

# 古代木造建造物のベンガラ塗装に関する研究（Ⅰ）

## —豊後国風土記に記された「赤湯泉（あかゆ）」の赤泥状沈殿物に関する基礎的調査—

北野 信彦

●キーワード：豊後国風土記（Ancient manuscripts『Bungo-Fudoki』）、赤湯泉（あかゆ）（Akayu；hot spring water）、赤泥状沈殿物（precipitation red clay）、ジャロサイト（Jarosite； $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$  or  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、赤泥ベンガラ（akadoro-bengala；hematite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）

### 1. はじめに

日本の文化は木の文化であると言われる。日本には古くから豊富で良質な森林資源を用いた木造建造物が数多く作られており、現在、ユネスコの世界文化遺産に登録されている法隆寺や平等院などの寺院伽藍群、姫路城や二条城などの城郭殿舎建築といった大型建造物はその代表的な存在である。その一方で、茅葺や合掌造りの古民家群なども含め、日本人の生活や歴史と木造建造物との関係は密接である。

さて、このような歴史的もしくは伝統的な木造建造物に関する研究は、これまで建築史学の分野でもっぱら行なわれ、建物の力学的構造や構築技術などに関する研究成果には多くの蓄積がある。しかし木造建造物は、常に白木のままであったわけではなく、多くの場合は部材の表面保護や装飾のために何らかの外観塗装が施されていた。万葉集による奈良の都の枕詞は「あおによし」で始まる。これは奈良の平城宮建造物や東大寺、興福寺などの大規模な寺院伽藍群の屋根瓦や外観塗装の色彩を表現したものであるという意見もある。また、日光社寺群や芝増上寺などの徳川家霊廟建造物群の絢爛豪華な彫刻や

外観塗装の色調は、幕藩体制下における徳川將軍家の權威を絶えず象徴的に印象づけてきた。さらに「ベンガラ格子」の言葉でも表現されるように、今日でも京都祇園や金沢花街などの伝統的建造物群のイメージに外観塗装の色調を表現する場合も多い。

ところが木造建造物の外観塗装材料に関する研究は、建造物内陣の絵画や文様彩色の顔料などの材料に関する研究が極めて精緻に行なわれてきたことは異なり、あまり注目されてこなかった。この大きな理由は、木造建造物は常に外気にさらされる。そのため、紫外線や風雨、さらには塵などによる劣化から部材表面を保護する目的で塗装される外観塗装材料は、数十年単位で行われる建物修復作業時に、従来の塗装材料をある程度除去してから新たに塗り替え作業を行う場合が多く、その修復記録もほとんど現存しない。すなわち、現存する木造建造物では創建当時の状況やその後の修復の履歴を確認することが極めて困難であることが一因としてあげられよう。その一方で、建造物に使用された外観塗装材料、結果として視覚的に表現される建造物外観の色調は、それぞれの建造物自体のイメージを大きく左右する。そのため、それぞれの木造建造物が創建された当初、創建に直接携

わった人々、とりわけ城郭殿舎建築や寺院伽藍群の建造を指揮した為政者側は極めて注目したことは容易に想定される。

筆者はこの点を考慮に入れてここ十数年来、意義深いにもかかわらず対象資料自体が極めて限定される歴史的もしくは伝統的な木造建造物の外観塗装材料に関する基礎的調査を進めてきた。この際、(1)文献史料に記載されている外観塗装材料の製法や使用に関する文献史的な調査、(2)建造物自体はすでに消滅しているが、往年の外観の色相や状態に関する情報を有する遺跡出土の軒平瓦や建造物部材に付着もしくは塗布された外観塗装材料の性状と使用に関する分析化学的な調査、(3)建造物に使用されたと考えられる外観塗装材料の製法と基本的な性状に関する復元実験を含む材料学的な調査、の大きく3つに分類される検証方法を採用している。

さて、奈良時代の諸国の地誌・民俗誌を集成した書物である『風土記』には、建造物の外観塗装材料の調達に関するわが国最初の記述がある。本稿では、このうちの『豊後国風土記』にみられる「赤湯泉（あかゆ）」の赤泥状沈殿物について、赤色顔料としての基本的な性状と製法に関する基礎的な調査を行ったので、その結果を報告する。

## 2. 『豊後国風土記』にみられる 「赤湯泉（あかゆ）」の記述

『風土記』は、和銅6年（713）の元明天皇撰進により編集された日本最古の地理書として知られ、播磨・常陸・豊後国など各地の地名の由来や伝承、産物や田畑の収穫についての情報が多く記録されている。本来は断片的に残存していた記紀の記述などを用いて諸国の状況把握を行なうために、奈良平城京の中央政庁において合冊として編集し直して纏めた書物であるとされるが、天平風土記や和銅風土記などに分類されるとする諸説もあり、詳細な成立年代は不明である。ただし、平城京への遷都が和銅3年（710）、『古事記』編纂が和銅5年（712）、『日本書紀』編纂が養老4年（720）であり、本書自体は霊亀元年（715）制定の郡郷制（郷里制）に基づいて記述されているため、成立年代はこれからあまり年代が離れないほぼ同時期と置く説が一般的である（吉田 訳：

1969）。

さて、本稿が取り上げる『豊後国風土記』は、大宰府政庁が取りまとめた豊後国（現在の大分県）の地誌である。このうちの「速見の郡」に関する記述のなかに、赤湯泉（あかゆ）の項目がある。そこには「郡役所の西北にある。この湯泉の穴は郡の西北の竈門山にある。周囲は十五丈余り、湯の色は赤くて泥がある。これを使って家屋の柱を塗ることができる。泥は流れて外へ出てしまえば、変じて清水となり、東の方に下って流れる。それで赤湯泉（あかゆ）という。」と記されている。この文面からは、赤湯泉（あかゆ）とは豊後国の郡役所の西北の竈門山に所在する温泉であり、この温泉沈殿物である赤泥を回収して建造物の柱の外観塗装材料として使用したことが理解される。ここで、問題となるのが赤湯泉（あかゆ）と呼ばれる温泉の所在である。『豊後国風土記』は、赤湯泉（あかゆ）の項目に続いて、同じ豊後国の郡役所西方には、「郡役所の西北にある。この湯の井は郡の西の河直山の東の岸にある。口径は一丈余りで湯の色は黒い。泥は普通は流れない。人がこっそり井のほとりにいって大声で叫ぶと、驚き鳴って湯の湧きあがること二丈余りである。その湯気は猛烈に熱く、それに向かって近づくことはできない。近辺の草木はすべて枯れしぼんでいる。それで怒湯という。土地の人の言葉で玖倍理湯（くべりゆ）の井という。」と記述された歇間源泉が、さらに郡役所の西には柚富（ゆふ）の郷が所在し、この柚富の郷の西には由布の峰が存在すると記している。豊後国郡役所は、現在の別府市近辺の速水郡古国府（郷）に所在すると考えられるため、その西方に位置する柚富（ゆふ）の郷および由布の峰は、現在では温泉地として著名な由布院町と由布岳であろう。そして、由布岳と別府市内の中間に位置する竈門山の温泉とは、別府鉄輪温泉地である。事実、別府鉄輪温泉地には、古くから「地獄湯」と呼ばれる源泉の数々が観光名所として知られている。そのため、この鉄輪温泉の源泉で特に温泉沈殿物が赤色を呈することで有名な「血の池地獄」の源泉池こそが、本稿が取り上げる「赤湯泉（あかゆ）」に相当すると考えられるのである（Photo 1, 2）。

さて「血の池地獄」の源泉の特徴は、その名が示すように温泉沈殿物が他に比して赤泥状を呈することにある。



写真1

Photo 1 View of 「Chinoike-jigoku」 hot spring, Beppu-Kannawa area, Oita.

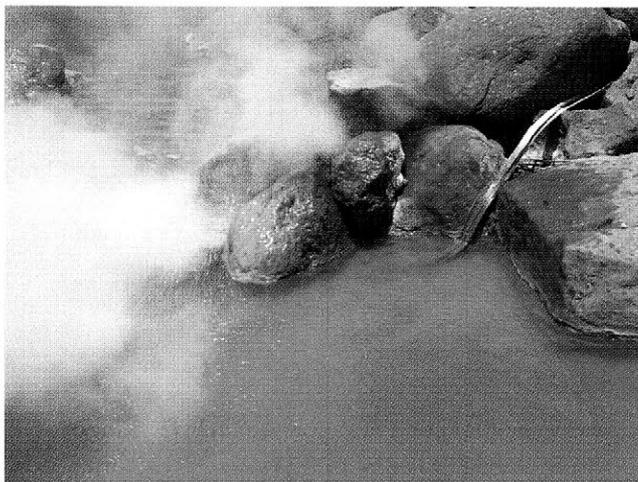


写真2

Photo 2 Precipitation red clay in at 「Chinoike-jigoku」 hot spring.

源泉の湯自体は透明であるが、池底に堆積した沈殿物の赤い色相が際立つため、地獄絵巻に登場する「血の池地獄」に見立てられている。この温泉沈殿物は、肌理が細かい泥土であるため、明治時代以降には別府鉄輪温泉の湯治客や観光客相手の薬用軟膏（商標名；血の池軟膏）の原材料として使用され、地元土産として今日に至っている。残念ながら現地での聞き取り調査では、民家などの建造物の外観塗装材料として使用されたという情報を得ることはできなかった。その理由の一つには、「血の池地獄」の赤泥は確かに肌理は細かいので顔料としての利用は可能ではあろう。しかし、この泥は乾燥させると白味や淡褐色が勝ってしまい淡い肌色（ピンク色）にししか見えないため、赤色顔料としては不向きではないか。」と

いう地元の意見もある。それにもかかわらず『豊後国風土記』は、建造物の外観塗装材料として温泉の赤泥状沈殿物を使用したという異なる内容を記録しているのである。

### 3. 別府鉄輪温泉の「血の池地獄」における赤泥状沈殿物の調査

本稿は、『豊後風土記』に記述された建造物の塗装材料である「赤湯泉（あかゆ）」の赤泥状沈殿物に関する基本的な性状と、これを赤色顔料とするための製法を理解することを主目的とする。そのために、別府鉄輪温泉群の「血の池地獄」における赤泥状沈殿物を調査対象試料として取り上げ、これらの分析と製法に関する基礎実験を行った。以下、まず分析対象試料と実験方法、分析方法を記す。

#### 3.1 分析対象試料

##### （試料1）温泉の赤泥状沈殿物

赤泥状沈殿物の試料は、いずれも源泉湧き出し口付近の温泉堆積泥土である。採集は、「血の池地獄」管理事務所の協力のもと、1998年10月と2001年2月、2004年5月の3回にわけて行ない、それぞれ1リットルのポリサンプル瓶を充填して回収後の試料がなるべく大気にふれて化学変化しないよう配慮した。その後、試料は冷暗所（冷蔵庫内）で保管し、実験および分析に供した。

##### （試料2）源泉の湧き出し温泉水

温泉水の採水は、2004年5月に試料1の採集と同時に行なった。そして、赤泥状沈殿物と同様に1リットルのポリサンプル瓶を充填するように採水して、冷暗所（冷蔵庫内）で保管した。

