火 山 化 學 (第 3 報)*

燒 山 火 山 調 査 第 2 報⁽¹⁾

朝比奈貞一, 泉 末雄

1. 緒言	6. 水蒸氣中の重水
2. 燒山の變遷	7. 硫黃
3. 噴氣孔の變遷	8. 結論
4. 噴氣の溫度	9. 補遺
5. 噴氣の化學的調査	

1. 緒 言

燒山は新潟縣西頸城郡上早川村と同縣中頸城郡杉野澤村とに跨がり、山頂は東經 138° 2' 12" 北緯 36° 55' 3" ⁽²⁾ に位し海拔 2400.3 m、同縣の活休火山中噴火年代の報告をされた唯一のものであり ⁽³⁾、又現在噴出をなす唯一のものである。その形は比較的良好な圓錐狀をなし、所謂 Konide ⁽²⁾ の特徴を充分具備してゐる。

北西には晝間山を隔てて、鉢山、阿彌陀山、烏帽子山、鬼ヶ面山、駒ヶ嶽（所謂烏帽子山群）があり、南西には天狗原山、雨飾山等、南方には藥師嶽等があり、南東より東に火打山、嘉平治嶽、黒澤山、妙高山等が連つてゐる。妙高山は更に南に關川の谷を隔てて黒姫山を望んでゐる。之等は所謂妙高火山彙をなし、妙高、火打、燒の三山は又頸城三山とも稱せられ、人口に膾炙せられてゐる。之等の山は何れも火山であつて山崎直方博士の調査によれば黒姫山、妙高山、火打山、燒山、烏帽子山群等は新期火山岩より成り、天狗原山、雨飾山は古期火山岩より成る。

燒山は妙高、火打等と同じく基底をなせる第三紀層を破つて噴出して出來たものと考へられて居る。此の第三紀層の砂岩、泥板岩等の層の上に火山岩屑の累層をなせるは、登攀の途次、笹倉温泉の南方湯川の兩岸殊に左岸に見事なものを見られる。燒山を構成せる新期火山岩即ち安山岩は山崎博士によれば輝石安山岩及び輝閃富士岩であつて斑晶をなすものは、斜長石、角閃石、輝石、磁鐵礦、橄欖石であり、石基は之等の造岩礦物の微晶より成り玻璃毛狀構造をなすといふ。

燒山の山頂に稍瓢形の東西に長き噴火口があつて、周圍は約 500 m、火口壁は北方に於て極めて低く、僅かに 20 m に過ぎない。又西部は小にして淺く、東部は大きくて深くその直上が山頂に當

* T. Asahina and M. Izumi: A Geochemical Study of Volcano. (III) Investigation of a Japanese Volcano Yakeyama. II. 中央氣象臺彙報.

(1) 第 1 報, 驗震時報. 6 卷 (1933), 237-266.

(2) 陸地測量部五萬分一地圖による。

(3) 理科年表. 第 13 冊 (昭和 12 年), 296 頁, 298 頁.

り、深さは 150 m に達する。此の噴火口壁は集塊質熔岩及び諸所に夫を貫く堅牢緻密なる安山岩脈より成り、此種岩脈の著しきものは今回調査せる噴氣孔の附近にも見られる。噴火口壁が斯くの如く南方に高く北方に低きことは後述する康安元年の大爆發の際に形成されたことを思はしめる。即ち焼山は Konide なれどもその北東方に於て等高線の間隔廣く、噴出物の此の方向に流下したことは想像に難からず、且つその方向が火口壁の低い部分の方向と一致してゐる。(なほ詳細は變遷の項を参照)。

此の噴火口の北方山腹に目下活動してゐる噴氣孔がある。山崎博士の調査報告には之と略々對稱の位置即ち南方にも噴氣孔があり共に硫氣孔であると記されてゐるが、南方のものは現在は一見全く屏息せるものの様である。尙之については後に詳述するが、現在活動せる噴氣孔は山崎博士の調査せられた北方山腹の噴氣孔と同一位置ではないらしい。現在の噴氣孔は硫化水素臭が極めて強く、亞硫酸臭も若干認められるが同博士の報告には亞硫酸臭を認めた旨のみ記されてゐる。

焼山の火山學的調査は恐らく故山崎直方博士によつて行はれたものを嚆矢とする。⁽¹⁾ その後筆者の 1 人泉は屢々山麓を訪れ、或は登攀を繰返して種々の調査を行ひ、その一部は既に報告する所があつた。その調査中、噴氣溫度、噴出瓦斯の分析については未だ足らざる所あり或は僅に全豹の一斑に過ぎざるものがあり、之によつて焼山の火山としての活動狀態を察知する爲には充分な資料と爲し得なかつた。よつて今回(昭和 11 年 7 月 29—30 日)は主として之等の點について稍々精細な調査を行つたのである。

その調査結果を記述するに當り、結論を得る爲に必要な附隨事項をも若干記さう。

2. 焼山の變遷

焼山は往古茶臼山或は地獄山と稱し、現在の焼山の上部に更に別個の山が覆ひかぶさつて、其形恰も茶臼の如き山であつたと云はれて居る(次頁の圖参照)。然るに年代未詳一大爆發をなし、上部の山は吹き飛ばされて、現在の焼山を形成したのであるといはれるが、此大爆發の以前にも又以後にも、相當數多き爆發はあつた。

之等の調査に對しては、過去の記録を辿るより外途なく、筆者の 1 人泉は、數年間之を捜し求めて居たが、得る處は極て寡く、其上、年代に對する疑問、事實に對する疑問等は枚舉に遑なく、殊に茶臼なるものが、我國に渡來せし歴史的事實を斟酌するならば、輕々しく決定し兼ねる事であつたが、之等に對する卑見は既に本調査第 1 報に於て詳述してあるから、茲には省略し、只比較的根據のある宮平神社藏の早川谷往古全圖、伴是顯氏所藏の焼山舊記、堀口林藏氏所藏の記録等によつて、其大要を記述して見よう。

茶臼山が一大爆發をなして、現在の山形に變つたのは、北朝康安元年(南朝正平 16 年)即ち西

(1) 震災豫防調査會報告. 8 號 (1894~5), 55~60.

茶臼山の圖

早川谷往古全圖による

曆 1361 年 6 月朔日で、今を去る 576 年前と思はれる。而して現在「舊噴火孔」或は「御鉢」と呼んで居る周圍約 500 m の大穴も、焼山の北方 1.3 km の地點から、北々東 2.5 km の地點に亙る「賽ノ河原」も、此時に出来たものらしく、當時の噴出物は賽の河原を経て、北々西に位する湯川内（湯ノ河内とも書く）、猪ノ平、大平、土鹽に至る迄延長 14.5 km 程に及んで居る。されば當時噴灰の爲めに埋められ

た樹木が、明治時代に至り湯川内、中川原新田及び土鹽附近に於て、屢々發掘された由である。現在に於ても之等の地方にては、地下 2 尺乃至 3 尺の地點に火山灰を見出し得られ、灰層の厚さは詳かでないが、中川原新田の道路を見ると、道に沿ふた斷崖で高さ 1 丈以上のものが全部灰層であつた。尙此下何尺まで灰層があるか知る事は出来ないが、道路の高低其他から見て、此灰層は可成り厚きものと想像される。

昭和 11 年 9 月 10 日上早川村宮平の倉又嘉藤治氏所有地より、大樹 2 本が發掘された。⁽¹⁾ 之は康安元年の大爆發によつて埋没した樹であらうなども稱せられたので、筆者の 1 人泉は、之が實地踏査を行つたが、種々なる點より見て、之は焼山大爆發とは無關係の様である。然し此時に宮平附近にも焼山の噴灰が堆積して居る事を見出した。之は地下 1 尺 5 寸位の地點に始まり、3~4 尺掘つても尙灰層が盡きぬ點より見て、相當の厚さがあるものと思つた。曩に噴灰の延長は 14.5 km と記したが又山崎博士の報告には噴出物は吹原（宮平の上流 2.5 km）に至つて止るとあるが、宮平は焼山々頂より 16.5 m の地點であつて、然も此處の灰層は相當の厚さを有する點より考へると、此延長距離は尙一層大なるものと思はれる。又此噴灰は爆發と共に四方に飛散したかも知れないが、現在に於ては之を立證する充分な資料が無く、且つ噴火口の位置は山頂の約北方に位し、山頂より約 150 m 下方にある關係、並に現在踏査し得る資料或は地形等より見て、此噴灰は寧ろ四方に飛散せず、恰も液體狀をなし、一方に向つて帶狀をなして流れた様である。即ち既に述べた如く等高線が北方に於て粗なることも、噴灰が此の方面に流下したことを思はしめる。而して此の等高線の分布を稍々詳細に見るならば、笹倉温泉の南東 1000 m 乃至 1500 m の間に於て密になつてゐて此處を降つて急に傾斜が極めて緩徐となつてゐる。此の地點は烏帽子山群と火打山群とが相迫つて最も狹隘な溪谷をなしてゐるのであつて、その地形は恰も流水がせばめられて急流となつてたぎり落ちるの觀を呈してゐる。

又早川谷往古全圖由來記中に「早水（サミヅ）の茶臼山鏑より倒れ入海を突埋云々」とあるより見て、噴灰は或は現在の日本海岸大和川村大字掘屋敷に迄及んでゐるものとも見られよう。

