RIIS-TN-74-3

産業安全研究所技術資料

TECHNICAL NOTE OF
THE RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SAFETY

1974

圧気工法における地層の発熱現象について

鈴木芳美
前　郁夫

労働省産業安全研究所

圧気工法における地層の発熱現象について

鈴　木　芳　美*
前　　郁　　夫*

1. まえがき

大都市における地下構造物の建設工事は，交通機関・通信回線・ビル・上下水道など都市機能の拡充・整備の要求により，近年ますます増大・交錯の傾向にある。また地上での建設工事が種々の制約を受けることなども地下での建設工事の工事量や工事深度を大きくしている。これらの地下工事の困難性については，あらためて述べるまでもないが，安全施工はもとより環境保全についても充分留意されねばならない。

一方，日本の大都市は東京・大阪をはじめほとんどが，第四紀沖積層の上に発達したものと言ってよい。第四紀層は，地質学的に新しい地層で，それだけに複雑で不安定な要素を有する地層である。そのような地層での地下建設工事において，たとえば地盤の支持力などと言った物理的（力学的）な検討は比較的なされてきたものの，化学的な検討については，未だ充分とは言えないようである。工事により地層の地質学的環境が乱されると思いもよらぬ異常現象が発生することがある。

シールド工事やケーソン工事などに伴って発生する酸素欠乏（以下「酸欠」と言う）災害が問題となって久しい。地下酸欠現象については，幾多の災害事例や研究成果が早くから公になっているが，現在は，酸欠現象による被害が，たとえばビル地下室などの全くの部外者へ及ぶ言わば，酸欠災害の広域化・公害化が問題の中心となっている[1)~6)]。

酸欠現象をはじめとする地下工事における地層の異常現象は，工事量や工事深度が大きくなれば，さらに予想されない形で発生する可能性が充分ある。今回，ここに取り上げた地層の発熱現象もそのひとつと言えるだろう。特に酸欠現象が地層の酸素消費の結果の出現であるのに対して，発熱現象が地層の酸素消費の過程そのものの出現と考えられるので注目される。地層の発熱現象は，これまで東京周辺には見られなかったが，大阪市内での事例を中心に２～３の報告がある。

これらの発熱現象については，酸欠現象と表裏の関係にあることは指摘されながらも，現在のところは現場々々での個有の現象として処置されてきている。しかも，その原因や発生機構については，各現場により微妙な差異も見られ，事例もあまり多くはなかったため定量的な扱いは不可能な状態にある。従って，各事例について，原因や発生機構を吟味しデータとして蓄積してゆく必要がある。それは予想される類似現象の発生に対して，適切な対応措置また安全対策を講ずるうえにも基本となることがらであるからである。

たまたま東京都内の地下鉄建設工事現場（シールド工事）で地層の発熱現象が発生した。その原因究明について要請を受けた際，現場調査及び発熱地層の地質学的諸検討を行なった。本報告は一連の調査・試験・分析によって得られた結果とその考察について報告したものである。

ここでは，地層中に存在する鉄硫化物が確認され，それが発熱の素因物質であり，その鉄硫化物が酸化されてゆく過程で発熱現象が発生することが推察された。また，鉄硫化物の酸化過程の結果として，鉄硫酸化物のひとつである jarosite（鉱物名）が生成されていたと言う興味ある事実も判明した。

2. 過去に発生した地層の発熱現象

地層の発熱現象については，現在まで２～３の事例が報告されているだけで，労働環境の著しい悪化はもたらすものの，酸欠現象に見られるような公害化の現象や人的災害に至った例はまだ見られていない。

昭和42年大阪市内地下鉄６号線日本橋シールド工事において，掘削中の砂礫層の異常発熱・酸発生の現象をかわきりにして，昭和44年同じく６号線船場シール

* 土木建築研究部

ド工事で，切羽砂礫層の一部の発熱及び硬化，昭和46年同じく地下鉄2号線大川右岸ケーソン工事で，漏気に伴う高温蒸気の噴出などの例が知られている[7)~10)]。東京においては，本報告例が最初のものと思われるが他に江東区のケーソン工事中に酸欠現象に伴なった発熱現象の発生[11)]などがある*1。

このように発熱現象の報告が大阪を中心として見られるのは，地質条件の差異に加えて，地下水位低下の度合の差あるいは工事条件の差などによるものと思われる[3)]。

3. 上部東京層の発熱現象例について

3.1 概　　況

3.1.1 現場の概況

発熱現象が見られたのは営団地下鉄9号線永田町工区（東京都千代田区，施工熊谷組）でちょうど国会議事堂直下付近，地下約30m，上部東京層と呼ばれる砂層の一部である。

この工区は，シールド工法を採用，めがね掘りと呼ばれる一号機・二号機の両線並進掘進（各線断面積はほぼ 60m²）で，シールド内ゲージ圧 0.75atm，送気量約 45m³/min，シールド掘進速度は 1.5～2.0m（1～2 リング)/day である。送気圧の制約から水抜きのため一号機（二号機より 50～60m（80リング前後)先進）にはパイロットトンネルを 7～10m（8リング)/1～2day で先進し，ウェルポイントを施工する工法であった（図1参照)。

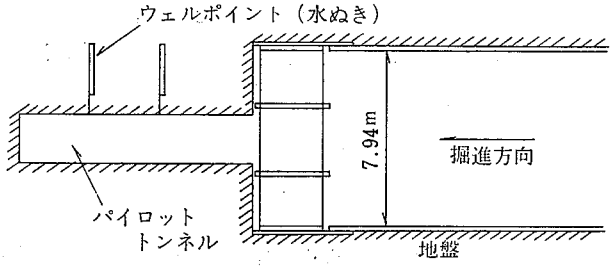


図 1　シールド模式断面図

工事期間中，昭和46年6～9月にかけて，期日で2～3週間，掘進距離で 30～40m にわたって切羽の地層が発熱し，掘進に伴って消滅・発生を2～3回繰返した。切羽気温が 60℃ 以上になることもあり，著しい作業環境の悪化をもたらしたがさいわい人的災害には至らなかった。現場では，最終的には冷房機により送気温度を下げこの区間の工事を終了している。

3.1.2 現場の地質状況

現場は武蔵野台地のうち淀橋台と呼ばれる洪積層が形成する台地の東縁で，洪積層・沖積層の不整合面近くにあたり，掘削切羽は洪積層中の上部東京層と呼ばれる砂質層の下部を進むことになる（図2，表1，図3参照)。

この上部東京層は一般的には，上部に黄褐色～灰色の粘土層，およびそれとは不整合の関係で下部には灰色～褐色の砂もしくは砂礫の累層（何枚かの粘土薄層をはさむ）から形成されており，下部には時に貝化石や珪岩・砂岩の礫を含むと言われている[12)]。

しかし東京層中の粘土層や砂層は，漸次推移しており，粘土層の分布も大小数多く複雑で，詳細は不明のことが多い。これらの粘土層は概して不（難）透気層となることが多く，現場付近の沖・洪積層中の粘土層が不透気層として存在している報告もある[14)]。

またこの現場着工時，周囲 1.5km 以内で施工されている圧気工法を用いた建設工事は数件を数え，この地点は東京の中でも有数の圧気工法密集地点であった[3)]。洪・沖積層不整合面付近の各地層の複雑な分布・不透気粘土層の存在に加えて，これらの圧気の影響により，現場付近の地質学的環境は，非常に複雑なものになっていたと考えられる。

3.2 発熱現象現場の観察

3.2.1 切羽の状況

発熱現象発生前後に切羽で観察された地層は，図4に示すように上部から，砂質層・土丹層・砂質シルト層・砂質層の4種類の地層である。一部では下部に礫混り砂層（東京礫層の一部と考えられる）が現われたりするが，各層はシールドの進行面とほぼ平行で層厚変化もあまり大きくない。これらの地層は上部東京層下部を構成する地層である。このうちシールド下部の砂質層が発熱現象を起した。

また発熱現象発生時の切羽の酸素濃度を測定するとゲージ圧 0.75atm 下で32%，すなわち大気圧下に換算すると18.3%で，わずかながら酸欠現象を来たしていた。

