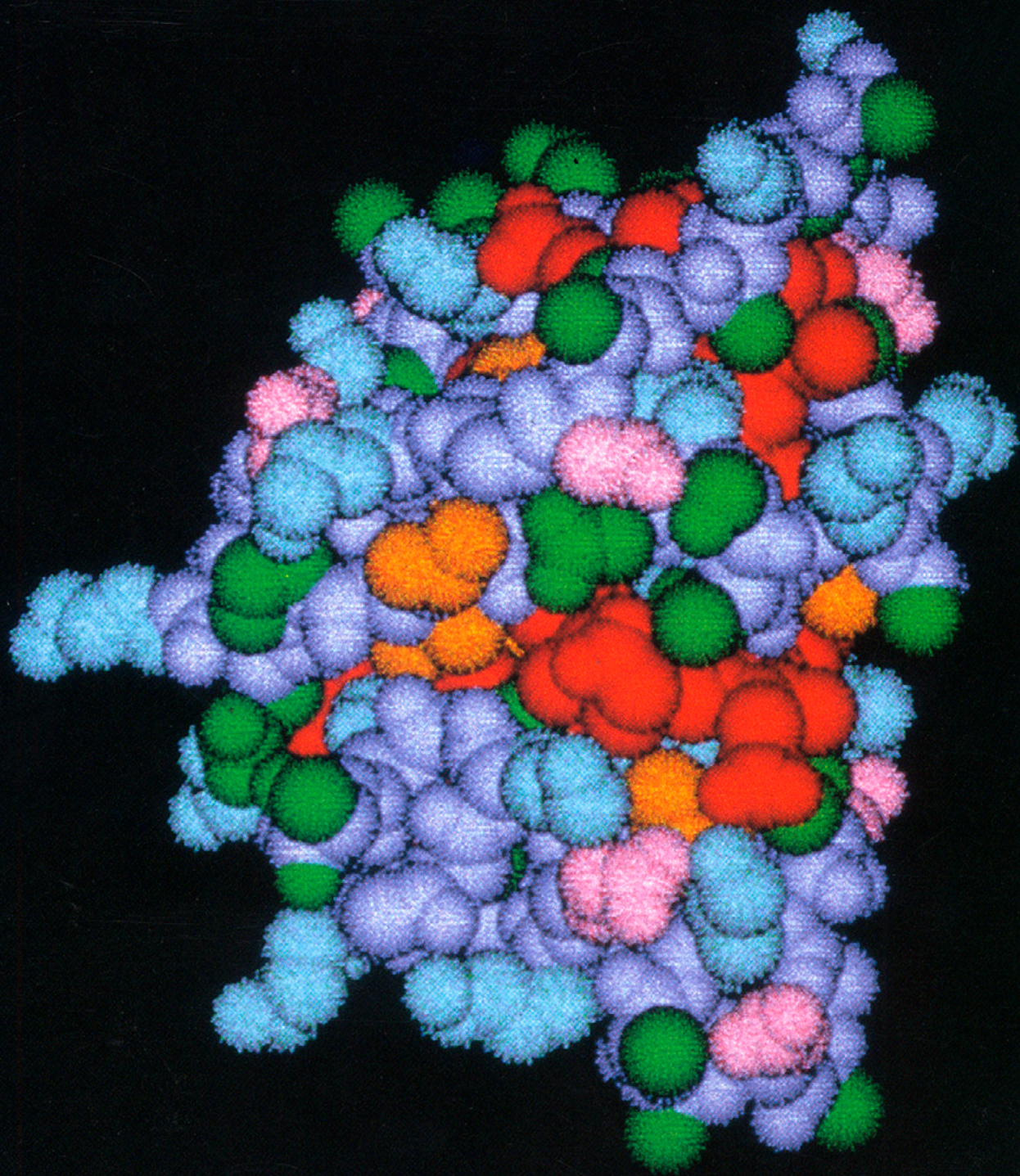


23

URBAN KUBOTA

アーバンクボタ・OCTOBER 1984・株式会社クボタ

●特集＝海成粘土と硫化物



表紙カラー写真
チトクロム c_3 の分子構造

樋口芳樹・安岡則武

大阪大学蛋白質研究所附属結晶解析研究センター
チトクロム c_3

生物の体内では、何千何万ものたんぱく質がその生命を維持するために働いているが、チトクロムと呼ばれるたんぱく質は、細胞内の酸化還元反応にかかわるきわめて重要な酵素である。

