦大学理学部化学科基礎化学教室*2

大 上 和 敏*1, 大 沢 信 二*1, 中 川 理 恵 子*2
高 松 信 樹*2, 由 佐 悠 紀*1

(平成9年7月20日受付, 平成9年11月20日受理)

Changes in Chemical Compositions of Hot Spring Water
and Deposits Associated with Discoloration
of the Chinoike-Jigoku Hot Pool
in Beppu, Central Kyushu, Japan

Kazutoshi OUE*1, Shinji OHSAWA*1, Rieko NAKAGAWA*2
Nobuki TAKAMATSU*2 and Yuki YUSA*1

*1 Laboratory for Volcanology and Geothermal Sciences (Beppu Geothermal
Research Laboratory), Faculty of Science, Kyoto University

*2 Department of Chemistry, Faculty of Science, Toho University

Abstract

The Chinoike-Jigoku hot pool in the Beppu geothermal area, central Kyushu, Japan shows a bloody color due to hematite (Fe_2O_3) deposited at the bottom of the pool. We measured color of the deposits collected on Oct. 1 in 1990, on Mar. 27 in 1995, and on Mar. 6 in 1996 with a colorimeter. The results show that the red deposits became yellowish in 1995 and 1996 compared with in 1990. X-ray diffraction patterns and chemical compositions of the deposits indicate that the discoloration of the Chinoike-Jigoku hot pool must be caused by increase of Jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) content in the deposits at the bottom of the pool.

Subsurface thermal water temperature beneath the Chinoike-Jigoku hot pool estimated by a geochemical thermometer declined from 199°C to 151°C during past 25 years. Na and Cl concentrations of hot spring water in the pool also decreased, while SO_4 concentration had a tendency to increase. The temporal variations in the subsurface temperature and dissolved ion concentrations can be explained by the change in mixing ratio between high temperature-neutral-Na-Cl type hydrothermal water and relatively low temperature-acid- SO_4 type thermal water. It is concluded that the increase of Jarosite content in the deposit was caused by falling

in subsurface temperature associated with the increase of mixing ratio of the acid SO_4 type water.

Key words : Geothermal system, Hot spring deposits, Discoloration, Mineral compositions, Geochemical temperature

キーワード：地下の熱水系，温泉沈殿物，色彩変化，鉱物組成，地化学温度

1. はじめに

大分県の別府温泉には、血の池地獄と呼ばれる天然の高温湖沼が存在する (Fig. 1). そこには、名前の由来となった赤色の温泉沈殿物が堆積しており、その希少性からこれまでに様々な研究がなされ、沈殿物の生成機構などが議論されてきた¹⁻³⁾. 最近我々は血の池地獄の温泉沈殿物の色彩変化について報告したが⁴⁾、そこでは色彩変化の原因と考えられる温泉沈殿物の鉱物組成や温泉水の化学組成の変化については十分な検討を行わなかった.

本論文では、前回の報告後に採取したものを含めた温泉沈殿物についての色彩測定とX線回折分析、ならびに温泉沈殿物と温泉水に関する主要化学成分の定量分析の結果を報告する. また、それらのデータに基づき、血の池地獄の色彩変化に関わる温泉沈殿物の鉱物組成と温泉水の化学成分の変化について言及し、合わせて温泉水の化学的な変化をもたらしたと思われる熱水系の諸条件の変化についても若干の考察を加える.

