

ガス検知管法による火山ガス分析 (第2報)*

(野外検討)

沢田可洋**

551.217

Volcanic Gas Analysis by Gas Detector Tube Method (Part 2) (Field Examination)

Y. Sawada

(The Seismological Section, J. M. A.)

Volcanic gases produced from volcanoes are analyzed by the G. D. T. (Gas Detector Tube)-Connection Method, as described in the Part 1, in the field examination and determined within time intervals from 10 to 15 minutes. Volcanic gas analysis by the G. D. T. Method previously used and the Chemical Analysis Method (Ozawa's Method) are investigated by comparison with values by the Connection Method.

The results of this field examination are as followings:

(1) CO_2 , H_2S and SO_2 , which partially remain coexisting with H_2O of condensed status after gas sampling, are able to be determined by the Connection Method.

(2) The values of percentage of CO_2 , H_2S and SO_2 as denoting the total volume of them by 100 % and the values of $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, SO_2/CO_2 and $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ are nearly a constant with time.

(3) When we weaken a sample gas by air in order to make suitable concentration of the detectable range of each G. D. T., the weakening ratio should have a upper limit of 1/200.

(4) The values of percentage or volume percentage (Vol. %) of H_2S and SO_2 are smaller, comparing with ones by the Chemical Analysis and especially the ones of SO_2 are definite. The lowest limited value of detectable concentration of SO_2 by the Connection Method seems to correspond on about 2 Vol. % obtained in the case of the Chemical Analysis.

It is found out that values of CO_2 , H_2S and SO_2 coexisting with H_2O of condensed status after gas sampling are not irregular. So, we shall be able to understand, to some extent, the nature and the variation of the composition of volcanic gases by the G. D. T.-Connection Method.

1. はじめに

第1報で述べた検知管法一連結法⁽¹⁾⁽²⁾ (以下連結法という)により、いくつかの火山の噴気孔で火山ガス分析を行なった。すなわち、連続測定によって3成分— CO_2 ・ H_2S ・ SO_2 —の値の再現性を調べ、合わせて従来の検知

管法⁽²⁾ (以下従来の方法という)および小沢の方法による化学分析⁽³⁾⁽⁴⁾ (以下化学分析という)との比較測定を実施した。

その結果、連結法の測定値は化学分析値と比べて、 H_2O への溶解のため3成分のうち H_2S と SO_2 、特に SO_2 の測定値が著しく低いが、連結法により噴気孔の火山ガスから3成分をそれぞれ測定できること、およびその値(合計100%に換算した場合)や $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ ・ SO_2/CO_2 ・

* Received May 29, 1970

** 気象庁地震課

SO₂/H₂Sの値がほぼ一定であることが見出された。

これらの現象はH₂O以外の火山ガスとH₂Oの間の溶解平衡などの点から化学的に興味があるが、ここでは野外検討の結果を報告する。野外検討を行なったのは、草津白根山(1967年10月3~4日)・硫黄島(1968年8月22日~26日)・十勝岳(1968年9月12~15日および1969年6月9日)・吾妻山(1969年6月13日)・那須岳(1969年6月14日)であり、各火山の噴気孔(Fig. 1)は小石~砂を噴き飛ばす程度の噴出圧を有するという事で選定した。なお、前3火山は火山機動観測時に現地観測方

法の検討の一部として実施したものである⁽⁵⁾⁽⁶⁾。

2. 従来の検知管法と連結法との比較

連結法の野外検討の前に、従来の方法との比較を草津白根山A点(噴気温度94°C)、十勝岳C-1点(同108°C)―Fig. 1参照―で行なった。比較に当ってはガス採取器を一時に3~4本使用することにより、両者の方法による測定をできるだけ短時間(3成分の測定に10~20分)で行なうようにした。

使用した検知管は、連結法ではCO₂-A型・H₂S-C型・

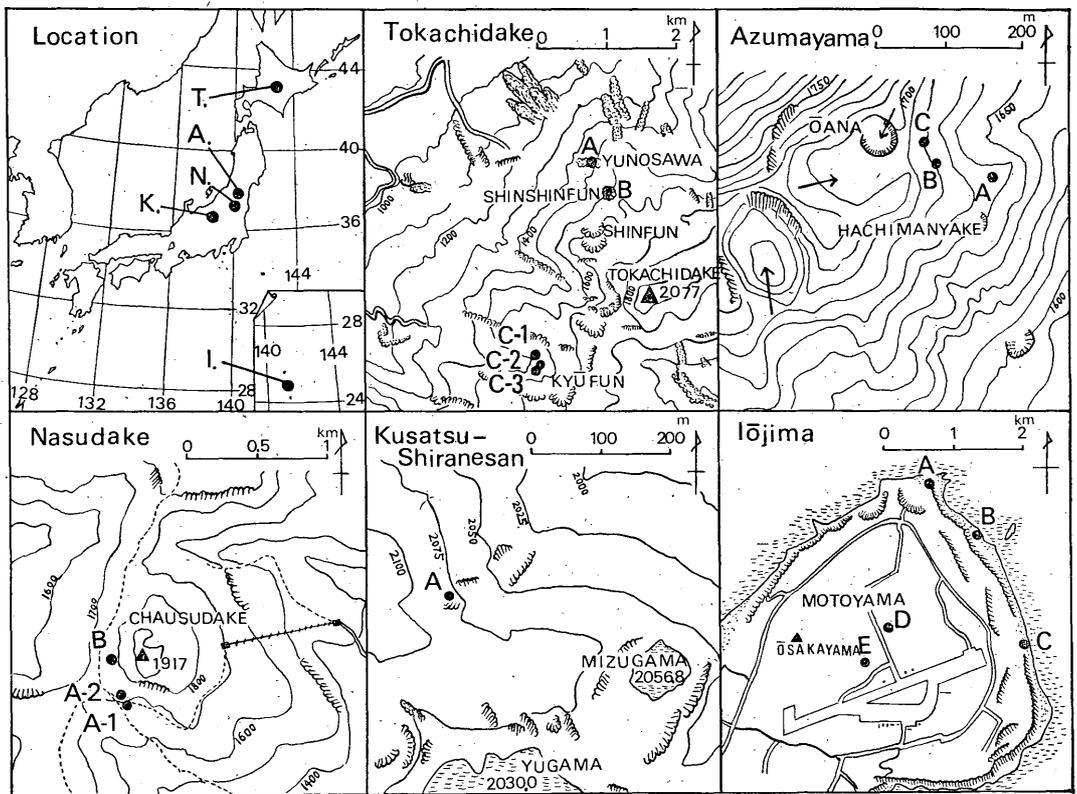


Fig. 1. Location map of volcanoes picked up in this field examination.

