

# 別府血の池地獄の希土類元素と硫黄同位体比に関する研究

九電産業株式会社 ○前野真実子 島田雄樹 能登征美 福島通夫

## 背景① 血の池地獄について



図1 血の池地獄（別府血の池地獄HPより）  
場所：大分県別府市野田  
泉質：酸性鉻泉  
面積：約1300m<sup>2</sup>(420坪・840畳)  
深度：約30m  
(粘土のため最深部不明)  
摂氏：約78度  
湧出量：約1800kl./日  
(別府血の池地獄HPより)

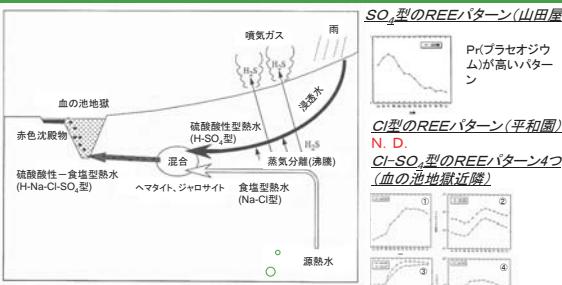
## 背景② 血の池地獄の黄色化と現在の熱水流動モデルについて

血の池地獄では、近年熱泥が黄色化していることが報告されている。これは、1970年台から急激に増加している、黄色の鉱物のJarosite ( $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ )呼ばれる3価の鉄明礬が原因であることが明らかにされている。

血の池地獄における、HematiteやJarosite鉱物の生成モデルとして、热水系モデルが提唱されており、その概念図を図1に示す。血の池地獄の温泉水は食塩型热水と硫酸酸性型热水の混合物であり、この混合割合がHematiteとJarositeの生成に影響していると考えられている。食塩型热水(250~300°C)の混合割合が増加するとHematite含有量が増加し、硫酸酸性型热水(~100°C)の混合割合が増加すると、低温状態で安定なJarositeの含有量が増加する。近年のJarositeの増加は地下での硫酸酸性热水の割合が増えていることを示唆していると言われているが、研究例が少なく、不明な点も多い。

### 目的

本研究では  $\delta^{34}S$  と希土類(REE)パターンから血の池地獄の熱水流動モデルについての考察を行う



式(2)  $SO_2$ 由来  
 $4SO_2 + 4H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + H_2S$   
純い硫黄が  $H_2S$  になりやすく、その  $H_2S$  由来の  $\delta^{34}S$  の同位体比は低い値を示す。

式(3)  $H_2S$  由来  
 $3SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + S$   
 $H_2S$  由来の  $SO_2$  の  $\delta^{34}S$  と比べ、 $SO_2$  由来の  $SO_4$  の  $\delta^{34}S$  は高い値を示す。

Jarosite の硫黄のソースである  $SO_4$  型の热水 ( $H_2S$  由来) の  $\delta^{34}S$  は低い値を示すと考えられる



Jarosite の  $\delta^{34}S$  値は低い?

## 実験内容



### サンプリング

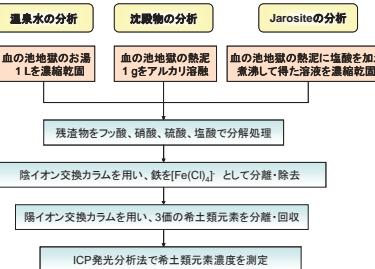


### REE分析

・血の池地獄の温泉水  
・血の池地獄の熱泥  
・熱泥に1M塩酸を加えて8時間煮沸した溶液(Jarositeを抽出する目的)

以上、3つの試料について左に示すフローにしたがって希土類元素の定量分析を行った。

また、Jarositeが抽出できていることは、XRDにより確認した



### 硫黄同位体比分析

1.0 μmのメンブランフィルターで温泉水を濾過し、陰イオン交換カラムを用いて  $SO_4$  を遊離させた後、塩化バリウム溶液( $BaCl_2$ )を加え、硫酸バリウム( $BaSO_4$ )を沈殿させた。24時間ほど放置した後、硫酸バリウムの沈殿を45 μmのメンブランフィルターで濾過し乾燥させた。乾燥させた硫酸バリウムと五酸化バナジウム( $V_2O_5$ )を混合しスズカセブリに包み、加熱分解することによりニ酸化硫酸ガス( $SO_2$ )を発生させて分析を行った。硫黄同位体比は安定同位体比質量分析計(EuroVector社製、及びIsoprime社製 IsoPrime)を用いて測定した。血の池沈殿物についても、(V-O)と混合しスズカセブリに包み、同様の操作を行つた。

(本研究では、岡山大学に測定を依頼した)



図4 当社所有の安定同位体比質量分析計  
・製造業者: Isoprime Ltd. ・型式: IsoPrime

## 結果1 血の池沈殿物のX線粉末回折

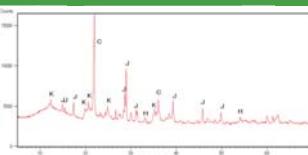


図5 血の池沈殿物の粉末X線回折分析結果  
(C: α-Cristobalite, K: Kaolinite, J: Jarosite, H: Hematite)