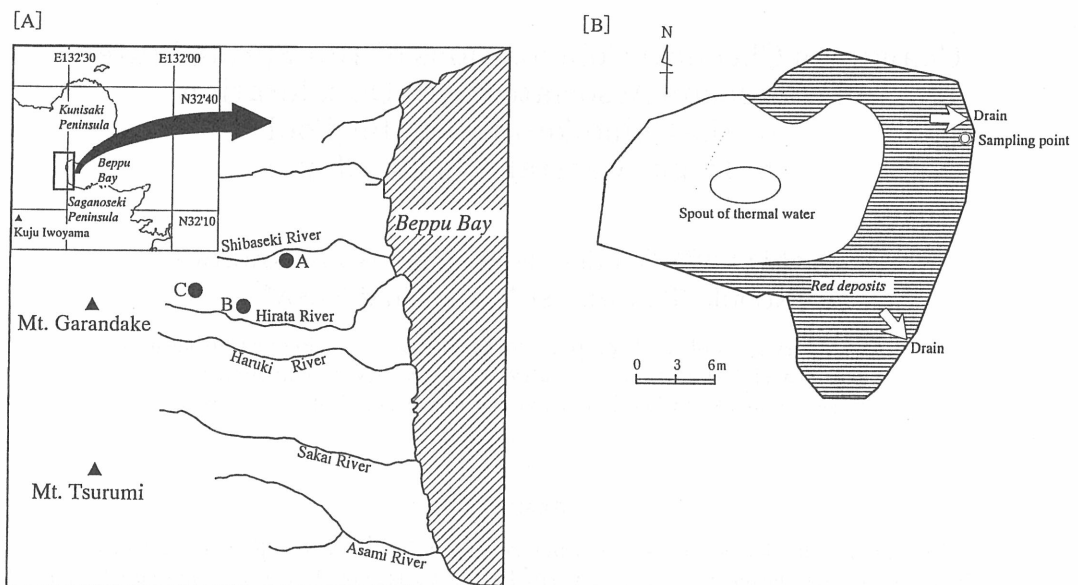


Fig. 1 [A] Location map of The Chinoike-Jigoku hot pool in Beppu city, central Kyushu, Japan. A: Chinoike-Jigoku, B: Kamado-Jigoku, C: Myouban Yamadaya.

[B] Sampling site of hot spring water and deposits at the Chinoike-Jigoku hot pool.

図1 [A] 別府血の池地獄周辺の地図

A : 血の池地獄, B : かまど地獄, C : 明礬温泉山田屋

[B] 血の池地獄の温泉水と沈殿物の採取場所

2. 試料採取および分析方法

血の池地獄は、一辺がおよそ45mの正三角形に近い形状をしている(Fig. 1). 湯沼の西半部は深く、上方に開く漏斗状の凹地を形成しており、最深部は26mであり、その最深部付近に湧出口があるとされている²⁾. 東半分は数10cmの浅瀬になっており、そこに赤色の沈殿物が堆積している(Fig. 1).

検討に用いた温泉水および温泉沈殿物は、湖沼全体を代表すると考えられる流出口付近のものを採取した. 温泉水と一緒に採取された沈殿物はすみやかに濾過分離し、実験室内で自然乾燥させた. 沈殿物については色彩色差計による色彩測定、粉末X線回折分析ならびに主要成分の定量分析を、一方温泉水については、主要な成分について化学分析を行った.

3. 分析結果および考察

3.1 沈殿物の色彩測定

温泉沈殿物の色彩測定の結果は、各国の工業規格で採用されている表色法の1つであるL*a*b*表色系上に表した(Fig. 2). データは本来空間座標上に表されるが、紙面上ではわかりにくいので、L* = 0 平面上に投影して表した. ここでL*は明度を表し、色相はa*値とb*値を成分とするベクトルの方向で示され、そのベクトルの長さが彩度を表す. なお、Fig. 2中の2本の破線は天然産もしくは合成したHematite(赤鉄鉱: Fe₂O₃)とJarosite(鉄明礬石: KFe₃(SO₄)₂(OH)₆)の色彩測定の結果をもとに表したもので、天然のHematiteとJarositeの測定値はどれもおおむねこれらの直線上にプロットされると考えられる.

Fig. 2 から、1990年の沈殿物

(901001)に比べ、最近の沈殿物(1995年(950327)と1996年(960306))は黄色味が強いことが分かる. また、ベクトルの長さでは、1995年と1996年の試料の方が、1990年の試料より短いので、彩度は低下していることが分かる. L*の大小関係から、1995年と1996年の沈殿物は1990年の沈殿物より、明度が高くなっている. これらの測定結果より、少なくとも最近の5~6年間において血の池地獄の沈殿物の色彩が変化していることは明らかである.