SO₂-B型であり、従来の方法ではCO₂-A型・H₂S-AおよびC型・SO₂-AおよびB型である。試料ガスは各検知管の測定限度を大きく越えたので、前報の方法⁽⁵⁾により噴気孔の影響のない空気で $\frac{1}{100}$ (一部 $\frac{1}{200}$)以内におすすめ測定にあたった。なお、ここでは試料ガスを空気でうすめたことによるCO₂測定値の補正はしていない。比較測定の結果をFig. 2に示す。

SO₂が含まれない草津白根山A点では、連結法のCO₂

測定値が従来の方法のCO₂と比べやや小さいが、H₂Sでは連結法の測定値(C型)と従来の方法の値(A, C型)とはほぼ一致している。しかし、SO₂は連結法(B型)では測定されなかったのに対し、従来の方法によるSO₂-B型の測定値は見かけ上多量の濃度を示した。SO₂-A型ではSO₂の反応色(淡青)が生じないでH₂Sによる茶色の呈色が出たのみであったので識別ができた。

SO₂が少量含まれる十勝岳C-1点で両者の測定値を

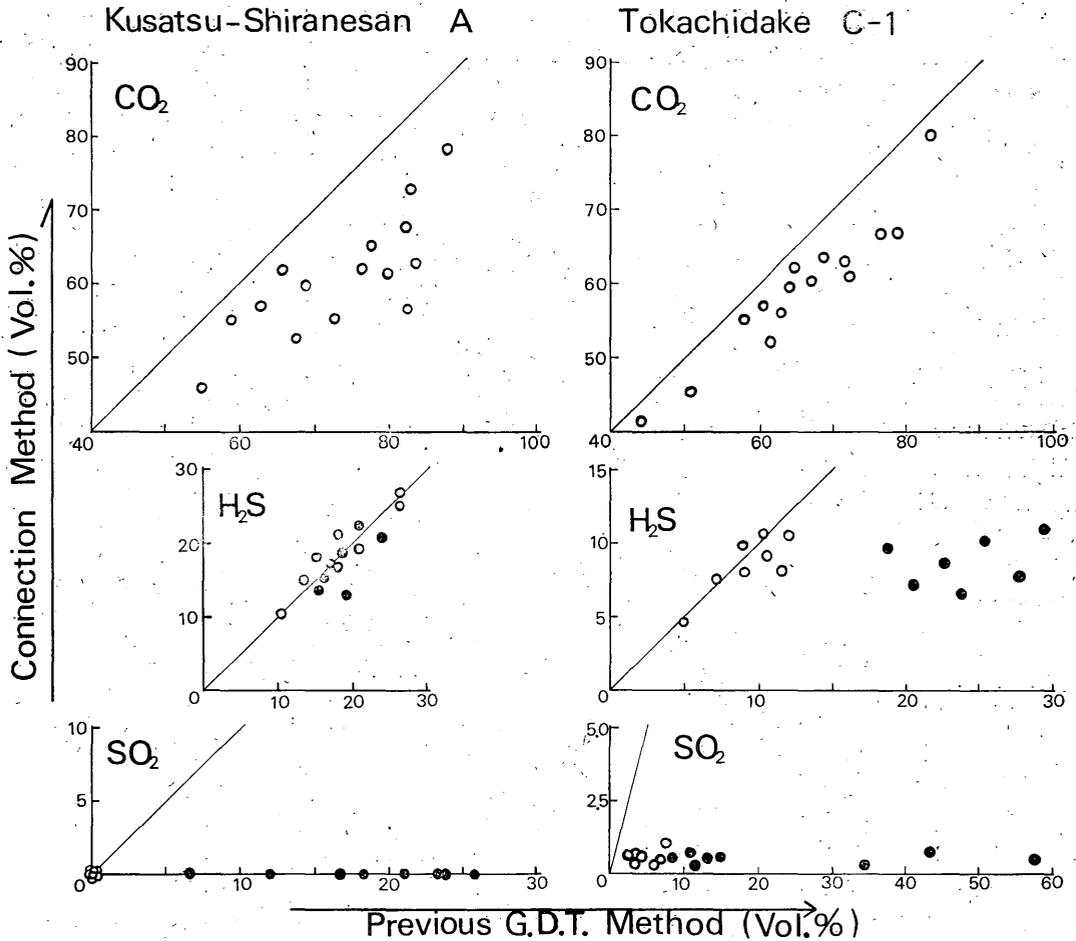


Fig. 2. Comparison of values determined by the previous G. D. T. Method and the Connection Method at Kusatsu-Shiranesan and Tokachidake. The open symbols denote the values of CO_2 -A, H_2S -C, SO_2 -A and the solid symbols the ones of H_2S -A and SO_2 -B (The types of G. D. T. used for the Connection Method are CO_2 -A, H_2S -C and SO_2 -B).

