

短 報

## 別府血の池地獄の温泉沈殿物の色彩変化

京都大学理学部附属地球物理学研究施設<sup>\*1</sup>, 大分大学大学院教育学研究科<sup>\*2</sup>,

<sup>#</sup>現在 京都大学理学部附属地球物理学研究施設

大沢 信二<sup>\*1</sup>, 大上 和敏<sup>\*2#</sup>, 由佐 悠紀<sup>\*1</sup>

(平成8年3月15日受付, 平成8年4月1日受理)

### Discoloration of Hot-spring Deposits of the Hot Pool "Chinoike-Jigoku", in Beppu Geothermal Area, Central Kyushu, Japan

Shinji OHSAWA<sup>\*1</sup>, Kazutoshi OUE<sup>\*2#</sup> and Yuki YUSA<sup>\*1</sup>

<sup>\*1</sup>Beppu Geophysical Research Laboratory, Kyoto University

<sup>\*2</sup>Graduate School of Education, Oita University

<sup>#</sup>Present address: Beppu Geophysical Research Laboratory, Kyoto University

#### Abstract

Chinoike-Jigoku hot pool in the Beppu geothermal area shows a bloody color due to hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) deposited at the bottom of the pool. They say that the color of the pool seems to have changed for recent 5 years. We conducted a quantitative test to the color of the hot spring deposits collected on Oct. 1, 1990 and on Mar. 27, 1995 with a colorimeter.  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$ , which are the color indicators standardized by Commission International de l'Eclairage in 1976, of the deposits collected in 1990 are 29.7-30.7, 19.2-20.4 and 28.7-29.5, respectively. On the other hand,  $L^*$ ,  $a^*$  and  $b^*$  of the deposits taken in 1995 are 35.3-37.9, 14.9-16.4 and 27.6-28.1, respectively. The results show that the color of the red deposits in the Chinoike-Jigoku hot pool became yellowish in 1995 compared with in 1990. Powder X-ray diffractometry and X-ray fluorometry of the bloody color deposits suggest that the discoloration of the Chinoike-Jigoku hot pool may be caused by increasing jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) content of the deposits at the bottom of the pool.

血の池地獄は、別府温泉の北縁に位置する天然の高温湯沼である(Fig. 1). 湯沼内には名称の由来となった赤色の温泉沈殿物が堆積しており、その希少性から活発な研究が行われてきた<sup>1~3)</sup>. それらの研究により、沈殿物の化学組成などが明らかにされ、その生成機構が示された. その後、血の池地獄の沈殿物に関する研究は、湯原らの1982年の報告<sup>4)</sup>を最後に行われていない. 最近、「血の池地獄の赤味が変わってきたように思える」という話をしばしば耳にするよう

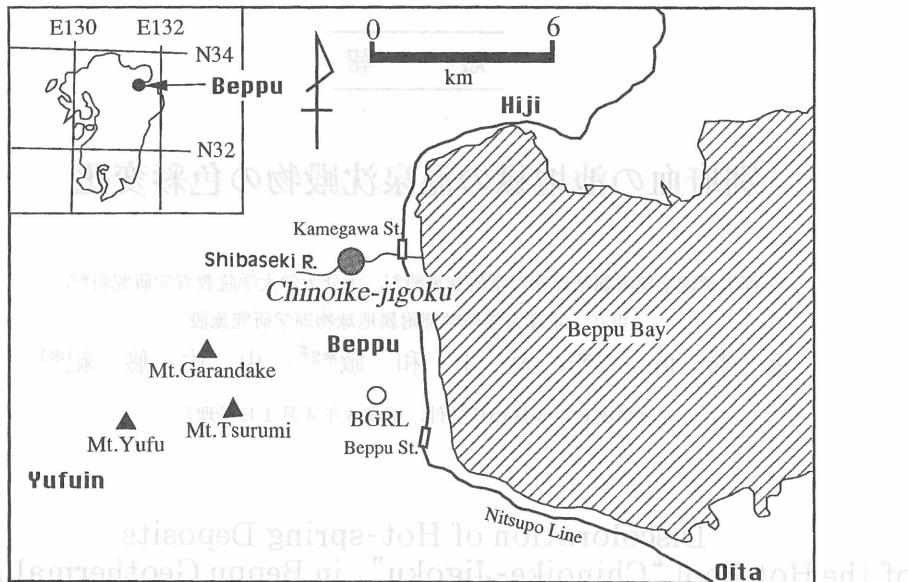


Fig. 1 Locality map of Chinoike-jigoku hot pool in Beppu city, central Kyushu, Japan.