3.2 沈殿物の含有鉱物・元素組成について

血の池地獄の沈殿物のX線回折分析結果をFig. 3に示す. 1976年に吉田らが行った分析では、

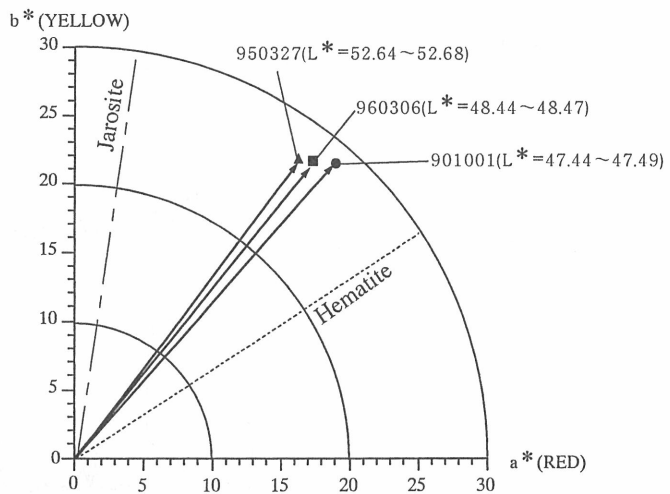


Fig. 2 Results of quantitative color measurement by a colorimeter (Minolta CS-100) of red deposits taken from the Chinoike-Jigoku hot pool on October 1 in 1990 (901001), March 27 in 1995 (950327) and March 5 in 1996 (960306). Two broken lines are for Hematite and Jarosite respectively.

図2 色彩色差計(ミノルタCS-100)による血の池地獄の沈殿物の色彩測定結果

Hematiteの他に α -Cristobalite (クリストバル石), Kaolinite (カオリナイト)と少量のMontmorillonite (モンモリロナイト)が沈殿物中に認められている²⁾. 今回我々が採取した沈殿物中には上記の鉱物に加えJarositeが検出され, Montmorilloniteは検出されなかった. 赤色の原因と考えられているHematiteのピークの大きさは, すべての試料で明瞭な差は見られないが, Jarositeのピークについては1990年の試料より1995年と1996年の試料の方が明らかに大きくなっている. Jarositeは黄色の鉱物であるから(Fig. 2), 最近の血の池地獄の沈殿物の黄色化は, 沈殿物中のJarositeの含有量の増加によるものと考えられる. なお, 検出されたHematite, Jarosite以外の鉱物はいずれも白色鉱物なので, 沈殿物の彩度や明度に影響を及ぼすことがあっても, 沈殿物の黄色化の原因にはなり得ない.

文献^{1,5)}から引用した1990年より前に採取された温泉沈殿物の分析値と, 今回採取した沈殿物の化学分析結果をTable. 1に示す. 1972年の試料中には硫酸根が検出されていない(1954年の試料は分析されていない)が, 最近の試料には著量の硫酸根が検出された. さらに今回分析値の得られた1995年と1996年の試料中の硫酸根は, 1990年の試料に比べて3倍近くになっている. この