チトクロムは、 \langle ヘム \rangle という鉄を含む原子団をもつたんぱく質の仲間であるが、ヘムには、a, b, c, d, …… など多くのタイプがあり、そのヘムのタイプに応じてチトクロムa, チトクロムb, チトクロムc, …… とよばれる。チトクロム c_3 は、c のタイプのヘム(図1)を1分子中に4コもつたたんぱく質で、硫酸還元菌だけに見つかっているもので、人間を含めて酸素呼吸をする生物のほとんどがもつチトクロムcとは、その間与する生体反応系の違いから区別される。しかし、共に電子を運ぶという役割をもつことに変わりなく、硫酸還元菌においては、硫酸塩を硫化水素に還元するための中枢の酵素である。(本文20p~22p参照)

チトクロム c_3 のX線結晶解析

たんぱく質のもつ固有の機能は、そのたんぱく質を構成する分子の立体構造と深く結びついているので、そのたんぱく質の動きを理解するためにはその立体構造を知ることが基礎となる。

分子の立体構造を知る方法としては、線解析法をはじめ、光の吸収や核の磁場の相互作用を利用する方法などがあるが、なかでも単結晶の線解析法からは、分子の構造の細部にわたり最も正確な情報が得られる。

《結晶化》

たんぱく質は、分子量が1万以上と非常に大きいので、その単結晶をつくる場合には、金属や低分子量化合物の結晶化とは違った方法が必要になる。たんぱく質の結晶化法としては、その性質に応じて多くの方法が案出されているが、チトクロム c_3 の結晶化ではエタノールを沈殿剤とした蒸気拡散法を用いた(図2)。まず密閉した容器内にたんぱく質溶液と、その溶解度を下げる働きをもつエタノール(沈殿剤)とを別々の試験管に入れて共存させる。この状態で温度を10℃に保ち、1~2週間静置すると、容器内に蒸気平衡がおり、気相をへてエタノールが徐々にたんぱく質溶液中に溶けてゆき、その溶解度を下げて美しい単結晶を成長させる。本誌21pのカラー写真がそれである。結晶中では、たんぱく質分子は、低分子量物質などの場合と同様に、ある一定の法則で規則正しく並んでいるが、分子自体が大きいので分子間のすき間には溶媒の水分子などがはいりこみ、うまく形を整えている。一般にたんぱく質の結晶では、その体積の50~70%を水などの溶媒が占めており、羊羹のようにプヨプヨした状態になる。

《構造解析》

こうして得られた単結晶に線をあてると、その結晶性のために線の方向が曲げられて、いわゆる回折現象がおこる。これを写真フィルムで記録すると、強弱のある数多くの斑点が写る。いろいろな方向から線をあてて何枚もの写真を撮り(回折データは写真によらず直接シンチレーションカウンタで測定することもある)、回折データを収集するが、たんぱく質のように大きな分子では、何万・何十万もの回折データを集めなくてはならない。回折データは、電子計算機によって、フーリエ変換などの計算を経て、電子密度分布という形に表現される。この電子密度分布をもとに、手づくりで針金模型を作製する。本誌21pのカラー写真は、こうして作製されたチトクロム c_3 の分子模型である。この模型では、針金の先端、あるいは曲がった所に原子の中心が存在すると考える。さて、上述の模型から各原子の座標を読みとるが、その場合にも、原始的におもりをぶら下げて測定する方法や、模型の写真を異なる2方向から写しその2枚の2次元座標から3次元座標を再構成する方法などがある。そして最後は、この原子座標を電子計算機に入力し、観測した回折データに最もよく合うように精密化して解析は終了する。このような過程を経てはじめて、精密化されたたんぱく質の分子構造を知ることができる。チトクロム c_3 の場合は、1.8 Å分解能という高精度での精密化に成功した。実際の分子は、生物の体の中では溶けた溶液状態で存在しているが、たんぱく質のように大きな分子は、溶液状態と結晶状態では、その立体構造に重要な違いはないと考えられている。

チトクロム c_3 の分子構造

表紙の図は、構造解析を終了したチトクロム c_3 の分子構造を、大型電子計算機につないだカラーグラフィックス・ディスプレイという装置を用いて描いたものである。チトクロム c_3 は、分子量13995で、107コのアミノ酸残基と4コヘムをもつが、この図では、アミノ酸の各原子を球で示し、分子の主鎖は白色、側鎖はその性質(酸性であるとか親水性であるとかの意)によって色分けしてある。チトクロム c_3 に特徴的な4コヘムは赤色で示してある。