#### 3.2 実験方法

「血の池地獄」における温泉沈殿物の色相は、水分を含んでいる場合は若干白色をおびた肌色（ピンク色）系ではあるものの、比較的鮮やかな赤色を呈している。ところが、これをそのまま乾燥させただけでは白味や淡褐色が強調され、赤色顔料と認識される赤色の範疇の色相とは言えない。そのためこの試料を赤色顔料である建造物の外観塗装材料として使用するには、何らかの作業工

程を付加する必要がある。

ベンガラ顔料は、主成分である酸化第二鉄の個々の粒子の形態や大きさ、集積状態の違いが、赤い色相の差に反映されることが知られている（岩瀬：1956）。また、筆者らによるローハベンガラや鉄丹ベンガラ、丹土ベンガラなどのベンガラ顔料の製法に関する基礎実験では、まず、加熱工程を経ることにより原材料中の非晶質の鉄成分が酸化促進され、赤い色相を呈する酸化第二鉄が生成される。しかし加熱工程のみでは、原材料にあらかじめ含まれる夾雑物や、新たに生成された不安定な中間生成物が多数残留しており、赤色顔料として使用するには不向きである。そのため、加熱工程の作業に引き続き、粘土鉱物や鉄屑残片などの夾雑物や不安定物質を水で選別および除去させ、さらには顔料としての粒度を揃えるための水篩工程の作業を行なうことが、化学的にも安定した良質な赤色顔料を獲得する上で必要であることが明らかになっている（北野・肥塚：1996, 1998, 北野：2005）。本稿ではこれらの点を考慮して、以下の加熱工程と水篩工程を想定した基礎実験を設定した。

### 3.2.1 加熱実験

実験には、まず、「血の池地獄」で採集した試料1を各10gずつ磁製の燃焼るつぽに入れ、同じく源泉の湧き出し温泉水である試料2を10ccずつ加えてよく攪拌させた。

次に、この磁製のつぽ本体を磁製蓋で密閉してなるべく外気が遮断されるように心がけた。加熱実験には、アルコールランプ、ブンゼンバーナー、(株)アドバンテック東洋製 KM0280-100V型電気マッフル炉を使用した。まず、アルコールランプ炎による低温条件（約400℃前後）と、ブンゼンバーナー炎による高温条件（約1000℃前後）にわけた加熱工程の事前実験では、両者の加熱後の赤い色相の度合いには差が確認された。そのため、本実験では電気マッフル炉による細かい温度と時間の設定条件別の加熱を行なった。各設定条件は、以下の通りである。

- ・低温乾燥：自動乾燥器にて各試料を102℃で加温した。  
設定時間；1時間）
- ・加熱条件：電気マッフル炉の設定温度を200℃、400℃、700℃、1000℃で加熱した。

（設定時間；1時間、6時間、12時間、24時間）

なお、実験は客観性を期すため、各設定条件別に3試料ずつ行なった。

### 3.2.2 水篩実験

鮮明な赤い色相を呈する良質で安定な赤色顔料を得るには、原材料にあらかじめ含まれている夾雑物や不安定物質である中間生成物を除去するための水篩作業が不可欠である（北野・肥塚：1996）。本実験では、1000℃、12時間で加熱実験を行なった試料をそれぞれ15gずつ100ccのビーカーに取り、蒸留水（イオン交換水）を80cc入れてよく攪拌させた。攪拌してから10分間静置させた後、上澄み液を静かに除去して比重の大きい堆積物を回収した。これは、夾雑物であるケイ酸塩物質（比重2.5前後）と赤色顔料である酸化第二鉄（比重5.26前後）の比重の違いを利用して前者を懸濁物として除去させ、沈殿した後者のみを選別回収するという方法である。この赤色物質を自然乾燥させて、本研究における最終的な赤色顔料の完成品とした。

### 3.3 分析方法

#### 3.3.1 無機元素の定性分析

試料の成分分析は、あらかじめ分析用カーボンテープに固定した分析試料を(株)堀場製作所 MESA-500型の蛍光X線分析装置に設置し、特性X線を検出した。設定条件は以下の通りである。分析設定時間は300秒、試料室内は真空状態、X線管電圧は15kVおよび50kV、電流は300 $\mu$ Aおよび20 $\mu$ A、検出強度は200,000~250,000 cps、定量補正法はスタンダードレスである。

#### 3.3.2 結晶鉱物相（化合物）の同定

実験を行なった各試料の結晶鉱物相（化合物）材料の同定は、(株)リガク応用技術センターのご協力を得て、X線回析分析装置（リガク製 RINT-2500型）と定性ソフトウェア（JADE-6）を使用して行った。測定条件は以下の通りである。線源はCu-K $\alpha$ 、X線管電圧は50kV、X線管電流は30mA、検出器はシンチレーションカウンタ、走査速度は1度/1分、走査範囲は5-90度、散乱スリットは1deg. で受光スリットは0.15mm、モノクロメーター使用である。

#### 3.3.3 赤色顔料の粒子形態の観察

原材料である赤泥状沈殿物や、実験で作成した赤色顔料の粒子形態の観察には、サンプリングした各試料のなかで赤い色相が良好に観察される部分を中心に実体顕微鏡および金属顕微鏡で確認した後、走査型電子顕微鏡で画像（SEM 画像）観察した。各試料は、カーボン台に取り付け、まず 100 倍～2,500 倍の低倍率観察を走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S-415 型）にエネルギー分散型 X 線分析装置（EDS；堀場製作所製 EMAX-2000 型）を連動させてマッピングを行い、鉄（Fe）が検出される部分を中心に画像観察した。マッピング分析の設定時間は 600 秒である。

次に、個々の顔料の粒子形態を詳細に観察するために（株）日立製作所分析センターにおいて、30,000～50,000 倍の高倍率画像観察を、日立製作所製 S-3000 型および S-3200N 型走査電子顕微鏡を用いて行った。各試料は、先のカーボン台に取り付けた試料のうち、実体顕微鏡および金属顕微鏡観察で赤い色相の物質の集積が良好であり、かつ低倍率の電子顕微鏡観察で鉄（Fe）が検出された部分を中心に観察した。

### 3.3.4 粒度分布

試料の粒度分布の測定は、（株）堀場製作所分析センターにおいて堀場製作所製レーザー回折／散乱型粒度分析装置 LA-910 型を使用して行った。分析媒溶液にはイオン交換水を用い、透過率（L）は 83.8%，（H）は 79.0% である。この分析結果と比較するために、ローハベンガラ、鉄丹ベンガラなどの指標試料の分析結果も併せて検討した。

### 3.3.5 示差熱分析

原材料の加熱工程における基本的な性状を理解するための示差熱分析を（株）元興寺文化財研究所保存科学センターにおいて行った。示差熱分析（DTA）には、リガク電気製示差熱天秤装置 TG8101P 型を使用した。昇温速度は 10°C/1 分で最高設定温度は 1000°C まで行った。なお比較標準試料にはアルミナ粉末（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）を用いた。

### 3.3.6 赤い色相の測色

各試料の赤い色相の測色は、まず新版標準土色帳のマンセル標示色見本（農林水産省農林水産技術会議事務局監修・日本色彩研究所 色表監修；1991 年版）と各試料の色相を自然採光条件下で比較して行なった。引き

続き、（株）元興寺文化財研究所・保存科学センター設置の（株）ミノルタ製測色計（スペクトロフォトメータ CM-2600d）を用いて測色の測定を行なった。測色条件は、マスクグロス；M/SCI, UV 設定；100%，光源；D-65, 観察視野；10°，色補正；0 と白, 自動側色；3 回平均, である。なお表色系は L\*, a\*, b\* で表示し, a\*/b\* で算出したが, 測色測定値の正確さを期すために, 測色箇所を替えながら 5 回計測して中 3 つの平均値を求めた。さらに今回は測色値の相互比較を行なうため, 代表的な試料は, 東京文化財研究所の朽津信明主任研究員のご協力を得て, 再度, 非接触分光光度計を用いた可視光反射スペクトルの測定を行なった。これは, ファインダーを覗きながら対象となるエリア（約 5 mm 径）の色相を客観的に数値測色する方法である（朽津ほか：1999）。分析には, PhotoResearch 社製 PR650 型分光光度計を用い, タングステンランプを光源として標準白色板による補正をその都度行いながら, それぞれの箇所を測色した。測定時間は 1 秒である。

## 3.4 分析結果

実験および分析を行った結果, 次のような基礎データの蓄積を得た。まず, 原材料である試料 1 の色相は, 水分を含んでいる場合は比較的鮮やかな赤色を呈するものの, 自然乾燥させると白味もしくは淡褐色が強調されて, 肌色（ピンク色）系泥土と形容されるべき色相であった（マンセル表示：2.5YR6/4, にぶい橙：dull orange）。

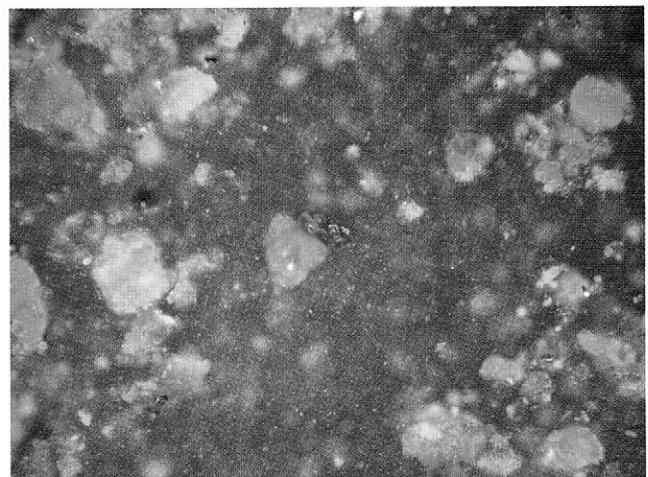


写真 3

Photo 3 Micrograph of the raw material sample.  
(red colored particle grains : hematite)

この試料を金属顕微鏡を用いて観察すると、白もしくは淡褐色を呈する非晶質物質の中に、深紅色もしくは鮮赤色を呈する10~20 $\mu\text{m}$ 程度の、成長が良好で平滑な表面を有する結晶粒子が散在した状態で観察された(Photo 3)。

蛍光X線分析によるこの試料の構成無機元素は、ケイ素(Si)、硫黄(S)、アルミニウム(Al)、カリウム(K)などとともに鉄(Fe)のピークが強く見出された(Fig. 1)。さらに元素のマッピング分析でも、全体的にFe(鉄)の分布は確認されたが、赤色を呈する大粒型の結晶粒子部分では、特にFe(鉄)の集積が顕著であった(Fig. 2)。

そしてX線回折分析では、非晶質物質によるブロードなピークの中に、クリストバル石(Cristobalite)や石英(Quartz)の形を取るケイ酸( $\text{SiO}_2$ )、アルミノシリケートの粘土鉱物であるカオリナイト(Kaolinite;  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ )、硫酸基を含む鉄の化合物であるジャロサイト(通称; 鉄ミョウバン石)(Jarosite;  $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )、ヘマタイト(Hematite;  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )として産する酸化第二鉄(正式名称は三酸化二鉄であるが、以下、文化財科学の分野における通常名称である酸化第

