

し、温泉經營に關する諸般の事項を協定實施する事。

六、温泉や湧出量は明治三十四年高橋氏調査當時と著しい異變は無い様である。

七、浴槽内の湯の冷却は、冷水の混入を防止する事、浴室浴槽等の設備の改善により、或る

程度迄之を軽減する事が出来よう。

八、源泉貯水槽に溜つた湯を電力で他へ引ても、湧出量に影響は無からうが、貯水槽内の湯最大に減じた後、尙電力で引湯を長く繼續すれば、湯を吸引し、湧出を自然以上に促進する事となるから源泉保護上萬全の道ではない。

地球の化學成分に就いて

タ　ン　マ　ン

ツイヘルト及び其共同研究者は地震波の速度が地下千五百料及び三千料の二箇所に於て不連續性の變化をなす事を發見した。地殻の形及び不連續性を表はす二箇所の位置より判斷して地殻の最上層の密度を三と假定すれば、中層は五・五、中心部は九の密度と成る。

ゴールドシュミット(V. M. Goldschmidt)は隕石學及び冶金學上の經驗よりこの結果を次の

如く説明した。即ち重金屬の硫化物はニッケル鐵核の上層にあり、次いで珪酸鹽層來る。又同氏は地球の内部は液狀をなせる金屬、硫化金屬及び珪酸金屬よりなる三相系なりとした。

著者は斯る相系に對して平衡論の應用を試み次の如くその本質に於て同結果に到達した。即ち地球内部に於てこの三液相が平衡狀態に在るならば、同質なりと想定せらるゝ珪酸鹽層の組

成より考へて、地球中心部の組成は殆んど解決せられる。これ珪酸鹽層と中心部の金屬との間の金屬分布は、液状を成せる鹽化物の二成分混合物と金屬の二成分混合物との間に於ける金屬の分布と同様にて、これは鹽化物の生成熱大なる金屬は金屬層より寡る鹽化物層に多量に存在するのと同意義である。兩鹽化物の生成熱の

差が大ならば鹽化物と金屬とが當量存在して居る時には殆んど全金屬は非常に大なる生成熱を以て鹽化物層に存するのである。これ珪酸鹽層は多量の珪酸鐵を含有する、故に酸化物として酸化第一鐵よりも大きな生成熱を表はす金屬は中心の金屬層に於ては僅かに痕跡を止むるに過ぎないからである。更に酸化物の生成熱が酸化第一鐵と同じ金屬例へば、亞鉛、コバルト、カドミウム、ビスマス及び鉛の如きものは、珪酸鹽層に於て痕跡に過ぎず、中心の金屬層に於ても又然りである。故に酸化物が小なる生成熱を有する貴金屬は中心金屬層に多量存在し得る可能性がある。然るに隕石中の鐵の組成を見ると貴

金屬が地球中心に集積することゝ相反する。それ故に中心に於ける金屬層には極めて多量の鐵と珪酸鹽層に〇・〇二%有するニツケルとが殘存する。これ酸化ニツケルの生成熱は、酸化第一鐵の生成熱より非常に小であるから珪酸鹽層に於けるよりも中心の金屬層には大なる濃度で存在せねばならぬからである。

珪酸鹽層と金屬層との間に於ける金屬の分布は酸化物の生成熱に因ると言ふこの假定は實驗的の検査を要する。又硫化物層に對する假定も硫化物が珪酸鹽及び金屬に對する關係につき知る知識に基づいて存立するや否やを検する事も必要である。

一、アルミニウムによる珪酸鐵よりの鐵の沈澱、マンガンによる鐵の沈澱、及び鐵による珪酸ニツケルよりのニツケルの沈澱

(ポーター(H. Porter)の研究による)

アルミナと酸化マンガンの等量の生成熱が酸化鐵の生成熱よりも大であるから、アルミニウム及びマンガンは珪酸鐵より鐵を沈澱せしめると期待せられる。尙酸化鐵の生成熱は酸化ニッケルのものより大であるからニッケルは鐵の爲に珪酸ニッケルより折出せられる筈である。

この點を事實に於て確かめるべく、約 FeO 、 CaO 、 2SiO_2 の組成を有する鐵—カルシウムの珪酸鹽を製出した。此物は千五百—千五百五十度の融點を有する珪酸鐵に對し約千五百五十度の融點を示す。この珪酸鹽は FeO 、 CaO 、 SiO_2 の割合に各物質を混じ石英管中で鑄和して作った物である。酸化鐵の製法としては三百五十度にて酸化第二鐵に水素を作用せしめ終に酸化第二鐵の重量減少度が一モルに對し一原子の酸素を失つた様な割合にする。然し還元は各部に平等に行き渡らないため極少量の鐵を生じ又 FeO 、 CaO 、 2SiO_2 の鑄和を行ふにあたり一部の酸化第一鐵は酸化を被る、かくして得た珪酸鹽は眞黒で〇・三%の鐵を含有して居る。この含有率