こうした構造解析によって、チトクロム c_3 の固体膜の電導性や電気化学的反応における挙動などの説明が大きく進展しており、さらにはたんぱく質の進化についても重要な知見が得られている。なお、このチトクロム c_3 は、宮崎県の土壤中よりとられた硫酸還元菌(扉写真)から単離された菌のものである。

扉写真
硫酸還元菌の電子顕微鏡

小林邦彦

名古屋大学医学部解剖学第二講座

写真aは、硫酸還元菌の国際的な標準として使われている*Desulfovibrio vulgaris* ヒルデンボロー株。日本では、宮崎県都城付近の水田から分離された硫酸還元菌(宮崎株)が師研究者によりくわしく調べられてきた。宮崎K株(写真b・i)は典型的なニブリオ型だが、宮崎F株、Y株(写真c~hおよびj)はそれより細長く、まがりくねっていて、時にはらせん状となったり、枝わかれをするなど、硫酸還元菌としては珍しい形をしている。どちらも長いべん毛をもっていて、泳ぎまわることができる。表紙写真のチトクロム c_3 は、宮崎F株から精製されたものである。

注1：陰染色像=細菌の培養液をコロジオン膜の上に一滴のせ、液を吸いとったあとにリンモリブデン酸などの重金属塩溶液を一滴のせ、また吸いとる。菌体やべん毛のまわりに重金属溶液が残っているので、電子顕微鏡(透過型)の写真では、これが電子線を吸収して黒く写り、物のある場所が白くぬき出て見える。

注2：走査型電子顕微鏡像=試料(細菌)の形がくずれないように化学処理したあと、水分を除いて、表面に金属の細かい粒子をふきつける。これに電子線をあて、反射してきた電子線をブラウン管にとらえたもの。細菌の表面の粒子が立体的に見られるが、途中の操作でべん毛が切れたり伸びたりしている。

図1 ヘムcの化学構造

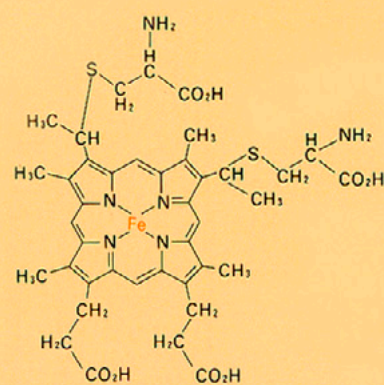
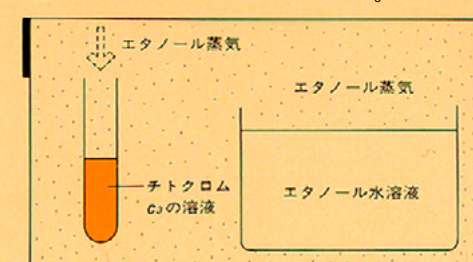
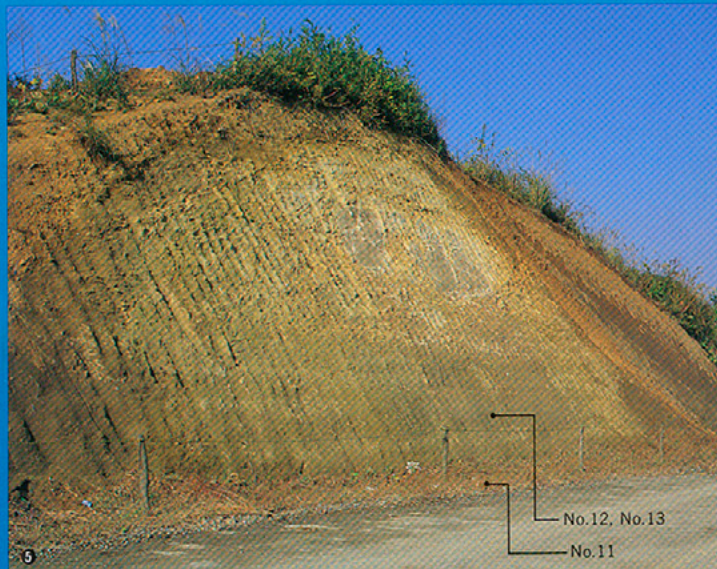