*1　他にも国鉄浜松町シールド，電々公社永田町シールドの各工事現場で発熱現象の発生があったと言う情報を得ているが詳細は不明である。

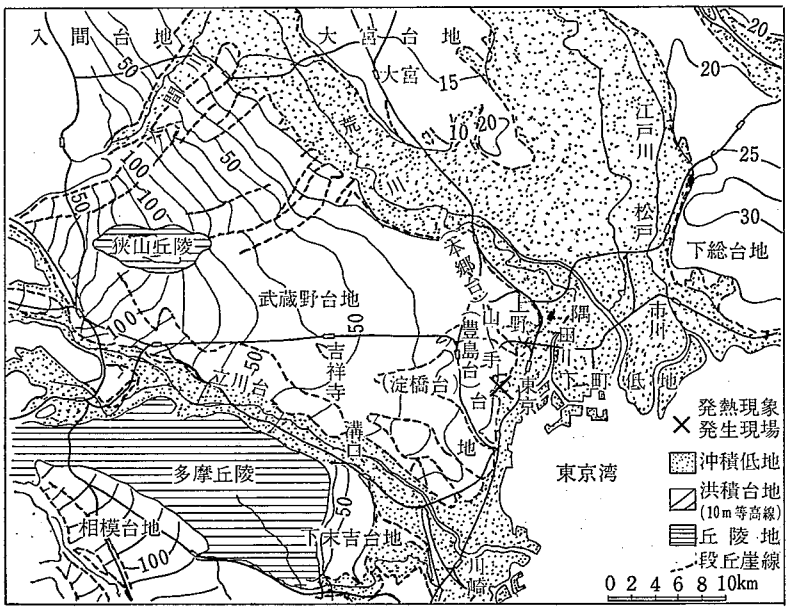


図 2　東京付近の地形区分[13]

表 1　東京地方の地質区分[13]

地質区分 ＼ 地形区分					武蔵野台地			下町低地		地質区分の略称
					淀橋台	豊島台	立川台	西緑地区	江東地区	
第四紀層	沖積層		下町累層	上部	現河川・池沼堆積物層および崩壊土層			現河川・海浜堆積物～崩壊土層		沖積層
								上部有楽町層	墨田砂層	
				下部	旧河川・池沼堆積物層（江古田層）			下部有楽町層 ＼ 丸の内礫層	墨田泥層	
	洪積層	成田層群	立川累層	上部	関東ローム層 立川ローム層 武蔵野ローム層		立川ローム層 立川礫層			関東ローム層
				下部		武蔵野段丘層	板橋粘土層 ＼ 山手砂礫層			段丘層
			上部東京累層		渋谷粘土層					渋谷粘土層
					*上部東京層			上部東京層		東京層
			下部東京累層		東京礫層			東京礫層		
					下部東京層			下部東京層		
			成田層群下部						成田層群下部層	
第三紀層	鮮新層	三浦層群	金沢累層		中里層			中里層		第三紀層
					大船層					
					野島層					

＊印　今回の発熱現象のあった地質区分

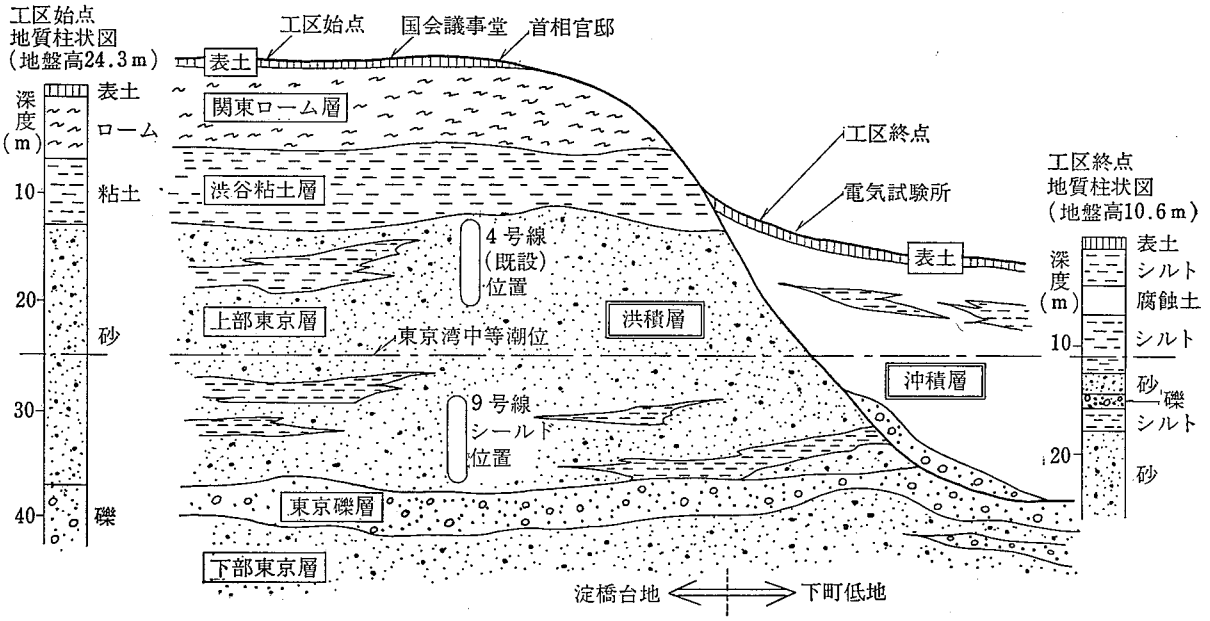


図 3　現場付近の模式地質断面図

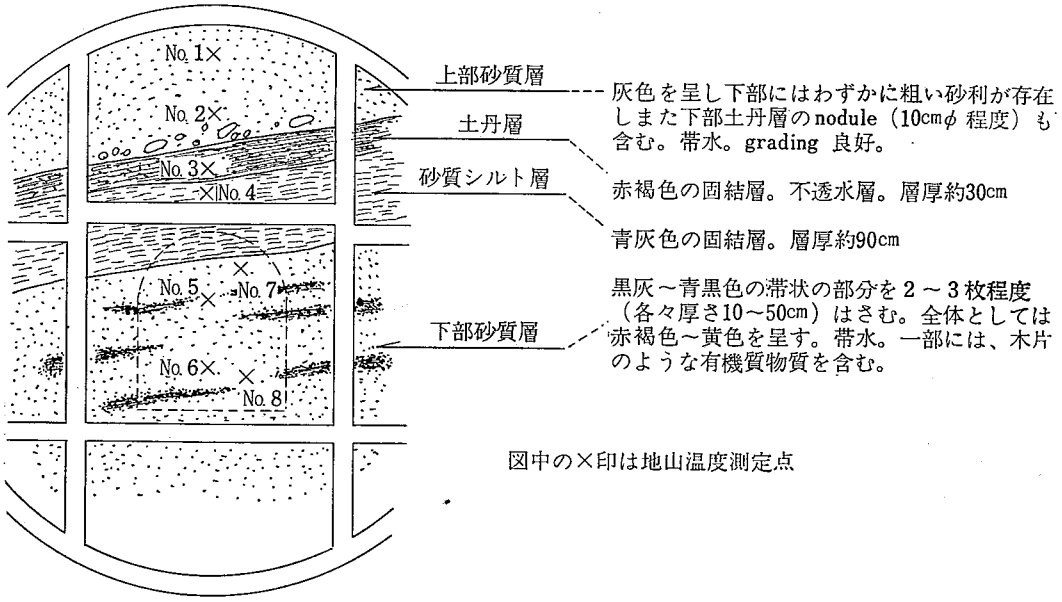


図 4　切羽断面の地層の観察結果

3.2.2　切羽地山温度の測定

地山温度の測定は，作業障害などのため掘削中止時に行なった。測定は切羽面の各地層について行ない，結果は表2に示すとおりである。掘削作業中止時は，地山温度の上昇はあまり見られない。

一号機切羽では，上部砂質層・下部砂質層からかなりの湧水があり，地山温度を低下させている。しかし二号機切羽では，一号機の先進・ウェルポイントの施工のためか湧水はあまり見られず，一号機に比して高い値を示した。また切羽をハンマーにて10～15cmほど掘崩すと，水蒸気を発し地山温度は50℃前後を示した。

3.2.3　切羽の気温変化

掘削作業時に地山温度が上昇することから，切羽気温が作業の進展に伴ってどのように変化するかを記録した。結果は図5に示すとおりである。この時の発熱砂質層はシールドの中・下段に現われており，シールドの中段および下段の掘削に伴って切羽の気温が上昇