二鉄を呼称する)などの結晶鉱物相(生成物)が検出された(Fig. 3)。

試料1の粒度分布の分析を行った結果、メジアン径が2~4 $\mu\text{m}$ 付近の微細粒領域と、10~20 $\mu\text{m}$ 付近の粗粒領域の双方の分布が見られ、平均粒度は7.5 $\mu\text{m}$ 付近であった。この結果から、本試料は基本的には比較的均質で肌理が細かい泥土状の温泉沈殿物であることが確認された(Fig. 4)。

「血の池地獄」において高温湯沼を形成する源泉の温泉水(試料2)のpHを現地で測定した結果、pH2.5前後の強酸性であったが、これを含んだ原材料である試料1を加熱実験した結果、加熱温度の設定条件の違いにより赤い色相に明確な差異が確認された(Table 1-1, 1-2)。まず、105 $^{\circ}\text{C}$ および200 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥および低温加熱の設定条件では、泥土に含まれた水分が蒸発することで白味が強調された肌色(ピンク色)を呈するのみで、自然乾燥時と基本的な色相変化は認められなかった(マンセル表示: 2.5YR6/4, にぶい橙: dull orange)。しかし、400 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ へと加熱温度が高い設定条件になるに従い、色相は赤味が強くなる傾向が認められた。すなわちこの状態を金属顕微鏡内で観察すると、200 $^{\circ}\text{C}$ 以

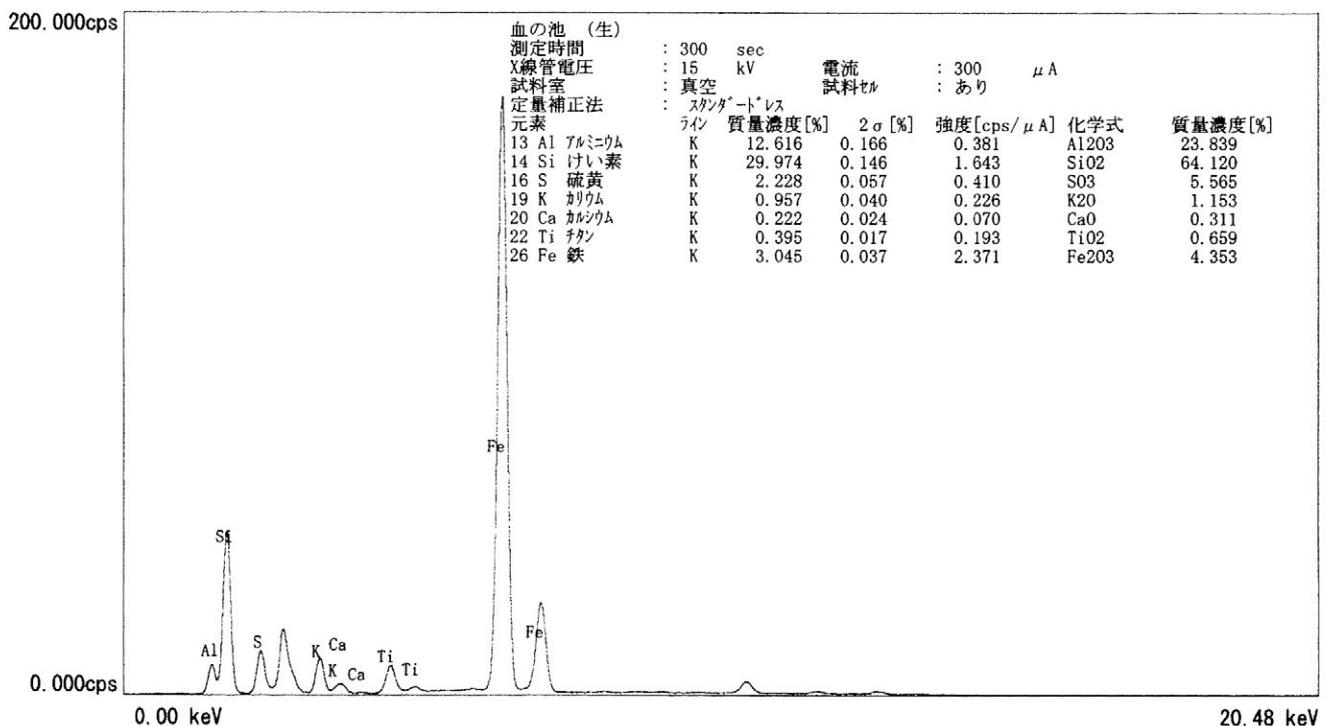


図1

Fig. 1 X-ray fluorescence result of raw material sample

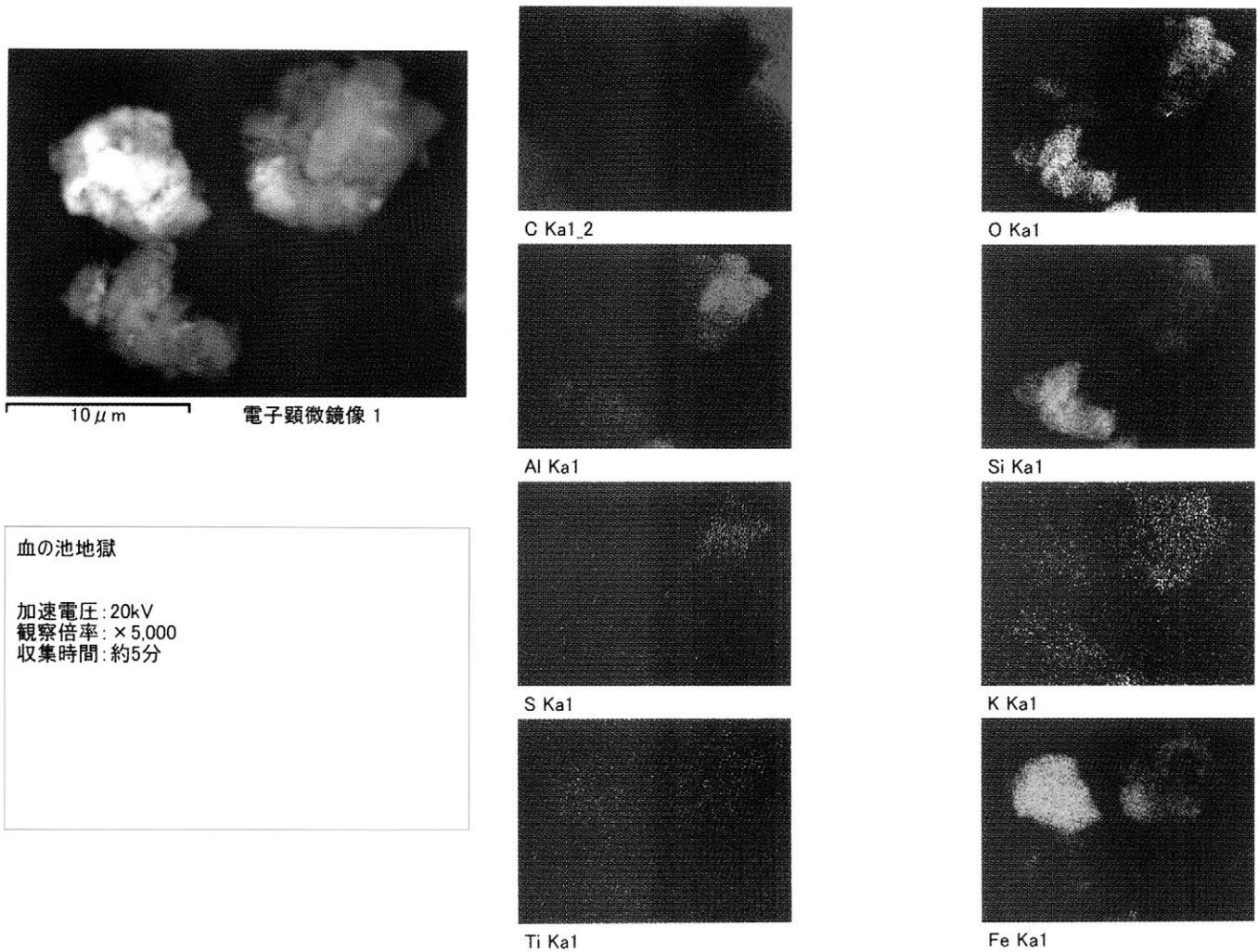


図 2

Fig. 2 SEM mapping images of Fe and Si of red-colored particle grains in raw material sample.

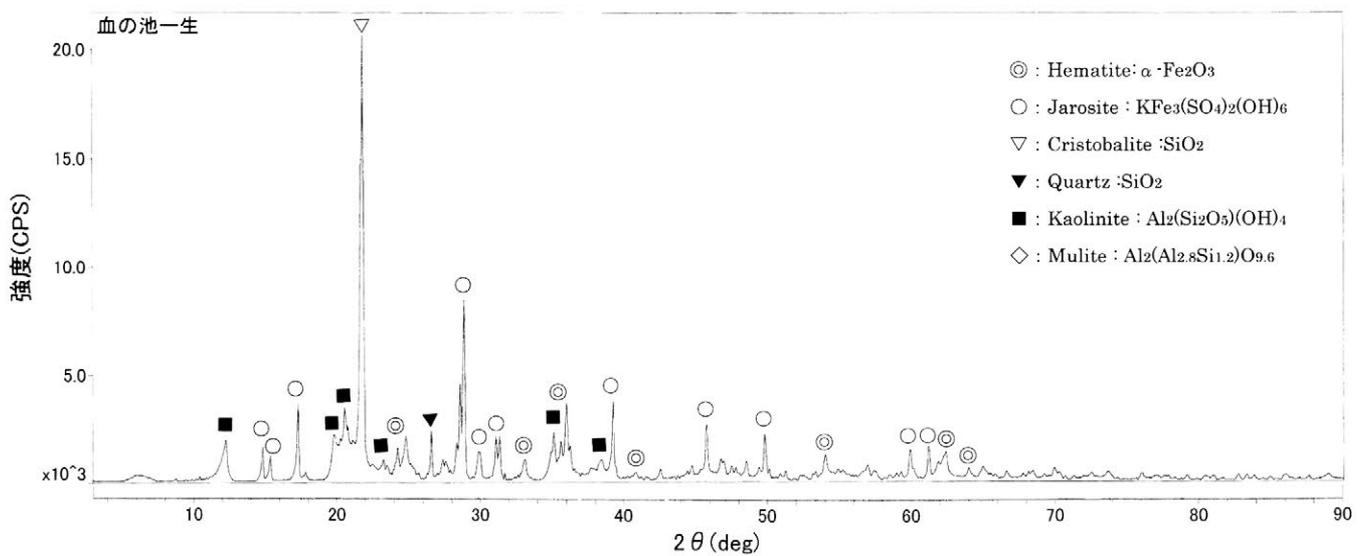


図 3

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of raw material sample.