図2 蒸気平衡法によるチトクロム c_3 の結晶化





裏表紙カラー写真

宮崎層群高鍋部層を不整合におお第四紀の段丘層，通山浜層．試料No.7～No.10の採取地点．

宮崎層群佐土原部層の露頭．試料No.1およびNo.2の採取地．

宮崎層群倉岡部層の風化した露頭．試料No.3およびNo.4の採取地．

宮崎層群倉岡部層の新鮮な露頭．試料No.5およびNo.6の採取地．

上総層群柿生層の露頭．試料No.11～No.13の採取地．

上総層群柿生層の新鮮な露頭．試料No.14～No.16の採取地．No.14およびNo.15は，地下水により茶褐色に酸化した部分から採取．No.16は青灰色の未風化部分から採取．

表1 - 宮崎層群および第四紀層の腐食性調査

<久保田鉄工パイプエンジニアリング部>

地層名	調査地	試料No.	岩質(土質)	色	比抵抗 Ω-cm	pH (H ₂ O ₂)	Redox 電位 (mV)	水分 %	硫化物	硫黄含有率 %	抽出水		
											SO ₄ ²⁻ mg/ℓ	Cl ⁻ mg/ℓ	蒸発残留物 mg/ℓ
宮崎層群佐土原部層	佐土原町久峰	1	砂	茶	6,100	4.4(4-5)	335	4	なし	0.03	64	6	140
		2	シルト	暗灰	1,310	3.7(2)	163	22	検出	0.18	424	8	694
宮崎層群倉岡部層 (風化)	宮崎市生目	3	砂岩	灰	810	7.4(2)	405	2	検出	0.27	270	4	494
		4	頁岩	灰	1,610	7.7(6)	353	6	検出	0.09	221	5	346
宮崎層群倉岡部層 (未風化)	庄無田南方	5	砂岩	灰	970	8.3(4)	379	4	検出	0.57	191	4	576
		6	頁岩	灰	1,000	8.3(7)	379	5	検出	0.25	84	6	408
第四紀層通山浜層	高鍋町雲雀山	7	砂	茶	14,600	7.4(6)	495	12	なし	0.02	4	10	24
		8	シルト	青灰	1,060	4.3(1.2)	19	24	検出	0.47	175	13	304
		9	粘土	青灰	1,120	3.4(1.2)	5	27	検出	0.59	672	10	1,084
		10	粘土	暗灰	1,380	5.1(2-3)	127	27	検出	0.21	228	7	460

注：裏表紙カラー写真①～④が試料採取地の露頭

表2 - 多摩丘陵柿生層の腐食性調査

<久保田鉄工パイプエンジニアリング部>

地層名	調査地	試料No.	岩質(土質)	色	比抵抗 Ω-cm	pH (H ₂ O ₂)	Redox 電位 (mV)	水分 %	硫化物	硫黄含有率 %	抽出水		
											SO ₄ ²⁻ mg/ℓ	Cl ⁻ mg/ℓ	蒸発残留物 mg/ℓ
上総層群柿生層	町田市三輪町	11	粘土	暗灰	770	4.5(2-1)	66	31	検出	0.457	492	4	788
		12	シルト	茶	1,850	5.5(5)	28	28	なし	0.060	62	18	192
		13	シルト	茶	1,130	6.1(5)	332	27	痕跡	0.048	166	5	278
		14	シルト 質 シルト	茶	1,460	5.8(5)	294	22	なし	0.025	76	5	154
		15	シルト	茶	1,560	6.1(5)	202	29	なし	0.112	94	5	174
		16	シルト 質 粘土	暗灰	1,030	7.1(4)	252	33	検出	0.521	238	4	460
		17	シルト 質 粘土	暗灰	848	6.6(6)	294	31	検出	0.321	246	3	434
		18	シルト 質 粘土	茶	1,710	6.8(4)	242	28	なし	0.191	57	40	210