表 2　地山温度測定結果

測定地層・測定点		一号機 180リング地点	二号機 105リング地点		一号機 208リング地点	二号機 124リング地点
上部砂質層	No. 1	25.5℃	30.0℃	30.0℃	29.5℃	— ℃
	No. 2	26.2	30.0	30.2	30.0	—
土丹層	No. 3	28.0	29.0	29.5	32.0	—
砂質シルト層	No. 4	27.6	29.0	29.0	36.0	—
	No. 5	27.0	—	—	—	—
下部砂質層	No. 5	—	39.0	32.0	{29.5(*) 28.0(*)}	34.0(**)
	No. 6	30.5	38.0	31.8	—	—
	No. 7	30.4	50.0	45.0	{24.0 25.0}	37.0(***)
	No. 8	30.2	39.0	32.0	—	—
切羽の湧水状況と湧水温度		大 23.2	わずか 30.5	ほとんどなし —	大 —	
温度測定時の掘削作業状況		中止時	直前	直後	中止時	中止時
温度測定時の発熱現象の状況		ぼぼ終了	発生中	発生中	完全に終了	ほぼ終了

測定点は図 4 に示す.
(*)　パイロットトンネル先端切羽
(**)　シールド切羽赤褐色を呈する地山
(***)　シールド切羽黒灰色を呈する地山

するのは，各地点の温度変化曲線からも明らかである。図の各曲線は，掘削作業が開始されると急激に立ち上り，作業終了時より少しづつ下降をはじめる。

現場付近で行なわれた透気試験で，現場付近の洪積層砂層の透気係数が大きくても 10^{-1} m/min のオーダーであることが報告されている[14]。また前項で述べたように，発熱現象の終了した切羽掘削面から 10～15 cm 深部の新掘削露出面で発熱反応が再び発生すること，湧水温度がさほど高くはなっていないことなどを考え合わすと，発熱現象は新掘削面および掘削面からごく浅い箇所で発生し，深部では未反応状態が維持されるのではないかと推定された。

3.2.4　自然電位の測定

現場における地層あるいは地層相互の電気化学的な状況を定性的に知るため，切羽地層の自然電位[15]の測定を実施した。使用した装置はＥＰ型電位差計（島津製作所製，0～1V，最小目盛 0.1mV）である。測定法は図 6 に示すように．固定電極を切羽手前の下部砂質層中に設置し（現場の状況から他に設置するのは困難であった）．移動電極を切羽面の各地層に順次設置して地層間の相対自然電位差を測定した。測定結果は表 3 に示すとおりである。

表 3　自然電位測定結果

	固定電極に対する相対電位差の分布範囲
上部砂質層(切羽面)	− 3.51～−17.52(mV)
土丹層(切羽面)	+20.32～+ 5.37
砂質シルト層(切羽面)	− 8.23～− 9.34
下部砂質層(切羽面)	+64.50～+25.32
下部砂質層(切羽手前)	0（固定電極）

測定値から発熱層である下部砂質層は，自然電位の分布範囲が広く，電気化学的に不安定な状況にあること，また上部砂質層・土丹層・砂質シルト層などに比して電位が高くすなわち周囲の地層よりも還元状態にあることなどが推定された。これらのことから発熱現象は，地層間の電気化学的な反応と言うよりは，下部砂質層中での局部的な反応の集合した結果であると判断した。

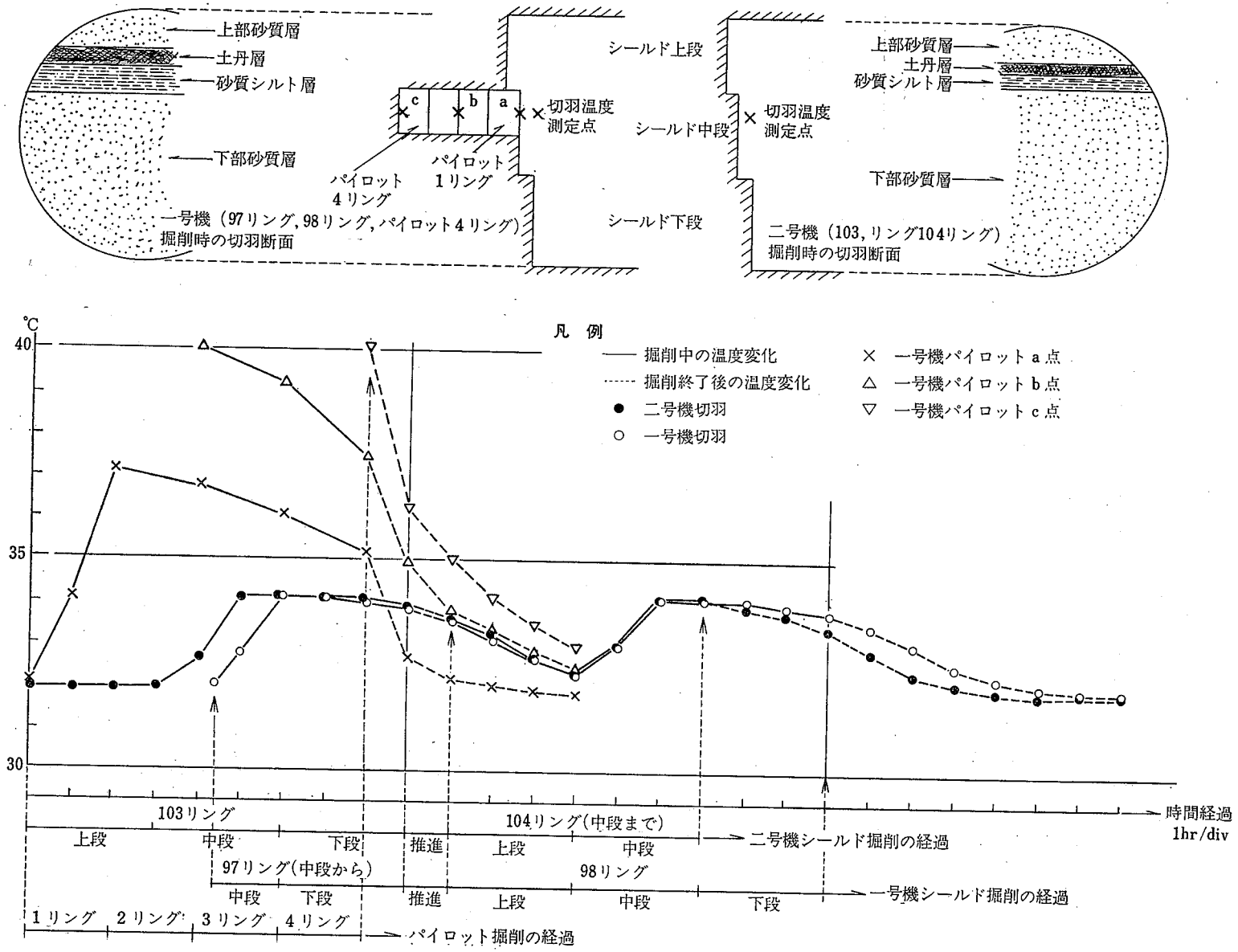


図5 切羽の掘削に伴う温度変化

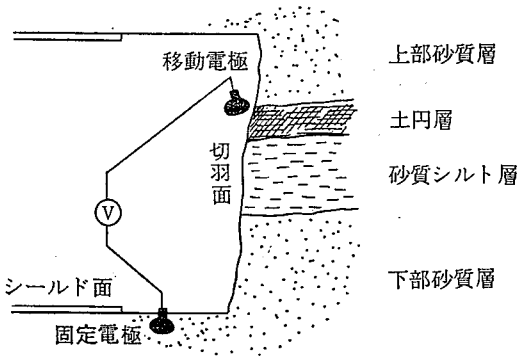


図 6　自然電位測定法略図

3.3　室内実験とその結果

3.3.1　試　　料

発熱層である下部砂質層より，黒灰～青黒色部分（A試料）と赤褐～黄色部分（B試料）を各々採取し，ビニール袋で密閉し持ち帰って室内実験に供した。採取試料は強い酸臭を呈した。

A試料はB試料に比してレキ分が少なく含水比も大きいことが後述の土質試験の結果により判明した。しかしながらA試料を空気中に長時間放置するとB試料と全く同じ赤褐～黄色の色調となり両者の区別は難しくなる。これらからA試料は砂層中の発熱反応の未完了の部分，B試料は同じ砂層中で発熱反応の進んだ部分と判断した。これらの差異は，砂質層を構成する砂粒子の粒度分布・レキ分の量などの部分的な差異が透気係数などに微妙な差を与え，反応の速度にも影響をもたらしたためと思われる。

3.3.2　土 質 試 験

採取試料についてJISに定められた方式[16]に従い粒度および比重の試験を行なった。結果は表4および図7に示すとおりである。

表 4　土質（粒度・比重・土の分類）試験結果

		A 試 料		B 試 料	
含 水 比		9.37%		2.23%	
砂　分	土の分類	74.0%	砂質ローム	88.2%	砂
シルト分		22.5		4.5	
粘土分		3.5		2.0	
レキ分		0.0		5.5	
比　重		2.837		2.841	