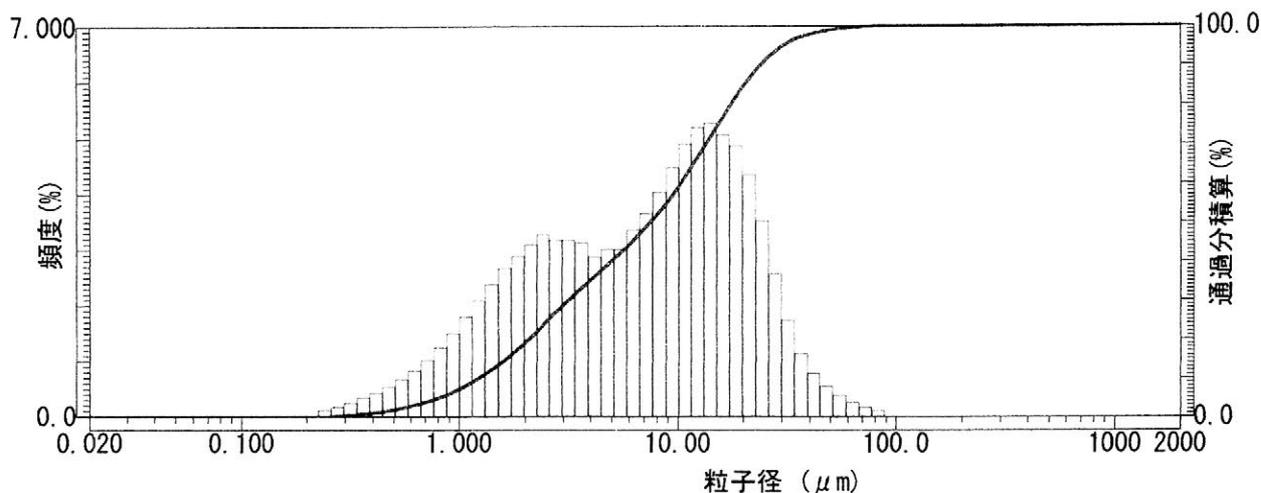


図4

Fig. 4 Particle size distribution of raw material sample. (at Chinoike-jigoku hot spring)

表1-1 北野測色

Table 1-1 The color tone change of heated process.

sample No.	sample	L*	a*	b*	a*/b*	mansele indication	color	color
1	生試料(血の池地獄赤泥)	66.89	14.99	17.26	0.86	5YR7/3	dull orange	にぶい橙
2	200°C加熱後	64.06	14.46	16.13	0.89	5YR7/4	dull orange	にぶい橙
3	400°C加熱後	60.76	16.53	16.67	0.99	5YR6/6	orange	橙
4	700°C加熱後	56.87	22.12	18.54	1.19	2.5YR5/6	bright reddish brown	明赤褐
5	1000°C加熱後	55.95	20.16	16.42	1.23	2.5YR5/8	bright reddish brown	明赤褐
6	700°C加熱試料水蒸後	51.31	20.03	15.64	1.28	2.5YR4/8	reddish brown	赤褐
7	赤石・代赦(天然赤鉄鉱:美濃金山産a)	48.09	19.38	14.11	1.37	2.5YR4/8	reddish brown	赤褐
8	赤石・代赦(天然赤鉄鉱:美作柵原産)	47.77	19.06	14.69	1.3	2.5YR4/8	reddish brown	赤褐
9	赤土ベンガラ(久志赤土)	56.17	20.47	18.25	1.12	10R5/4	reddish brown	赤褐
10	丹土(若狭ベンガラ)	51.11	18.24	14.54	1.25	10R5/8	bright reddish brown	赤
11	丹土(吹屋赤壁土)	50.59	19.41	14.08	1.38	5YR5/8	bright reddish brown	明赤褐
12	鉄丹(東大出土ベンガラ)	47.01	19.56	14.63	1.37	2.5YR3/6	dark reddish brown	暗赤褐
13	ローハベンガラ(磐紅:吹屋弁柄)	49.51	21.11	13.08	1.61	7.5R4/8	red	赤
14	現代の工業製品ベンガラ(日本弁柄工業社製)	48.23	22.14	12.75	1.74	10R4/8	red	赤

下の試料は、基本的には赤い結晶粒子と白もしくは淡黄褐色の非晶質部分双方とも変化はない。しかし、400°C、700°C、1000°Cと加熱温度の条件を変えると、透明感のある鮮赤色もしくは深紅色を呈する大粒型の結晶粒子や石英などの鉱物粒子には変化はみられないものの、全体的にはオレンジ色が勝った赤い色相に変化した(マンセル表示: 2.5YR5/6, 明赤褐: bright reddish Brown) (Photo 4)。この現象を加熱に対する物質の物性変化の面から検討するために、示差熱分析を行った。その結果、減量曲線・示差熱曲線ともに380°C前後、500°C前後、650°C前後に速やかに明瞭な減量・発熱の変化ラインのピークが確認された(Fig. 5)。

さらに加熱温度別の試料(12時間加熱)について、蛍光X線分析による構成元素の組成とX線回折分析による生成化合物の同定を行なった。その結果、まず主要な構成元素のうち、鉄(Fe)とケイ素(Si)の検出ピーク

表1-2 参考例: 東京文化財研究所測色

Table 1-2 The color tone change of heated process.

sample No.	sample	L*	a*	b*	a*/b*
1	生試料(血の池地獄赤泥)	59.3	20.2	23.3	0.87
4	700°C加熱試料	53.3	27.3	25.7	1.06
6	同上加熱試料水蒸後	47.2	34.2	27.1	1.26
7	代赦・赤土(天然赤鉄鉱:美濃金山産b)	40.5	20.5	12.8	1.6
10	丹土(若狭ベンガラ)	46.8	27.5	22.4	1.23
12	鉄丹(東大出土ベンガラ)	39.8	28	20	1.4
13	ローハベンガラ(磐紅:吹屋弁柄a)	43.9	32.2	20	1.61
15	ローハベンガラ(磐紅:吹屋弁柄b)	48.2	33.6	21.4	1.57
16	ローハベンガラ(磐紅:吹屋弁柄c)	43.8	33.6	21.6	1.56

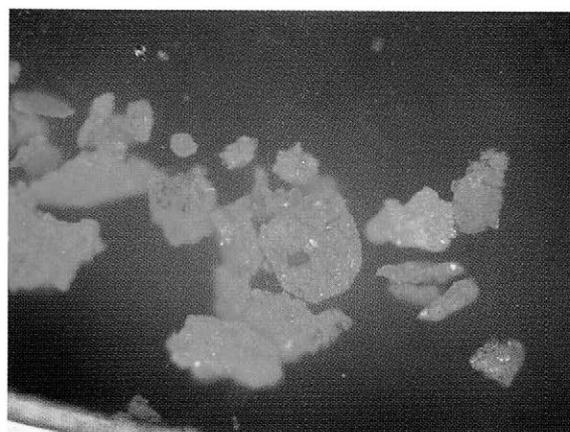


写真4

Photo 4 Micrograph of heated material sample. (heating condition = 700°C, time : 12hour)

クの比率は、温泉沈殿物を自然乾燥したのみの試料と加熱後の試料では、ケイ素 (Si) のピークはほとんど変化はみられなかった。しかし加熱後の試料では、鉄 (Fe) の検出量は明らかに増加し、一方、硫黄 (S) のピークは減少する傾向が観察された (Fig. 6)。また X 線回折分析の結果でも、高温条件下の加熱後の試料では、鉄の

化合物やアルミノシリケート成分において消失する物質と新たに生成される物質、さらには成長する物質などの違いが見出された (Fig. 7)。すなわち、様々な条件で加熱した試料を加熱前の試料と比較すると、赤色顔料の生成といった観点からは、夾雑物である石英 (Quartz) やクリストバル石 (Cristobalite) はいずれの試料でも

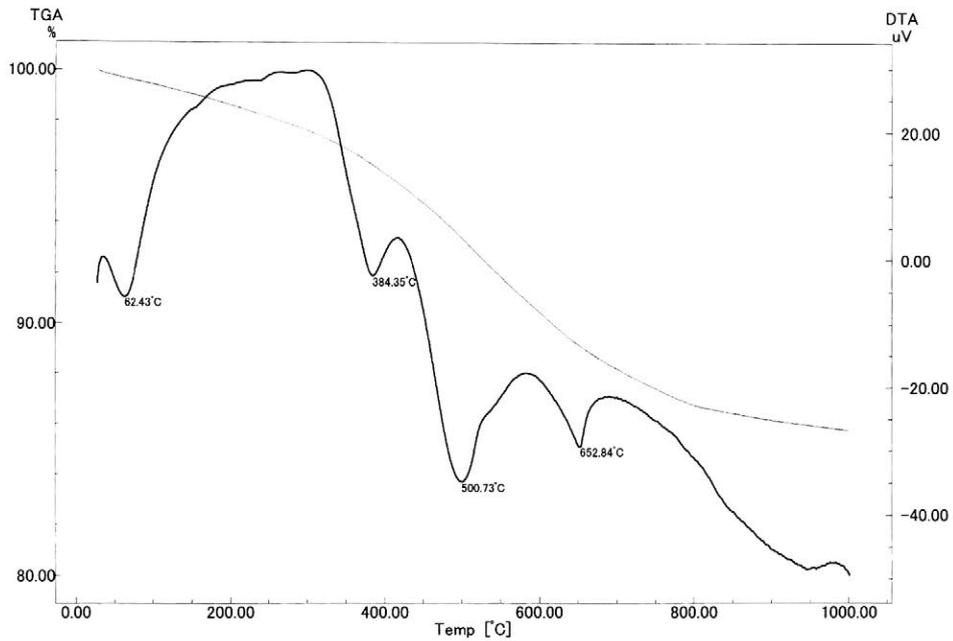


図 5

Fig. 5 TG and DT Analyses of raw material. (the heating process during the akadoro-bengara production)