⁽¹⁾ 之は土地の俗稱は テツボナシといふが、東京帝國大學農學部森林利用學教室猪熊泰治學士の鏡檢によれば栗であるといふ。

康安の大爆發は山形を一變し、山名の改稱にまで及んだものであるが、之れ以前に於ける主なる爆發にして、且つ信じ得る記録としては、仁和3年(西曆813年)及び永祥元年(西曆989年)の爆發である。又康安大爆發以後に於ける主なる爆發にして、且つ信じ得る記録としては、安永2年(西曆1773年)2月23日朝、嘉永5年(西曆1852年)9月20日子刻及び安政元年(西曆1854年)の爆發である。

仁和の爆發記録には「七月晦日申刻ヨリ當國佐味郷茶臼山燒崩石砂流出事八月五日迄」とあり、安永の爆發記録には「燒山ノ東中段ヨリ東西南北燒廻リ夜毎＝明火炎燒シ忽チ雷電岩ハ勿論大石ヲ燒砂流音膽＝響誠＝奈落ノ底＝入心モ消果斗也」とあり、嘉永の爆發記録には「九月二十日子刻ヨリ鳴動噴火孔新＝生ジ、硫黃噴出、厚サ三尺、十數町歩四方＝連ル噴口ノ西方＝九尺ノモノ一個、小孔十六個、北方＝一丈二尺ノモノ一個、九尺ノモノ一個、小孔二十四個、南方＝一丈八尺ノモノ一個、小孔十二個、硫黃採集者二百五十餘人、釜場六十餘所、製造高四十萬貫」となり、何れも往古の燒山活動を物語つてゐる。佐味東正蓮著(文化13年)同男馬主訂(嘉永元年)越後地名考山之部頸城郡には「燒山半より絶頂に至り草木なし尾上に烽あり、云々」と記され當時の活動について詳でないが今日よりも活動は盛であつたらしいことが幾分窺へる。

尙燒山の古文献に關しては之等の外に山崎博士はその報告中に庄田直道の頸城郡誌稿中災害考の一部を引用して居る。

兎に角此山は往古に於て「抑々此茶臼嶺常有雲、夏月雖晴天未能見無上、亦山中有鏑、不能爲登山、形如茶臼、故世俗茶臼山云又嶺有烽故燒山」と云ふ有様であるから、現在は登山可能なりと雖も、種々なる測器を携へて、調査を施行すると云ふ事は、相當の困難が伴ふのである。

3. 噴氣孔の變遷

噴氣孔の變遷を調査する事は、火山の動靜を知る爲に、可成り重要なことである。詳細は本調査第1報に於て述べてあるから、茲には其大要を記述し、併て溫泉湧出の異變を附記する事にした。

往古の爆發記録にもある通り、此山が屢々硫黃を噴出したと云ふ事は、現在の噴氣成分や、發掘された鑛石によつて、十分立證される處である。そして此爆發によつて生じた噴孔も、多種多様であつた事が想像される。然し今茲に論ぜんとする處のものは、之等往時の噴孔ではない。現時の様に硫化水素や無水亞硫酸の蒸氣を噴出する、所謂噴氣孔の中、現在生存せる人々が目撃したと云はれて居るものに對してである。

之によると最も古き噴氣孔は山頂の南方にある大孔で(第1圖中舊噴氣孔と記せるものらし)其創成も終息も年月不詳と云はれて居る。然し乍ら山崎博士の報告には「頂上より少しく下りたる山腹に南北兩側共硫氣孔あり其南腹にあるものは隔りて之を望みたるのみなれども其北腹にあるもの

第 1 圖

は親しく就て之を實檢せり」とあつて、明治27年夏期には遠望し得る程度の活動があつたものではないかと思はれる。此孔の活動が外觀上終息して後も、尙多少の瓦斯が噴出してゐたらしく、今よ

り約 20 年前, 上早川村の青年 3 名が此孔に入つて窒息死に至つた事實もある。此の死因になつた瓦斯が何であつたかは當時不明であつたが, 今回の瓦斯分析の結果から最も確らしき推定を下すならば恐らく炭酸瓦斯が充滿してゐて酸素の缺乏してゐた爲ではないかと思はれる。硫化水素, 亞硫酸瓦斯等が存在したとすれば既に相當微量でもその臭氣或は刺激によつて警戒したに違ひない。此の孔の終息の頃活動を開始したものは, 前者とは全く反對の位置で山頂の北西, 海拔約 2000 m の地點にある直徑 50 cm 位の小孔であると云はれて居る。此孔の創成も終息も年月不詳ではあるが土地の人々の言によれば第 2 の噴氣孔といへよう。次に第 3 の噴氣孔と思はれるものは, 山頂の北々西, 海拔約 2220 m の地點にあり, 其創成年月は不詳ではあるが, 大正 6 年夏頃まで盛に噴氣して居た事は, 高田在住の登山家片田溫一氏の説によつて明かである。第 4 の噴氣孔は, 第 3 の噴氣孔より十數米北方の地點で, 大正 8 年 11 月の創成と云はれ, 筆者の 1 人泉が, 第 1 回目の登山たる大正 15 年 8 月には, 盛に活動をして居た。昭和 6 年 8 月第 2 回目登山の時には, 此噴氣孔が更に北方へ十數米移動して居た, 之は第 5 の噴氣孔と云ふべきであらう。其後昭和 7 年 8 月第 3 回目の登山には移動せし形勢を認められず, 今回の調査の爲第 4 回目の登山に際しても, 變化は認められなかつた。

然乍ら此 4 回の登山によつて, 特に意識された事は, 噴氣孔附近の岩石の崩落又は移變の多い事である。昭和 6 年 8 月噴氣の化學分析を行つた時には, 足場となすべき地點が極めて急峻で萬一一步を過まれば谷底に轉落し, 此上なき危険の伴ふ場所であつたが, 今回は足場の下方に約 2 米立方の大石が轉落して, 此處に固定し足場としても, 器物の置場としても, 絶好であつた事は, 吾等をして一時は噴氣孔の位置が, 變更せしものと誤認せしめた程であつた。之は山の風化に關する事で, 火山の動靜には無關係とは申せ, 風化大なれば, 自然噴氣孔の變遷を誘致するものとも考へられる。

次に噴氣量並に音響の増減を骨子として, 4 回に亘る登山の實感から, 此山の動靜を究めて見よう。大正 15 年に於ては, 噴氣は孔上約 1 m の處にて, 直徑約 2 m の氣柱となり, 漏斗狀をなし上昇し, 約 30 m の上空に於て瀰漫して居たが, 其噴氣狀況は實に盛であり, 音響も亦極めて大きく, 附近約 10 m 範圍では, 會話する事能はざる程であつた。此時の登山は午後 9 時頃, 上早川村大字砂場を出發し一氣に山頂に向つたので登攀は主に夜中であつたが, 賽の河原を過ぎて稍々登りし地點(午前 2 時頃)より噴氣の音響を聞き, 下山の時も此地點まで音響が聞えた。然るに昭和 6 年の時には, 氣柱の太さも, 音響の強さも前回の半以下に衰退して居た。然し此時に於ても, 附近 10 m 範圍に於ては, 會話する事能はざる程の音響であつた。更に昭和 7 年に於ては, 噴氣孔も變りなく, 噴氣の狀況, 音響の強さには大した相違はなかつたが, 今回の登山に際しては, 登山中に噴氣を遠望する事も出來ず, 噴氣孔に近寄るに何等の恐怖心も警戒心も起らず, 附近數米の

地點にあつて。噴氣を採集しつつ會話する事も得る等、噴氣は非常に減退した事が認められた。

噴氣孔の近傍には植物は全くなく、甲蟲類の飛んでゐるのを少し見たが、之は或る距離以内に近づく時は急に斃れて落ちる、従つて附近にその屍體が可なり散亂してゐるのを認めた。

現在噴氣を出してゐる孔は徑 50 cm 程の略々圓形のものが接近して 3 個ある。その邊緣は噴氣の爲に腐蝕された岩石及び析出した硫黄結晶の膠結したと思はるものより成り脆く毀れ易い。之等の孔には 1.5 m 以内には近付き難い。それは噴氣中の硫化水素、亞硫酸瓦斯等の爲もあるが、防毒マスクを被つても孔の周圍が高溫となつてゐてそれに堪へられないからである。携帯した瓦斯採集用眞鍮導管を以て、最近點より孔内を探索するに何れも極めて淺く導管は 50 cm 以上は孔中に入り得なかつた。之等の事より考ふれば、外部に現はれた噴氣孔 3 個は夫々別個なものではなく、深所より噴出し來れる噴氣が地表近き所に於て岩石の間隙より噴出してゐるのであつて、その噴出個所が地表の岩石の位置や砂礫等の堆積の状態によつて偶々 3 個の噴氣孔を示すに過ぎないものであらう。従つて之等の孔は降水、融雪、風等の微小なる氣象的變化によつても時々その位置、數、形狀、大小等を若干變化するものと考へられる。大正の末より昭和の初めに亘り、山麓の砂場（山頂よりの距離 10.5 km、海拔 270 m）に於て屢々噴氣の音響を聞き、晴天の時には常に多く噴氣を遠望する事が出來たが、近年は噴氣少量にして遠望至難の事多く、音響を聞きし事なしと云ふ小林初平氏の觀察等を綜合しても、且又後述する噴氣の主成分より推定しても、此の山の火山としての活動は老衰期にあるものと思はれる。