3.3.3　定性化学分析

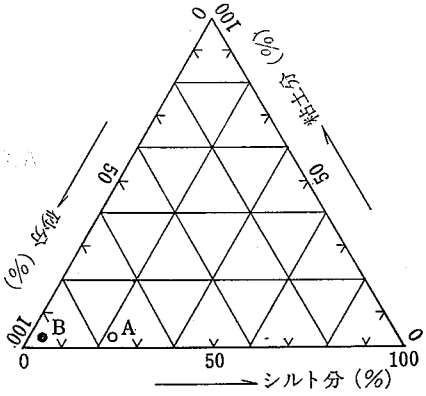
試料を試験管中で蒸溜水に浸し濾過後，$BaCl_2$ 溶液・黄血塩・赤血塩などにより試験した結果，かなり多量の SO_4^{--} イオンおよび Fe^{++}，Fe^{+++} イオンを確認した。またこの水溶液を長時間空気中に放置すると，Al，Mg，Ca などの結晶水を含む硫酸化物が析出した。

また現場の諸事情のため湧水の pH 測定が実施できなかったため，持ち帰った試料 100g を蒸溜水 100cc に浸した溶液で測定したところ，pH＝3～4，Eh＝＋100 mV 前後であった。これらから現場の湧水・現場の地層の pH，Eh はオーダーとしては，この程度ではなかったかと思われる。

3.3.4　顕微鏡による砂粒子の観察

試料は粒子の集合体であるため，そのままでは薄片とすることは難かしく，樹脂（リゴラック）で成形したものを薄片に製作した。

A・B両試料とも砂粒子を形成しているものには大差はなく，石英・長石類・雲母類・角閃石類・輝石類などの造岩鉱物の結晶粒子が主体で，他に石英質砂岩・珪岩・凝灰岩などの摩耗した小片および不透明鉱物粒子などである。また雲母・角閃石・長石などには多



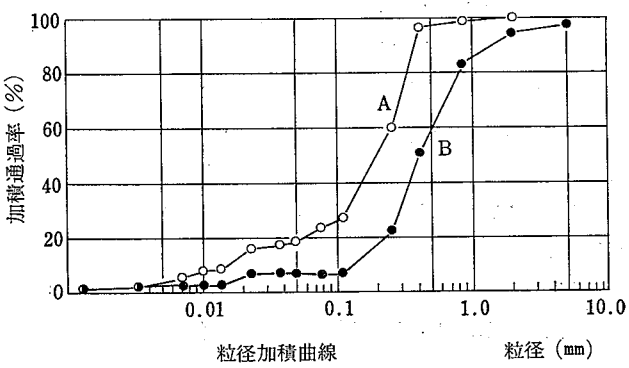
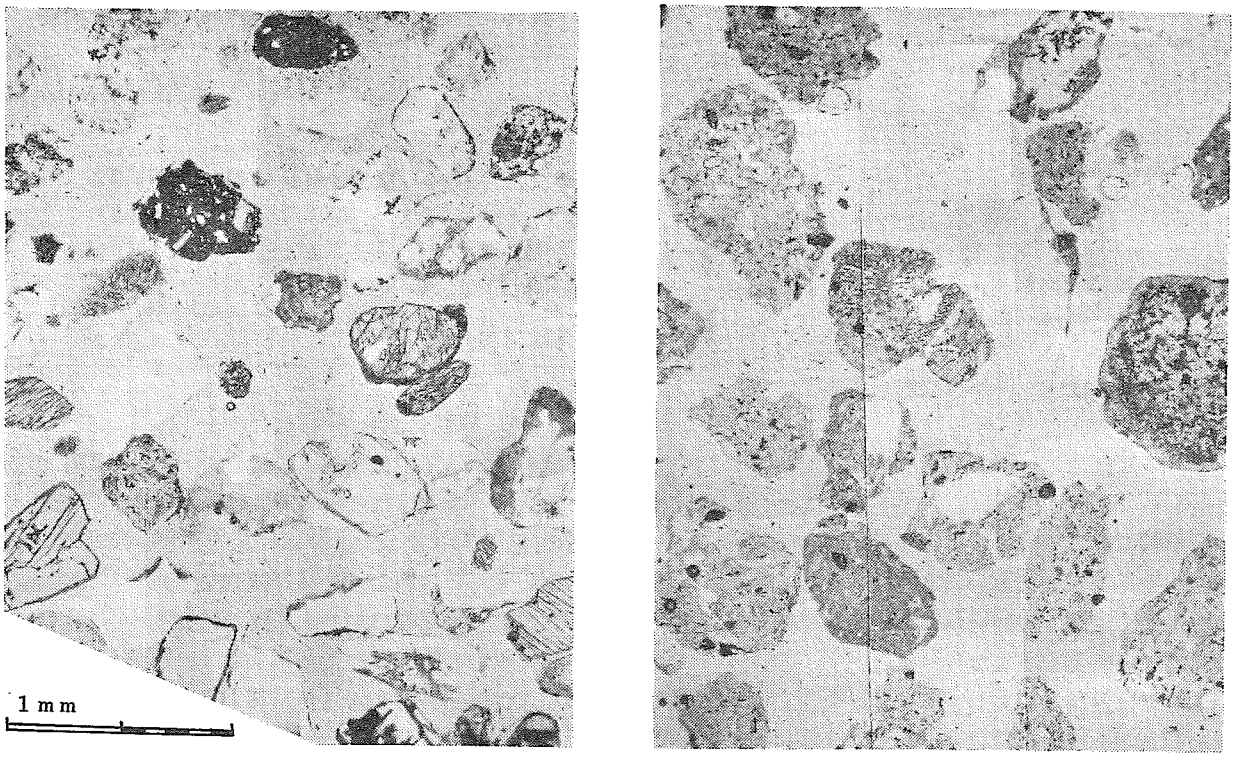


図 7 粒 度 試 験 結 果



(a) A 試 料　　(b) B 試 料

写真 1　試料の顕微鏡写真

量の不透明鉱物が介在する。これらの不透明鉱物や不透明鉱物粒子は，反射顕微鏡での観察では，pyrite*2 や magnetite*3 などであった。

写真1(a),(b) に示すとおり，A試料では各種造岩鉱物が比較的新鮮なまま粒子として残存しているのに対して，B試料では長石・角閃石・雲母また凝灰岩片などの粒子の変質が著しく，各粒子とも全体に粘土化し黄褐色を呈するようになっている。これらの変質粒子のあるものは，特に粒子周辺部がさらに変質して茶褐色を呈する微晶質微粒子でとりまかれていたり，それらを付着していたりする。この茶褐色粒子は，いわゆる褐鉄鉱と呼ばれる含鉄ゲル状物質と考えられたが[6]，後述するX線分析の結果では，硫酸化鉄鉱物の一種である jarosite ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) が多くを占めていることが判明した。A・B原試料の肉眼による観察・顕微鏡下での観察その他から，この jarosite は，発熱現象の進展に伴って砂粒子周囲に形成されると考えられる。

3.3.5 X 線 分 析

持ち帰った試料について，X線回折試験（粉末法）による定性分析を行なった。試験は，原試料・原試料を空気中に長時間放置したもの・空気中で加熱処理を施したもの・水簸などにより分離した原試料中の微細粒子などに対して行なった。

分析の結果，試料中に認められた鉱物について表5に示す。実験条件は以下のとおりである。理学電機製ガイガーフレックス使用，対陰極 Cu，フィルター Ni，カウント数 800c/s，時定数2秒，スリット系 1°—0.3 mm—1°，走査速度 1°/min，チャート速度 1cm/min（一部では時定数10秒，走査速度 1/4°/min で回折線の前後を再走査した）。

A原試料では，各種造岩鉱物・粘土鉱物（非晶質に近い kaolinite*4，14Å 鉱物[17)~18)] など）・pyrite・微量の magnetite，hematite*5・および gypsum*6 などの回折線が認められる（図8(a) 参照）。A原試料を空気中に長時間放置して赤褐色を呈するようになったものおよびB原試料についてもほとんど同じ結果が得られた。

いずれも pyrite の回折線はそれほど強くはなく比

*2 (鉱物名) 黄鉄鉱，FeS_2
*3 (鉱物名) 磁鉄鉱，Fe_3O_4
*4 (鉱物名) 粘土鉱物
*5 (鉱物名) 赤鉄鉱 Fe_2O_3
*6 (鉱物名) 石こう，$CaSO_4 \cdot 2H_2O$