なった。支配人の中村清典氏によれば、1990年頃からしだいに色あいに変化が見られるようになり、同時に沈殿物の生成量も減少してきたということである。我々は、これまで温泉学の分野ではほとんど応用されたことのない色彩学的手法を利用し、言われているような血の池地獄の色の変化が現実に進行しているかどうかを定量的に検討したので報告する。\*

血の池地獄は、平面的には一辺が約45mの正三角形に近い形状をしている(Fig. 2)。西半部は東半部よりかなり深く、上方に開いたロウト状の凹地を形成しており、最深部は26mである。その最深部付近には熱水の湧出口があるとされている<sup>3)</sup>。東半部は10数cmの浅瀬になってしまっており、そこに赤色の温泉沈殿物が堆積している(Photo 1-I)。湯沼の東端には熱水の流出口があり、沈殿物は熱水とともにここから排出されており、しばしば下流の柴石川へ多量の沈殿物の流出が起こる<sup>2)</sup>。

検討に用いた赤色温泉沈殿物は、湯沼全体の沈殿物を代表すると考えられる流出口付近のものを熱水と一緒に採取した。試料の採取日は、色あいに変化が見られ始めたと言われている1990年10月1日と最近の1995年3月27日である。1990年の試料は、著者の一人(由佐)により採取され、京都大学地球物理学研究施設の地下の冷暗所に保管されていたものである。まず、採取した赤色沈殿物をそれと同時に採取した熱水試料中に懸濁させ、透明なガラス瓶に入れて、晴天時に直射日光の当たらない場所で肉眼により観察した(Photo 1-II)。写真の試料Aと試料Bはそれぞれ1990年10月1日、1995年3月27日に採取したも

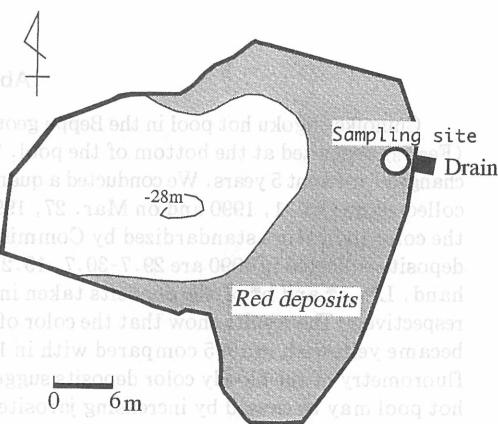


Fig. 2 Sampling site of red deposits at Chinoike-jigoku hot pool.



Photo 1 I : Photograph of Chinoike-Jigoku hot pool taken in full sunlight on October 19, 1995;

II : Comparison of color of red deposits collected from Chinoike-Jigoku hot pool on Octborer 1, 1990 (A) and March 27, 1995 (B) . Deposits samples are suspended in thermal water samples in transparent vials. Photograph was taken in the shade of the building of BGRL to direct sunlight