燒山の動靜に對して思ひ出さるるは、昭和 7 年 5 月 27 日の溫泉湧出である。山麓より遠望すれば、噴氣孔附近より地嶽谷方面に向けて、帶狀をなした噴氣突如として起り、村人をして驚嘆せしめたが、青年團員の登山により溫泉の湧出せる結果、噴氣と見えしは湯氣なりし事立證された。其地點は噴氣孔の北西に位し海拔約 2160 m の所であつて、此溫泉を採集すべく登山したのは同年 8 月であつたが、當時の湧出状態は間歇的であつた。そして其量多き時には約七十五口（註：溫泉一口とは斷面一寸四方の管を流れる量：泉）に及び、少き時には十五口程度であつて、週期は約 2 時間であつた。其後此湧出は次第に減少し、翌年 5 月頃終息したとの事である。

然し海拔約 2160 m の山上より溫泉の湧出せし事は、稀に見る現象であつて、其溫度は攝氏 90.3° 其成分は檢水 1 l 中 gr 單位にて

鹽化加里	0.15347;	鹽化曹達	9.50090;	鹽化マグネシウム	2.69280;
硫酸曹達	4.06593;	硫酸カルシウム	2.11048;	硫酸亞酸化鐵	6.00290.
硫酸アルミニウム	0.71330;	遊離硫酸	多量;	遊離亞硫酸	多量;
遊離鹽化水素	多量.				

であつて、攝氏 20° に於いて比重 1.021 酸性強く、色は淡白乳色であつた（中央氣象臺、五藤彰氏分析）

此温泉の湧出は、焼山の火山勢力を急速度に衰退せしめたのではなからうか。昭和 11 年 8 月末、高松硫黄鑛業株式會社の鑛業所長南里英治氏が、此温泉湧出孔を調査した處、地下 40 m 位の所に、少量の冷水を湛えて居たに過ぎぬとの事であつた。

4. 噴氣の温度

噴氣温度の測定も亦明治 27 年夏故山崎直方博士が行はれたのが恐らく最初であらう。若干ある噴氣孔の中「其最小の噴孔より微に水蒸氣を噴出するものに就き檢温器を其噴孔に挟んで之を検するに孔口猶ほ 90.5° を示せり従つて近傍の地も此等熱瓦斯の温度を受けて岩面都て微温を帶ぶるを覺えたりき云々」と報告されてゐる。此の温度測定方法については之以上詳細なことが記してないが、當時は直ぐ傍まで接近し得る噴氣孔があつたものと見える。

昭和 6 年 8 月に此の温度測定を行つたことは既に前報に報告してあるが、此の時は噴氣孔に接近出来なかつた。硫氣を含む熱瓦斯の襲ふのを耐へても 2 m 以内の地點に近寄ることが出来ず、竹竿の先に寒暖計を縛りつけ、夫を噴氣中に翳したのであつた。又寒暖計は 100° 目盛の棒状のもの 2 個を用意し、その一は球部を寒冷紗を以て、他は球部をゴム管と封蠟とを以て、夫々蓋ひ、球部の熱に対する感じ方を鈍くしたものを使用した。噴氣中より手早く取り出して讀み取るのであつたが、讀取り迄の経過時間と示度の變化との關係については豫め實驗室的豫備試験を行つた。しかし、それでも種々な點から見て充分とはいへないので今回は豫め $0^{\circ}\sim 150^{\circ}$, $1/2^{\circ}$ 目盛の最高寒暖計 2 本を用意した。太田計器製作所に依頼し今回の爲に特に製作したものである。寒暖計の更正值付檢定は中央氣象臺檢定掛に於ては 40° 以上は行はない。又商工省度量衡検査所等では溜點付き寒暖計に對しては比較検査を行はざる由を太田計器製作所より聞いた。そこで第 2 圖の様な硝子製蒸溜フラスコを用ひ P.T.R.

第 2 圖

比較検査の標準寒暖計によつて示度の比較を行つた。フラスコに入れて沸騰せしめた液はアセトン (57° 邊), クロロホルム (60° 邊), ヘキササン (68° 邊), ベンゼン (80° 邊), トルエン (110° 邊) であつて、夫々括弧内に示した温度で沸騰する。之等は市販の可なり良質のものであつても 1° 位の沸點範圍を有するから、寒暖計示度の上昇が極めて緩慢となつてから後始めて比較讀取を數回行つた。その間にフラスコ上部のコルク栓を注意して廻轉し沸騰蒸氣の寒暖計に當ることの不均一によ

る誤りを消去する様に努めたが、此の必要は無かつたかもしれない。100°のみは中央氣象臺檢定掛倉石技師、吉武學士の御助力により同掛の100°檢定用水蒸氣槽を借用して檢定を行つた。然し100°以外の檢定は今回は必要がなかつた。

使用最高寒暖計更正表

温 度	C 號寒暖計	C ₁ 號寒暖計	標準寒暖計	備 考
57.0	0.0	-0.1	P. T. R. # 99378	アセトン
60.0	0.0	0.0	"	クロロホルム
67.0	0.0	0.0	"	ヘクサン
79.0	-0.1	-0.2	"	ベンゼン
100.0	-0.1	-0.2	—	水、氣壓 759.2 mm
110.0	+0.1	-0.1	P. T. R. # 103006	トルエン

最高寒暖計を高温度に使用する場合に注意すべき點の一つは讀取りの際の温度である。之は普通寒暖計の露出水銀糸 (Exposed Thread) の補正と同一性質のものである。之に對しては前記トルエンによつて 110° 程となつたもの及び水蒸氣によつて 100° となつたものを一旦空氣中で自然に放冷せしめ、次いで永く流し放しにして略々一定温度となつた水道の水、及び氷を以て冷しよく攪拌した水、及び 0° 檢定用の碎氷中に寒暖計全部を浸漬し、同時にその槽の温度を別の寒暖計で讀んで、寒暖計の示度と讀取りの際の温度と補正值との關係を圖表に作製しておいた (第 3 圖)。なほ溜點と目盛最下端との間の水銀糸の長さを度を單位として測つておいた。之により他の温度の場合の補正值をも求め得るわけであるが、今回はその必要を認めなかつた。

最高寒暖計で高い温度を測る場合に注意すべき第二の點は、寒暖計を熱源より取り出す場合の速さである。之を急に行ふことによくないのは寒暖計一般にさうであるが、水蒸氣檢定器中に入れて 100° を示してゐるものを取り出すと約 0.5° 程示度が上昇するのを認めた。之は球部の硝子が他の何れの部分よりも速かに冷却收縮を起す爲と思惟せられる。此の上昇した分は通常の寒暖計と異つて舊に復することがないわけである。故に、上記の讀取りの際の温度による示度の補正值を求める實驗に於ては、殊に注意して約 1 分間を費して徐々に水蒸氣套から寒暖

第 3 圖

第 4 圖

計を引き上げるやうにした。

又現場で測温に之を使用する際にも此のことを注意せねばならない。製作者より入手した寒暖計は長さ 34 cm, 外径 1 cm の金属ケースに入れて寒暖計の上下に石綿をつめてあつたが, 念の爲球部を黒ゴム管で蓋つてケースに収め, 殊更寒暖計の感度を鈍くした。ケースは常の如く一方は細長く窓が切つてあつてそのまま, 温度が読めるやうになつてゐるが, 携帯の途中及び噴氣中に挿入する場合堅い物に硝子管が衝突して破壊することを恐れ, ケース入りのまま別の眞鍮管に収め, 読み取りの際は眞鍮管から引き出しケース諸共, 水に浸漬して読むこととした。(第4圖)

尙ほ此の保護眞鍮管を用ひないで第5圖の様な保護ケース付きケースの中に寒暖計をおさめておけば一層良好であらうと思はれる。⁽¹⁾

上記の如く用意した寒暖計を噴氣採集用眞鍮管の下部に下端をそろへて2個處で縛りつけて噴氣孔中に挿入した。縛るのには最初は噴氣採集用補助品として携へた鉛管と紐とを以て適宜に行つたが, 紐は5分間の後取り出した時には跡方もなく切斷して居つたので第二回目には紐の代りに飴色軟質ゴム管を用ひたが, 之は 10 分後取出した時にも何等異状を示さなかつた。(第6圖)

前回泉が測温を行つた時には噴氣孔上及び噴氣孔内の 2 種に分けたが, 今回は孔内のみの温度を測つた。孔は噴氣を採集した最も活潑と認められるもののみを選んだ。熱氣強く防毒マスクを用ひても 1.5 m 以内には近寄り得ないので 1.5 m の地點に於いて寒暖計を縛りつけた眞鍮導管を挿入した。挿入の深さは寒暖計の上部が孔口から出てゐること目測約 10 cm であつて夫れより深くはどうしても入らなかつた。即ち導管の鉛直部の約 1/4 即ち約 25 cm を孔中に入れたことになる。(導管の部参照)。既記の如く最初の測温に於ては縛つた紐が切れてしまつて寒暖計が第6圖右端の様になつてしまつたのでその測定結果は少々信をおき難い。