比較すると、連結法による CO_2 の値はやや低い。 H_2S ではC型の値がほぼ一致しているが、A型の値(従来の方法)は反応色が不鮮明となり、かつ多量となった。 SO_2 は連結法ではほぼ一定の値をとった(B型)が、従来の方法(A, B型)ではA型の淡青色部分を読みとってやや大きい値を示し、B型では全く異常な高い値を示した。

以上の現象は室内検討⁽²⁾で見られたことと同様であって、連結法による CO_2 測定値が両火山でやや小さいことは CO_2 管に対する H_2S の妨害が除去されたためであり、 H_2S -C型の値が両方法でほぼ一致したことはC型管が他成分ガスにより妨害を受けないことを示している。従来の方法による測定で、十勝岳で H_2S -A型の値が大き

いこと、 SO_2 -A型の値が大きいこと、および両火山で SO_2 -B型による値が異常に大きいことは、各検知管が SO_2 あるいは H_2S により妨害を受けたためである。したがって連結法では、各検知管への妨害ガスの影響を除去して3成分を測定できることがわかる。

気象庁の火山観測所における連結法による火山ガス分析は1968年後半~1969年から実施されたが⁽⁷⁾、 SO_2 についてみると雌阿寒岳・十勝岳・樽前山・磐梯山・吾妻山・安達太郎山で SO_2 が測定されなくなった噴気孔があり、那須岳のように以前より SO_2 の値が小さくなった噴気孔もある⁽⁸⁾⁽⁹⁾。これは従来の方法では SO_2 管に対する H_2S の妨害をチェックできなかったためであろう。

なお Fig. 2 から、従来の方法の値は3成分とも大き

くバラつくが、連結法の値はほぼ一定範囲内にあることがわかる。この点は次項でさらに確かめられた。

3. 連結法による火山ガス分析の検討

(1) 検討の方法

連結法の再現性を調べるため、前項と同じ草津白根山 A 点と十勝岳 C-1 点の噴気孔で連続測定を行なった。火山ガスの組成が時間および火山活動の変化と共に変化することが知られている^{(10)~(15)}が、ここではできるだけ短時間間隔で連続測定を行ない、火山ガス組成の時間的変化は考慮せずにその測定値を検討している。

連結法の測定には10~15分を要し、1時間に3~5回行なうことができる。連続測定の途中、化学分析のための試料採取を行なったが、これには40~50分を要した。草津白根山および十勝岳における連続測定は、1967年10月3~4日および1968年9月14~15日の2日にかけて行ない、それぞれ19回および34回の連結法による測定と、2回および4回の化学分析用試料採取を行なった。

使用した検知管は、CO₂-A型・H₂S-C型・SO₂-BおよびC型管であり、試料ガスの空気によるうすめ方は $\frac{1}{100}$ (1部 $\frac{1}{200}$) 以内である。なお検討のためにSO₂-A型管を使用し、また試料ガスを $\frac{1}{200}$ より大きくうすめたこともある。検知管の性質上管内にH₂Oが入ってはならないので、ガス採取後に放置したとき採取器内に生じるH₂Oを完全に除いてから、その試料ガスを検知管の測定限度に合わせて適当にうすめ、送入した。連結法ではH₂S-C型管の測定限度の関係で、試料ガスのうすめ方が $\frac{1}{100}$ あるいは $\frac{1}{200}$ になるので、本項の以下の検討では化学分析値と比較するため、CO₂の測定値に対しては空気でうすめたことによるCO₂の補正(空気中のCO₂濃度は0.03 Vol. %とした)をしてある。

化学分析は小沢の方法⁽³⁾⁽⁴⁾によるもので、火山ガスを5M KOHおよび0.05M KI-KIO₃溶液に吸収させ、実験室でH₂O・CO₂・H₂S・SO₂・HClそしてR(KOHに吸収されないガス)のVol. %を求めた。なおHFは分析していない。

得られた測定値(Vol. %)はほぼ一定範囲内の値をとるとはいえ、かなりのバラつきがみられる(その原因は気象条件や火山活動の変化によるとは考えられないので、測定操作あるいはH₂Oへの各成分の溶解する量にムラがあることによるものと考えられる)。したがって連結法による3成分の値(Vol. %)が一定割合を持って測定されているかどうかを見るために、3成分を合計100%として各成分の値(%)を求めた。同様にして化学分析値

(Vol. %)からもCO₂・H₂S・SO₂の%を求めた。この表現によって、連結法では3成分が一定割合をもって測定されているかどうかはわかり、かつ化学分析の%と比べればH₂Oへ溶解した成分の量の相対的比較ができる。したがって、次の(2)項では3成分を合計100%とした値によって検討をした。

(2) 連続測定

測定値(Vol. %)をTable 1に示す。これは両火山の2日間にわたる連続測定の結果を測定順に並べたものであるが、SO₂-A型管を使用したとき、および試料ガスを $\frac{1}{200}$ より大きくうすめたときの測定値は除いてある。Table 2には連続測定の途中で行なった化学分析値を示す。

Table 1から草津白根山A点で、連結法によるCO₂は

Table 1 Volcanic gas analysis by the G. D. T.—Connection Method at A point of Kusatsu-Shiranesan (fume temp. 94°C, the period from 3 to 4 October 1967) and C-1 point of Tokachidake (fume temp. 108°C, the period from 14 to 15 September 1968).

Kusatsu-Shiranesan, A (Vol. %)					
CO ₂	H ₂ S	SO ₂	CO ₂	H ₂ S	SO ₂
70.0	19.7	0.0	62.0	12.9	0.0
55.0	20.9	0.0	56.3	17.0	0.0
53.6	20.2	0.0	64.0	29.4	0.0
64.0	19.3	0.0	68.8	19.4	0.0
72.0	20.5	0.0	56.0	25.2	0.0
58.0	20.9	0.0	47.5	13.8	0.0
50.0	22.2	0.0	67.6	22.5	0.0