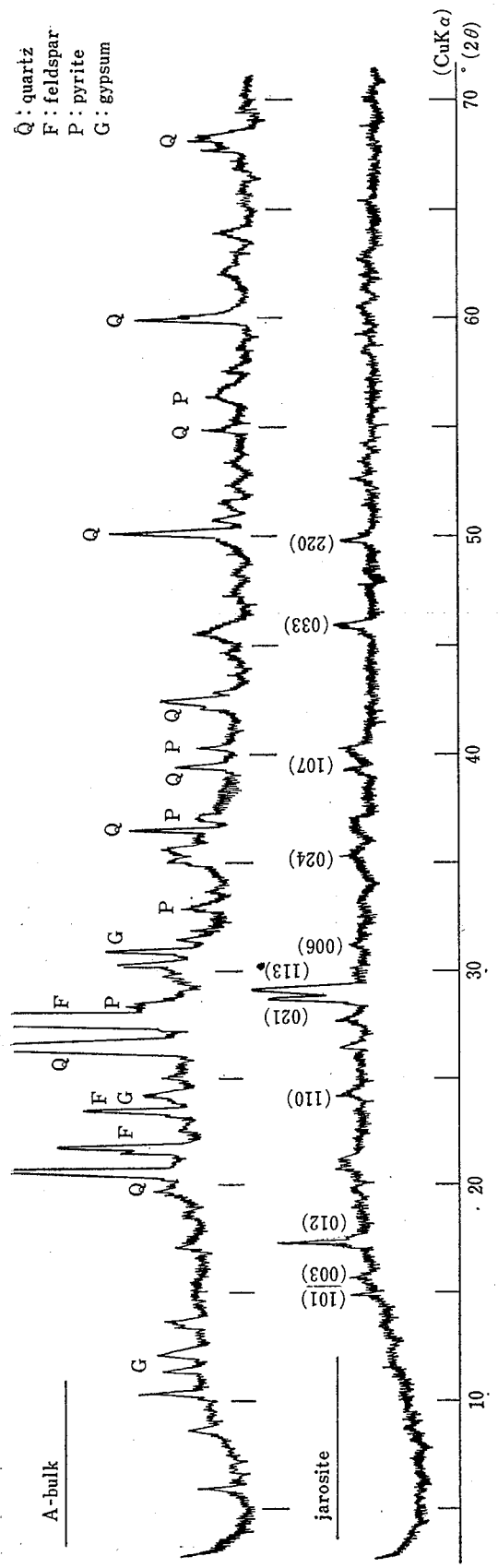


図 8　X線回折図（(a)：A原試料，(b)：A試料中の微粒子）

較的ブロードであり，また確認には至らないがほとんど非晶質の pyrrhotite*7のものと考えられるバックグランドの高まりも存在する。これらから試料中には，pyrite をはじめ硫化鉄鉱物が多量に含まれていると考えられ，顕微鏡による観察結果を裏付けている。また硫化鉄類の存在する土壌は概して暗黒色を呈する[23]が，これも現場の状況と一致する。東京地方の第四紀層中の砂質層に pyrite がX線的に確認されるほど多量に存在したと言う報告はまだないようである。

またA試料を空気中に放置して形成される砂粒子を被う赤褐～黄色の微粒子を，ふるい分けあるいは水簸などにより分離し，試験を行なった。結果は，わずかの粘土鉱物と多量の jarosite が認められた（図8（b）参照）。

酸欠砂層試料を空気中に放置して礫表面などに形成される茶褐色の皮膜をX線分析した報告がある[6]。これによると，それらの皮膜は鉄を含むゲル状物質で，加熱すると 150℃ 前後で goethite*8 の回折線が現われるようになる。そこで同様の加熱処理(80℃, 150℃, 200℃) を施こしたものについても試験を行なったが，jarosite の回折線の強度変化は見られないうえ goethite の回折線はほとんど認められずわずかにバックグランドが高まる程度である。

またA・B原試料を加熱処理してゆくと，pyrite の回折線は 150℃ 以上で，その他の硫化鉄鉱物のものと考えられる微弱でブロードな回折線も 80℃ 以上で各々消滅した。hematite の回折線は加熱による強度変化はなく，magnetite の回折線は 150℃ でわずかながら明瞭なものとはなるが，ほとんど変化はなかった。

3.3.6　バクテリア培養試験

地層の発熱現象としてこれまで報告されている事例の中で，大阪市内地下鉄シールド工事において掘削中の砂礫層が異常な発熱を起し酸発生を伴なったものがある。この事例については，道田等による詳細な報告があるが[7)~8)]，それによると地層中の pyrite の酸化が発熱現象の原因である。そこでは，pyrite がX線的に確認されたうえ，さらに合せて硫黄酸化バクテリア・硫酸還元バクテリアの存在を確認し，これらのバクテリアの存在が，土の pH・温度・硫化物の量などと相関を有することが示されている。これらのバクテリアは pyrite の酸化過程に大きく関与しており注目され

*7 （鉱物名）磁硫鉄鉱 FeS
*8 （鉱物名）針鉄鉱 αFeOOH

表 5　X 線 分 析 の 結 果

鉱物 ＼ 試料	処理	A 原試料	A 空気中に放置	B 原試料	A 80℃加熱	A 150℃加熱	A 200℃加熱	A 微粒子のみ	A 同左 150℃加熱
造岩鉱物	石英	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	長石類	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○
	雲母類	◎	◎	◎	○	○	○	—	—
	輝石類	○	○	○	○	○	○	—	—
	角閃石類	○	○	○	○	○	○	—	—
粘土鉱物		○	○	○	○	—	—	○	—
鉄硫化物	pyrite	○	○	○	◎	○	—	—	—
	pyrrhotite	△	△	△	△	—	—	—	—
鉄酸化物	limonite (goethite 他)	—	—	—	—	—	—	—	△
	hematite	○	○	○	○	○	○	—	—
	magnetite	○	○	○	—	◎	◎	—	—
その他	jarosite	△	△	△	—	—	—	◎	◎
	gypsum	○	○	○	—	—	—	—	—

凡例　◎　回折線強確認
　　○　〃　弱　〃
　　△　〃　〃確定に至らず
　　—　〃　認められず

表 6　バクテリア培養試験培地

a 硫黄酸化バクテリア培地		b 硫酸塩還元バクテリア培地	
NH_4Cl	0.1 g	$C_4H_8N_2O_3 \cdot H_2O$	1 g
KH_2PO_4	3.0	$NaC_3H_5O_3$	5
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0.1	K_2HPO_3	0.5
$CaCl_2$	0.1	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1
S	適量	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	tri
H_2O	1000 cc	H_2O	1000 cc

る。

前述のように今回の発熱地層中にも，X線分析その他の結果から鉄硫化物の存在が明らかになり，大阪での事例同様，硫黄酸化バクテリア等の存在が充分考えられた。そこで道田等と全く同様の方法でバクテリア培養試験を試みた。

表 6 に掲げた培地と試料小量を瓶につめ密封する。Thiobacillus thioxidans, Thiobacillus ferroxidans, Thiobacillus concretivorus などの硫黄酸化バクテリアが存在すると a 培地の硫黄を酸化し培地の pH を低下させる。また Desulforvibro desulfuricans などの硫酸塩や他の硫黄化合物を還元させるバクテリアが存在すると b 培地に黒色沈殿を生ずる[19)~22)]。

培養は 3 ケ月続け，培地の観察・pH 測定を行なったが，バクテリアの存在の確認には至らなかった。微生物学的立場から培養技術について再検討を要する点もあるが，今回の発熱地層中にはバクテリアの存在を否定した方がよいかも知れない。もしそれが存在したとしても，少なくとも大阪での事例ほど活発な活動，それも pyrite などの酸化反応に大きく影響を及すような硫黄酸化バクテリアの存在とその活動は，なかったのではないかと結論した。

4. 考　　察

4.1 発熱現象の素因物質

一連のX線分析・顕微鏡観察の結果から，発熱砂層中には pyrite をはじめとする鉄硫化物が結晶学的には非晶質に近い状態で存在することが確認された。また加熱処理した試料の回折線パターンやその比較など

からこれらの鉱物は準安定状態のものであることが推察される。このような隠微晶質の準安定状態の鉄硫化物は現世の堆積物中にもしばしば存在しておりさほどめずらしいことではない[23)]*9。

このような鉄硫化物は周囲の地質環境が酸化状態になれば容易に酸化されることは現在までの知見に照らしても容易に想像され，砂層中のこのような鉄硫化物の存在が発熱現象の素因であることは疑いない。