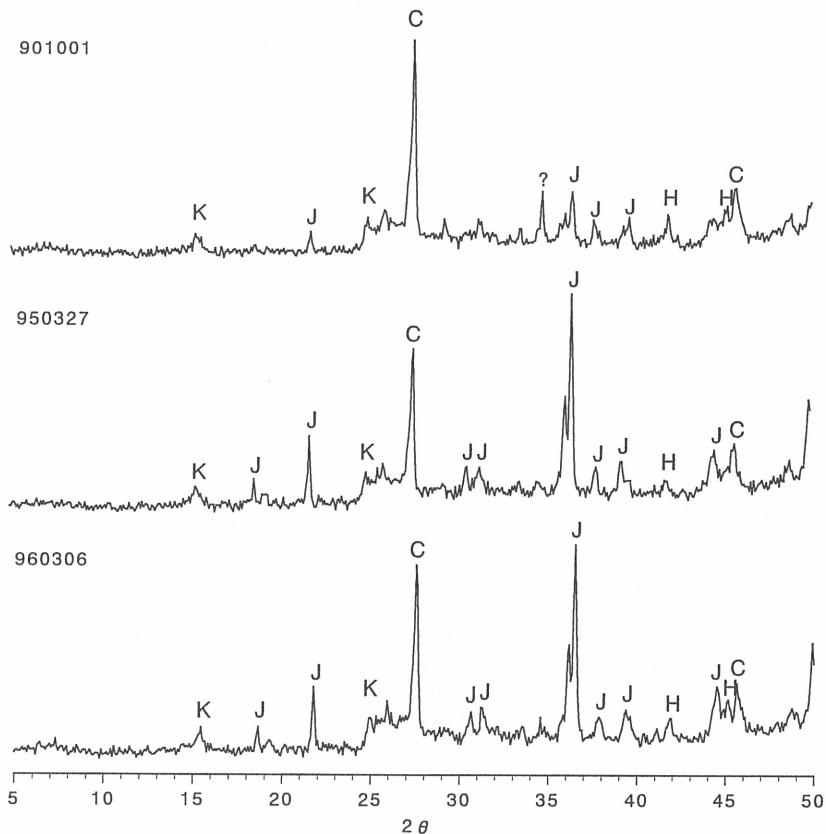


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of hot spring deposits collected from the Chinoike-Jigoku hot pool on October 1 in 1990, March 27 in 1995 and March 5 in 1996. C: α -cristobarite, H: hematite, J: jarosite, K: kaolinite, ?: unknown peak. [measuring conditions] Target: Fe, 30kV, 15mA, Scanning speed: $2^\circ/\text{min}$, Divergent slit: variable, Scattering slit: 4.2° , Receiving slit: 0.3mm (Rigaku miniflex)

図3 血の池地獄の沈殿物の粉末X線回折分析結果

Table. 1 Chemical compositions of deposits from the Chinoike-Jigoku hot pool (wt.%)
表1 血の池地獄の沈殿物の化学組成

Year	1954 ⁵⁾	1972 ¹⁾	1990	1995	1996
SiO ₂	58.1	51.9	51.4	40.1	41.5
Fe ₂ O ₃	11.7	7.86	10.7	16.7	16.3
Al ₂ O ₃	18.2	19.6	18.4	16.8	16.8
CaO	1.25	3.28	0.15	0.11	0.13
MgO	—	0.87	0.23	0.21	0.22
MnO	—	0.03	0.02	0.02	0.02
Na ₂ O	—	6.09	0.34	0.23	0.30
SO ₃	—	0.00	1.45	3.89	3.64

— : not analyzed
(analytical method for 1990, 1995 and 1996's samples)
SiO₂ : Gravimetric analysis
Fe₂O₃ : Spectrophotometry (1,10-Phenanthroline method)
Al₂O₃ : Chelatometric titration (Cu-PAN method)
CaO, MgO, Na₂O : Atomic absorption spectrophotometry
MnO : ICP-MS method
SO₃ (SO₄) : Ion chromatography

Table. 2 Hematite and Jarosite contents (wt%) and Jarosite/Hematite ratio (J/H) of hot spring deposits in the Chinoike-Jigoku hot pool during past 25 years

表2 血の池地獄の沈殿物中のヘマタイトとジャロサイトの含有率およびジャロサイト/ヘマタイト比

Year	1972	1990	1995	1996
Hematite	7.9	6.3	5.1	5.4
Jarosite	0.0	4.4	11.6	10.9
J/H	0.0	0.7	2.3	2.0