注：裏表紙カラー写真⑤⑥が試料採取地の露頭．No.17, No.18は写真⑥付近より採取．

表3 - 能登の珪藻泥岩などの腐食性調査

<久保田鉄工パイプエンジニアリング部>

地層名	調査地	試料No.	岩質(土質)	色	比抵抗 Ω-cm	pH (H ₂ O ₂)	Redox 電位 (mV)	水分 %	硫化物	硫黄含有率 %	抽出水		
											SO ₄ ²⁻ mg/ℓ	Cl ⁻ mg/ℓ	蒸発残留物 mg/ℓ
赤浦砂岩層	和倉駅東方	21	砂岩	茶	14,300	5.3(6)	413	16	なし	0.01	8	8	24
海緑石砂岩層		22	砂岩	薄緑	1,080	2.4(3)	209	10	検出	0.16	244	30	436
和倉珪藻泥岩層		23	泥岩	濃茶	1,380	2.8(1-2)	203	85	検出	0.19	265	40	488

注：露頭写真および試料採取地点は36pに収載

測定方法

《抽出水》 採取した土を110 ℃で15時間乾燥し，乾燥試料に対し重量で2.5倍の純水を加え24時間放置した後，その上澄液を試験水とした．

《比抵抗》 ANSI A21.5のsoil box法による

《pH》 抽出水についてガラス電極法で測定

《pH(H₂O₂)》 30%過酸化水素水中に試料を入れ，強制酸化させた後，pH万能試験紙で測定

《Redox電位》 採取した土に純水を加え泥状にしたものを試料として白金・飽和塩化銀複合電極で測定．測定値は標準水素電極電位に換算

《水分》 JIS A1203 土の含水量試験方法による

《硫化物》 ANSI A21.5 による．

《硫黄含有物》 JIS Z2616 金属材料の硫黄定量方法通則の導電率法による．

《SO₄²⁻》 JIS K0101 工業用水試験方法の重量法による．

《Cl⁻》 厚生省監修上水試験方法の硝酸銀法による．

《蒸発残留物》 厚生省監修上水試験方法による．

目次

特集 = 海成粘土と硫化物

1 海成粘土と硫化物をめぐって <座談会>

内湾成の地層 - 大阪層群を中心に	市原実	2
海成粘土の風化と粘土鉱物	市原優子	9
堆積物の微生物学的還元過程と硫化物の挙動	小山忠四郎	12
硫酸還元菌	石本真	20
地中の還元状態の物質と地下掘削工事	林久人	26

2 丘陵の地層

相双丘陵と常磐丘陵	鈴木敬治	32
能登の丘陵と珪藻泥岩	紺野義夫	36
多摩丘陵 - 上総層群とその堆積環境	菊地隆男	40
近畿の丘陵 - 大阪層群と古琵琶湖層群	市原実	44
宮崎の丘陵と平野 - 宮崎層群	首藤次男	48