また同じ砂層中から jarosite や gypsum が検出されることも pyrite の酸化現象のあったことを裏付けていると考えられる。このことは，イングランド南部の第三紀始新世の粘土層について報告された事象とかなりの類似性がある。この粘土層中には，jarosite が limonite*10, gypsum, glauconite*11 を伴って，石英粒などを被うようにして現われている。この jarosite は pyrite が風化して limonite 化しさらに変質を受けて生じたものである[24)]。変質過程の時間的尺度などを考えると同一には扱えぬ問題ではあるが，発熱層中に見出された諸鉱物との間には地層の構成要素としてはかなりの共通性が見られると言ってよい。

4.2 発熱現象の反応過程

4.2.1 鉄硫化物の酸化について

発熱現象の第一段階として考えられる反応は鉄硫化物の酸化である。大阪市内での事例についても pyrite の酸化がその原因であった。これらについては道田・八木がバクテリアの作用を考慮して以下のような反応式をあげている[8)]。

$$FeS_2+H_2O+7/2O_2 \rightarrow FeSO_4+H_2SO_4 \quad (1)$$

$$2FeSO_4+1/2O_2+H_2SO_4 \rightarrow Fe(SO_4)_3+H_2O \quad (2)$$

$$Fe(SO_4)_3+FeS_2 \rightarrow 3FeSO_4+2S \quad (3)$$

$$S+3/2O_2+H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad (4)$$

これらの反応について鶴巻等はさらに鉱山などにおける硫化鉱の空気酸化の反応式と対比させて詳述した。

$$FeS_2+7/2O_2+H_2O \rightarrow Fe^{++}+2SO_4^{--}+2H^+ \quad (1')$$

$$Fe^{++}+1/4O_2+H^+ \rightarrow Fe^{+++}+1/2H_2O \quad (5)$$

$$Fe^{+++}+3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3+3H^+ \quad (6)$$

$$FeS_2+14Fe^{+++}+8H_2O \rightarrow 15Fe^{++}+2SO_4^{--}+16H^+ \quad (7)$$

これらの反応を今度は坑内水に見られる硫化鉄の酸化機構を説明するモデル式（(8)式）にあてはめてみると

$$FeS_2(S)+O_2 \xrightarrow[a]{} SO_4^{--}+Fe^{++}$$

$$+O_2\left(\begin{matrix} b & c \\ \text{slow} & \text{fast}\end{matrix}\right)+FeS_2 \quad (8)$$

$$Fe^{+++} \overset{d}{\rightleftharpoons} Fe(OH)_3$$

(8)式で示されるモデルの反応のうち，Fe^{+++} の FeS_2 による還元（c）の反応は比較的早いが全体の反応速度の決定因子となる Fe^{++} の酸化（b）の反応は pH 2～3 ではきわめて遅い。しかし pH 4 以上になると pH 1 の増加で100倍，15℃ の温度上昇で 10 倍程度の速度となる。鶴巻等はこのモデルにより発熱現象を次のように説明した。圧気などによる O_2 分圧の高まり・各種作業による蓄熱により FeS_2 の酸化（(8)-a, (1′)式）が進行する。しかし反応の進展に伴って発生する H_2SO_4 は pH を低下させ Fe^{++} の酸化（(8)-b,（5），（6）式）反応を妨げる方向に働く。そこで鶴巻等は，発熱現象を来たす地層では地層および地下水が一種の緩衝剤・中和剤として働き pH 低下を一時防止すると考え，たとえば（9）式のような中和反応を想定した。

$$2(Na,K)AlSi_3O_8(\text{長石})+4H_2SO_4 \rightarrow (Na,K)_2SO_4+Al_2(SO_4)_3+6SiO_2+4H_2O \quad (9)$$

pH 低下がなければ，Fe^{++} の酸化が進み，酸化による熱発生がさらに反応を進展させ得る。

大阪での事例ではバクテリアの関与があったので，鶴巻等は上記モデルにバクテリアの作用を考慮して修正を加えた。鉄酸化バクテリア・鉄硫黄酸化バクテリアは Fe^{++} を酸化させることによりエネルギを得ると考えられているから，バクテリアの存在は Fe^{++} の酸化を容易にし硫酸第二鉄を生ずる（(8)-b,（2）式に相当)。すると続いて FeS_2 が酸化され硫黄を分離する（(8)-c,（3）式)。さらに硫黄酸化バクテリアは硫黄を硫酸へと酸化する（(4) 式)。このような酸化反応の過程では多量の熱量が放出され，地層の発熱をもたらす他著しい酸発生現象も同時にもたらすことになる。

4.2.2 上部東京層の発熱現象の反応過程

今回の発熱現象を大阪での事例と比較しながらその反応過程を考えてみるとおよそ以下のようなものと考えることができる。

*9 このような鉄硫化物が存在するような地層の堆積環境や続生作用の過程について検討を加えておくことは重要なことであるが，ここでは触れないことにする。
*10（鉱物総称名）褐鉄鉱
*11（鉱物名）海緑石

（i） pyrite をはじめとする鉄硫化物の酸化

発熱現象の第一段階としての反応で，大阪での事例と全く同じであり鉄硫化物を pyrite に代表させれば化学反応式は前述の（1′）式である。ここで鉄硫化物の酸化が進行するには，地層中に適当な水分・熱・透気性が必要である[25]。大阪での事例を含めて発熱現象が砂礫層に限られていること，今回の例のように同じ砂質層でも砂粒子の粒度分布の差により局部的に反応の進展に差のあることなどは，地層の上記のような条件の違いによるものであろう。

（ii） Fe^{++} の酸化

第二段階の反応として，鉄硫化物の酸化により生じた Fe^{++} がさらに酸化されて水酸化鉄などへ変化する。バクテリア培養試験の結果からは Thiobacillus ferroxidans などの存在があまり期待できなかったので，この反応は鶴巻等の引用した「空気酸化」に近い形で進行したものと思われる。従って化学反応式は前述の（5）・（6）式などである。一部には $Fe(SO_4)_3$, $Fe(OH)(SO_4)_2$ などの生成も考えられる[21]。これらの反応により砂粒子の周囲は，水酸化鉄をはじめとするゲル状の含鉄物質が取り囲むようになる。

（iii） 生成された硫酸と砂粒子の反応

これまでの過程で生成された硫酸(H^+およびSO_4^{--})が砂粒子（顕微鏡下での観察結果では特に粘土化した角閃石・雲母・凝灰岩片など）と主に反応して，K, Ca, Mg, Fe, Al などを溶出する。この反応は鶴巻等の想定した地層との中和に該当する。地層中に gypsum がX線的に見出されたり，砂粒子の水溶液中から Al, Mg などの硫酸化物が析出するのはこれを示すものである。

この反応により，地層の pH は極端には低下せず3～4程度を保つと考えられる。従って（ii）の反応を極端に妨げることはない。またこの段階の反応が著しい場合は，大阪での事例のような極端な酸発生現象まで至らないと考えられる。

（iv） jarosite の形成

以上の過程で生成された SO_4^{--}, K^+, 砂粒子周囲を包む含鉄ゲル状物質などが jarosite を形成する。jarosite は $Fe_2(SO_4)_3$ などを核にして形成されると考えられるがこの点に関してはさらに結晶学的・鉱物化学的検討が必要で簡単に結論できぬ上，別の問題となるのでここでは観察結果・X線分析結果のみを是認するに留めることにする。

今回の発熱現象については，以上のような鉄硫化物の酸化過程・生成した硫酸と砂粒子との反応過程などで発生する熱量が地層中に蓄熱された結果もたらされたものである。

なお（ii）の反応は，現在一般的には地下酸欠現象の原因と考えられている反応と同じものである。酸欠現象を来たす地層は概して強い還元状態にあり，このような地層および地下水の中には多量の Fe(II) が存在する。これらの酸化あるいはこれらから褐鉄鉱が生成される過程などが酸欠の主原因となるとされている。pyrite などの鉄硫化物の酸化にその原因を求めた考え方もあったが，酸欠層中にそれらが認められなかったり，酸素消費量を全部硫化鉄鉱物の酸化によるとすると量的な問題（酸素消費量が大きすぎる）が残ることが指摘されていた[5)~6)]。

今回の現場においても地層中には，酸欠現象に結びつくような本来的な Fe(II) の存在が，pyrite の酸化により生成される Fe(II)（Fe^{++} など）以外にも充分考えられる。しかしながら，切羽掘削面の表面付近だけが反応を起していたと考えられること，地層が帯水層として存在し透気係数もあまり大きくないと考えられること，大量の送気がなされていたことなどの理由により，現場においてはわずかな酸欠現象を伴なったに留まったと考えられる。