結果からも、前述の粉末X線回折分析の結果と同様に、1995年と1996年の沈殿物中のJarosite含有量が増加していることが分かる。

沈殿物の含有鉱物にはJarosite以外に硫黄系の鉱物が検出されていないので(Fig. 3), 硫酸根の全てはJarositeに由来し, JarositeとHematiteが理想的な化学式(前出)をとるものとして, Table. 1のFe₂O₃の分析値をHematiteによる部分とJarositeによる部分に分配してそれぞれの含有率を割り出し, Jarosite/Hematite比を求めた(Table. 2). 1972年には検出されていなかったJarositeが, 1990年には沈殿物中に含まれるようになり(4.4 wt%), 1995年と1996年ではそれぞれ11.6 wt%, 10.9 wt%とHematite (1995年; 5.1 wt%・1996年; 5.4 wt%)の2倍以上含まれるようになったことが分かる. このことから、最近見られた血の池地獄の黄色化が、沈殿物中のJarositeの増加により引き起こされているとするのは妥当である. なお、1972年までは温泉沈殿物中にJarositeは検出されていないので、温泉沈殿物の黄色化が始まったのは少なくとも1972年以降であると推定される.

3.3 温泉水の化学組成

1972年から1996年までの血の池地獄の温泉水の各主要成分の化学分析値をTable. 3に示す. なお、この表には温泉水の化学組成をもとに、地化学温度計を用いて推定した地下の熱水温度も記

してある．ここで血の池地獄の温泉水はpH 2.5前後と強酸性のため，温度の推定には強酸性熱水用に開発された温度計⁷⁾を用いた．

Fig. 4 に地化学温度計で算出した熱水温度と温泉水のCl, Na, SO₄濃度の経年変化を示す．これより，温泉水中のNa, Cl濃度は，血の池地獄の地下に存在する熱水の温度低下にともなって減少している．一方，SO₄濃度には若干の増加傾向が見られる．

血の池地獄周辺の地下には，中性で高温(250~300℃)のNa-Cl型の熱水と，低温(90~100℃)で鉄を多量に含む硫酸酸性の熱水の2種類の温泉水が流動していると考えられてきた．大沢と由佐は，血の池地獄の上流部で噴出する酸性の食塩泉(H-Na-Cl-SO₄型)は，NaとClがほぼ等量の関係にあることから，Na-Cl型の熱水と硫酸酸性の熱水が混合して生じたものとしている⁸⁾．H-Na-Cl-SO₄型である血の池地獄の温泉水も同様に，Na:Cl比が1:1となっているので(Fig. 5)，この温泉水もまた，上述の2種類の熱水の混合により形成されたものと考えられる．そこで血の池地獄の温泉沈殿物の化学組成を用いて，以下に示す方法でこの考えの妥当性の検討を行った．

まず，混合過程において保存性の良いClに着目し，2種類の熱水(中性Na-Cl型と硫酸酸性型)の混合比を血の池地獄の温泉水のCl濃度から求め，その混合比の下で2種類の温泉水の混合として生成される仮想的な温泉水の主要化学成分(Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, SiO₂など)の濃度を算出した．次に，この計算によって求めた濃度と，実際に湧出している血の池地獄の温泉水の濃度の差が，温泉沈殿物として沈殿するものとしてAl₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂沈殿量を算出した．なお，血の池地獄の温泉沈殿物中にカオリナイトが検出されていることから(Fig. 3)，2種類の熱水の混合後の流動経路内で下式 [(1)と(2)] のようなナトリウム長石やカリウム長石の熱水変質反

Table 3 Chemical compositions of hot spring water of the Chinoike-Jigoku hot pool:
Concentrations except pH are in mg/l

表3 血の池地獄の温泉水の化学組成

Year	1972 ¹⁾	1976 ²⁾	1981 ³⁾	1985 ⁶⁾	1995	1996
pH	2.4	2.5	2.6	2.7	2.7	2.8
Cl	1003	1004	900	806	823	781
SO ₄	570	604	573	702	602	598
Na	700	720	621	543	532	530
K	103	202	115	93	96	96
Mg	17.6	21.2	19.9	31.6	17.7	17.4
Ca42	19.3	50.3	53.5	50.1	53.1	
Al	2.28	—	—	—	4.1	1.4
Σ Fe	5.17	2.7	7.9	—	2.2	3.5
SiO ₂	230	—	—	—	202	—
subsurface water temperature* (°C)	191	199	164	151	160	151