3 埋設管の腐食と防食 片野幸雄・西崎耕造・岩松潤吉

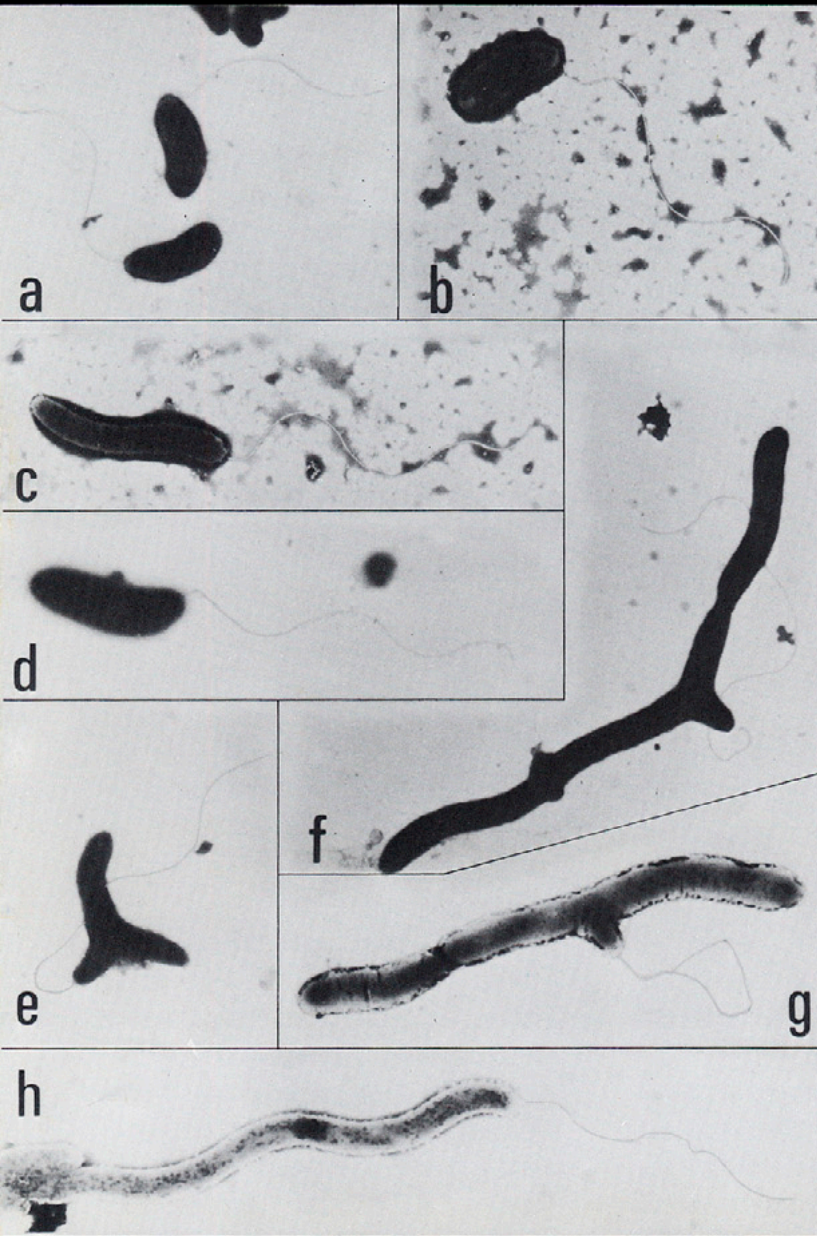


写真 a ~ h は硫酸還元菌の陰染色像(注1)
(Kobayasi & Skyring, 1982)

2ミクロン

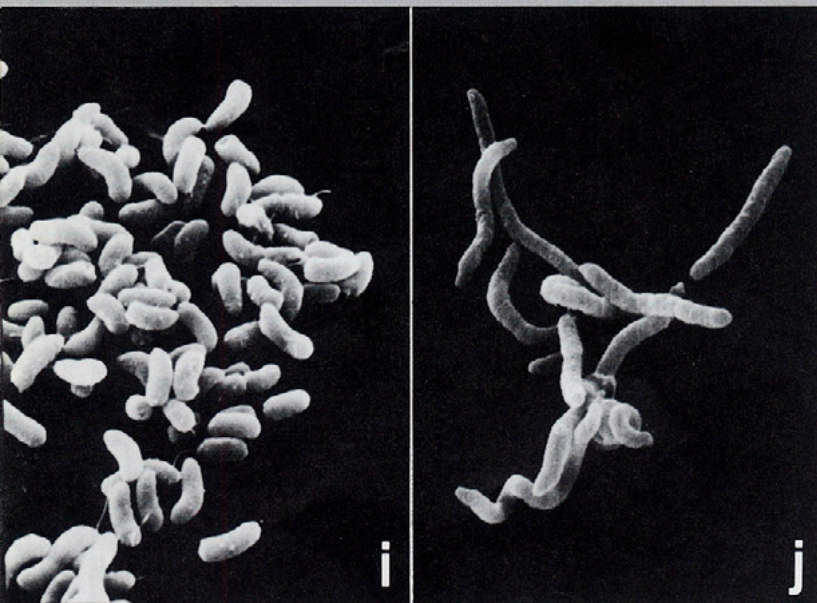


写真 i・j は硫酸還元菌の走査型電子顕微鏡像(注2)
(山口大学医学部 吉井善作氏・小西久典氏撮影)