Tokachidake, C-1 (Vol. %)					
CO ₂	H ₂ S	SO ₂	CO ₂	H ₂ S	SO ₂
61.0	10.2	0.4	68.0	7.1	0.3
56.1	8.8	0.3	50.0	7.1	0.2
52.0	8.0	0.1	63.8	8.8	0.2
60.0	7.1	0.2	64.0	8.9	0.4
62.0	6.9	0.2	68.0	9.5	0.2
46.0	7.2	0.2	60.0	8.8	0.2
56.0	8.4	0.2	80.0	11.2	0.3
62.0	9.6	0.2	86.0	11.9	0.4
58.0	6.8	0.3	70.5	10.0	0.3
54.1	7.1	0.1	74.6	10.0	0.3
64.0	8.3	0.3	61.4	8.6	0.3

60 Vol. %前後, H₂Sは20 Vol. %前後の値を示し, 十勝岳 C-1 点では CO₂が60-70 Vol. %, H₂Sが9 Vol. %前後, SO₂が0.2 Vol. %前後というほぼ一定範囲内の値をとっていることがわかる. Table 2と比較すると連結法の値は, 草津白根山では CO₂がやや大きく, H₂Sは小さい. 十勝岳では3成分とも小さく, 特に SO₂が小さく

Table 2 Volcanic gas analysis by the Chemical Analysis Method at A point of Kusatsu-Shiranesan and C-1 point of Tokachidake. Measuring period and fume temperature are as same as those in Table 1.

(Vol. %)

Composition Fumarole	H ₂ O	Gas composition except H ₂ O				
		CO ₂	H ₂ S	SO ₂	HCl	R
Kusatsu-Shiranesan	98.8	59.8	39.0	0.0	0.0	1.2
	99.0	61.2	37.5	0.0	0.0	1.3
Tokachidake	99.1	80.1	10.0	7.3	0.6	2.0
	98.9	79.4	10.7	6.1	1.0	2.8
	98.5	80.2	11.6	6.7	0.4	1.1
	99.0	79.8	10.8	7.1	0.6	1.7

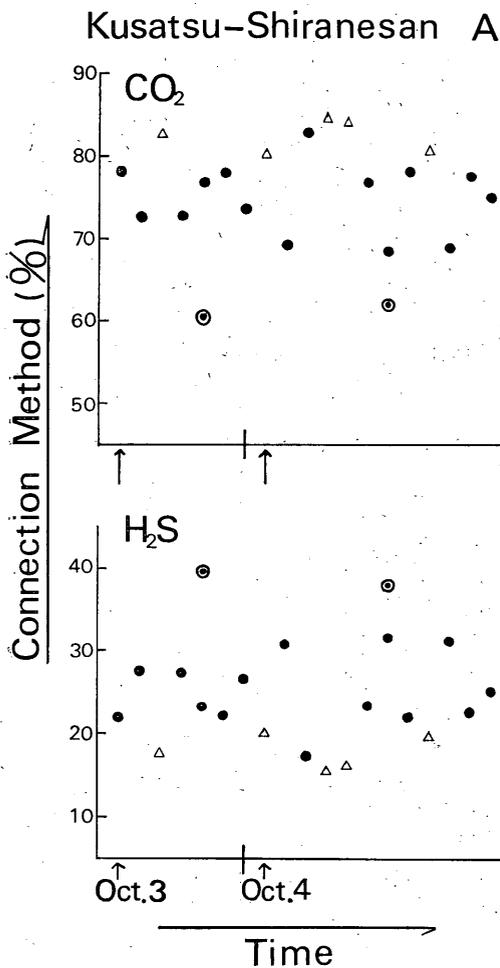


Fig. 3. The change of values (%) of CO₂ and H₂S with time at A point of Kusatsu-Shiranesan, as denoting the total volume of two components by 100 %. Symbols represent as follows: ●: by the Connection Method when a sample gas is weakened by air with in the ratio 1:200. ⊙: by the Chemical Analysis Method. △: by the Connection Method when a sample gas is weakened by air over the ratio 1:200.

なっている.

3成分の相対的割合を見るために3成分を合計100%としたときの各成分の値(%)を, 測定の際に Fig. 3および Fig. 4に示した.

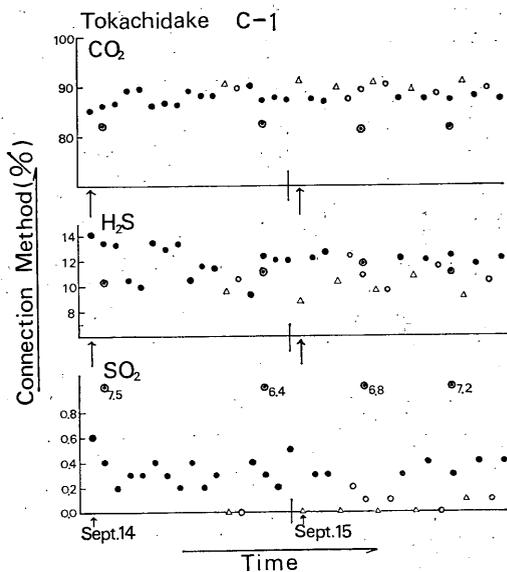


Fig. 4. The change of values (%) of CO₂, H₂S and SO₂ with time at C-1 point of Tokachidake, as denoting the total volume of three components by 100 %. Symbols of ●, ⊙ and △ are as same as those in Fig. 3. Symbol ○ represents the values by the Connection Method used SO₂-A G. D. T. instead of SO₂-B.