— : not analyzed, * : calculated by a geothermometer for acid thermal water⁷⁾ (analytical method for 1995 and 1996's samples)

Na, K, Ca, Mg : 1995 : Ion chromatography

1996 : Atomic absorption spectrophotometry

Cl, SO₄ : Ion chromatography

SiO₂ : Spectrophotometry (Molybdate yellow method)

Σ Fe : Spectrophotometry (1.10-Phenanthroline method)

Al : 1995 : Spectrophotometry (Stilbazo method)

1996 : Chelatometric titration (Cu-PAN method)

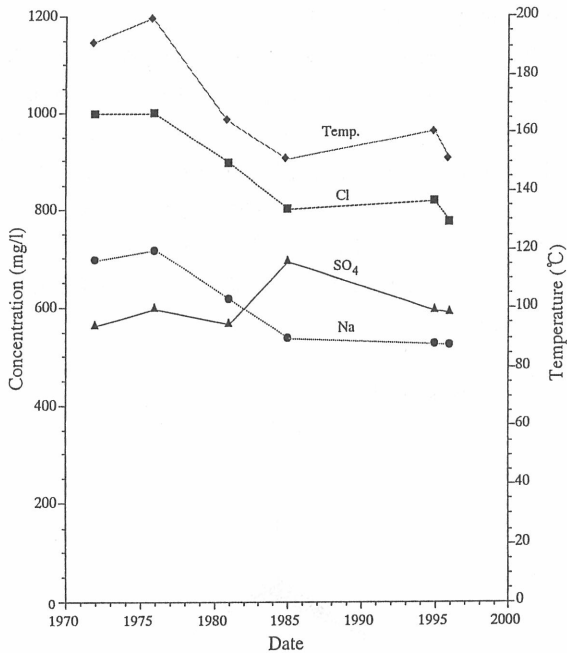


Fig. 4 Temporal variations of Cl, Na and SO₄ concentrations of hot spring waters from the Chinoike-Jigoku hot pool and subsurface water temperature beneath the hot pool calculated from main chemical composition of the Chinoike-Jigoku hot spring waters by the use of a geothermometer⁷⁾.

図4 血の池地獄の温泉水中のNa, Cl, SO₄濃度と、地化学温度計により推定した血の池地獄の地下の熱水温度の経時変化

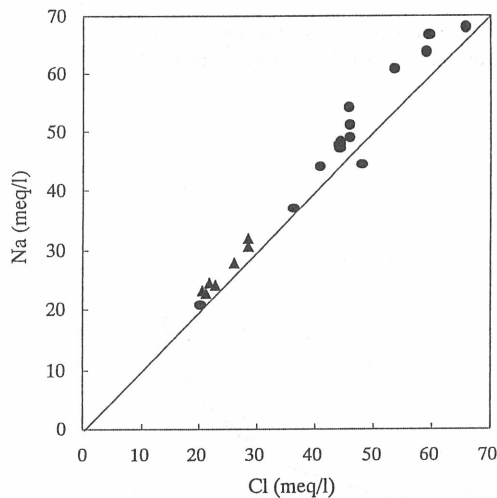
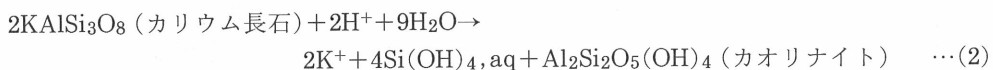
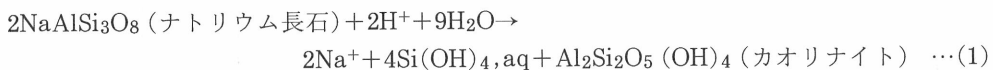


Fig. 5 Relationship between Na and Cl concentrations of hot spring waters of the Chinoike-Jigoku hot pool (▲) and other H-Na-Cl-SO₄ type hot spring waters in the northern part of the Beppu geothermal area (●). Data excluding the Chinoike-Jigoku are cited from Yusa et al.⁶⁾