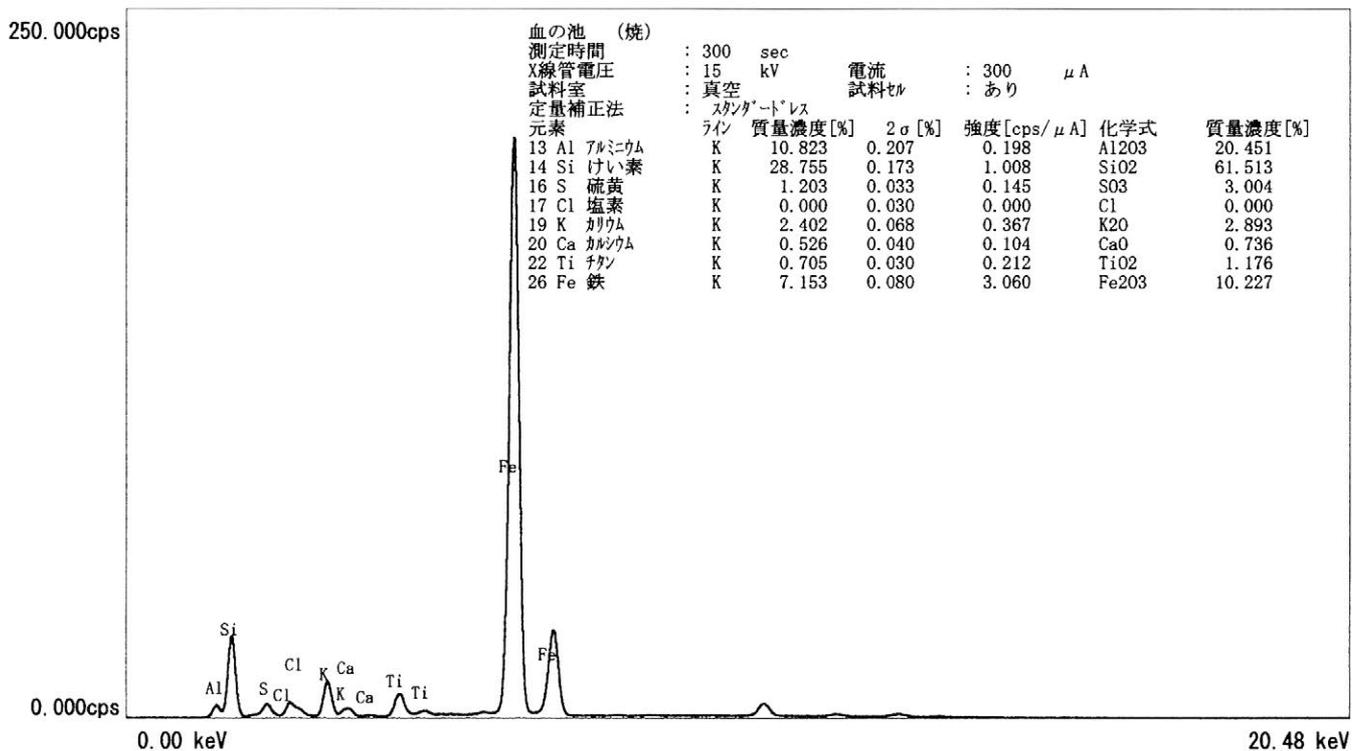


図 6

Fig. 6 X-ray fluorescence spectroscopy analysis of heated material sample. (heating condition = temperature : 700°C, time : 12hour)

変化なく見出されるが、アルミノシリケート成分のカオリナイト (Kaolinite) は 700~1000°C の高温加熱条件下ではムライト (Mullite) に速やかに遷移した。また鉄の化合物であるヘマタイト (Hematite) は 400°C~700°C の加熱設定条件を遷移点としてピークは明らかに

鋭くなり、同時並行してジャロサイト (Jarosite) は消失するなど、回折プロファイル上における差異が明確に確認された (Fig. 8)。

このような加熱実験後の試料について、水簸工程を想定した実験をビーカー内で行なった。その結果、加熱工

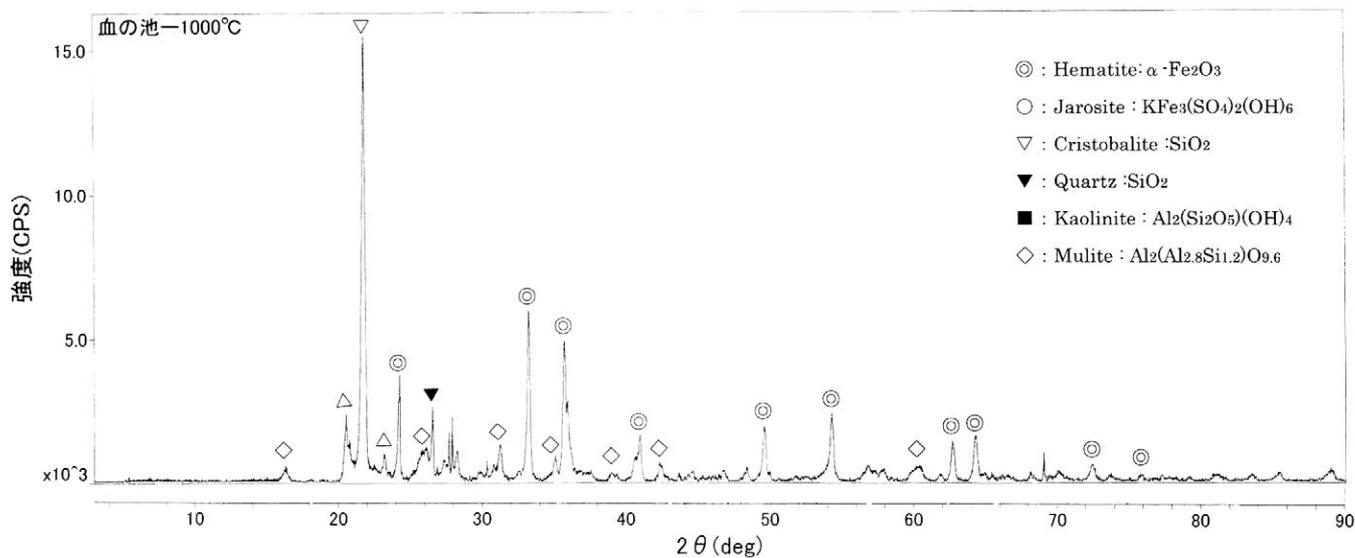


図 7

Fig. 7 X-ray diffraction pattern of heated material sample. (heating condition = temperature : 700°C, time : 12hour)

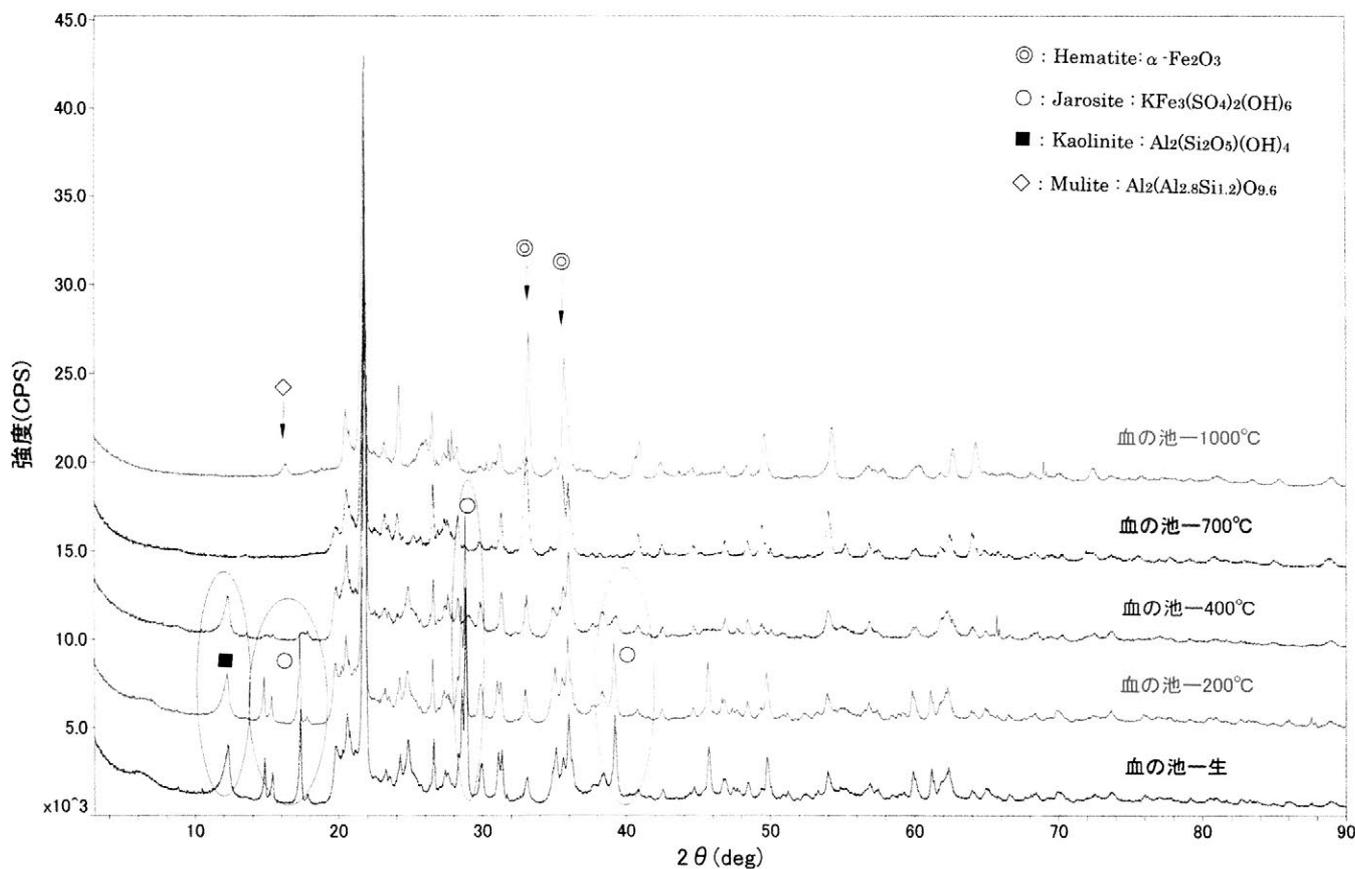


図 8

Fig. 8 X-ray diffraction patterns and color tone change. (from raw material sample to 1000°C heated material sample)

程のみで夾雑物を多く含む試料と、水簸工程を経て夾雑物を除去した試料では、明らかに前者（マンセル表示：2.5YR5/6，明赤褐：bright reddish Brown）に比較して最終的な赤色顔料の完成品とした後者の試料の方が赤い色相は鮮明であった（マンセル表示：2.5YR4/8，赤褐：reddish Brown）。

#### 4. 考察

以上、本稿では『豊後国風土記』に建造物の塗装材料として使用されたことが記されている「赤湯泉（あかゆ）」の赤泥状沈殿物の実体を理解するため、これに該当するとされる別府鉄輪温泉群の「血の池地獄」を取り上げる。そのため、この温泉の赤泥状沈殿物の性状と、これを赤色顔料とするための製法に関する基礎実験と分析を行った。

調査の結果、まずこの試料からは、ケイ素（Si）、硫黄（S）、アルミニウム（Al）、カリウム（K）などとともに鉄（Fe）のピークが強く検出された（Fig. 1）。この「血の池地獄」の赤泥状沈殿物の化学成分については、すでに先行の分析結果がある（九州工業技術協会 九州公害分析センター：1981）。それによると、主要構成物質はケイ酸（ $\text{SiO}_2$ ）が52.69%、酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）が16.6%、酸化アルミニウム（ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）が6.55%であると報告されている（Table 2）。今回新たにX線回折分析した結果でも、石英（Quartz）やクリストバル石（Cristobalite）などのケイ酸物質（ $\text{SiO}_2$ ）、アルミノシリケートの粘土鉱物であるカオリナイト（ $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ ）、硫酸基を含む鉄化合物であるジャロサイト（ $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ）とともに、酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の結晶鉱物相（化合物）が混在して確認された（Fig. 3）。

表2 血の池地獄温泉沈殿物（赤泥）の分析結果

Table 2 Chemical characteristic Profile of the precipitation red clay at 「Chinoike-jigoku」 hot spring, Beppu-kannawa area.