寒暖計を噴氣中より取出して後念の爲一旦示度を檢し(下表最高示度), 次いでズツクバケツに入れた水の中に浸して示度を讀みとつた。

寒暖計番號	日, 時 (7 月 30 日)	最高示度	水中示度	水温	讀取りの際の温度の更正及び器差更正を施せし値
C ₁	11 ^h 37 ^m ~42 ^m (5 min.)	97.5°	96.0°	20.6°	97.3°
C	11 ^h 53 ^m ~12 ^h 3 ^m (10 min.)	98.5°	97.8°	20.9°	99.1°

(1) 詳細は「天氣と氣候 4 (1937). 178」参照

第 5 圖

第 6 圖

調査より歸つて直後寒暖計を金屬ケース及金屬管に入れたまま、現場に於けると同じ状態において水蒸氣検定器中に入れて、噴氣浸漬時間の 5 分及び 10 分の適否を調べた。その結果 5 分では稍不足であり 10 分ならば充分であることを確めた。次表に夫を示す。

昭和 11 年 8 月 日 11 時~14 時 氣壓 756.1 mm 水の沸點 99.85°

總 更 正 済 温 度

寒暖計	時間	總 更 正 済 温 度		
		5 分	6 分 30 秒	10 分
C		99.7°	99.7°	99.8
C ₁		99.3°	—	—

故に噴氣の溫度は孔口より 25 cm の深さに於て 99.1° である。種々の更正を施してあること及び行動の不自由な場所に於て讀取つたことを考慮

に入れて誤差は $\pm 0.1^\circ$ 以内と見てよい。

測溫の 2 時間前 9 時 30 分に測つた氣壓は 582 mm であつた。此の壓の下に於ける純水の沸點を求めると $92.8^{(1)}$ である。勿論噴氣の中には種々の瓦斯が混じてゐるから水蒸氣の分壓は噴氣の全壓よりは小である。又噴氣孔内部に於て液狀で存在する水分があるとすればその水は當然各種の物質を溶解してゐるから夫と平衡にある水蒸氣の蒸氣壓は純水と平衡にある蒸氣の壓よりは低かるべき筈である。之等を考慮に入れる時は $99.1^\circ \pm 0.1^\circ$ と 92.8° とを比較して定量的の議論をなすことは困難であるが、噴氣中の水蒸氣は過熱蒸氣であることは云ひ得る。

昭和 6 年 8 月、泉が行つた測定によれば (1) 噴氣孔上 10 糎に於ける噴氣溫度、 90.2° (2) 噴氣孔内 10 糎に於ける噴氣溫度、 94.5° であつた。此の測定の方法は既に述べた如く、今回の方法に比して多少不充分的點もあり、又孔内の測溫した場所も幾分か異なる。故に彼此相比較して噴氣の活動の程度の變化を論ずることは輕率には爲し難いが、假に噴氣の溫度が孔の内外を問はず距離に比例して遞減するものとして前回測定の噴氣溫度より孔内 25 cm の深さに於ける値を求めると 97.8° となる。之と今回の測定値 99.1° とを比較すれば約 1° 餘り溫度が上昇してゐるに過ぎない。依つて噴氣溫度には先づ顯著な變化はないものと見做し得やう。

5. 噴氣の化學的調査

前報に於て記せる如く焼山の噴氣は水蒸氣の他に硫化水素及び亞硫酸瓦斯を含んでゐる筆者の 1 人泉は此の兩成分の比を測定した。その方法は Liebig の加里球中に濃度既知の沃素溶液既知量を容れ之を現場に持參し、此の中に噴氣を徐々に導入して反應せしめ、

の反應によつて兩成分を捕集し、加里球を持ち歸つて沃素の減少より兩成分の和を、又硫酸の定量により亞硫酸の量を測定し、之等より兩成分を算出した。此の方法の適否は別に實驗室に於て確め

(1) 後述の如く水蒸氣が全噴氣の 96 % 程であり、Dalton の法則が成立するものとすれば 91.7° である。

たのであつた。然し乍ら險路をおかして破損し易き加里球を持参することの困難もあつたし、反應後長時間放置する間の副反應も色々に考へられるので、今回は此の方法を採用しなかつた。又此の兩成分以外のものは前回には全く測定を行はなかつたが、今回は噴氣の主要成分を全部分析した。但し微少成分には互らなかつたが之は次の機會に於て調査して完璧を期したい。

噴氣の採集及び分析

之を行ふ爲には噴氣孔に或る程度以上接近出来ないこと及び噴出の勢力が可なり強いこと等を考へて眞鍮管鉛管及びゴム管を導管として用意した。眞鍮管は徑 10 mm、長さ 1 m のもの 3 本を用意しその各々の兩端には夫々雄螺及び雌螺を具へ之によつて繼ぎ足し得る如くなし、又別に同じ眞鍮管を以て長さ 31.5 cm の直角曲管 1 本を作りその兩端には雄螺を切り之によつて上記 3 本の管を直角にも連結し得る如くした。なほ此の直角曲管のみは燒鈍しておいて必要に應じ種々なる角度になし得るやうにした。鉛管は之と同じ徑のもので、眞鍮管使用不能の場合又は眞鍮管にて不足の場合の補足として用意したが之は瓦斯導出の爲には使用しないで済んだ。ゴム管は赤色、中肉、金屬管と略々同じ徑のもの 10 m を 2 本用意した。之は金屬管のみでは噴氣孔との距離が近過ぎて種々の操作に支障を來すことを惧れた爲であつたが、今回は前回よりも噴氣の勢力著しく弱く此の必要は殆ど認めなかつた。唯、金屬管と硝子装置との連結にその一部を使用したのみであつた。その他に、装置間の連結等の目的を以て種々の大さの軟質鉛色ゴム管及び小硝子管を若干用意した。

噴氣孔は既記の如く 3 個あつたがその中の最も活潑と見えたものを選び 1.5 m の地點に近接して之に眞鍮管を挿入した。導管は直角曲管と 1 m 管 3 本とを連結して直角の一邊が 1 m、他邊が 2 m として 1 m の方を孔中に入れた。噴出の勢が充分強いので、單にこれ丈けで導管の他端からは噴氣が噴出して來て、導管は忽ちに熱せられ、30 秒を出でずして硫化水素の爲に表面が黒變してしまつた。此の端にゴム管を附して下記の装置に連結したのであるが、装置内の抵抗がある場合には血壓測定用肉厚ゴム球手鞠を以て瓦斯の流通を助けた。⁽¹⁾

斯くして噴氣の導入は次の 5 種に分けて行つた。

- 1) 水中上方置換によつてビール壺に捕集
- 2) 稀鹽酸中に捕集
- 3) 炭酸曹達溶液中に捕集
- 4) 炭酸亞鉛或は炭酸カドミウム懸濁液中に捕集
- 5) 蒸溜水中に自然に噴入

各々について必要な説明を加へ檢測結果を記さう。

- 1) 前回に泉が行つた噴氣分析は單に硫化水素及び亞硫酸瓦斯についてのみであつたが、之のみ

(1) 肉薄のゴム二連球手鞠は吸引する場合には力極めて弱く不適當である。

では單に噴氣の一斑をうかがふに過ぎないので、全分析を行ふ資料を得る爲に此の捕集を行つたのである。導管より出た噴氣を先づ第7圖の如き硝子管（全長 45 cm, 内容約 200 cc）3 個を series に連結せるものに通じ、次いでゴム球によつて瓦斯の通過を援けつつ約 2 m の軟質鉛色透明ゴム管を通じてビール壺 9 本中に水中に於ける上方置換によつて捕集した。硝子管中で水蒸氣は殆ど全部凝縮するのを認め、又眞鍮導管中には水蒸氣は殆ど凝縮しなかつたので 3 本の硝子管中に溜つた水分をその中の 1 本に流入移動せしめ、それを秤量して水蒸氣と他の氣體との割合を大略定めた。

上方置換に水を使用することは決して好ましいことではないが、装置の複雑になるのを避ける爲には止むを得ないことであつた。現場は勿論焼山の上部は水の利殊に悪く、多數の水筒に入れて持参した水の他に舊噴火口内の残雪を融かしたものをツックバケツに入れその中で瓦斯の置換を行つた。かくして瓦斯を充たせるビール壺は之をコルク又はゴムを以て密栓し蠟燭のパラフィンで以て封じ、下山後上早川村大字砂場の小林初平氏方にて更に布片を以てその上を緊縛し再び封蠟を以て封じ歸京後分析を行つた。

採集時日：昭和 11 年 7 月 30 日 9 時 30 分、氣溫：16.4°C, 氣壓：582 mm, ツックバケツの水溫：15.9°C,

ビール壺の容量：660 cc のもの 5 本, 665 cc のもの 2 本, 655 cc のもの 1 本, 670 cc のもの 1 本合計 5955 cc (標準状態にて 4214 cc)

凝縮水の量：81.3 gr.