のである。筆者らには、試料Aよりも試料Bのほうが、わずかではあるが黄色味を帯び、鮮やかさがなく、明るく感じられる。読者の感想は、いかがであろうか？このような問い合わせをしたわけは、肉眼的な色の認識には個人差のあることが知られているからである。すなわち、色の違い、正確には色相(色あい)、彩度(鮮やかさ)、明度(明るさ)のとらえ方は、観察者によりまちまちであり、肉眼的な判断にはかなりのあいまいさが含まれる。したがって、肉眼的な観察だけから、1990年と1995年の間で血の池地獄の色に変化が見られたと即断することはできない。そこで、色の変化を定量的、かつ客観的に観察するために、色彩測定を行った。  
測定には、色彩色差計CS-100(ミノルタカメラ製)を用いた。また、各国の工業規格で採用されている表色法の一つであるL\*a\*b\*表色系(1976年に国際照明委員会で規格化され、日本でもJISで採用されている[JIS Z8729])に測定結果を表すために、データプロセッサDP-101(ミノルタカメラ製)を色彩色差計に接続して使用した。計測に用いた試料は、肉眼観察用に調整したもので、北空昼光条件下(表面色の色合せに用いる自然の昼光で、日の出3時間後から日の入り3時間前までの、太陽光の直射を避けた北窓からの天空光)で測定した。装置の校正は、ミノルタカメラ製D65白色校正板CS-A21を用いて行った。なお、測定は各試料とも5回ずつ行った。測定により得られるL\*, a\*, b\*は以下のとおりである。L\*は明度を示し、色相と彩度を示す色度がa\*, b\*で表される。色相はa\*値とb\*値を成分とするベクトルの方向で表され、ベクトルの長さが彩度を示す。測定データは本来L\*-a\*-b\*直交座標上に表示されるものであるが、紙面に表された3次元座標は見づらいので、L\*軸を除いたa\*-b\*図上にプロットした(Fig. 3)。なお、L\*値は欄外の囲みに示した。Fig. 3に示されたデータ点の示すベクトルの方向から、1990年と1995年のいずれの試料も帶黃赤色の色相を示すことが分かる。そして、後者は前者よりわずかに黄色軸(b\*)の方に寄っていることから、相対的に黄色味の帶び方が強いと言える。ベクトルの長さは1990年採取試料より1995年のものが短いので、彩度は新しい試料ほど低いことが分かる。また、L\*の大小関係から、明度については、1995年の試料が1990年のものより高い。これらの測定結果をやさしい言葉で言い換えると、「1990年10月1日に採取された沈殿物に比べ1995年3月27日に採取されたものは、やや黄色味を増し、鮮やかさは減り、そして明るさが増加している」ということになる。これは、観察者の視覚能力の差が一切反映されない客観的な判定結果であり、少なくとも最近の5、6年間に血の池地獄には色の変化が起こっていたとみて間違いない。

血の池地獄の赤色の原因は、湯沼の底に堆積する温泉沈殿物に含まれている赤鉄鉱( $Fe_2O_3$ )によるものとされている<sup>2,3)</sup>。赤鉄鉱の粉末は、周知のように相当に赤色が強く(赤褐色)、1960年代に撮影された血の池地獄の写真を見ると、確かに赤鉄鉱粉末に近い色あいを示している。そこで、1990年代に観察された変色(黄色化)が何に起因するのかを探るために、予察的な分析を行った。

今回行った分析は、先の色彩測定に用いた沈殿物試料の粉末X線回折分析とケイ光X線分析で

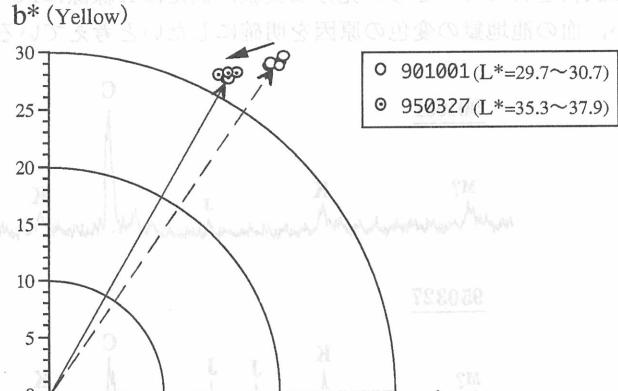


Fig. 3 Result of color measurement of red deposits from Chinoike-Jigoku hot pool on October 1, 1990 and March 27, 1995 (a\*-b\* chromaticity diagram).