分析項目	沈殿物の組成	分析方法
$\text{SiO}_2$	52.69	重量法
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	16.6	原子吸光光度法
$\text{Al}_2\text{O}_3$	6.55	重量法
CaO	0.25	EDTA滴定法
MgO	0.15	EDTA滴定法
As	0.29	DDTC-銀吸光光度法
水分	65.4	乾燥法

そのため、「赤湯泉（あかゆ）」の赤泥状沈殿物を原材料とした赤色顔料も、基本的には自然に所産する酸化第二鉄を主成分とするベンガラ顔料の一種であることが想定された。

この試料は、透明感がある石英などの鉱物結晶や白もしくは淡褐色を呈する非晶質物質の中に、鮮赤色もしくは深紅色の色相を呈し表面が平滑で比較的成長が良好な大粒型の結晶粒子が多数散在して確認された（Photo 3）。この結晶粒子は鉄（Fe）を含む集積物であり、試料にはヘマタイト（ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ）も検出されている（Fig. 2）。そのため、これらは高温の温泉水中で自然に析出沈殿した純度が高い酸化第二鉄の結晶粒子であると理解した。一方、白もしくは淡褐色を呈する非晶質物質は、ケイ酸物質やアルミノシリケートの粘土鉱物、ジャロサイトが主要の鉱物結晶相として確認されているが、元素のマッピング分析では鉄（Fe）も強く検出される。そのため、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの非晶質の鉄水酸化物もここには多く含まれているものと理解した。この両者が混在している状況こそが、本試料を自然乾燥させた場合に非晶質物質の白味が強調されて、結果として肉眼観察では全体的に淡い肌色（ピンク色）を呈する色相として認識される理由であろう。

いずれにしても「血の池地獄」の赤泥状沈殿物の赤い色相を特徴づける物質は、沈殿物中に存在する酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の結晶粒子である。それでは、これらはなぜ自然に温泉水中で析出沈殿しているのであろう。この点を考察するには、まず、この温泉水の化学組成を認識しておく必要がある（坪田・北野：1955）。今回現地で測定した温泉水のpHは、2.5前後の強酸性であった。この「血の池地獄」温泉水の化学成分についても、すでに詳細な先行研究がある（吉田ら：1978）。それによると、当時採水された35点の温泉水試料はいずれもpHが2.4~2.6の強酸性であることが報告されており、今回の分析結果とも一致する。温泉水に溶存する主要な陽イオンは、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ であり、とりわけ $\text{Na}^+$ が83%（当量）を占めている。一方、陰イオンはClと $\text{SO}_4^{2-}$ が卓越しており、当量的にはClが $\text{SO}_4^{2-}$ の2倍程度であるが、 $\text{HCO}_3^-$ はこの温泉水が酸性であるため含まれていない（Table 3）。そのため、液温が約65°Cの高

表3 血の池地獄温泉水の化学成分

Table 3 Chemical characteristic Profile of the water at 「Chinoike-jigoku」 hot spring, Beppu-kannawa area.

元素	水面(ppm)	平均値(ppm)	湯泥底(ppm)	平均値(ppm)
pH	2.43~2.54	2.49	2.50~2.60	2.53
Na <sup>+</sup>	695~740	720	695~710	699
K <sup>+</sup>	195~207	202	200~204	203
Mg <sup>2+</sup>	20.5~21.8	21.2	20.9~21.3	21.2
Ca <sup>2+</sup>	18.3~20.7	19.3	18.0~18.3	18.2
Mn <sup>2+</sup>	0.4~0.425	0.412	0.41~0.425	0.42
Fe <sup>3+</sup>	2.4~3.2	2.7	1.9~2.6	2.3
Zn <sup>2+</sup>	1.8~18.4	6.07	—	—
Cu <sup>2+</sup>	0~4.8	0.43	—	—
Pb <sup>2+</sup>	0	0	—	—
As	0.86~1.24	1	0.61~0.90	0.78
Cl <sup>-</sup>	982~1030	1004	839~991	945
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	549~643	604	533~634	600

温湯沼を形成する本温泉水は、別府火山由来の硫酸イオンと海水起源の塩化物イオンが多く溶存する典型的な火山性温泉の一つである硫酸塩性食塩泉であると結論づけている。さらに、この温泉水は火山性の酸性熱水であるため岩盤中の重金属成分の溶出が盛んである。そのため、重金属成分の溶存量は中性の一般温泉に比較すると高く、なかでも溶存鉄の濃度は2.7ppm前後の数値を示すことも併せて報告している。

このような「血の池地獄」源泉における溶存量としての鉄濃度の高さが、温泉水中で酸化第二鉄が生成される要因の一つであろうが、これらが高温の温泉水中で結晶相として析出沈殿するには、

- (1)  $2\text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \cdots \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$   
 $\cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2$
- (2)  $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 \cdots \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$   
 $\cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$
- (3)  $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \cdots 2\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2$   
 $\cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

といった化学式で示されるように、まず、温泉水中に存在する溶存鉄イオンを起源とする非晶質の鉄水酸化物と硫酸イオンが結びついて、鉄の硫酸塩が生成される。引き続き、硫酸第二鉄； $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ の硫酸基( $\text{SO}_4^{2-}$ )と酸素(O)とが置換して、酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )の結晶粒子が温泉水中で徐々に析出沈殿する化学変化のメカニズムが考えられる。

一方、別府市指定のための基礎調査として行われた「血の池地獄」と同じ別府鉄輪温泉群に所在する明礬温泉沈殿物の成分表(明礬温泉公表資料：1975)は、主要

表4 明礬温泉沈殿物成分表

Table 4 Chemical characteristic Profile of the precipitation clay at 「Myoban」 hot spring, Beppu-kannawa area.

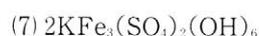
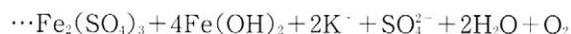
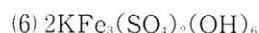
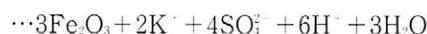
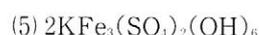
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.63%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.10%
CaSO <sub>4</sub>	1.26%
MgSO <sub>4</sub>	1.11%
FeSO <sub>4</sub>	1.06%
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	22.84%
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	39.04%
BO <sub>3</sub>	痕跡
水に不溶解成分	0.69%
水分	30.26%

構成成分として硫酸基を含む物質である硫酸アルミニウム( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )が39.04%、硫酸第二鉄 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ が22.84%であり、これに硫酸カリウム( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )、硫酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )、硫酸第一鉄( $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )などが微量成分として検出されたことを報告している(Table 4)。これらは、別府鉄輪温泉群の硫酸塩性食塩泉中で析出沈殿される一般的な物質であると考えられるため、「血の池地獄」源泉中においても、



という化学式で示される化学変化も並行している可能性が指摘されよう。

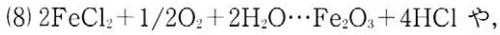
また、今回新たに赤泥状沈殿物中にジャロサイト( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )が確認された。この物質は、強酸性温泉水の主成分である硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )により溶解され易いため、硫酸第二鉄( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )、非晶質な鉄水酸化物である $\text{FeO}(\text{OH})$ や $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ 、酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )などの温泉沈殿物の一部は、



の化学式で示される化学変化を由来として温泉水中で存在する可能性も指摘される。

ところで、吉田ら(1978)によるこの温泉水の分析結

果では、陰イオンは  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  が卓越しており、当量的には  $\text{Cl}^-$  が  $\text{SO}_4^{2-}$  の 2 倍程度であるが、吉田らはこの塩化物イオンの起源を海水由来に求めている。もし、この温泉水中の塩化物イオンが二価もしくは三価の鉄イオンと結びついて塩化鉄 ( $\text{FeCl}_2$  もしくは  $\text{FeCl}_3$ ) が温泉沈殿物として生成されると仮定するならば、現代のベンガラ工業 (乾式法) の生産で一般的に行なわれている



(9)  $2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$  の化学式で示される化学変化も並存し、その結果、酸化第二鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) が析出沈殿することになる。しかし、実際には塩素 ( $\text{Cl}$ ) は本試料の赤泥状沈殿物中で多く検出されない。そのため、(8)、(9)の化学変化が「血の池地獄」の温泉水中で存在する可能性は少ない。

さて、通常、建造物の塗装材料に使用する赤色顔料には、比較的粒子が細かく粒度が均一である方が、木材表面などに塗布した場合に表面の隠蔽力と密着性に優れるため適するとされる。「血の池地獄」の赤泥状沈殿物は、

明治時代以降、別府鉄輪温泉群の観光客や湯治客相手の土産である軟膏の原材料にも使用されるように、肌理が細かいことで知られる。今回の粒度分布の測定結果でも、算出される平均粒度は  $7.5 \mu\text{m}$  付近で、基本的には比較的肌理は細かった (Fig. 4)。筆者らによるこれまでの調査では、中～近世段階の人造顔料であるローハベンガラや鉄丹ベンガラは、メジアン径は  $0.1 \mu\text{m}$  付近の分布範囲を示す球状の超微細粒子集合体であることを粒度分布や電子顕微鏡観察で確認している (Fig. 9-1, 9-2, Photo 5-1, 5-2)。鉄丹ベンガラやローハベンガラの製法は、いずれも高温加熱と冷却固化からなる乾式法である。そのため、大気中では凝固体積効率が最も良い球状微細の結晶粒子を酸化第二鉄が形成することは、粉体工学的にも理に適っている。一方、天然赤鉄鉱の原石を粉砕して顔料とする赤土ベンガラは六角板状型もしくは魚鱗薄片状 (薄板雲母状) を、鉄分を多く含む黄土を加熱して生成される丹土ベンガラは不純物を多く含むためか不定形を呈していた (Photo 5-3, 5-4)。このよう

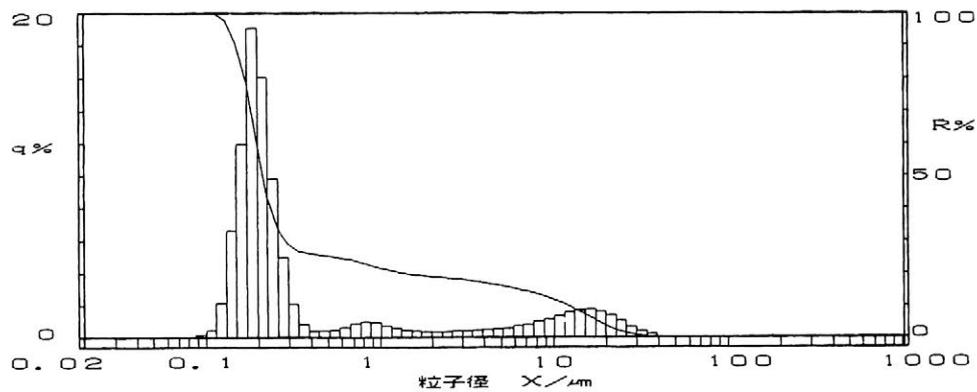


図9-1

Fig.9-1 Particle size distribution of sythetic bengara. (Tetsu tan-bengara)