2ミクロン

発行所 = 株式会社クボタ

大阪市浪速区敷津東一丁目2番47号

発行日 = 1984年10月

第5刷 = 2001年9月

編集製作 = (有)アーバンクボタ編集部

図版作成 = スタジオ・ツノ

印刷 = 大日本印刷株式会社大阪工場

海成粘土と硫化物をめぐって

内湾成の地層 - 大阪層群を中心に -

市原実 = 大阪市立大学理学部教授

海成粘土の風化と粘土鉱物

市原優子 = 大阪市立大学理学部助教授

堆積物の微生物学的還元過程と硫化物

小山忠四郎 = 名古屋大学名誉教授

硫酸還元菌

石本 真 = 北海道大学薬学部教授

地中の還元状態物質と地下掘削工事

林 久人 = 秋田大学鉱山学部教授

内湾成の地層 - 大阪層群を中心に -

千里丘陵の地質を調べる

編集 本日は、海成粘土と硫化物というテーマで、各先生方にお話しをお伺いしたいと思えます。最初に、市原実先生からお願いいたします。

市原(実) 私は、「内湾成の地層 - 大阪層群を中心に -」というテーマを与えられておりますが、本日の座談会のイントロダクションとしてお話しさせていただきます。いまから30数年前的ことですが、当時の日本は燃料不足になやまされておりましたので、大阪の地下に天然ガスがあるかどうかを調べるために、地質調査をすることになりました。そのときに私が担当したのが千里丘陵東北部なんです。ここは、そのご万博会場となり、現在は公園などいろいろな施設ができておりますが、当時は、雑木林や竹やぶにおおわれ、谷ぞいには田畑が広がっていました。地質を調べるといっても、データが全くありませんでしたから、ともかく丘陵へ入って行って、ところどころに露出している地層を調べ始めたわけです。

そうしますと、同じような砂礫層や粘土層が何層も重なってでてくるのです。粘土層の厚さは、厚いものでせいぜい10m、薄いものと3mないし4mぐらいで、粘土層と粘土層の間には、礫まじりの砂の層がある。これらの砂礫層や粘土層を一つづつ識別し、調査地域全域にわたって追跡しなければならぬのですから、大変むずかしいのですが、そのうちに、いくつかの粘土層の中に火山灰の薄層が入っていることがわかりました。昔の大山系火山、あるいは昔の琉球系の火山から飛んできた火山灰が、粘土層の中に薄層として挟まっていて、しかもこれらの火山灰層は、それぞれの特徴をもっている。それで、こうした火山灰層を鍵層にして一つ一つの粘土層を分けていったのですが、それと同時に、粘土層にも性質のちがう2つの粘土のあることがわかってきました。今でいえば、海成の粘土と淡水成の粘土です。

海成粘土と淡水成粘土

海成の粘土は、表面に硫黄の黄色い粉をふいていたり、透明のジブサム = 石膏(硫酸カルシウム)の針状結晶を析出したりし、その割れ方は、貝殻状で、細かく割れます。これと対照的に淡水成の粘土は、その露頭が壁状で、割れ方は、

ブロック状で、大きく割れます。そして淡水成粘土には、硫黄や石膏はなく、しばしばきれいな藍色をした斑点状や塊状のビビアナイト

藍鉄鉱(燐酸第一鉄)が含まれています。粘土の色も、淡水成の粘土は明るい青緑 - 緑灰色ですが、海成粘土は暗い青色をしております。ですから、少し慣れてきますと露頭を観察してその場で、それぞれの粘土を見分けることができるようになりました。

また硫黄や石膏をふいている海成粘土層からは、現在の大阪湾の水深10~20mほどのところに棲むチヨノハナガイ (*Raeta pulchella*) やシズクガイ (*Theora lubrica*) などの貝の化石がでてくるので、この粘土層が内湾につもったものであること、一方、淡水成粘土層からは、現在の琵琶湖に棲むイケチヨウガイ (*Hyriopsis schlegeli*) などの貝の化石がでてくるので、この粘土層は潮につもったものであることもわかってきたわけです。

そうなりますと今度は、火山灰層とあわせてこれらの粘土層も鍵層にすることができるので調査もはかどり、さらには植物化石も採集され、これらの地層の大体の様子がわかってきたのです。こうして千里丘陵を構成している砂礫や粘土の地層群は、一括して大阪層群と名づけられ、第三紀末の鮮新世から第四紀の更新世中期にかけて堆積したもので、それは、大阪平野の地下や周辺の丘陵地帯に広く厚く分布していることがわかってきたのです(注1)。

千里丘陵は、いまでも大阪層群の模式地の一つになっているのですが、そのご私は、千里丘陵の8層の海成粘土層を基準にして、大阪層群の海成粘土層に番号をつけました。一番下の海成粘土層が第1海成粘土層、これをMa1層(Marine Clay No.1層の略)とし、下位から上位へ順に、Ma1, Ma2, Ma3, Ma8層というように呼びました。山田火山灰層は、Ma2層中に、アズキ火山灰層は、Ma3層中に、八町池火山灰層は、Ma5層中にありますから、これらの火山灰層は、海成粘土層の番号をきめるのに非常に役にたちます。