之等の結果より凝縮水中に溶解する物質を無視すれば標準状態に於ける瓦斯及び水蒸氣は夫々 4214 cc 及び 101.2 l となり、水蒸氣は全噴氣の 96.0 % を占むることとなる。

残餘の 4.0 % は水蒸氣以外の瓦斯なれども瓦斯捕集の際に上方置換用として單に天然水をそのまま用ゐたのであるから瓦斯の中、易溶性の成分を逸したり或は減じたりして此の數字に幾分の不正確さのあることは否定出来ない。

残餘瓦斯は食鹽の飽和水溶液中にビール壺を倒立して栓を除き confining liquid として飽和食鹽水を使用せる Bunsen の瓦斯溜に移して次の如く分析に供した。

残餘瓦斯成分の分析は Hempel の方法に依つた。使用した burette は compensation tube 及び manometer を具へた Petterson 型で、gas pipette は Drehschmidt 型を使用した。分析順序は常法の如く、CO₂ 及び H₂S 等の酸性瓦斯の全量を濃苛性加里溶液に吸収せしめ、重炭化水素は發烟硫酸に吸収せしめた後無水硫酸蒸氣を苛性加里溶液によつて除き、酸素をアルカリ性ピロガロール溶液に吸収せしめ、一酸化炭素をアムモニア性鹽化第一銅溶液に吸収せしめた後アムモニア蒸氣を稀鹽酸に依つて除いた。斯くして吸収せられなかつた殘留瓦斯は Winkler-Dennis の法に従ひ燃焼用

pipette を使用して電熱線によつて燃焼せしめ容積の減少並びに燃焼によつて生ずる CO_2 を定量し、水素及びメタンの含量を求めた。以上の各成分の總和を 100 より減じたものを以て窒素の量としたが此の中には當然アルゴン、ヘリウム等の稀有瓦斯も含まれ得る筈である。試料瓦斯中には臭氣によつて硫化水素の存在が認知せられ且、亜硫酸瓦斯はもはや存在し得ざるものと考へられる故、下の如くして別に硫化水素のみを定量した。但し 2 種の異なる方法を用ひて相互の値を比較することにより結果の正確さを檢した。先づ、試料瓦斯一定量を醋酸鉛溶液に通じて硫化水素をを硫化鉛として沈澱せしめ、此の沈澱を常法の如く硫酸鉛となし秤量し之より硫化水素の量を計算した。次に別に試料瓦斯一定量を稀アルカリ溶液に通じて酸性瓦斯を完全に吸収せしめ、後臭素水により酸化して硫化物を硫酸鹽となし鹽化バリウム溶液を加へて硫酸バリウムとして沈澱せしめて秤量之より硫化水素の量を計算した。

	供試量	KOH 吸収量	C_nH_{2n}	O_2	CO	残留瓦斯	燃焼後 收縮 CO_2	
試料 I	390.1 cc	370.8 cc (95.05%)	0.1 cc (0.03%)	1.1 cc (0.28%)	0.0 cc	18.1 cc	0.3 cc	0.3 cc
試料 II	198.5 cc	192.0 cc (96.7%)	—	—	—	—	—	—
試料 III	189.2 cc	155.0 cc (82.0%)	—	4.5 cc (2.4%)	—	—	—	—

試料 III は酸素が過多である。之は採集の際に空氣が侵入したか或はコルク栓を用ひた爲後日空氣が侵入した(他の壺にはゴム栓を使用した)爲であらう。此の値は採らない。試料 I の残留瓦斯燃焼後の收縮及び CO_2 は極めて小であつて實驗誤差の範圍に屬するものと見做し得る。又之等よりメタン及び水素、或はメタン及びエタンの組合せを考へて計算すればその一に負の値を得る。即ち恐らく之等は含まれてゐないものと考へて差支なく、又重炭化水素もその吸収量が誤差の程度のものと見做し得るから存在しないものと考へられる。

硫化水素の定量

	試料 II	試料 IV
PbSO_4 として	—	3.52%
BaSO_4 として	3.20%	3.16%
平均	3.20%	

以上を總括すれば次の如くなる。

炭酸瓦斯 (CO_2)	92.6 %	一酸化炭素 (CO)	0.0 %
硫化水素 (H_2S)	3.3 %	メタン (CH_4)	0.0 %
重炭化水素 (C_nH_{2n})	0.0 %	窒素 (N_2) 及び稀有瓦斯	3.8 %
酸素 (O_2)	0.3 %		

2) 稀鹽酸中に瓦斯を捕集したのは主としてアムモニアの存在の有無を檢する爲である。此の爲

には市販の最も純粹と稱せられる濃鹽酸を蒸留水を以て 1:3 に稀釋し 150 cc を 500 cc の細共口壺に入れて現場に持参し、現在に於て多孔質硝子板を具へた硝子管を挿入せるコルク栓を壺にはめ、之を通じて噴氣を溶液中に細泡として送入した。噴氣通過後液は 188 cc となつた。但し多孔質硝子板のある爲に噴氣の通過に若干の抵抗が加はるから此の裝置からの出口に前述のゴム球をおいて吸引し噴氣の通過を援けた。液を出た瓦斯はビール壺に上方置換によつて集めてその容積を測つた。

溫度 14.5° 氣壓 584 mm 通過後の瓦斯 3310 cc 同左 (標準狀態) 2364 cc

之より噴氣が鹽酸に全く吸収されずに通過したものと假定すれば水蒸氣と瓦斯とは夫々 95.2% 及び 4.8% となる。

此の鹽酸を煮沸して溶解せる少量の H_2S を完全に驅出し、Nessler 試藥によりアムモニア含有の有無を検したが極めて微量で噴氣を通ぜざりし鹽酸に比べて測り得べき差異を認めな得ない。即ち噴氣中にはアムモニアを含んでゐないものと思はれる。

3) 前と同型の裝置を用ひて 10% 炭酸曹達溶液中に噴氣を通じた。噴氣中に含まれる鹽化水素を定量する目的で行つたものである。炭酸曹達溶液 150 cc を使用し噴氣通過後 204 cc を得た。此の 50.0 cc をとり磨合せ還流冷却器附フラスコ中に濃硝酸を徐々に加へつつ煮沸すること 3 時間、硫黄化合物を分解し、凝固せる硫黄粒子を濾別し濾液について硝酸銀により沈澱を生ぜしめた。

溫度 14.5° 氣壓 584 mm. 通過後の瓦斯 3300 cc 同左 (標準狀態) 3357 cc

50.0 cc 炭酸曹達溶液より得られた AgCl : 0.1190 gr, 0.1186 gr, 平均 0.1188 gr.

全炭酸曹達溶液に含まれる HCl : 0.1232 gr (標準狀態で 75.4 cc)

既に記したやうに噴氣の瓦斯成分は炭酸瓦斯を主とするものであるから炭酸曹達溶液には一部分は吸収される筈である。従つて此の結果から正確な數字上の値は出し得ないが、假りに吸収される量を無視すれば水蒸氣と瓦斯とは夫々 96.6% 及び 3.4% となり、 HCl は約 0.3% となる。此の値は稍々信をおき難い。

4) 噴氣中に硫化水素と亞硫酸ガスとを含むことはその臭氣によつて明かに認められる。此の兩者は可なり速かに反應して硫黄を析出したり或は條件によつては複雑な Polythion 酸を生ずる。 H_2S と SO_2 とを夫々共存の下に定量する方法として文献に記載されたものは見當らないが之等の鹽の共存の際の定量については若干の報告がある。A. Wöber⁽¹⁾は HgCl_2 溶液、 ZnCO_3 又は CdCO_3 懸濁液に S^{--} , SH^- , SO_3^{--} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ 等の混合物を作用せしめ然る後 acidimetry, iodometry 等によつて個々の成分を直接或は間接に定量し、此の方法は Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden⁽²⁾に採用記載された。E. Benesch⁽³⁾は $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の溶液で S^{--} を ZnS と

(1) Chem.-Ztg., 44 (1920), 601.

(2) 7 Aufl. I Bd. 924.

(3) Chem.-Ztg., 48 (1924), 573.

して沈澱せしめて濾過し, SO_3^{--} と分離して各別に定量を試みた. W. Bernard⁽¹⁾は新に沈澱した ZnCO_3 又は CdCO_3 の懸濁液により S^{--} 又は HS^- を ZnS 又は CdS として沈澱せしめることを試み, ZnCO_3 によつては HS^- は沈澱不完全なりと稱してゐる. E. L. Baldeschwieler⁽²⁾は醋酸鉛溶液によつて S^{--} , SO_3^{--} 等の混合物を沈澱せしめ PbS 以外の沈澱を熱醋酸アモニウム溶液によつて溶解し去り良好な結果を得たりといふ. A. Kurtenacker & R. Wollak⁽³⁾は Zn 及び Cd 等の種々の鹽を用ひて S^{--} , SO_3^{--} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ の混合物より ZnS 又は CdS を沈澱せしめ最初の混合物及び濾液について iodometry を行ひ個々の量を測つた. 沈澱剤としては炭酸鹽の懸濁液が最もよい結果を與へたといふ.

吾々は此の最後の方法によることとした. 溶液中から S^{--} を不溶性硫化物として沈澱せしめる際に他の成分がこの沈澱中に occlude されたり吸着されたりする惧があるが, 炭酸鹽の懸濁液を使用すれば比較的その惧がないものと考へたからである. Kurtenacker 等は $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ と Na_2CO_3 との溶液を混じて製した ZnCO_3 を主に用ひ CdCO_3 懸濁液は ZnCO_3 の場合に比べて特に勝れる點のないことを述べてゐるが, Bernard の報告等を考慮の中に入れて兩方の試薬を調製した. 即ち無水 ZnCl_2 19 gr を約 100 cc の水にとかし之に 10% Na_2CO_3 溶液 200 cc を加へ尙蒸溜水を以て 400 cc に稀釋したもの及び ZnCl_2 の代りに $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 37 gr を用いたもの

第 8 圖

の二種類を用意した. Kurtenecker は ZnCO_3 及び CdCO_3 調製の原料として $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等を使用してゐるが吾々は瓦斯捕集後直ちに分析を行ふことが出來ず, SO_3^{--} が酸化して SO_4^{--} になる惧があつた爲硫酸鹽を避けたのみならず SO_4^{--} の混入なき試薬を選んで使用した.