図5 血の池地獄と別府北部地域の温泉水中のNaとClの当量関係

応によるカオリナイトの生成が起こっているものと思われるので、SiO₂については(1)および(2)の反応式によりその沈殿量を補正した。



同じ年代の分析値の得られている1970年代の温泉水のデータとして、Na-Cl型の熱水の代表では、かまど地獄の温泉水の化学組成⁹⁾を、硫酸酸性の熱水では明礬温泉山田屋の温泉水の分析データ⁹⁾を利用し計算を行った。これらの温泉水はいずれも血の池地獄の上流部に位置する(Fig. 1)。

また血の池地獄の温泉水の化学組成には、これと同時期の古賀の分析値¹⁾を用いた。

このようにして導出した仮想的な沈殿物と実際の血の池地獄の沈殿物の化学組成の比較の結果をFig. 6に示す。両者の化学組成が類似していることから、血の池地獄の温泉沈殿物は基本的に上述の2種類の熱水が混合した結果、生成したのと考えて良いだろう。この結果は、必然的に、血の池地獄の温泉水が高温で中性のNa-Cl型の熱水と、比較的低温でFeを多く含む硫酸酸性の熱水の混合により形成されたものであることを示している。なお、硫酸酸性熱水は、Na-Cl型熱水から分離したH₂Sの酸化により生成した硫酸が、浅層地下水に溶け込んで形成されたものと考えられている¹⁰⁾。Fig. 7は、これまでに得られている知見に基づいて描いた、血の池地獄の温泉水および沈殿物の形成に関する概念モデルである。

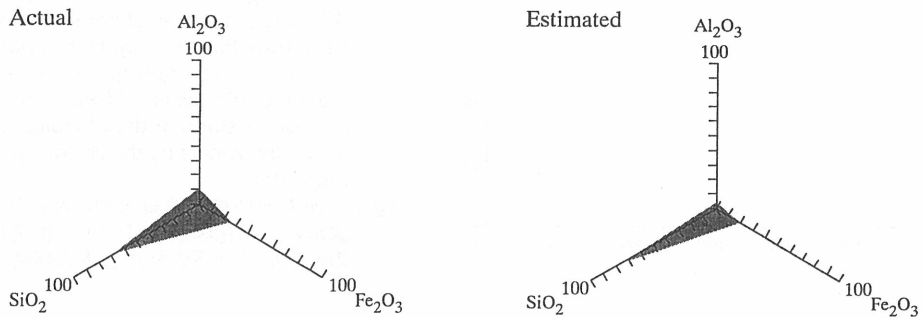


Fig. 6 Relative Fe₂O₃, Al₂O₃ and SiO₂ contents of actual and estimated hot spring deposits of the Chinoike-Jigoku hot pool. For estimation procedure of the chemical compositions see in the text.

図6 血の池地獄の沈殿物と推定した沈殿物の化学組成

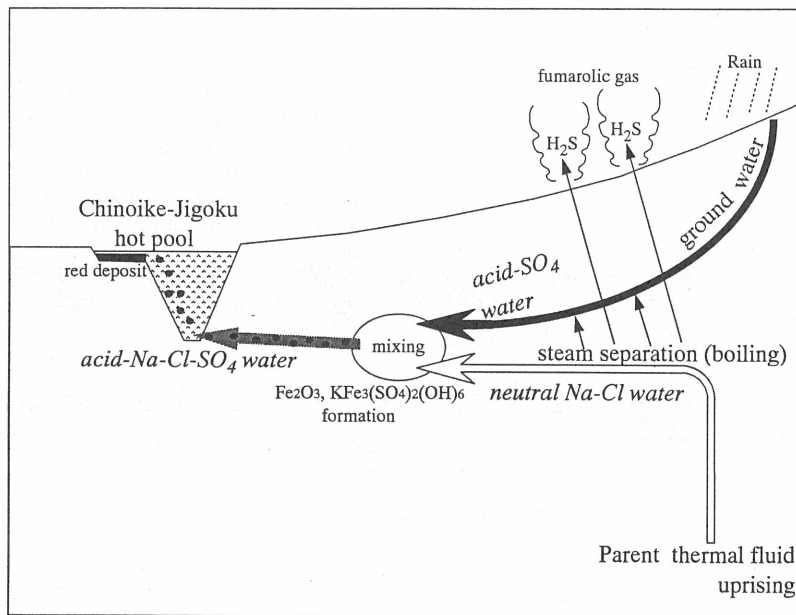


Fig. 7 Schematic model of subsurface hydrothermal system beneath the Chinoike-Jigoku hot pool.