両図においてまず試料ガスのうすめ方が $\frac{1}{200}$ 以内のもの(●印)についてみると、両火山とも各成分の値(%)はほぼ一定範囲内の値をとっている。すなわち草津白根山の CO_2 は70~80%, H_2S は20~30%, 十勝岳では CO_2 は85~88%, H_2S は12%前後, SO_2 は0.3%前後の値をとっている。

化学分析値(○印)と比較すると、連結法による CO_2 の%は両火山とも大きく、 H_2S の%は草津白根山で小さく十勝岳ではやや大きい。 SO_2 の%は化学分析値がはるかに大きい。以上の現象は、草津白根山の場合、 H_2O へ溶解する H_2S の量を測定できる化学分析では H_2S の%が相対的に大きくなり、 CO_2 の%が逆に小さくなるためであろう。同様に十勝岳の場合、 H_2O 中へ溶け込む H_2S 、 SO_2 特に SO_2 の量が大きいいため、化学分析による CO_2 の%と H_2S の%が小さくなるためと考えられる。

したがって、 H_2O へ溶解する $\text{H}_2\text{S} \cdot \text{SO}_2$ の量はかなり大きいことが見出されたが、連結法によって3成分が測定されること、かつ3成分の値(%)はほぼ一定値をとっていることから、3成分とも H_2O 中へランダムに溶け込むのではないことがわかる。もっとも3成分を合計100%にした値は、3成分の濃度(Vol.%)で相対的に変化するものであるから、連結法の値と化学分析値との間の一定の換算式を求めることはできない。

次に、試料ガスを空気でうすめる程度をチェックする目的で、試料ガスを $1/200 \sim 1/400$ にうすめて測定したが、その値(△印)は $1/200$ 以内のときの値と比べて両火山とも CO_2 の%がやや大きく、 H_2S の%が低くなり、 SO_2 は全く測定されないことが多かった。これは、断定はできないが、余りに試料ガスを大きくうすめると、採取器内で H_2S と SO_2 の反応が促進されたり、残存する水分への溶解が大きくなったりなどして、 H_2S や SO_2 が減少し、相対的に CO_2 の%が大きくなるためではないかと推定している。このような作用はどんなうすめ方の場合にも多少は働くであろうが、うすめ方が $1/200$ 以内の場合にはほぼ良好な一致を示しているので、うすめ方としては $1/200$ が限度と考えられる。

最後に SO_2 -A型管を使った測定値(○印、うすめ方は $1/200$ 以内)についてみると、 $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}$ の%には大きな変化はないが、 SO_2 の%は小さくなり、測定されないものもあった。これは SO_2 -A型管の検知限度によるものであるから、 SO_2 が少ない試料ガスには低濃度用の SO_2 -B、C型管を使用する必要がある。

(3) ratio による比較

前項(2)からも連結法による測定値で3成分の割合がほぼ一定であることが見出されたが、ある程度は相対的なものなので、さらに3成分の割合—ある成分に対する他の成分の割合—が一定かどうかをみるために、Table 1、Table 2 から $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ 、 SO_2/CO_2 、 $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ の値を求

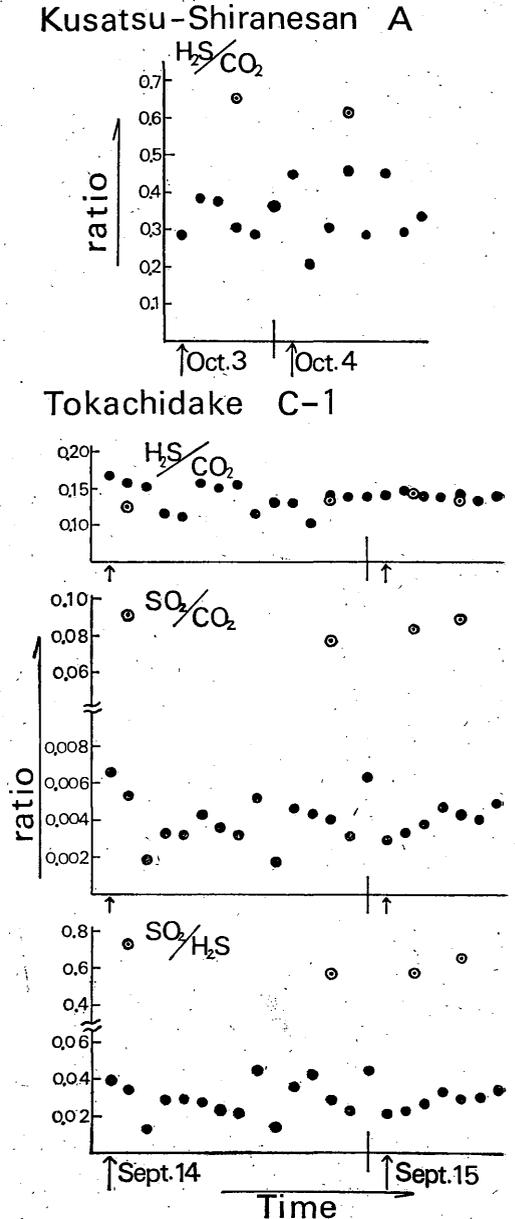


Fig. 5. Ratios of $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, SO_2/CO_2 and $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{S}$ with time at A point of Kusatsu-Shiranesan and C-1 point of Tokachidake. Symbols ● and ○ are as same as those in Fig. 3.

めた。その結果を Fig. 5 に示した。

草津白根山では連結法の H_2S/CO_2 はバラつきがやや大きいが大体 0.3~0.4 の値をとり、十勝岳では H_2S/CO_2 は 0.12~0.15, SO_2/CO_2 は 0.003~0.005, SO_2/H_2S は 0.02~0.04 というほぼ一定範囲内の値をとる。化学分析値の ratio は、草津白根山では H_2S/CO_2 が大きく、十勝岳では H_2S/CO_2 はほぼ等しいが、 $SO_2/CO_2 \cdot SO_2/H_2S$ がともに 1 桁以上大きい。このような違いは、(2)項でも述べたように、連結法では H_2O への $H_2S \cdot SO_2$ の溶解が大きいことによるものであろう。

しかし、各 ratio の値や、(2)項で述べたように 3 成分の値(%)がほぼ一定値をとっていることから、連結法によって火山ガス中の $CO_2 \cdot H_2S \cdot SO_2$ の量 (H_2O と共存して一部残存するもの) が、ランダムでなく一定の割合をもって測定できるということが結論される。したがって、化学分析値のような厳密な内容を有しない簡便法ではあるが、連結法による火山ガス分析で火山ガス組成の様子を知ることができると言える。