4.3 Eh-pH ダイヤグラムによる検討

4.3.1 地層中にみられる鉄鉱物の種類と変遷

一般に地層中には各種数多くの鉄鉱物や鉄化合物が存在する。そのうち堆積岩や堆積層中に存在する鉄鉱物には，酸化物（magnetite 他：Fe_3O_4, hematite・maghemite 他：Fe_2O_3）・含水酸化物（goethite・akaganeite 他：FeOOH）・水酸化物($Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$)・炭酸化物（siderite：$FeCO_3$）・硫化物（pyrite 他：FeS_2, pyrrhotite 他：$Fe_{1-x}S$）・リン酸化物（vivanite：$Fe_3(PO_4)\cdot 8H_2O$）などがある。他に前述の limonite があるがこれは含水酸化鉄（$Fe_2O_3\cdot nH_2O$）の総称で含水量は不定で普通は非晶質・隠微晶質のものであり，鉱物として存在するのは goethite (FeOOH, n=1) とその同質異像のものだけである。limonite の生成源や変質過程はまだ明らかではないが鉄水酸化物がその源とされている。

以上のような鉄鉱物は，各々適当な地質環境下においては安定な状態で存在している。従ってこれらの鉱

物の存在はその地層の堆積環境を示す指標ともなる。逆に，地質環境に大きな変化があれば，その速度はともかくとして化学反応を起しより安定な鉱物や化合物へと変化する。

シールド工事など圧気工法が施工されている地質環境は，地表付近の地質環境（水の存在・適当な酸素分圧）と考えてよい。このような地質環境下では一番安定な鉄鉱物は酸化鉄鉱物である。地層中あるいは地下水中の鉄イオンなどが地表付近の地質環境下で酸化鉄鉱物に至るまでには，pH・酸素分圧・CO_2分圧・鉄鉱物の量・加熱の有無・他種イオンの濃度など種々の条件が考慮されねばならないが，きわめて模式的には(10)式に示した流れに沿うものと考えられる。これら鉄化合物の変遷の詳細については他にゆずる[26]。

鉄イオン→水酸化鉄→褐鉄鉱→酸化鉄　　(10)

発熱現象の素因物質であった pyrite など鉄硫化物は地表付近の地質環境の下で酸化されると，やはり前述の (10) 式に沿って変化してゆく。しかしこの場合は特別な条件（pH，溶解イオウ種濃度など）が変化に大きく影響を及す。そこで鉄硫化物を pyrite などで代表させ，これらが鉄イオンに，さらに水酸化鉄に変化する場合の地質環境の諸条件を次項に示す Eh-pH ダイヤグラム[27]などの手法により検討しなければならない。

4.3.2 Eh-pH ダイヤグラムの作成

Eh-pH ダイヤグラムは化合物間相互の平衡関係（安定領域）を酸化還元電位 Eh*12 と pH*13 とで表示したもので，各化合物の標準生成自由エネルギの値などを用いて (11) 式以下のような簡単な計算を行なって描くものである。但しこれらの計算は，標準条件（25 ℃，全圧1気圧）を想定し，対象とする化合物は純粋なもの（従って標準生成自由エネルギの値・活動度の値などは，実際の化合物にとっては近似的な値である）と仮定し，また種々のパラメータも仮定して行なう。このように計算の結果描かれる図は多くの仮定の下に描かれたものであるから，あくまでも化合物相互の安定関係の概略を知るためのみ有効なものと考えなければならない。たとえば図9に示した鉄水酸化物は図示した条件（標準条件・溶解イオウ種の活動度の条件）では準安定相の化合物で，安定相としては酸化鉄類が示されねばならない。

ここで［還元体］$\rightleftharpoons$［酸化体］$+n\cdot e^-$ なる酸化還元反応について考えてみると

$$Eh=E^\circ+\frac{R\cdot T}{n\cdot \mathcal{F}}\cdot \ln\frac{a_{酸化体}}{a_{還元体}} \qquad (11)$$

$$E^\circ=\Delta F^\circ_r/n\cdot\mathcal{F} \qquad (12)$$

$$\Delta F^\circ_r=\sum\Delta F^\circ_{f\,酸化体}-\sum\Delta F^\circ_{f\,還元体} \qquad (13)$$

ここで n：授受電子数，E°：標準電位，$\mathcal{F}$：ファラデー定数，R：気体定数，T：絶対温度，a：活動度，ΔF°_f：標準生成自由エネルギ，である。

たとえば前述の (1′) 式は (14) 式のように書換え

$$FeS_{2(c)}+8H_2O_{(l)}=2SO_4^{--}{}_{(aq)}+Fe^{++}{}_{(aq)}+16H^+{}_{(aq)}+14e^- \qquad (14)$$

$$\Delta F^\circ_r=2\cdot\Delta F^\circ_{fSO_4^{--}(aq)}+\Delta F^\circ_{fFe^{++}(aq)}+16\cdot\Delta F^\circ_{fH^+(aq)}-\Delta F^\circ_{fFeS_2(c)}-8\cdot\Delta F^\circ_{fH_2O(l)}=114.54\ (kcal) \qquad (13')$$

$$E^\circ=114.54/14\times 23.06=0.346 \qquad (12')$$

$$Eh=0.346+\frac{0.0592}{14}\times\log\frac{[SO_4^{--}]\cdot[Fe^{++}]\cdot[H^+]^{16}}{[FeS_2]\cdot[H_2O]^8}$$
$$=0.346-0.068pH+0.008\log[SO_4^{--}]+0.004\log[Fe^{++}] \qquad (11')$$

(11′) 式から FeS_2 の SO_4^{--} 優勢領域における安定限界を Eh·pH ダイヤグラム上に SO_4^{--}，Fe^{++} の濃度を仮定してやれば描くことができる（図9(a)の＊印の直線）。

ところで自然界に見られる溶解イオウ種（HSO_4^-，S^{--}，SO_4^{--}，H_2S，HS^- の各イオンおよび斜方イオウS）の優性領域は，全イオウ種の合計モル濃度を仮定すれば，前例のような計算（(14)式以降）を行なって示すことができる（図9の細点線）。

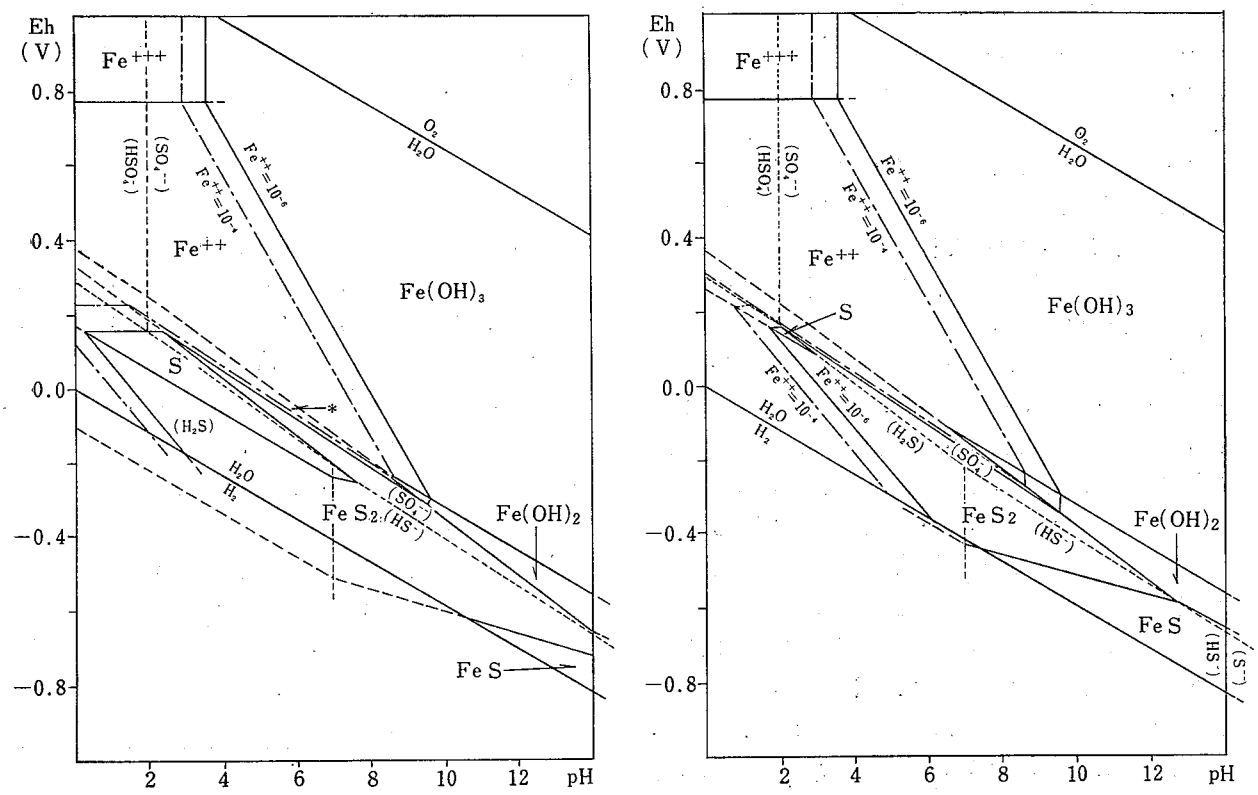
これらの各領域における pyrite 等の酸化反応について，前例と同様の計算を行ない，pyrite·pyrrhotite・斜方イオウ・鉄水酸化物の安定領域を示した（図9の太線で囲まれた領域）。