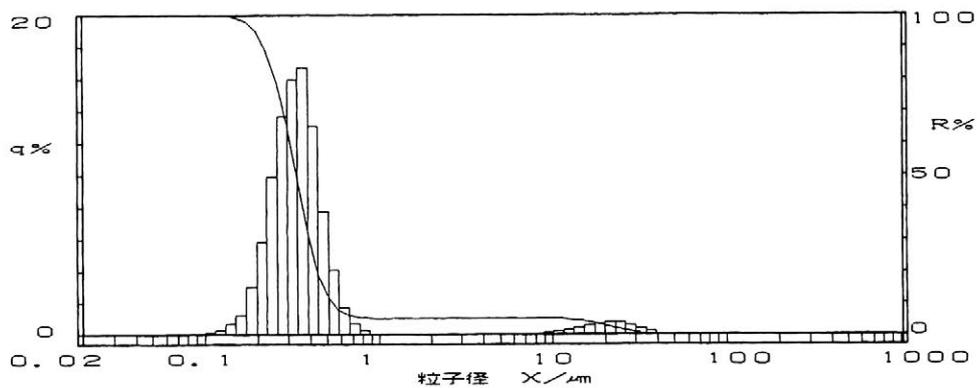


図9-2

Fig.9-2 Particle size distribution of sythetic bengara. (Roha-bengara)

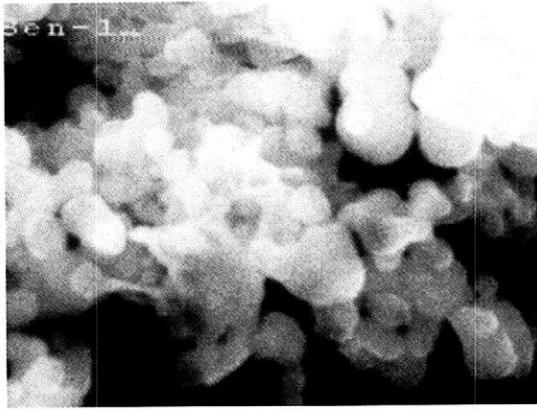


写真5-1 ローハベンガラ（乾式法：硫化鉄鉱起源）  
Photo 5-1 SEM micrograph of Roha-bengala (X50,000)

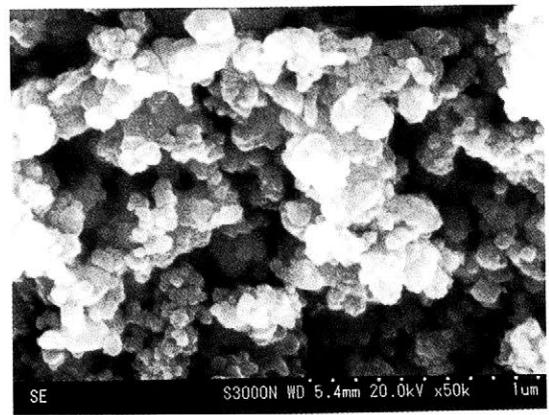


写真5-2 鉄丹ベンガラ（乾式法：含水酸化鉄起源）  
Photo 5-2 SEM micrograph of Tetsu Tan-bengala (X50,000)

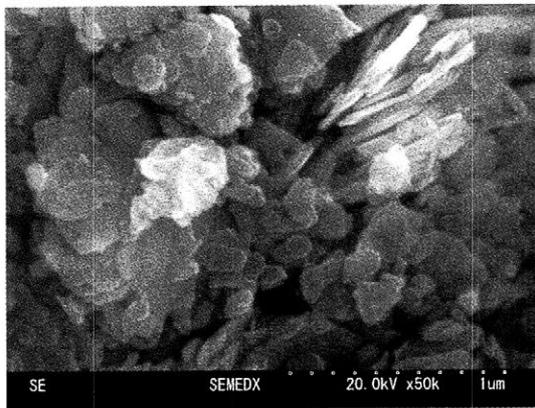


写真5-3 赤土ベンガラ（赤鉄鉱起源）  
Photo 5-3 SEM micrograph of sample No. 3 as Akatuchi-bengala (X50,000)

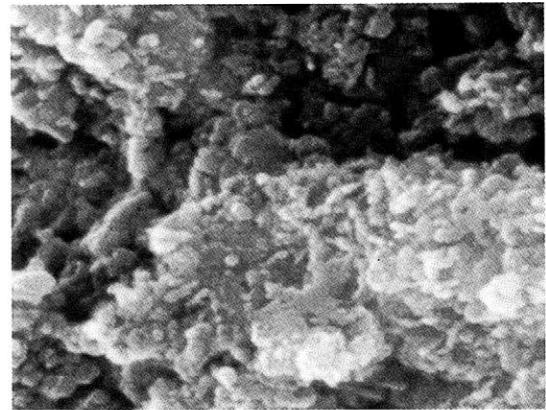


写真5-4 丹土ベンガラ（若狭ベンガラ）  
Photo 5-4 SEM micrograph of Nituchi-bengala (X50,000)

に、ベンガラ粒子の形態はそれぞれの原材料や製法によって大きく異なるようである（北野・肥塚：1996, 1998, 北野：2005）。本試料の場合、酸化第二鉄の結晶粒子は、生成度が極めて良好であった。これは、溶液内で酸化第二鉄の結晶粒子を析出させる現代の湿式法によるベンガラ製法（西山：1977）と同様のメカニズムが、温泉水中でも緩やかに進行した結果であり、この点が本試料の大きな特徴の一つであろう。

ただし、ここで一つ極めて大きな問題点がある。すなわち、「血の池地獄」の赤泥状温泉沈殿物は、そのまま自然乾燥させただけでは非晶質な鉄化合物や石英、粘土鉱物などの夾雑物による白もしくは淡褐色の色相が強調され、肌色（ピンク色）系泥土と形容されるべき色相である（マンセル表示：2.5YR6/4、にぶい橙：dull orange）。すなわち、赤色顔料の赤い色相の範疇とは認識されないという決定的な難点がある。このような温泉沈殿物を赤色顔料とするには、何らかの人手を加えた作

業を付加する必要がある。

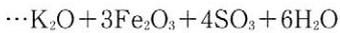
本稿では加熱工程を想定した基礎実験をまず行った。その結果、それぞれ加熱温度の設定条件の違いにより赤い色相には差異が確認された。すなわち、105℃および200℃の乾燥および低温の加熱条件下では泥土の濡れ色が失われ、白味が卓越した肌色（ピンク色）を呈するのみで、基本的な変化は認められなかった。しかし、400℃、700℃、1000℃へと加熱設定温度を上昇させると、設定温度が高いほど試料の色相は全体的に赤い色相が強くなる傾向が確認された（マンセル表示：2.5YR5/6、明赤褐：bright reddish Brown）。この変化は、示差熱分析でも、380℃前後、500℃前後、650℃前後に速やかに明瞭な減量・発熱の変化ラインの遷移ピークを確認した（Fig. 5）。このうちの650～700℃前後の減量曲線・示差熱曲線遷移点は、すでに温泉水中で析出沈殿している酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）結晶中に共存する $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 型のヘマタイトが $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 型のヘマタイトに単変型転移した

ことに由来する（吉木：1959）。

X線回折分析結果では、原材料は加熱によって新たな酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の結晶鉱物相が生成されてピークが鋭くなっていた。通常、硫酸塩性食塩泉水中に含まれる硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）と溶存三価鉄イオン（ $\text{Fe}^{3+}$ ）は、温泉水中で化学的に反応して非晶質な中間生成物である硫酸第二鉄（ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ）となる。この物質は480°C～500°C前後の加熱条件下で、

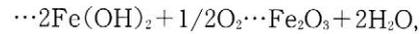
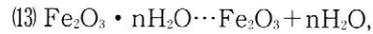
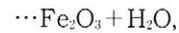
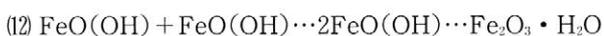
(10)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{O}_2 \cdots \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_4 + 1/2\text{O}_2$ の化学式で示されるように、赤い色相を呈する新たな酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）の生成が為される（大木ら編集：1995）。示差熱分析にみられる500°C前後の減量曲線・示差熱曲線遷移点は、通常のカオリナイトの吸熱ピークも並存しようが、この熱変化の存在をも支持するものであろう。

また、今回新たに沈殿物中で確認されたジャロサイト（Jarosite； $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ）は、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の化学形でも表示される（今井：1966）。この物質は、加熱を受けることで、



の化学式で示されるように分解される。そして、水（ $\text{H}_2\text{O}$ ）と一部の硫黄酸化物（ $\text{SO}_3$ ）も加熱により昇華して失われ、最終的には硫酸カリウム（ $\text{K}_2\text{SO}_4$ ）と酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）となる。今回の実験でも、400°C以上で加熱されるとジャロサイトは消失し、その一方で、加熱温度が高くなるにつれて酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）のピークが鋭くなる傾向が明確に確認された（Fig. 8）。示差熱分析結果にみられる500°C前後の減量曲線・示差熱曲線遷移点は、(10)の化学式で示す硫酸第二鉄の熱変化のみならず、ジャロサイトを起源とした酸化第二鉄の生成に由来する熱変化も同時並行して進行していることをも支持している。

一方、通常、X線回折分析ではブロードなピークとなる $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの非晶質な鉄水酸化物は、加熱工程を経ることで脱水と鉄の酸化が進み、酸化第二鉄（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ）が生成されることが一般的にも知られている（吉木：1959）。これは、



などの化学式で示される化学変化に相当する。今回の示差熱分析結果にみられる380°C前後の減量曲線・示差熱曲線遷移点は、このような鉄水酸化物の脱水および酸化作用による熱変化の存在を支持するものであろう（三沢：1970）。

以上のような幾つかの化学変化のメカニズムを内包した加熱工程を経ることで、「血の池地獄」源泉である硫酸性温泉水に存在する非晶質な鉄水酸化物や鉄硫酸化合物は、脱水および酸化作用によって速やかに酸化第二鉄に変化することが理解された。

ただし「血の池地獄」の赤泥状沈殿物には、白もしくは淡褐色を呈するケイ酸塩および粘土鉱物が多く含まれていた。これらは、加熱工程を経ても基本的な色相の変化は認められないため、赤い色相を疎外する夾雑物質である。そのために、これらを除去する作業は、最終的な完成品である鮮明な赤い色相を呈する赤色顔料を得るためには大切な工程である。さらに、原材料を加熱した際に生成される中間生成物には化学的にも不安定物質である場合が多いため、これらを効率的に除去させるか、安定物質に変化させる工程は必要である。通常、この工程は、ベンガラ製造の場では、水を用いて加熱作業を終了させた物質から夾雑物や不安定物質を除去させる水簸工程の作業によって位置づけられる（北野・肥塚：1996）。この点を考慮して、本稿の基礎実験でも、加熱工程を経た試料を水中で攪拌させ、比重の軽い夾雑物を懸濁物として除去させる水簸工程を想定した実験をビーカー内で行った。この水簸工程に関する作業は、まず、加熱工程を経た試料を水中で攪拌させる。引き続き、夾雑物質であるケイ酸物質（比重2.5前後）と酸化第二鉄（比重5.26前後）の比重の違いを利用して、このうちの前者を懸濁物として除去させ、沈殿した後者のみを選別して回収するという方法を採用した。