は細粉した珪酸鹽を硝酸銀溶液と共に煮沸し沈澱する銀の定量により知ることが出来る。

(一) 液狀珪酸鹽 (FeO 、 CaO 、 2SiO_2) に及ぼす鐵—アルミニウムの作用

先づ珪酸鹽を融解し是に鐵、アルミニウムの合金を加へて後空中酸素による酸化を防がんが爲に、硝子様石英管を通じて強く水素瓦斯を通ず。これは金屬より生ずる酸化物は珪酸鹽中に融解しそのため金屬の珪酸鹽層中への移動を検するに當りこれを誤らしめる恐れあるためである。温度が約千五百度に上昇して後其融解物を十分間液狀に保持し又屢々鐵の針金にて攪拌する。これ金屬と珪酸鹽との間の代謝を速進せしむる爲である。

反應後深綠色を呈しひどく泡沫を含有する珪酸鹽及び金屬の鐵、アルミニウムについての分析の結果は融合前後に於て次の如き量を示す。

融合前		融合後	
鐵	アルミニウム	鐵	アルミニウム
金屬中	1.0000	0.5699	0.0000
珪酸鹽中	1.3386	0.0000	0.0000
合計	2.3386	0.5699	0.0000
		金屬中	1.0000
		珪酸鹽中	0.5699
		合計	1.5699

兩相に於ける鐵の量は實驗誤差範圍内の相違は免れないが、大體反應の前後に於いて同量でなければならぬ。アルミニウムの量に對しても然り。しかし實驗後の珪酸鹽層及び金屬層中に見出されたアルミニウムの量は實驗前に比較して○・〇八〇九瓦だけ少い。この原因は次の諸點に歸する。即ち無水珪酸の還元せられる爲にアルミニウムはアルミナに變化する、そして珪酸鹽層中には完全に溶けない、又弗化水素酸にて溶かさんとしても決して浸されない。それ故測定せなかつた硫酸カルシウムの分析製作中に殘る、又金屬中に發見せられた珪酸鹽の○・〇九五瓦はアルミニウムの○・〇九一瓦と等量である。そしてこの量は失はれたアルミニウムの○・〇八〇九瓦に相當して居ると云ふ事實と一致する。

アルミニウムを珪酸鐵に作用せしめた結果、○・六六八瓦の鐵は金屬層中に移動し○・六六三瓦の鐵は珪酸鹽層より消失した。○・六六八瓦の鐵は○・三三二瓦のアルミニウムに相當しこ

のアルミニウムは金屬層より珪酸鹽層に移動したものでなくてはならぬ。金屬層中に作られた珪酸鹽に等量なアルミニウムの量を○・〇九一とすれば○・四二三瓦のアルミニウムが珪酸鹽中に移動して居るわけである。然るに實際に移動した量は○・四一〇七瓦である。故に無水珪酸の還元の際に形成せられたアルミナの一部分即ち○・〇二二瓦は珪酸鹽層中に溶けてゐる。然し乍ら珪酸鹽層中に於ける鐵の補充としては殆んど當量定律に従つて金屬層中に於けるアルミニウムに依りなされる。この關係を詳かにすることは副反應即ちアルミニウムによる無水珪酸の還元を爲困難と成る。

(II) 液狀珪酸鹽 (FeO, CaO, 2SiO₂) 對するマンガンの作用

珪酸鹽の熔融後少量(極めて)の鐵を含むマンガンを加へる。熔融物の上に千三百度に於て石英硝子管を通して水素瓦斯を強く通し五―六分間鐵鋼で攪拌した後冷却せしむると、珪酸鹽層も金屬層も共に非常に不同があらはれる。最初

はマンガンは一部分熔融して居るが、暫くすると鐵を攝り實驗中再度固まり、黑色の酸化第一鐵を含有する珪酸鹽層は綠色となると共にマンガンの接觸面に於ては殆んど無色である。定性分析の結果は鐵滓中には多量のマンガンを含みマンガン中には多量の鐵を含むことを知る。

(三) 液狀珪酸鹽 (FeO, CaO, SiO₂) に対するニツケルの作用

金屬の珪酸鹽の熔融物を千五百度以上の温度に於て六分間炭素棒を以て攪拌すると、冷却後は珪酸鹽層は依然として黑色である。金屬層及び珪酸鹽層の分析の結果は鐵及びニツケルの分量は熔融前後に於て次の如き結果を示す。