之等の試薬を入れて瓦斯を捕集する爲には H. Cauer⁽⁴⁾及び E. Quitmann⁽⁵⁾が空氣中の夾雜物測定の際に使用した捕集管を用いた. 即ち第 8 圖の様な硝子製の容器であつて吾々は此の上端に硝子小球をつめた Aufsatz をとりつけて (全長 54 cm) 捕集を完全ならしめやうとした.

硫化水素と亞硫酸瓦斯とは, 周知の如く

の反應を起し, 同時に幾分か polythionic acid の生成もある. 供試噴氣に此の兩者が混入してゐることは以前から判つてゐたことであるが, 噴出した時の割合を變へずに之等を捕集することは可なりの困難がある. 前回の報告に記した沃素溶液に, 緩徐

多孔質硝子板

(1) Z. angew. Chem. 38 (1925), 289. (2) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6 (1934), 402

(3) Z. anorg. allgem. Chem., 141 (1924), 297. 161 (1927) 201.

(4) Z. anal. Chem., 103 (1935) 166, 321, 385. (5) ibid. 258.

に瓦斯を吸収させる方法では装置に入る迄に相當な變化が起つてしまふことが考へられる。今回の分析も此の點は必ずしも充分とはいへないが、現場に於ける觀察や、歸つてから行つた分析の際の觀察事項より推察して硫黃生成の反應が大して起らない中に兩成分瓦斯を捕集し得たことと思はれる。

即ち前に述べた噴氣導管の一端に附した短ゴム管に硝子管を挿入して噴氣を通じつつ觀察するに、最初溫度低き時は此處に噴氣中の水分が凝縮してその中に可なりの硫黃の析出するのを見たが此の部が充分熱して來た時は、噴氣の噴出する勢で水分を流し出してしまへばその後は硫黃の析出は殆ど見られない。又後述する分析の際に ZnS , CdS 等の沈澱の中に硫黃の析出を見ず、且つその一部をとつて鹽酸に溶解する時 H_2S を發生しつつ完全に透明となり硫黃の析出を認めなかつた。

捕集装置は豫め蒸溜水を以てよく洗滌、乾燥せる後組立てて携行した。使用前に地蔵岩附近の平地（現場より約 0.5 km）に於て上述の ZnCO_3 液或は CdCO_3 液を夫々 25.0 cc づつ各装置の Aufsatz の上端から注入し、装置下部の側枝を塞いで液が多孔質硝子板の上部に溜る様にして現場に持參した。そこで Aufsatz の上部のコルク栓を外し硝子管を挿入せるコルク栓をはめ之にゴム管、ゴム球手輪、ゴム管を順に連接し、次いで噴氣導管のゴム管を装置下部の側枝に接ぎ直ちに手輪を軽く且迅速に働かして瓦斯導入を助け装置を逸出した瓦斯の容積は下方置換によつて測つた（實際は豫め體積の測つてあつたビール壺に水を滿しヅックバケツに倒立し之に一杯分の瓦斯を集めた所で打切つた）。反應の進行状態は、 ZnCO_3 液使用の場合には色の變化がないのでよく判らないが CdCO_3 液の場合にはその白色が橙黃色に變化することにより明瞭に判る。装置上部の Aufsatz 中の小球表面に附着した CdCO_3 は微に着色したのみであつて捕集剤としての CdCO_3 の量は略々充分であつた。尙、 CdS の橙黃色は 1 時間位の後に稍色調を變じ淡黃色を帯びて來たが之は恐らく CdSO_3 が徐々に沈澱して來てその白色により CdS の橙黃色が稀釋されたのではあるまいかと思はれる。

之等の捕集管はパラフィン及び封蠟を以て氣密に封じ、歸還後實驗室で分析に附した。即ち沈澱と液とを目の最も細かい Glasfilter を以て濾過して分ち装置の内部に附着せる沈澱は出来るだけ機械的に洗滌して Glasfilterplatte 上に移す。次に 10% 醋酸水溶液（ ZnCO_3 液の時には無水鹽化亞鉛を、 CaCO_3 液の時には $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cd} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を夫々 1% 含む）を以て装置内に附着せる沈澱及び Glasfilterplatte 上にある沈澱を洗滌し同時に ZnSO_3 又は CdSO_3 を溶解せしめる。然る後濾液及び洗液を臭素水を以て酸化して SO_3^{--} を SO_4^{--} となし、鹽化バリウムにより硫酸バリウムとして沈澱せしめて常法の如く秤量する。沈澱は臭素を加へたる鹽酸を以て酸化し、その際作用不充分的爲析出せる硫黃は王水を以て酸化して總て SO_4^{--} となし常法の如く秤量する。分析結果を一括して表示すれば次の如くである。

番 號 (採集順)	試 薬		噴氣通過 後の容積 増加 (cc)	未吸収 ^(*) 瓦斯 (cc)	SO ₂ より の BaSO ₄ gr.	H ₂ S より の BaSO ₄ gr.	SO ₂		H ₂ S		H ₂ S:SO ₂ (容積)
	種 別	量(cc)					gr.	cc N.T.P.	gr.	cc N.T.P.	
1	ZnCO ₃	25.0	10.5	660	0.2070	0.3687	0.0568	19.9	0.0538	35.4	1.78
2	ZnCO ₃	25.0	11.0	660	0.1525	0.2727	0.0419	14.7	0.0398	26.2	1.79
3	ZnCO ₃	25.0	10.8	660	0.1475	0.2303	0.0405	14.2	0.0336	22.1	1.56
4	CdCO ₃	25.0	8.0	660	0.1689	0.8700	0.0464	16.2	0.1270	83.5	5.15
5	CdCO ₃	25.0	9.4	660	0.1994	0.9132	0.0547	19.1	0.1333	87.6	4.58

(*) 上方置換に用いたビール壺の容積, 標準状態にて 467 cc. 上方置換を行つたバケツの水溫 15.9°, 當時の氣溫 16.8°, 氣壓 582 托

以上の結果より平均して噴氣中には標準状態に於て未吸収瓦斯 467 cc に對して水蒸氣は 12.4 l 含まれることとなる. 未吸収瓦斯中には 1) の分析結果から CO₂, N₂ 及び O₂ の全量が含まれるものとすれば, 換言すれば 1) の分析に附した瓦斯總量の 96.4% に該當するものとすれば瓦斯總量は 484 cc となり, 噴氣中の水蒸氣と他の瓦斯の含量は夫々 96.2% 及び 3.8% となる.

次に H₂S:SO₂ の比を見れば ZnCO₃ を使用せる時は 1.6~1.8 であり, CdCO₃ を使用せる時は 4.6~5.2 である. 若し H₂S と SO₂ との間に

の反應のみが起るものとすれば 1), 2) 及び 3) の分析の際に H₂S を検出し得たことと併せ考へて H₂S:SO₂>2 でなければならない. 然して分析結果を見るときは SO₂ の量は 0.0405~0.0568 gr であつて比較的近似した値となつてゐるが H₂S の量は 0.0336~0.1333 gr となつて居り, ZnCO₃ 使用の時の方が著しく低くなつてゐる. 之等のこと及び W. Bernard⁽¹⁾ の云ふ所等より推察して ZnCO₃ 使用の場合の結果は H₂S:SO₂ の資料として採用しないこととした.

而して CdCO₃ 使用の場合の結果を採用すれば SO₂ と反應して残つた H₂S の量は No. 4, No. 5 夫々 51.1 cc 及び 49.4 cc, 平均 50.3 cc となる. 此の値に該當する CO₂+N₂+O₂ を 1) の分析結果より計算すれば 1470 cc となり可なりに過多である. 之は CdCO₃ 或は ZnCO₃ の懸濁液調製の際に過剰に加へた Na₂CO₃ によつて CO₂ の一部が吸収された爲めと考へられる.

そこで暫く瓦斯總分析に對しては 1) の結果に最も信をおくこととして, 4) の分析結果からは H₂S:SO₂ の比のみを採ることとして之より總分析結果の數字に更正を施せば次の如くなる. 但し H₂S:SO₂ は No. 4, No. 5 の CdCO₃ の場合のものだけを採り兩者の平均をとり H₂S:SO₂=4.9 とする. 然らば兩者完全に反應した時に残る H₂S は比に於て 2.9 となる. 之等から 1) の結果に更正を施したものは

CO₂   89.6 %   N₂   3.7

(1) 前出.