4. その他の火山での測定

(1) 化学分析と連結法の比較

前記の検討後、硫黄島・十勝岳・吾妻山・那須岳のいくつかの噴気孔 (Fig. 1) で連結法と化学分析による火山ガス分析を実施して両者の比較をした。

各噴気孔は小石~砂を噴き飛ばすような噴出圧を有するものであり、使用した検知管は CO_2 -A 型・ H_2S -C 型・ SO_2 -B および C 型で、試料ガスのうすめ方は 1/20~1/100 (那須岳では最高 1/200) である。連結法による測定結果を Table 3 に、化学分析値を Table 4 に示す。なお連結法の CO_2 測定値 (Vol. %) に対しては、大気中の CO_2 を高度にかかわらず 0.03 Vol. % として、空気ですめたことによる補正をしてある。2 つの Table には 3 成分を合計 100% とした値、各 ratio も示した。

連結法で SO_2 が測定されなかった噴気孔は、硫黄島 A~E 点、十勝岳 B 点、吾妻山 A, B 点である。化学分析をしなかった硫黄島 D 点、十勝岳 B 点を除けば、硫黄島 A~E 点では化学分析でも SO_2 が測定されなかったので問題はないが、吾妻山 A, B 点では化学分析で SO_2 が測定されている。これをチェックするために、吾妻山 A, B 点では試料ガスのうすめ方を小さくして低濃度用の

Table 3 Results of volcanic gas analysis by the G.D. T. Connection Method at the fumaroles of each volcano.

Date	Fumarole	Fume temp. (°C)	Composition (Vol. %)			H_2S/CO_2	SO_2/CO_2	SO_2/H_2S	Total 100 (%)			
			CO_2	H_2S	SO_2				CO_2	H_2S	SO_2	
25 Aug. '68	Iōjima	A	98	69.0	1.8	0.0	0.026	—	—	97.5	2.5	0.0
//		B	98	52.1	1.0	0.0	0.019	—	—	98.1	1.9	0.0
//		C	125	49.0	0.4	0.0	0.008	—	—	99.2	0.8	0.0
26 Aug. '68		D*	99	42.5	0.9	0.0	0.021	—	—	97.9	2.1	0.0
22 Aug. '68		E	109	50.0	0.9	0.0	0.018	—	—	98.2	1.8	0.0
12 Sept. '68	Tokachidake	A	110	66.7	4.9	0.3	0.073	0.005	0.061	92.8	6.8	0.4
//		B*	93	69.6	1.0	0.0	0.014	—	—	98.6	1.4	0.0
14 Sept. '68		C-2	202	58.4	5.4	0.6	0.092	0.010	0.111	90.7	8.4	0.9
15 Sept. '68		C-3	95	59.6	4.7	0.6	0.079	0.010	0.128	91.8	7.3	0.9
9 Jun. '69		C-1	106	58.6	8.5	0.3	0.145	0.005	0.035	86.9	12.6	0.5
13 Jun. '69	Azumayama	A	96	31.9	0.9	0.0	0.028	—	—	97.3	2.7	0.0
//		B	98	35.3	2.0	0.0	0.057	—	—	94.6	5.4	0.0
//		C	112	38.8	2.6	0.6	0.067	0.015	0.231	92.4	6.2	1.4
14 Jun. '69	Nasudake	A-1	100	49.1	10.4	2.1	0.212	0.043	0.202	79.7	16.9	3.4
//		A-2	118	54.6	24.2	4.8	0.443	0.088	0.198	65.3	28.9	5.8
//		B	124	50.6	24.3	5.1	0.480	0.101	0.210	63.2	30.4	6.4

* : No determination by the Chemical Analysis Method.

Table 4 Results of volcanic gas analysis by the Chemical Analysis Method at the fumaroles shown in Table 3. Fume temperature and measuring date are as same as those in Table 3.

Fumarole	H ₂ O (Vol.%)	Gas composition except H ₂ O (Vol.%)						H ₂ S/CO ₂	SO ₂ /CO ₂	SO ₂ /H ₂ S	Total 100 (%)		
		CO ₂	H ₂ S	SO ₂	HCl	R	CO ₂				H ₂ S	SO ₂	
Iōjima	A	99.3	96.3	3.4	0.0	0.0	0.3	0.035	—	—	96.6	3.4	0.0
	B	96.6	94.7	2.6	0.0	0.0	2.7	0.027	—	—	97.3	2.7	0.0
	C	99.4	98.6	0.6	0.0	0.0	0.8	0.006	—	—	99.4	0.6	0.0
	E	98.2	96.8	2.9	0.0	0.0	0.3	0.030	—	—	97.1	2.9	0.0
Tokachidake	A	96.7	87.2	9.4	1.1	0.1	2.2	0.108	0.013	0.117	89.3	9.6	1.1
	C-2	99.2	83.0	11.7	3.3	1.4	0.6	0.141	0.040	0.282	84.7	11.9	3.4
	C-3	99.1	83.2	9.1	4.7	0.5	2.5	0.109	0.056	0.516	85.8	9.4	4.8
	C-1	98.5	77.5	11.7	6.7	2.3	1.8	0.151	0.086	0.573	80.8	12.2	7.0
Azumayama	A	98.5	95.0	3.5	0.6	0.4	0.5	0.037	0.006	0.171	95.9	3.5	0.6
	B	98.9	89.4	7.0	1.5	1.0	1.1	0.078	0.017	0.214	91.3	7.2	1.5
	C	98.7	86.1	8.5	2.2	1.7	1.5	0.099	0.026	0.259	88.9	8.8	2.3
Nasudake	A-1	99.6	36.0	40.2	17.4	3.7	2.7	1.117	0.483	0.433	38.5	42.9	18.6
	A-2	99.6	36.3	31.9	24.7	5.3	1.8	0.879	0.680	0.774	39.1	34.3	26.6
	B	98.6	36.9	37.3	18.4	5.4	2.0	1.011	0.499	0.493	39.8	40.3	19.9