融合前	鐵	アルミニウム	融合後	鐵	アルミニウム
金屬中	0.000	0.000	金屬中	0.000	0.000
珪酸鹽中	1.261	0.000	珪酸鹽中	1.261	0.000
合 計	1.261	0.000	合 計	1.261	0.000

これによりニツケル全量の一・八%が珪酸鹽層に移動し、珪酸鹽層よりはこの量のニツケルに殆んど等量の鐵が液狀ニツケル中に移動し來れることを知る。

(四) 液狀珪酸鹽 (MnSO₄, CaO, SiO₂) に対する鐵の作用

珪酸ニツケルの製造は完全に沈澱せしむるには不充分なる量の珪酸曹達の熱溶液に煮沸せる硫酸ニツケル溶液を加へて行つた。沈澱物を數度水にて抽出したる後、一度灼熱し且つ水を以て直ちに抽出すれば酸化曹達の珪酸鹽を分離せしめる。石英硝子管内に於て無水珪酸と酸化カルシウムの等量を熔融せしむると、褐黑色の塊が出來、それは〇・〇四%の游離ニツケルを含む。このニツケルは細粉せる珪酸鹽を硝酸銀溶液と煮沸する際に折出し來る銀を定量して知ることを得る。

石英硝子管内にて水素氣中にて熔融せる珪酸鹽を鐵と七分間攪拌すれば冷却後珪酸鹽に暗褐色の多量に氣泡を含む硝子と成る。分析の結果は次の如き數と成る。

融合前	ニツケル	鐵	融合後	ニツケル	鐵
金屬中	0.000	0.000	金屬中	0.000	0.000
珪酸鹽中	1.095	0.000	珪酸鹽中	1.095	0.000
合 計	1.095	0.000	合 計	1.095	0.000

鑛滓中には〇・六〇三五瓦の鐵が移行して居る。その結果〇・六三四五瓦のニッケルが析出した。この鐵の量に等量なニッケルの量は〇・六三四二瓦である。全ニッケル量の五八・三%が沈澱したので、その結果アルミニウムは鐵で、珪酸鐵から沈澱せしめ、アルミニウム自身は鐵の代りに珪酸鹽中に移行した。マンガンも亦珪酸鹽中から鐵を沈澱せしめる。ニッケルは只極微量珪酸鐵中に移行する。これは多分酸化鐵を含む珪酸鐵の爲に酸化せられて酸化ニッケルと成つた後に起ることである。これに反しニッケルは鐵の爲に珪酸鹽から非常に多量を沈澱させられる、且つこの交換作用は當量定律に従つて起る。

二、珪酸鹽層と液狀鐵層との間に硫化物層の出現可能性に就いて

フオーグト (J. H. L. Vogt) の單行本に硫化物及び珪酸鹽熔融物の性狀について書かれて居

地球の化學成分に就いて

るところによれば、鐵を含有する鑛滓中に於ける硫化鐵の出現可能性は大である。薄片圖は特にこの點に就いて明解して居る。液狀鐵に於ける珪酸鹽即ち珪酸鐵及びオルト珪酸鐵の可溶性は高溫度に於ては極めて少である。上記二つの珪酸鹽中に於ける鐵の溶解度は多分それより少しは大であらう。

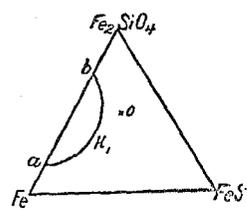
液狀鐵及び硫化鐵の溶解度については尙詳しく知れて居る。フリードリッヒ (Friedrich) 及び其後レーベ (Loebe) やベツケル (Becker) は純粹な硫化鐵及び鐵は液狀に於てはあらゆる割合に混合可能であると言つて居る。硫化鐵と共に液狀混合物から鐵の結晶し初める時の溫度曲線は千三百度及び千三百六十度に於て鐵の含有量は漸次増加し、四〇—七〇%と成る。然るに鐵の含有量が非常に少いか又は非常に多い時は鐵含有量は急激に増加する。結晶し初める時の曲線がかくの如き形をとるのは次の如き意味を有する。即ち溫度に及ぼす濃度の影響が小なる範圍に於ては液狀混合物に於ける鐵の溶解熱は極め