ある。それぞれの結果をFig. 4 と Fig. 5 に示す。1990年10月1日と1995年3月27日に採取した沈殿物の粉末X線回折パターンには赤鉄鉱のものは現れていない。これは、X線源にCu-K $\alpha$ 線を使用しており、赤鉄鉱に対する検出感度が充分でないためであるが、沈殿物の色あいからみて(Photo 1-II), 1990年以前に採取された沈殿物と同様に赤鉄鉱(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>2,3)</sup>も含まれていると考えてよいであろう。吉田らが行った1976年採取の血の池地獄の沈殿物の粉末X線回折分析では、本研究と同様にCu-K $\alpha$ 線をX線源に使用しているにもかかわらず、赤鉄鉱のピークが得られていることから<sup>3)</sup>、1990年代に入り温泉沈殿物に含まれる赤鉄鉱の含有率は低下したものと思われる。吉田らの報告<sup>3)</sup>に示されている古い沈殿物のX線回折パターンには、鉄ミョウバン石(KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>)のピークは現れていないが、今回我々が行った新しい温泉沈殿物の測定では鉄ミョウバン石が検出された(Fig. 4)。鉄ミョウバン石の粉末は一般に黄褐色をしており、この存在が赤色沈殿物の黄色化に寄与しているものと推定される。なお、沈殿物中に存在が確認されたその他の鉱物(モンモリロナイト、カオリナイト、クリストバライト)はいずれも白色鉱物であり、沈殿物の彩度や明度の変化に寄与することはあっても赤色の黄色化の原因にはなりえない。Fig. 4 とFig. 5 に示されているように、鉄ミョウバン石の粉末X線回折のピーク強度やケイ光X線分析のカリウムと硫黄のピーク強度は、1990年10月1日に採取された沈殿物に比べ1995年3月27日に採取されたものが大きく、鉄ミョウバン石の含有率が高いことを示している。この含有率の大小は、黄色味の帶び方の程度と正の相関をもっており、これもまた鉄ミョウバン石の存在が赤色温泉沈殿物の黄色化に寄与しているということを示唆している。以上の議論から、鉄ミョウバン石の含有率の増加と赤鉄鉱の含有率の低下があいまって、血の池地獄の色変化に結びついたと結論づけられそうである。しかし、議論に用いた測定データや資料は、必ずしも満足できるものではなく再検討を要する部分が多い。今後、1990年より古い血の池地獄の沈殿物を“発掘”し、今回採取した試料を含めて、さらに充分な実験、例えばX線源にFe-K $\alpha$ 線を使用した粉末X線回折測定を行い、血の池地獄の変色の原因を明確にしたいと考えている。

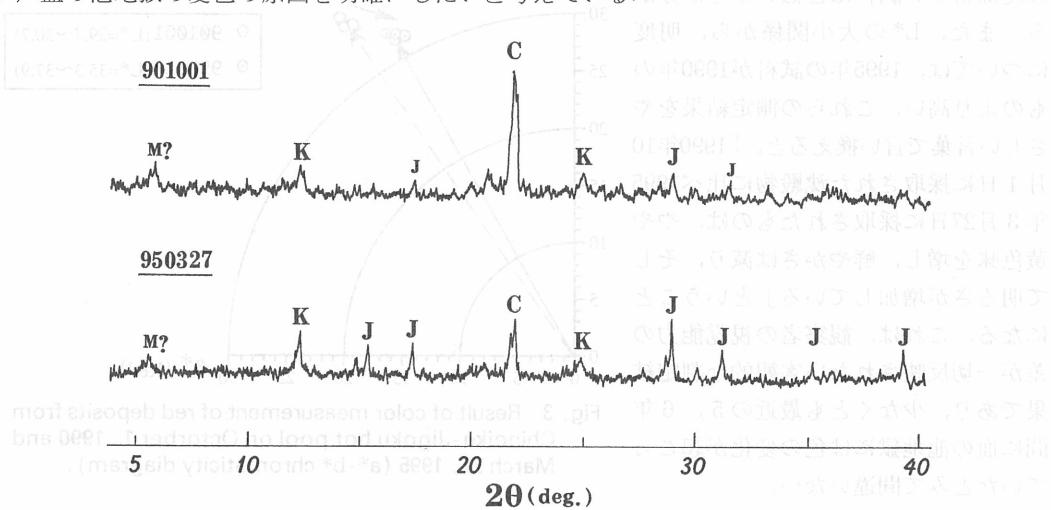


Fig. 4 Results of Powder X-ray diffractometry of deposits from Chinoike-Jigoku hot pool on October 1, 1990 and March 27, 1995.  
M: montmorillonite, K: kaolinite, C:  $\alpha$ -cristobalite, J: jarosite.  
(Measuring conditions) Cu-target with Ni-filter, 30kV, 15mA, SLITS: 1° - 0.15mm-1°, SCAN: 2θ 1° / min., HIGH VOLTAGE: 1200V, TIME CONSTANT: 1sec, RANGE: 400cps [Toshiba ADG301].