SO₂-C型管を使用した。SO₂は測定されなかった。またSO₂-A型管へ直接試料ガスを送入してもSO₂の反応色は生じなかった。したがって、試料ガス中のSO₂が低濃度の場合、検知管の検知限度、空気で試料ガスをすすめること、SO₂が残存する水分に吸収されることなどの総合の結果として、連結法ではSO₂を測定できない場合があると考えられる。事例は少ないが、化学分析値をみると吾妻山A点では0.6 Vol.%, B点では1.5 Vol.%なので、SO₂の濃度が化学分析で1.5 (~2.0) Vol.%以下の場合連結法ではSO₂を測定できない、言いかえると連結法によるSO₂の測定下限は約2.0 Vol.%ではないかと思われる。

次に、3成分を合計100%としたときの各成分の値(%)およびそのratioについてみると、連結法のCO₂の%は化学分析よりも大きく、H₂S・SO₂は小さい。またそのratioは連結法の値ではすべて化学分析値より小さく、特にSO₂/CO₂, SO₂/H₂Sが小さい。これは前述のようにH₂Oへ溶解するH₂S, SO₂の量がCO₂よりも大きいことによる結果である。ただし、硫黄島C点のCO₂, H₂SおよびH₂S/CO₂, 十勝岳C-1点のH₂Sは上の関係が逆である。これは硫黄島C点の場合、H₂Sの濃度がかなり低いので全体の値からVol.%を求める化学分析値ではRの値(Vol.%)がきいて、見かけ上わずかにCO₂の

%が大きくなったものである。十勝岳C-1点でも、化学分析によるHCl, Rの値(Vol.%)のために、かつSO₂ Vol.%が連結法の値よりはるかに大きいために見かけ上H₂Sの%が小さくなったものであろう。

最後に連結法による値が化学分析値に見られる火山ガス組成の変化や特徴を反映しうるかということ、十勝岳と那須岳の測定値についてチェックしてみる。まず十勝岳C-1点の化学分析値(Vol.%, 1969年)を1968年の値(Table 2)と比べると、CO₂・SO₂のVol.%がやや小さくなり、H₂SのVol.%がやや多く、HClが多くなっている。3成分を合計100とした値について比較すると、1969年の値ではHClのVol.%がきくため、CO₂・SO₂の%は1968年の値とほぼ同じであるが、H₂Sの%がやや多い。そしてratioではSO₂/CO₂, SO₂/H₂Sはほぼ同じであるが、H₂S/CO₂がやや大きい。したがって1968年の値と比べてH₂Sの割合がやや多くなっている。

つぎに連結法の場合、3成分を合計100%に換算した値について比較すると、1969年の値は1968年のものと比べてCO₂%はほとんど同じであるが、H₂S・SO₂%がわずかに多い。そしてSO₂/H₂S・H₂S/CO₂・SO₂/CO₂にわずかな増加がみられる。したがって1968年の値と比べてH₂S, SO₂の割合がやや多くなったことを示し、化学分析値であらわれた変化を大体反映している。

また、那須岳の噴気孔は3点とも、化学分析によると多量の $H_2S \cdot SO_2$ を含んでいる。これに対して、連結法の値(%)は $H_2S \cdot SO_2$ ともにはるかに低い値であって、他の火山の噴気孔の場合よりも H_2O へ溶解する $H_2S \cdot SO_2$ の量あるいは割合が大きいことを示している。しかし、連結法の $H_2S \cdot SO_2$ の%およびその ratio の値は、他の火山の場合よりはかなり大きな値を示しているのので、連結法の測定値はその噴気孔の火山ガス組成の特徴を反映すると言える。

(2) 火山観測官署での測定値

気象庁の火山観測では連結法による火山ガス分析が

1968年後半~1969年から、雌阿寒岳・十勝岳・樽前山・有珠山・北海道駒ヶ岳・(蔵王山)・吾妻山・安達太郎山・磐梯山・那須岳・三宅島の各火山でそれぞれの観測所で実施されるようになった。しかし、測定操作や噴気孔の状態などのためこれまでのデータ⁽⁸⁾⁽⁹⁾について、3成分を合計100%にした値やそれぞれの ratio を求めても各火山で一定値をとっているとは限らず、そのうえ、年2~3回の観測であるため現在のところその資料数は少ない。それでも各火山のいくつかの噴気孔では、 $CO_2 \cdot H_2S \cdot SO_2$ の%値や ratio が大体一定範囲内の値をとるものが多い。その数例を Table 5 に示す。

Table 5 Results of volcanic gas analysis by the G. D. T.—Connection Method by four volcano observatories of J. M. A..

Date	Fumarole	Fume temp. (°C)	Composition (Vol. %)			H_2S/CO_2	SO_2/CO_2	SO_2/H_2S	Total 100 (%)		
			CO_2	H_2S	SO_2				CO_2	H_2S	SO_2
25 Jul. '68	Usuzan Z-8	365	1.4	0.02	0.01	0.014	0.007	0.500	97.9	1.4	0.7
21 Jul. '69		400	2.0	0.04	0.01	0.020	0.005	0.250	97.6	2.0	0.4
5 Jun. '68	Azumayama No. 4	110	50.0	6.0	0.0	0.120	—	—	89.3	10.7	0.0
2 Sept. "		160	40.0	3.5	0.0	0.088	—	—	91.9	8.1	0.0
23 Oct. "		119	60.0	4.0	0.0	0.067	—	—	93.7	6.3	0.0
15 May '69		160	65.0	6.5	0.0	0.100	—	—	90.9	9.1	0.0
18 Aug. "		176	90.0	7.0	0.0	0.078	—	—	92.8	7.2	0.0
27 Jun. '68	Bandaisan No. 3	95	28.0	3.6	0.0	0.129	—	—	88.6	11.4	0.0
3 Sept. "		95	40.0	7.0	0.0	0.175	—	—	85.1	14.9	0.0
24 Oct. "		95	12.0	2.3	0.0	0.192	—	—	83.9	16.1	0.0
10 Jun. '69		95	35.0	5.5	0.0	0.157	—	—	86.4	13.6	0.0
20 Aug. "		94	50.0	6.5	0.0	0.130	—	—	88.5	11.5	0.0
16 Oct. "		95	45.0	8.0	0.0	0.178	—	—	84.9	15.1	0.0
28 Jun. '69	Nasudake II	295	3.5	0.4	0.05	0.114	0.014	0.125	88.6	10.1	1.3
13 Oct. "		268	4.8	0.7	0.04	0.146	0.008	0.057	86.6	12.6	0.8