て僅かであり、かゝる場合には適當に添加すれば混和性を生ずる。實際市販の硫化鐵との液狀混合物から鐵を結晶せしむる時の曲線は千四百度に於て鐵の含有量九三二〇%に迄及ぶ混和性をこの混合物に於て生じて居ることを示して居る。この硫化鐵は純粹の鐵の外に酸化第一鐵及び少量の珪酸鐵を含む。この濃度間に於ては結晶し初むる温度は熔融物の組成には無關係である。この測定はフリードリツヒの言へる如く二成分混合系には關係して居ないが三成分混合系、四成分混合系及び濃度三角形の鐵の隅を過ぎ三角形の鐵—硫化鐵側を銳角度に切斷する線に關係して居る。それ故にフリードリツヒ、レーベ、ベツケルの報文中に於ける抗議及びトライシユケ (Traiscke) の抗議は成立しない。又これ等の例は個々に存在し得ないものであつてあらゆる割合に混合し得る他の二液に於ても亦第三の物質を加へることにより混和性の生ずるものであることはよく知られて居る。酸化第一鐵及び珪酸鐵 (Fe_2SiO_4) を含有せる硫化鐵と

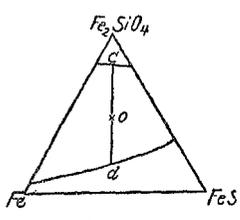
熔融するに當り熱分析の結果判明せる混和性に相當しない混合割合に置く時は硫化物層と純鐵層に別れることは決して無いと云ふことを述べなければならぬ。純粹なる鐵の一滴が純粹なる硫化物中に懸垂してたとへこれ等を千四百度に保つとも混合せない事は注目に値する。それ故に多量の鐵—デンドライトを多少混ぜて冷却せしめられた硫化鐵の熔融物が生ずる譯である。

密度五・五を有する地球の中層は主として硫化鐵より成るや否やの疑問はこの方へ向けられなければならぬ。若し地球の主三層形成に最も然るべき概念を拖くとすれば先づ最初に三つの要素、鐵、硫化鐵及び珪酸鐵の性状を觀察せなければならぬ。非常な高温度に於てはこの三要素は任意の割合に互に混合可能である。此等の混合物を冷却する際に形成する最初の混和性は多分鐵と珪酸鐵との間にあらはれるであらう。第一圖に於て曲線 a , k_1 , b 及び二層の溶解曲線により表はされて居る。點 O 即ち地球の組成に略類似せるその點はこの温度に於ては末だ不均等

區域ではない。もつと低き温度に於ける、第二圖にては混和性は硫化鐵—珪酸鐵の側を越えて展びて居る。そして點Oはこの温度に於ては不均等區域にある。珪酸鹽層C及び鐵—硫化鐵層dが生じ来る。二層の組成はO點を通過する線により與へられる。



第一圖

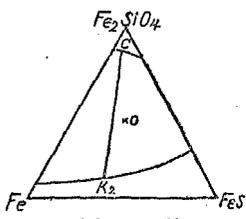


第二圖

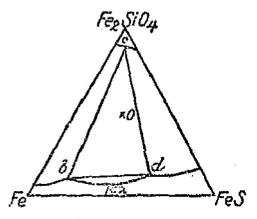
る。この臨界點は第三圖の温度に於て初めて生ずる。混合物Oは然し點Oが偶然にも線c k₂上に來なければ分離し初めない、温度が漸次下降して第四圖に於ける三相區域b, c, dが非常に擴

任意の割合に於ける鐵及び硫化鐵は結晶し初むる温度に於ても鐵と混合し得るが、珪酸鐵を混すれば分離する。故に三角形の鐵—硫化鐵側の近くに於ては臨界點のK₂が無ければならぬ。又この温度に於ては鐵層と純硫化鐵層との分離が初ま

大して點Oがこの區域中に來る時初めて鐵—硫化鐵層は純鐵の層と純硫化鐵の層とに分れる。温度下降すればする程兩層に於ける組成の相違は大となる。故に高温に於ては地球は、珪酸鹽層と鐵—硫化鐵層との二層より成立するものと考へねばならぬ。非常に低い温度に於ては鐵—硫化鐵層から新しい二つの層、即ち純鐵と純硫化鐵との層が生じ来る。金屬核及び硫化物圈の形成は極めて小な温度範圍に於て形成せられるも四のである。故に珪酸鹽層に於て物質分布の非常な變化が惹起された。この變化は地球の扁平化(Abplattung)



第三圖



第四圖

に關しても亦地軸の歳差(Præcession)及び章動(Nutation)に關しても影響なしと言ふことは出來ない。(Von G. Tamman, Zeitsch. f. anorg. u. allg. Chem. Bd. 1, 4, 269, 1925 藤井毅太郎譯)