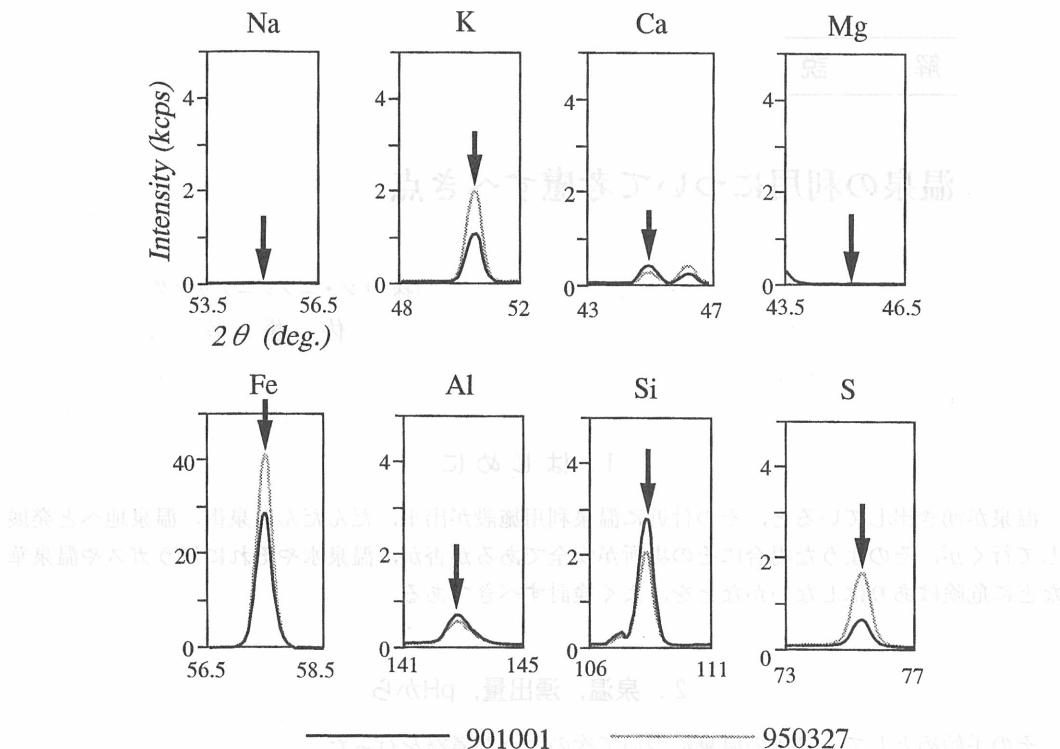


Fig. 5 Semi-quantitative X-ray fluorescence analyses of powder samples of Chinoike-Jigoku hot pool deposits collected on October 1, 1990 and March 27, 1995. (Measuring conditions) Cr-target, 50kV, 20mA, STEP ANGLE: 0.02°, MEASURING TIME: 0.5sec./step, ANALYTICAL CRYSTAL: K, Ca, Mg, Al, Si; EDDT, Na; TAP, Fe; LiF [Rigaku SYSTEM3030]

### 謝 辞

本研究は、筑波大学理学部の吉田哲雄先生の指導のもと、筑波大学理学部の沈殿物の採取を快諾され、さまざまな情報を提供して下さった血の池地獄支配人の中村清典氏に深謝いたします。また、色彩色差計を快く貸与して下さったミノルタカメラ販売株式会社の戸谷哲也氏とその手配に労を惜しまれなかった北原商事の岐津 薫氏に感謝いたします。最後に、有益なコメントをいただいた匿名査読者に深謝いたします。

### 文 献

- 岩崎岩次, 福富実博, 樽谷俊和: 日化誌, **75**, 282-286, 1954
- 古賀昭人: 大分県温泉調査研究会報告, **23**, 72-74, 1972
- 吉田哲雄, 湯原浩三, 中江保男, 野田徹郎: 温泉科学, **29**, 10-18, 1978
- 湯原浩三, 江原幸雄, 野田徹郎, 中尾晴次: 温泉科学, **32**, 153-163, 1982