各火山は現在は平常状態と言えるが、もし異常状態の場合火山活動の変化によって火山ガス組成に変化があれば、連結法によるこれらの値に変化が生じることが期待される。そうすれば連結法のような簡便法により、たとえば野口の方法⁽¹⁰⁾と同じ意味・目的をもって火山活動と火山ガス組成との関連を追究することができよう。今後もデータの蓄積を待って検討したい。

5 む す び

前報の室内検討と合わせて連結法の野外検討を行ない、次の結果を得た。

(1) 火山ガスを採取したとき生じる H_2O と共存して一部残存するガスから、 $CO_2 \cdot H_2S \cdot SO_2$ をそれぞれ測定できる。

(2) 3成分を合計100%としたときの各成分の%、および $H_2S/CO_2 \cdot SO_2/CO_2 \cdot SO_2/H_2S$ の値がほぼ一定値をとる。

(3) 試料ガスを空気でうすめる場合、1/200が限度と思われる。

(4) 連結法の値は化学分析値と比べて、 $H_2S \cdot SO_2$ の割合が小さく、特に SO_2 が小さくなる。また、 SO_2 の濃度が化学分析値で約2 Vol. %以下の場合、連結法では測

定できないようである。

以上の検討から、連結法では火山ガス中の H_2O の量および H_2O へ溶解する成分の量を測定できないが、 H_2O と一部共存して残る $CO_2 \cdot H_2S \cdot SO_2$ の量がランダムなものでなく、ある一定の割合をもって測定されることが見出された。したがって、連結法では化学分析値のように絶対値の比較をしてゆくことは無理であるが、3成分の間の割合をみる——たとえばそれぞれの ratio という表現で火山ガス組成の特徴を知ることができる。今後火山活動との関連を見る上で検討してゆきたい。

最後に、連結法は現場で手軽に操作ができ、かつある程度火山ガス組成の特徴を表現できるとはいえ、決して火山ガス分析法として満足すべき方法とは言えない。とりあえず連結法の誤差をさらに小さくする方法としては、各検知管の測定限度を大きくして空気中で試料ガスをうすめる程度を小さくする必要がある。そのためには、現在の検知管の測定範囲を CO_2 -A型では10~20倍、 H_2S -C型は100~200倍、 SO_2 ではB型で20~50倍、C型で100倍くらいにしなければならぬ。いずれにせよ、より合理的な火山ガス分析測器の開発が切望される。

本報告をまとめるにあたり、東京工業大学小沢博士、小坂博士、吉田博士、海洋課吉村化学係長の各氏には化学分析について多大の御協力および御指導をいただき、現地調査に際しては十勝岳火山観測所栗原火山係長、檜皮技官（現根室測候所）、那須岳火山観測所増山火山係長、地震課石沢技官の各氏に御協力をいただいた。さらに有意義な御助言をいただいた地震課田中火山係長はじめ、火山係、火山調査係の諸氏、そして第1報および第2報の内容の表現について暖かい御指導をいただいた地震課渡辺主任技術専門官に心から御礼を申し上げます。

参 考 文 献

- (1) 沢田可洋 (1969) : 気象庁の火山ガス分析法 (ガス検知管法) の紹介とその検討(演旨). 火山, 第2集, 14, 162—163.
- (2) 沢田可洋 (1970) : ガス検知管法による火山ガス分析 (第1報, 室内検討). 験震時報, 35, 1—13.
- (3) 小沢竹二郎 (1966) : 火山ガスの分析 (第1報). 日本化学雑誌, 87, 848—853.
- (4) 小沢竹二郎 (1968) : 地球化学におけるガス分析法 (I)—火山ガス. 分析化学, 17, 395—405.
- (5) 気象庁 (1967, 1969) : 火山技術打合せ資料. (1967)59—95および (1969) 93—99.
- (6) 気象庁 (1967, 1968) : 火山機動観測実施報告. No. 3 (1967) 20—23およびNo. 4 (1968) 21—22, 56—59.
- (7) 気象庁 (1968) : 現地観測測器. 火山観測指針, 128—133.
- (8) 気象庁 (1965~1968) : 火山報告.
- (9) 気象庁 (1968~1969) : 火山観測原簿.
- (10) 水谷義彦・松尾禎士 (1959) : 昭和新山噴気孔ガス凝縮水中の化学成分の連続観測, 火山, 第2集, 3, 119—127.
- (11) 野口喜三雄・神谷宏・二村芳甫 (1962) : 三原山火山噴気孔の凝縮水の化学成分. 日本化学雑誌, 83, 569—572.
- (12) Basharina, L.A. (1965) : Gases of Kamchatka Volcanoes. Bull. Volcanol., 28, 95—105.
- (13) 和田弘昭・鈴置哲朗 (1967) : 那須火山噴気孔ガスの化学組成の変化について (演旨). 地球化学討論会講演要旨集, B—38.
- (14) 岩崎・小沢・吉田・神田・山谷 (1968) : 箱根大湧谷温泉ガスのラドン, トロン含量の1960年以降の変化とその機構. 火山, 第2集, 13, 21—31.
- (15) Kusakabe M. (1969) : Atomic Composition and chemical equilibrium of volcanic gases. Geochemical Jour., 3, 141—151.
- (16) Noguchi K. and Kamiya H. (1963) : Prediction of volcanic eruption by measuring the chemical composition and amounts of gases. Bull. Volcanol., 26, 367—378.