H ₂ S	5.4 %	CO	0.0
SO ₂	1.1 %	CH ₄	0.0
O ₂	0.3 %	C _n H _{2n}	0.0

となる。此の他に約 0.3% 程の HCl があり、NH₃ は存在せず、HF は後述する如く存在しないものの様である。

又水蒸氣と他の總瓦斯との割合は 89% 及び 11% となる之は 1) で得た 96.0% と 4.0% 2) で得た 95.2% と 4.8% 及び 3) で得た 96.6% と 3.4% に可なり近い値である。

此處に前報の結果との比較検討を試みよう。前報に記した如く噴氣中、硫化水素と亞硫酸瓦斯とは夫々 3.1% 及び 3.5%, その他未檢に終つた氣體 93.4% がある。⁽¹⁾之に對して前報には不用意に水蒸氣と記したが、之は然らずして今日の分析結果より考へて炭酸瓦斯及び窒素等である。上に記した今回の分析結果では H₂S と SO₂ とを除いた残り即ち炭酸と窒素とを主とする部分の含量は 93.6 % でよく一致した値を示す。

次に H₂S と SO₂ との反應については古來多くの研究があり詳細は省略するが、概括的に云へば全く乾燥せる状態に於ては反應は起り難く一旦反應すれば反應生成物の一なる水によつて以後の反應が容易になる、又單純に

なる反應の外にチオ硫酸 H₂S₂O₃, 各種のポリチオン酸 H₂S₃O₆, H₂S₄O₆, H₂S₅O₆ 等及び硫酸の生成が認められ、中間生成物として SO, H₂S₂O₂ 等の生成も假定せられてゐる。H₂S が上の化學方程式の示す當量關係よりも過剰に存在する時は究局生成物は硫黃と水とである。又此の反應は條件によつては逆反應も起り得て 400° 以上では兩瓦斯は共存し得る。⁽²⁾

扱て上に記した前報分析結果 H₂S:SO₂=3.1:3.5 を實驗の精度を考へて H₂S:SO₂=1 とし噴氣を沃素溶液に通ずる迄の間に兩瓦斯の間に 2H₂S+SO₂=3S+2H₂O の反應のみが起つたと假定する。噴氣中に H₂S と SO₂ とが a モルト b モルトの割合で存在して居て沃素溶液に入る迄の間に SO₂ の x モルが反應したものとすれば H₂S は $2x$ モル反應したことになる。故に

$$\text{H}_2\text{S}:\text{SO}_2 = a - 2x : b - x = 1 \quad \text{即ち} \quad a - b = x$$

而して $x \geq 0$, $b \geq 2x$ であるから $a \geq b$ 及び $a \leq 2b$

即ち

$$2 \geq \frac{a}{b} \geq 1$$

故に H₂S:SO₂ は 2 と 1 との間にあることとなり、今回の調査に比較し亞硫酸が硫化水素に對して多量であつたこととなる。山崎博士の報告中に今回調査の噴氣孔附近の別の舊噴氣孔に於て亞硫

(1) 前報告 246 頁。

(2) E. Mulder : Scheik. Onderz., 2 (1858), 79.

酸臭を認めた旨のみ記してあるが、之等より考へて噴氣中の亞硫酸瓦斯は或は漸減しつつあるのではないかと考へられる。

5) ビール壺に約 2/3 程の蒸留水を容れ之に噴氣導管に連なるゴム管に挿入せる硝子管を入れる時は噴氣は激しく水中に噴き出し 5 分間の後水温は 18.5°C より 37.8°C となり、壺は略滿ちるに至つた。此の際忽ちにコロイド狀硫黄を析出して蒸留水は白濁する。

之を永く放置すれば硫黄は凝固して沈降し上澄液は若干の酸性を呈する。此の上澄液及び沈澱については共に砒素の反應 (Gutzeit 氏の反應) を見られなかつた。それ故噴氣中には砒素化合物はないものと考へられる。

上澄液 200 cc をとり Na_2CO_3 1 gr を加へ蒸發濃縮し白金坩堝中に乾涸し濃硫酸を作用せしめて弗化水素發生の有無を硝子板を以て檢したが、結果は陰性であつた。故に弗化水素は存在しないか或は微量に存在するか何れかであらう。

6. 水蒸氣中の重水

火山より噴出する水に含まれる重水の量は地表の天然水と異なる。柴田雄次博士及び野口喜三雄金子修兩學士は既に 2 年前より淺間山の各所に於て採集した水の重水含量を測定し、夫れにより火山水中の處女水と循環水との問題を研究して居られる。⁽¹⁾ 1) に述べた凝縮水 80 gr を提供して比重測定を煩はした。尙噴氣孔の變遷中に述べた間歇泉の水についても同時に比重測定を乞ひ夫々次の値を得た。

噴氣中の水: $+2.0\gamma$ (精度 0.5γ) $\text{pH}=1.5$

間歇泉の水: $+3.4\gamma$ " $\text{pH}<1.2$

此の様に重水の含量が常水に比して大となることについては色々の考へ方があるものと思はれるが之に關する議論には觸れないことにする。

7. 硫 黄

噴氣孔の附近には美麗な硫黄の結晶が附着してゐる。その結晶塊は諸所に朱色の斑點があり又岩石の分解物が混入してゐる。此の朱色斑點は本邦各地の硫黄中に赤硫石として散見されるものと一見同じ様である。之に關しては本邦に於ては古く Divers 教授⁽²⁾等によつて研究せられ又近くは岩崎岩次氏等⁽³⁾の報告がある。採集した硫黄を粗く碎き朱色に富む部分を拾ひ集め磨碎して粉末となし、0.64 gr を HCl 10 cc + HNO_3 3 cc の王水にて還流冷却器の下に加温し、なほ HCl 5 cc 及び臭素數滴を加へ充分酸化し、長時間加温して過剰の臭素を驅出し水で稀釋し 60° 程の water-bath 上に徐々に蒸發する。此の溶液の一部について Gutzeit の反應により砒素の存在することを確めた

(1) 日本化學會第 59 年會講演 昭和 12 年 4 月 4 日。

(2) Chem. News, 48 (1883), 283, 284.

(3) 日本化學會誌, 58 (1937), 173.

類似成分の噴氣

	CO ₂	H ₂ S	Heavy Hydro-carbon	O ₂	CO	CH ₄	C ₂ H ₆	N ₂ & Inert Gases	H ₂	He	名稱	地質	摘要
大分縣遠見郡朝日村海地獄	90.68	trace	0	0.10	0	1.19	0	8.03	—	trace	Natural outflow	Volcanic rock	Evolves from a fumarole.
同 石垣村八幡地獄	97.65	0.18	0	0.11	0	0	0	2.06	—	0	do	Volcanic detritus	do
鹿兒島縣揖保郡山川村鱉池地獄	76.22	2.24	0	0.29	0	5.94	0	15.31	—	trace	do	Andesite	Evolves from a solfatara.
群馬縣吾妻郡草津町湯知ノ湯	90.00	0.73	0	0.15	0	0	0	9.12	—	0	do	Volcanic detritus	With sulphur hot spring.
同 地蔵ノ湯	89.09	0.50	0	0	0	0	0	10.41	—	0	do	do	do
同 白旗ノ湯	87.12	0.50	0	0.14	0	0	0	12.24	—	0	do	do	do
北海道幌別郡幌別村登別	80.73	5.87	0	0.19	0	—	0	3.54	9.67	0	do	Volcanic rock	Evolves from a fumarole
福島縣那須郡磐梯山中ノ湯	83.39	2.10	0	0.39	0	13.90	0	0.22	—	0	do	Volcanic detritus	With sulphuretted hot spring.

加納嘉彦, 山口文之助 航空研究所報告 Vol. I, 13 (1926) p. 847, 日本化學會誌 47 巻 (1925) p. 13. による

が, SO₂ による還元及び Thiourea⁽¹⁾による還元によつては何等の反應を見なかつた. 赤色硫黄が, 硫化砒素, セレニウム或はテルリウム等の存在に基くことは周知の事實であるが焼山の硫黄中にセレニウムの存在せざるや否やは此の程度の試験を以てしては充分とは云へない.

尙硫黄結晶塊は吸濕性著しく種々の昇華物の混入が考へられるがその調査報告は後日に譲る.

8. 結 論

以上の噴氣温度及び瓦斯分析を主とした焼山の調査の結果より, 噴氣孔は前回調査の際に比して活動状態は減じつつあるものの如く, 又噴氣中水蒸氣を除く瓦斯が多く噴氣孔瓦斯に於ける如く炭酸を主とすることより推して本火山はその活動の老衰期にあるものと考へられる. 本邦各地の天然瓦斯分析結果中焼山噴氣に類似した成分のものを挙げれば左表の如くである.

此の中八幡地獄, 湯畑ノ湯, 地蔵ノ湯, 白旗ノ湯等とは含有成分も含有量も可なり近い.⁽²⁾即ち焼山は草津白根山程度, 或は噴氣孔の少いこと等から考へて夫以下の活動程度のものではないかと考へられる.

今回の調査に當り種々便宜を與へられた岡田中央氣象臺長, 現場へ同行し装置等の運搬を應援せられた上早川村大字砂場小林初平翁, 同地青年團長堀口健治氏外團員七名, 觀測の援助をせられた測候技術官養成所生徒東條貞義, 泉敏雄兩君, 重水含量を行はれた柴田雄次博士等及び瓦斯分析の一部を援助された奈良源吾君に深謝の意を表する.(昭和 12 年 4 月稿)

9. 補 遺

I. 近頃, 辻村太郎, 大久保武彦兩氏は硫氣孔の存在

(1) F. Feigl: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 1 Aufl. (1931), 319.