図7 血の池地獄の地下の熱水流動モデル

このモデル(Fig. 7)に立脚して最近の血の池地獄の温泉水のNa, ClおよびSO₄の濃度変化を改めて見てみると、これらの変化は前述の2種類の温泉水の混合割合が変化したことにより起きているとして、定性的にはうまく説明できる。つまり、近年ほど血の池地獄の温泉水に占める高温のNa-Cl型温泉水の割合が減少し、低温の硫酸酸性型温泉水の割合が増加していることが考えられる。他方、血の池地獄の地下深部の熱水温度も、このような温泉水の混合比の変化が原因で低下したとして十分に説明可能である。

4. おわりに

1972年から1996年にかけての血の池地獄の温泉沈殿物の化学および鉱物組成の検討により、沈殿物中のJarositeの含有量が近年になるほど増加していることが判明した。一方で、血の池地獄の温泉水の化学組成を用いて地下の熱水温度を推定したところ、1972年から1996年にかけて最大で50℃低下しているという結果が得られた。JarositeはHematiteに比べ熱力学的には低温条件下で安定に存在するとされているので¹¹⁾、このように血の池地獄の地下深部の熱水温度が低下したために温泉沈殿物中のJarositeが増加し、血の池地獄の黄色化が起きたものと推測される。

今回の報告では、沈殿物の色彩変化の原因であると推定したJarosite生成反応などについての物理化学的な考察は、高温条件下におけるその熱力学定数が整備されていないため十分に行えなかった。今後、それらの定数を高温実験により求め、Jarositeを含む鉄質沈殿物間の安定関係を明らかにし、過去の沈殿物には含まれていなかったJarositeが、なぜ最近の沈殿物に含まれるようになったのかを明らかにする予定である。

謝 辞

沈殿物・温泉水の採取を快諾され、様々な有益な情報を提供して下さった血の池地獄の中村清典氏、山浦功氏に深謝いたします。現地での試料採取などにおいて、御協力いただいた京都大学理学部附属地球熱学研究施設北岡豪一助教授に心より感謝します。最後に、有益なコメントを頂いた査読者諸氏に深謝いたします。

引用文献

- 1) 古賀昭人：大分県温泉調査研究会報告，**23**, 72-74, 1972.
- 2) 吉田哲雄，湯原浩三，中江保男，野田徹郎：温泉科学，**29**, 10-18, 1978.
- 3) 湯原浩三，江原幸雄，野田徹郎，中尾晴次：温泉科学，**32**, 153-163, 1982.
- 4) 大沢信二，大上和敏，由佐悠紀：温泉科学，**46**, 13-19, 1996.
- 5) 岩崎岩次，福富 博，樽谷俊和：日化誌，**75**, 282-286, 1954.
- 6) 由佐悠紀，神山孝吉，川野田実夫：大分県温泉調査研究会報告，**41**, 13-24, 1989.
- 7) 大上和敏，大沢信二，由佐悠紀，川野田実夫：温泉科学，**46**, 87-98, 1996.
- 8) 大沢信二，由佐悠紀：平成7年度科学研究費補助金研究成果報告書，研究課題番号05452078，103-114, 1996.
- 9) 大分県厚生部：大分県鉱泉誌，468p, 1970.
- 10) Allis, R.G. and Yusa, Y.: Geothermics, **18**, 743-759, 1989.
- 11) Stoffergen, R.E.: Geochimica et Cosmochimica Acta, **57**, 2417-2429, 1993.