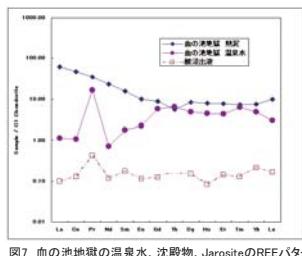
塩酸処理後は、Jarositeのピークは検出されなかつた。  
Jarositeが溶出ししている溶液のREE濃度を測定する

図6 沈殿物に塩酸を加えて8時間煮沸した後の粉末X線回折分析結果  
(C: α-Cristobalite, K: Kaolinite, H: Hematite)

## 結果2 REEパターン

表1 血の池地獄の温泉水、沈殿物、JarositeのREE濃度

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
血の池地獄 沈殿物	14.9	29.0	3.24	10.7	2.35	0.57	1.76	0.20	2.08	0.44	1.25	0.18	1.21	0.24
血の池地獄 温泉水	0.26	0.65	1.52	0.33	0.27	0.13	1.13	0.23	1.21	0.24	0.68	0.16	0.78	0.07
Jarosite ( $\delta^{34}S = 22\text{‰}$ )	1.00	1.31	4.37	1.18	1.76	1.14	1.26	9.42	1.53	0.83	1.43	1.28	2.16	1.70



- ・血の池沈殿物は、軽希土類に富んでおり、鶴見岳と同じ火成岩のREEパターンを示した。
- ・温泉水はPrが高く、中～重希土類に富むREEパターンを示した。
- ・浸出液(Jarosite)は平坦なREEパターンを示したが、Prが高く、温泉水に類似していた。

## 結果4 同位体比分析結果

分析項目	血の池沈殿物	血の池温泉水	周辺の雨水(循環水)
pH	—	2.8	6.7
硫酸イオン	—	558 ppm	34 ppm
硫化水素	—	検出不可	検出不可
チオ硫酸イオン	—	検出不可	検出不可
$\delta^{34}S$	21.6‰	21.7‰	7.0‰

・硫黄同位体比の結果において、血の池沈殿物(21.6‰)と血の池温泉水(21.7‰)の結果が同程度の値を示していることから、血の池沈殿物は血の池温泉水から沈殿したものであると考えられる。ちなみに、血の池沈殿物中の硫黄は、すべてJarositeと考え差し支えないとの報告がある。これより、熱水流動モデル中の混合地点以降にJarositeが生成したと考えられる。

・ $\delta^{34}S$ より、Jarositeの硫黄のソースは、 $H_2S$ 由來の  $SO_4$  型ではなく  $SO_2$  由來の可能性が高い。

## 考察 热水流動モデルについて

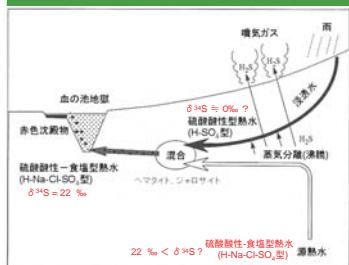


図10 血の池地獄の地下の熱水流動モデル(改良版)

・血の池地獄の温泉水はREEパターンは、Prが高く、中希土類が山形になる傾向を示した。  
・ $SO_4$ 型(山田屋)と、 $Cl-SO_4$ 型(タイプ②)の合成により、Prが高く、中希土類が山形になるパターンが再現できた。  
・血の池沈殿物の  $\delta^{34}S$ (21.6‰)は、 $H_2S$ 由來のそれよりも高い値を示し、 $SO_2$ 由來である可能性を示唆している。  
・Jarositeは、Prが高い傾向を示した。  
・血の池沈殿物(21.6‰)と血の池温泉水(21.7‰)の結果が同程度の値を示してた。



・血の池地獄は、 $SO_4$ 型と $Cl-SO_4$ 型の混合物  
・混合した場所で、Jarositeが沈殿する  
・Jarositeの硫黄のソースは、 $Cl-SO_4$ 型热水

## まとめと今後の展望

・REEパターンと硫黄同位体比から、血の池地獄の熱水流動モデルが、 $SO_4$ 型と、 $Cl-SO_4$ 型の混合によるものであると示唆された。これが事実ならば、 $Cl-SO_4$ 型の热水の  $\delta^{34}S$  は血の池の  $\delta^{34}S$  よりも、重い値を示すはずである。今後は、これらの  $Cl-SO_4$  型の硫黄同位体比を測定し検討を行う。また、現在の  $SO_4$  型热水の割合が多くなったため Jarositeが増加したのだとすると、血の池沈殿物、温泉水の  $\delta^{34}S$  は低くなることが予測されるため、モニタリングを行う。  
・血の池温泉水のREEパターンとシミュレーションで得られたREEパターンを比べると、同様にPrが高くなっているが、実際の温泉水のほうが、よりPrに富むREEパターンであることがわかる。山田屋のほかにも、 $SO_4$ 型の温泉水で、Prに富むものがいる可能性があるので、調査を行う。また、これらの热水が実際に、混合・加熱されることによりパターンが変化することを考えられるため、合成実験等を行う。  
・血の池沈殿物全体は、鶴見岳と同じREEパターンをしているが、沈殿物中のJarositeは、血の池温泉水と同じようなパターンをしていることが明らかとなった。REEパターンを用いて解析には、岩石全体ではなく、鉱物ごとのREEパターンを得る必要がある。