(2) その他栃木縣那須殺生石の噴氣(温度 100°), 秋田縣仙北郡鹿湯の瓦斯等とも成分が似てゐるやうに思はれる. 菅沼市藏, 地質學雜誌 36 (1929) 387~92 参照. 淺間山地獄谷の瓦斯は炭酸約 80% (硫化水素は時により含まれることと然らざることとある), の他に重炭化水素, 一酸化炭素, メタン, エタン等を含み大分様子がちがふ野口喜三雄, 日本化學會誌 56 (1935), 12.

する火山には常にトロイデ型を示す小火山が存在するか或はその火山自身が圓頂丘であることを多くの例に就いて實證して居られる。新潟縣の焼山については調査されたか否か不明であるが、此の見地から調査を追加することは興味あることと思はれる。(1)

II. 一般に conide 火山は其岩漿が比較的流動性で且多量の瓦斯を含有する故爆發性噴火が多く、爲に岩漿は岩屑又は火山灰となりて拋出されて堆積する。従つて幾何學的圓錐形態を呈するに至りそれが自然に安定を保つ爲には常に對數曲線をなすものであることは既に良く知られてゐる處である。そこで焼山を $N(0^\circ)$, 33° , 153° の三方向に縦斷した側線を計算して見た。(陸地測量部五萬

第 1 表

k	x_k	y_k	$\log_{10} y_k$	$\log_{10} y_k(\text{calc.})$	$y_k(\text{calc.})$	差
0	0	2400	3.380	3.380	2400	0
1	500	2060	3.314	3.315	2065	+5
2	1000	1800	3.255	3.255	1800	0
3	1500	1589	3.201	3.203	1589	+7
4	2000	1430	3.155	3.155	1430	0

分一地形圖に依る) x は

側線最高峰の鉛直線より
の水平距離で y は高さ
である。先づ $N(0^\circ)$ の斜
面を取れば第1表の如く
なる。今水平距離と高さ

の對數との關係即ち x と $\log_{10} y$ との關係をグラフに表
はせば第1圖の如くなる。之を二次曲線とすれば

$$\log_{10} y = C_0 + C_1 x + C_2 x^2$$

である。 C_0 は x_0 なるときの $\log_{10} y_0$ の値である。故
に $\log_{10} y - \log_{10} y_0 = C_1 x + C_2 x^2$ 。さて表に示す如く地圖
上の値として x, y 各々4個の値を以て最小二乗法によ
りて C_1, C_2 の値を算出することが出来る。即ち $C_1 = -$
 0.136984×10^{-3} , $C_2 = 0.121154 \times 10^{-7}$ を得る。故に側線は

$$y = 2400 \times 10^{-10^{-3} \times 0.136984 x + 10^{-7} \times 0.121154 x^2}$$

で表はされる、此式より高さを計算すれば第1表 $\log y_k(\text{calc.})$ 及び $y_k(\text{calc.})$ の如くなり、誤差

第 1 圖

は甚だ小さい。

第 2 表

k	x_k	y_k	$\log_{10} y_k$	$\log_{10} y_k(\text{calc.})$	$y_k(\text{calc.})$	差
0	0	2400	3.380	3.380	2400	0
1	500	2090	3.320	3.322	2097	+7
2	1000	1820	3.260	3.256	1803	-17
3	1500	1577	3.198	3.198	1577	0
4	2000	1470	3.167	3.163	1456	-14

次に 33° の方向の斜面
即ち賽ノ河原に平行なも
のを取れば第2表の如
く、 x と $\log_{10} y$ との關係
をグラフに表はせば第2

(1) 科學 7 (1937) 312.

圖の如くなる。

之を三次曲線とすれば

$$\log_{10} y = C_0 + C_1 x + C_2 x^2 + C_3 x^3$$

である。前と同様にして C_1, C_2, C_3 を求めれば

$$C_1 = -0.951615 \times 10^{-4}, \quad C_2 = -0.510623 \times 10^{-7},$$

$$C_3 = +0.222044 \times 10^{-10} \quad \text{を得る。依て側線は}$$

$$y = 2400 \times 10^{-10^{-4} \times 0.951615 x - 10^{-7} \times 0.510623 x^2 + 10^{-10} \times 0.222044 x^3}$$

で表はされ、此の式より高さを計算すれば第2表の

$\log_{10} y_k$ (calc.) 及び y_k (calc.) の如くなる。

第 3 表

k	x_k	y_k	$\log_{10} y_k$	$\log_{10} y_k$ (calc.)	y_k (calc.)	差
0	0	2400	3.380	3.380	2400	0
1	500	2045	3.311	3.310	2043	-2
2	1000	1779	3.250	3.251	1781	+2
3	1500	1615	3.208	3.208	1615	0

して計算すれば次式を得、

$$y = 2400 \times 10^{-10^{-4} \times 0.951615 x + 10^{-7} \times 0.264 x^2}$$

之よりの計算値も夫々第3表に示してある。

以上の如くして側線を求めた處によると $N(0^\circ)$ と 153° とは側線の形が大體似てゐる。これは焼山を北東から望めば完全な高峻圓錐狀をなす所以である。然し 33° の方向の側線は以上二方向のものとは大部形が異つてゐる。即ち火山岩層の走向は主として北東であることを示すものである。以上三方向共遠距離まで取ることが出来ず、唯頂上附近の形を求めたに過ぎない。

別に水平距離 200 米毎にとつて見たが、僅かの水平距離に對して高距の差が非常に大きいのであまり良い結果は得られなかつた。

此の側線の式の算出には重ねて測候技術官養成所生徒泉敏雄君を煩はした。記して謝意を表する。

III. 本文最後の脚註に記した菅沼博士調査の秋田縣仙北郡鹿湯は同地の東方にある焼山（同名異山）の山腹にあるもので此の附近一帯に類似の瓦斯噴出を併ふ温泉及び噴氣孔が多い。夫等の瓦斯分析は三浦彦次郎氏⁽¹⁾の行つた所によると $\text{CO}_2(63.03 \sim 89.75 \%)$, $\text{H}_2\text{S}(5.44 \sim 28.01 \%)$, $\text{O}_2(0.06$

第 2 圖

次に 153° の方向の斜

面を取れば第3表の如く、 x と $\log_{10} y_x$ との関係は第3圖の如くなる。

前と同様に二次曲線と

第 3 圖

(1) 日本學術協會報告, 第 11 卷, 第 2 號 197 頁。

～3.16), N_2 (0.66～21.95 %) で H_2 , CH_4 , Heavy hydrocarbon, CO, As-化合物のない點は新潟縣焼山の瓦斯とよく似てゐる。但し秋田縣のものには SO_2 はなく, HCl は瓦斯中には捕集してゐないが存在するものと推定出来るといふ。同所では温泉の水が玉川に入り雄物川に注いでゐるが硫酸を多量に含む玉川毒水の害は莫大でその防災計畫は天保時代より企てられ未だに解決されてゐないといふ。新潟縣焼山が噴氣孔が高い所にありその數が少く水の乏しいが爲に此の害から免れてゐるのは幸である。

IV. 本調査の目的外のこと乍ら登攀の間一、二目についた植物名(主として草本)を記せば、下の如くである。

イワオトギリサウ、イトキンスゲ、イハイテウ、ウメバチサウ、エンレイサウ、オニク、オホサクラサウ、カニコウモリ、キヌガササウ、キンバイサウ、コケモモ、コイハカガミ、シロハナヘビイチゴ、シヤウジヤウバカマ、ニッカウキスゲ、ツマトリサウ、ギョウジャニンニク、ヒメイハシャウプ、ヒメイハカガミ、マイヅルサウ、マンネンスギ、ミヤマハンシャウヅル、ミヤマキンバイ、ミヤマタネツケバナ、ミヤマヒカゲノカヅラ、ミヤマキンボウゲ、ヤグルマサウ、ヤマハハコ、ヨッパシホガマ、ハゴロモサウ、ウハバミサウ。

之等はフロラの極く一部分に過ぎず、何も参考にならないこととも思ふが、蘭科のものを一も見ざりしこと、オニクがかなり澤山あつたこと、オホサクラサウが或る地點に群生してゐたこと、シロハナヘビイチゴの果實の香味優れてゐたこと等が印象に残つてゐる。康安元年の噴出の際に出来たと考へられる賽ノ河原は既に相當な灌木及び草本を以て被はれ全く名稱に適しからざる感がある。火山の植物生態研究としては近頃、近藤春夫、久保秀雄兩氏⁽¹⁾の淺間山について行つたものがあり、尙ほ從來も各所で多くの研究が行はれてゐる。焼山についても同じ立場からの調査が行はれることを期待するものである。噴氣孔の附近には全く植物を見ないが、地藏岩との間に草本、灌木生じ、オンタデ、マヒヅルサウ、沙草科草本等は割合に噴氣の近く迄生じてゐた、孔の周圍に飛翔してゐて、噴氣に接近斃死する昆蟲が可なりあり、その中2種を採集、古川晴男學士の鑑定を乞ひオホクサカメノコテントウ及びアラハムシダマシであることを確め得た。

V. 本調査の日程は昭和 11 年 7 月 28 日夕笹倉着一泊、29 日 5 時 30 分笹倉發徒歩、15 時地藏岩着、17 時迄噴氣採集及び各種調査施行、泊岩に露營一泊、30 日 8 時より 12 時 30 分迄噴氣採集及び各種調査施行、次いで下山上早川村大字砂場に一泊(前後は略す)であつた。

(1) 科擧 5 (1935), 287.