実験を行なった結果、水簸工程を経て夾雑物を除去した試料は、加熱工程を経ただけの試料に比較して明らかに赤い色相は良好であった（マンセル表示：2.5YR 4/8、

赤褐：reddish Brown)。さらに、加熱工程を経た試料を水中で攪拌させて上澄み液を除去する作業には、以下に示す酸化第二鉄の生成に関連する効果も想定される。すなわちジャロサイトは、(11)の化学式でも示すように、加熱工程を経ることで硫酸カリウム ( $K_2SO_4$ ) と酸化第二鉄 ( $Fe_2O_3$ ) となる。このうちの硫酸カリウム ( $K_2SO_4$ ) は水溶性であるため、水簸工程を経ることで  $2K^+ + SO_4^{2-}$  に分解されて溶解し、洗い流される。その結果、最終的には良好な赤い色相を呈する酸化第二鉄のみが残存することになる。

ところで、筆者らは江戸時代の鉄丹ベンガラ製の法に関する基礎調査を行ったことがある。調査の結果、鉄丹ベンガラの原材料は、鉄屑を錆びさせた鉄サビであるが、単にこれを加熱するだけでは、ベンガラ顔料として認識されるような良好な赤い呈色を獲得することは困難であった。ところが、この非晶質の鉄水酸化物である原材料に硫酸 ( $H_2SO_4$ ) や塩酸 (HCl) を 3 w% 程度添加した強酸性の水溶液 (天然で入手可能なものには本稿が対象とするような強酸性の硫酸塩温泉水がある) を意識的に添加して同様の加熱作業を行うと、効率的に赤い色相を呈する酸化第二鉄を生成することが可能であった (北野・肥塚：1998)。しかし、この調査を行った時点には、この化学変化のメカニズムについて言及することができなかった。この点に関連して、今回の調査では、強酸性の硫酸塩性温泉水中に存在する溶存鉄イオンを起源とする非晶質の鉄水酸化物と硫酸イオンが化学的に結びつくことでジャロサイトなどの鉄の硫酸塩が生成されること。このような硫酸基をもつ鉄化合物の一つに硫酸第二鉄 ( $Fe_2(SO_4)_3$ ) があるが、これを  $500^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$  で加熱すると硫酸基 ( $SO_4^{2-}$ ) と酸素 (O) が速やかに置換して、効率的に赤い色相を呈する酸化第二鉄 ( $Fe_2O_3$ ) を得ることが可能であることが化学的にも理解された。この点を考慮に入れると、鉄丹ベンガラを作成する際に意識的に硫酸や塩酸を酸化促進剤として添加する必要性は、まさに「血の池地獄」の赤泥状沈殿物から効率的に酸化第二鉄を生成させる化学変化と同様のメカニズムを長年の経験から職人技の一つとして学んだ結果であると考えられる。

## 5. まとめと今後の課題

本稿では、古代木造建造物のベンガラ塗装の一つとして『豊後国風土記』に記述された「赤湯泉 (あかゆ)」の赤泥状沈殿物を取り上げ、この基本的な性状と、これを赤色顔料として使用するための製法に関する基礎的な調査を行った。試料には、文献史学の分野でも「赤湯泉 (あかゆ)」に該当するとされる別府鉄輪温泉群の一つである「血の池地獄」の赤泥状沈殿物と温泉水を用いた。調査の結果、この赤泥状沈殿物の赤い色相の由来は温泉水中で自然に析出沈殿した酸化第二鉄の結晶粒子であるが、この起源は、硫酸性温泉水中における硫酸第二鉄やジャロサイトなどの硫酸基を含む鉄化合物の緩やかな化学変化の進行による所産である点が指摘された。ところが、この赤泥状沈殿物を回収して自然乾燥させただけでは、白もしくは淡褐色を呈する夾雑物の存在により、赤色顔料としての赤い色相を得るには不十分である。そのため、これを酸化第二鉄を主成分とした良好な赤い色相を呈するベンガラ顔料とするには、何らかの作業工程を付加する必要がある。本稿では、加熱工程と水簸工程の2つの人手を加えた作業の存在を想定した基礎実験を行なった。調査の結果、「血の池地獄」の赤泥状沈殿物から赤い色相を呈するベンガラ顔料を作成するには、原材料から効率よく主成分である酸化第二鉄を生成させる加熱工程とともに、赤色顔料としての赤い色相を疎外する白もしくは淡褐色の夾雑物や不安定物質である中間生成物を水を介在させて除去する効果がある水簸工程を行なうことが、必要かつ大切であることが理解された。そして、これらの工程を経て生産された物質こそが、『豊後風土記』に記述された「赤湯泉 (あかゆ)」の赤泥状沈殿物に相当する「赤泥ベンガラ」とも呼称されるべき酸化第二鉄を主成分としたベンガラ顔料であると理解した。

このような人手を介在させて非晶質な鉄水酸化物や鉄硫酸化合物から酸化第二鉄を得るベンガラ製法に関する技術面からの検討は、その他のベンガラ顔料の製法を考察する上でも大いに参考となる。

今後の課題は、「赤湯泉 (あかゆ)」の赤泥状沈殿物を原材料とした「赤泥ベンガラ」に相当するような赤色顔料が、実際どのような古代建造物に使用されていたのか

を実証することである。そのためには、出土木材などの古代建造物関連の建築部材や出土瓦に付着した赤色顔料の色相や個々の粒子形態などを個別に分析調査することが必要である。その上で、今回の基礎的な調査結果を踏まえて、両者の関連性の有無を一点一点丹念に検討するような応用研究の調査を進めることが大切であろう。

## 謝 辞

本調査を進めるにあたり、別府鉄輪温泉「血の池地獄」事務所の工藤昌文氏をはじめとする諸氏には、試料採集などの現地調査で大変お世話になりました。また、参考試料である美濃金生山の天然赤鉄鉱の原材料試料を独立行政法人 文化財研究所・奈良文化財研究所・埋蔵文化

財センター・保存修復科学研究室の肥塚隆保室長から提供を受け、色相分析では東京文化財研究所の朽津信明主任研究員のお世話になりました。さらに、両氏からは、ベンガラ顔料に関する基礎的な御教示を受けました。各試料の示差熱分析および色相分析は(財)元興寺文化財研究所、X線回折分析は(株)リガク応用技術センター、粒度分布分析は(株)堀場製作所分析センター、電子顕微鏡写真撮影は(株)日立製作所分析センターで行ないました。さらに、各試料の地球化学的解釈については、北野康 名古屋大学名誉教授およびくらしき作陽大学食文化化学部長の馬淵久夫教授には多くの貴重なご教授を受けました。併せて心から謝意を表します。

## 引用文献

- 今井秀喜 1966「ジャロサイト」『世界大百科事典 15』p.588 平凡社
- 岩瀬慶三 1956『最新の化学とその応用 8』
- 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原秀昭編集 1995『化学辞典』東京化学同人
- 北野信彦・肥塚隆保 1996「近世におけるベンガラの製法に関する復元的実験」『文化財保存修復学会誌 40』pp.35-47 文化財保存修復学会（旧古文化財科学研究会）
- 北野信彦・肥塚隆保 1998「江戸時代における鉄丹ベンガラの製法に関する復元的実験」『文化財保存修復学会誌 42』pp.26-34 文化財保存修復学会
- 北野信彦 2005「丹土ベンガラの製法に関する基礎的調査」『研究紀要 38-1』pp.53-69 くらしき作陽大学・作陽短期大学
- 九州工業技術協会 九州公害分析センター 1981『血の池地獄の温泉沈殿物に関する分析結果報告』血の池地獄事務所保管資料
- 朽津信明・黒木紀子・井口智子・三石正一 1999「顔料鉱物の可視光反射スペクトルに関する基礎的研究」『保存科学 38』pp.108-123 東京国立文化財研究所
- 坪田博行・北野 康 1955「温泉に産出する炭酸カルシウム沈積物の色について」『日本化学会誌 77-6』pp.113-117 日本化学会
- 西山 巖 1977「べんがら」『改訂増補 最新顔料便覧』pp.448-451 日本顔料技術協会編 誠文堂新光社
- 別府明礬温泉 1975『別府明礬温泉の温泉沈殿物に関する分析結果報告』明礬温泉事務所保管資料
- 三沢俊平 1970「鉄さび生成の現状と未解明点」『防食技術 32』pp.657-667
- 吉木文平 1959「3酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ )」『鉱物工学』pp.196-216 技報堂
- 吉田鉄男・湯原耕三・中江安男・野田哲朗 1978「別府「血の池地獄」の温泉水及び沈殿物について」『温泉化学 日本温泉学会誌（別冊）29』pp.8-16 日本温泉学会
- 吉田裕訳 1969『風土記 東洋文庫 145』平凡社

(2006年3月1日受付, 2006年7月28日受理)

# The study on bengala coating pigments used to ancient wooden buildings ( I )

Nobuhiko KITANO

Kurashiki Sakuyo University, 3515 Tamashima-Nagao Kurashiki 710-0292, Japan

Ancient manuscripts 『Bungo-Fudoki』 recorded the precipitation red clay at 「Akayu (hot spring water)」 used to the the coating red pigments used to ancient wooden buildings in the Nara Period.

This paper presents the general process making for the production of red-coating pigments used to ancient wooden buildings.

In the experiment I choose the precipitation red clay at Chinoike-jigoku hot spring, Beppu-Kannawa area as raw material sample.

The results are as follows.

- (1) Raw material sample (precipitation red clay at hot spring water Chinoike-Jigoku) consists of jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) or  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ),  $\text{SiO}_2$  (quartz and cristobalite),  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$  (kaolinite) as crystallization materials and many iron hydroxide ( $\text{FeO}(\text{OH})$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) as non-crystallization materials. And this hot spring water contains rich sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), so it is high-acid ic (pH2.5) water.
- (2) The making way of Akadoro-Bengala are organized with heating process and refining process in the water.
- (3) During the heating process, at heating temperature about  $380^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ , the raw material sample chemical character changed from iron hydroxide :  $\text{FeO}(\text{OH})$  ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , iron (III) sulfate :  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and jarosite :  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  to hematite :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- (4) The chemical reaction (from Jarosite to Hematite) is  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \sim (\text{heating process}) \sim \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3 + 6\text{H}_2\text{O} \sim \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim (\text{refining process in the water}) \sim 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} \sim \text{Fe}_2\text{O}_3$ .
- (5) During the refining process in the water, heavy materials hematite are separated from light material quartz, cristobalite and mullite. So it is possible to collect red-pigment grains.
- (6) As the result of these process, the color of material changes gradually from (1) to (3) : (1) dull orange (raw material sample ; mansele indication : 5YR7/3)  $\sim$  (2) bright reddish brown (heating process sample ; mansele indication : 2.5YR5/6)  $\sim$  (3) reddish brown (refining process on the water sample ; mansele indication : 2.5YR4/8).
- (7) It is found that the red pigment akadoro-bengala, iron oxide :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , can be made from the precipitated red clay at hot spring water Chinoike-jigoku.
- (8) And the reddish brown color of the product, akadoro-bengala, can be used as coating pigment.