また鉄イオンのモル濃度の違いにより安定領域は異なる（図9一点鎖線でその傾向を示す）。

4.3.3 現場の状況と Eh·pH ダイヤグラムの対応

現場における SO_4^{--} 量の推定*14 および大阪市内の事例での分析結果*15 などから現場の全溶解イオウ種のモル濃度を 10^{-1}～10^{-4} の間に仮定すると pyrite や

*12 酸化還元対に生じる電位を水素電極に対する電位として表示したもの
*13 水素イオン濃度の逆数の対数
*14 定量分析は行なっていないので正確な値を想定できない。
*15 湧水中の SO_4^{--} 量測定値 200～26,000 ppm



（a） 全溶解イオウ種＝10^{-1}　　（b） 全溶解イオウ種＝10^{-4}

図 9　鉄イオン・銑硫化物・銑水酸化物の安定関係（温度 25℃，全圧 1 気圧）

イオウの安定領域は図 9 の a・b 両図で示される範囲を両限とすると考えてよい。

現場における地層の pH は 3〜4，Eh は +100mV 程度と推定されたことから逆に pyrite→Fe^{++} なる酸化反応の起ることがダイヤグラムからも考えることができる。また Fe^{++} の増加はこの程度の地質条件でも充分に水酸化第二鉄を沈殿させることも想像され前述の反応過程を裏付けると考えられる。

このダイヤグラムからは逆に，Eh が正を示すような地層条件が pH 値によっては，必ずしも酸化状態を示す場合ばかりではないことがわかる。地層の酸欠現象が地層の還元状態（たとえば Fe(II) の存在）に起因することを考え合せれば，この点にも特に現場技術者は留意せねばならない。

5. あとがき

たまたま接する機会のあったシールド工事における地層の発熱現象の現場の観察や 2〜3 の室内実験の結果から，以下のようなことが判明した。

（i） 地層の発熱現象はこれまで東京地方ではあまり報告されていなかったが今回報告した現象は，大阪市内で報告のあった例と同様，地層中に存在する pyrite をはじめとする鉄硫化物の酸化によるものであった。今回の上部東京層に限らず鉄硫化物を多量に含有するような還元性の地層やその地層が有する諸条件および工事条件によっては類似の現象の発生は今後も充分予想される。

（ii） 地層中に存在する鉄硫化物は，掘削工事現場においては酸欠現象よりはむしろ発熱（ある場合は酸発生）現象の起因物質として性格づけられる。工事による地層の地質環境が急激に酸化環境に変化することがそのひきがねとなる。第四紀層では特に還元状態と考えられる地層が多いことからそのような場所での工事には注意を要する。

（iii） 発熱現象および時にはそれに伴う酸発生現象の反応過程は，鉄硫化物の一連の酸化反応として捕えることができる。しかし周囲の地質条件（地層の透気性・バクテリアの活動・地層構成粒子の変質の度合・地下水の状況など）によりその進展には様々な差異があると考えられる。

（iv） 発熱現象には必ず多少の酸欠現象・酸発生現

象を伴う。これらの現象は，工事現場よりは現場の周囲あるいは，工事終了後などに影響が及ぶと考えられる。このようないわば，工事により引起された発熱現象の後遺症についてはさらに検討の必要があると思われる。

今回は現場における系統だった諸データを得ることができなかったため定性的な現象報告にとどまった。発熱現象の定量的な扱いを行なうためにも今後とも類似現象に対して，地層の構成要素・粒度分布・含水比・透気係数・透水係数・pH 値・Eh 値・酸素吸収能・発熱量・化学分析・微生物学的検討などのデータを現場の温度・酸素濃度・送気量などといったパラメータと合せて蓄積して比較検討してゆく必要がある。

今回のような発熱現象は，工事終了後や工事現場周辺に及ぶ影響を考慮すれば，地層(自然)の環境保全を念頭に入れて，あまり反応を進展させないと言う立場からの対策がなされるのが望ましい。幸い，今回の現場では圧気圧もさほど高くはなく，地層の透気係数も大きくはなかったと考えられたので，周囲に対しては大きな影響は残らなかったと考えられる。また現場の労働環境も冷房機の導入により維持することができた。

しかしこのような地下工事においては，一般に労働環境の維持と周囲の環境保全の維持とは対立の関係にあると言えそうである。工事による地質環境の変化が周囲に対して最小限にとどまり，同時に現場の労働環境が充分維持できるような工法が工夫されるべきである。いずれにしても現時点では，前述のようなデータを蓄積することが第一になされねばならないことであろう。

未筆ながら，大阪市交通局・道田淳一氏，大阪市水道局水質試験所・八木正一・森本康夫両氏，早稲田大学理工学部資源工学科・井上勇・遠藤源助両先生，同じく研究室諸氏から貴重な御助言や御協力をいただいた。また熊谷組永田町工区の皆様にも御協力いただいた。ここに謝意を表する。

(昭和50年 2 月 5 日受理)

参考文献

1) 労働省安衛部労衛課編，“酸素欠乏症防止の手引”，(1972)
2) 建災防，“建設業安全衛生年鑑（昭和48, 49年度版)”，(1973, 1974)
3) 地下酸欠研究会，“地下酸素欠乏現象の広域化とその対策”，(1972)
4) 山口，“労働衛生工学”，Vol.4，pp 31～pp 40，(1965)
5) 山口，“安全工学”，Vol.6，No.1，pp 39～pp 44，(1967)
6) 林，“安全工学”，Vol.6，No.1，pp 31～pp 38，(1967)
7) 道田他，“土木学会関西支部学術講演会予稿集” Ⅲ-43 (1970)
8) 道田他，“土木学会年次学術講演会予稿集” Ⅲ-90 (1970)
9) 鶴巻他，“施工技術”，Vol.5，No.12，pp 81～pp 93，(1972)
10) 道田，“都市地下工事の進歩と問題点”，土質工学会関西支部，pp 151～pp 166，(1971)
11) 鈴木他，“全国建設業労働災害防止大会研究発表集”，建災防，pp 126～pp 129，(1974)
12) たとえば，東京地盤調査研究会，“東京地盤図”，技報堂，(1959)
13) たとえば，貝塚，“東京の自然史”，紀伊国屋，(1964)
14) 増田他，“土と基礎”，Vol.18，No.1，pp 3～pp 10，(1970)
15) たとえば，西沢，“鉱山読本”，Vol.1，No.6，技術書院，(1963)
16) たとえば，土質工学会，“土質試験法”，(1964)
17) 土屋他，“粘土科学の進歩”，Vol.1，pp 113～pp 119，技報堂，(1959)
18) 松井他，“粘土科学”，Vol.11，No.3，pp 106～pp 108，(1971)
19) 道田，“私信”
20) 八木，“大阪市水道局水質試験所調査報告ならびに試験成績”，Vol.11，Vol.12，(1959, 1960)
21) たとえば，クズネツォフ他，飯塚他訳，“地球微生物学”，東京大学出版会，(1956)
22) たとえば，“バクテリアリーチング研究会講演要旨集”，日本鉱業会，Vol.1，Vol.2，(1967)
23) たとえば，Stashchuk，“The oxidation-reduction Potential in geology”，(1972)
24) C. A. Wright et al.，“Mineralogical Mag.”，Vol. 37，No.292，pp 941
25) 早瀬他，“日本鉱業会誌”，Vol.73，pp 141～pp 142，(1957)
26) J. Bernal et al.，“Clay Mineral Bull.”，Vol. 4，No.15，(1959)
27) たとえば，R. M. Garrels et al.，“Solutions, Minerals, and Equilibria”，(1965)

産業安全研究所技術資料　RIIS-TN-74-3

昭和50年 3 月31日　発 行

発行所　労働省産業安全研究所
〒108　東京都港区芝5丁35目番1号
電話 (03) 453—4441(代)
印刷所　新日本印刷株式会社