こういう研究をしておりましたから、海成粘土と淡水成粘土とでは、どうして割れ方がちがうのだろうかなど、これら2つの粘土のちがいに興味をもちました。海成粘土の方は、硫黄がふいていますし、ジブサム(石膏)もありますから、おそらくこれは、海水に多量に含まれてい

る硫酸イオンと関係があるんだろうという見当はつきます。この当時すでに、還元的な環境下にある内湾や潟の底泥中には、硫化鉄(FeS)やパイライト=黄鉄鉱(FeS₂)が含まれ、一方、同様に還元的な環境下にあっても湖沼の底泥には、しばしば藍鉄鉱= 磷酸第一鉄〔Fe₃(PO₄)₂〕が含まれていて、これらは、海成層と淡水成層を見分けるための有効な指標とされておりました。経験的には、こういうことはすでにわかっていたのです。

露頭で海成粘土と淡水成粘土を区別する方法というの、歩いて調べているうちに自然に覚えてしまうものです。たとえば明石海岸の屏風ヶ浦粘土層という大阪層群下部の淡水成(湖成)粘土層は、切りたつた崖になっていて、風化をうけても殆んど崩れていない。一方、大阪層群の海成粘土層はもちろん、明石海岸の屏風ヶ浦粘土層を不整合におおっている西八木層(中段丘層)の海成粘土層も、風化をうけると崩れやすいためにそんなに切りたつた露頭はみられません。ですから、調査しているうちに、海成粘土と淡水成粘土の区別がつくようになるのですが、では一体どういうわけでこうした違いがでてくるのか となるとさっぱりわからんわけです。

そうこうしているうちに、小山先生と亡くなられた菅原先生とが、名古屋大学の理学部地球科学教室の紀要に、1950年代の初めから半ばごろにかけて3つばかり論文を発表されました。これは大変すごい論文でして、還元状態の内湾・潟・湖沼の堆積物中の磷酸塩と硫化物の関係をはじめて明らかにした研究なんです。その論文を読みまして、これやと思ったわけです。そのときから、海成粘土と淡水成粘土の違いは、こういう見方で調べていかねはならないと思ったわけです。この点については、あとで小山先生のお話しや、さらに硫酸還元菌についての石本先生のお話しがありますから、私もこの機会にもう一度拝聴させていただこうと思っております(笑)。

内湾の泥と貝 - 大阪湾を中心に -

こういった問題が頭にあったものですから、私は、それでは問題の海成粘土は、現在の海ではどんなところにつもっているだろうかと、現在の海底堆積物に興味をもちました。大阪層群の海成粘土層の中には、さきほどもふれましたように、チヨノハナガイやシズクガイという貝の

化石が入っております。いずれも現生の貝殻は半透明で、前が透けて見えるような薄い殻の小さな貝です。とくにシズクガイは、水滴をポロッと落としたような、非常にきれいな、涙粒のような薄い貝であります。京都大学の動物教室におられた宮地先生や波部先生^{はべ}の研究によりますと、これらの貝は、ただ内湾というだけでなく内湾奥部を特徴づける貝であるということがわかっておりました。

それを大阪湾で実際に見てみようと思ひまして、神戸の海洋気象台をお願いして、「春風丸」という観測船 現在は「春風丸」になっているはずですが、まだ 世の当時の「春風丸」に乗せてもらいました。大阪湾の定期観測が1ヶ月に1回行われる。観測日に、朝早く神戸の突堤へ行きまして、春風丸に乗せてもらい大阪湾の泥を何回も採取しました。

大阪湾は、図1・1のようなかっこうをしております。水深も図に示すとおりで、湾の奥部はほとんど平らで傾斜が緩い。そして、中央部で20m、30mと少しづつ深くなり、中央部より西でやや深くなり、その水深は40m~60mぐらいです。また湾の出口には、いわゆる瀬戸がありまして、北は明石ノ瀬戸(明石海峡)、南は由良ノ瀬戸(紀淡海峡=友ヶ島水道)と加太ノ瀬戸、

さらに播磨灘の南の出口には有名な鳴門ノ瀬戸(鳴門海峡)があります。

海峡は潮流によって激しい侵食をうけて深くなっていますが、海峡やその周辺のすり鉢状の深いくぼみが、いわゆる かま (海釜)です。紀淡海峡の由良ノ瀬戸には細長い海釜、友ヶ島の北側には小さな海釜が、明石海峡と鳴門海峡には最狭部の両側に海釜があります。海釜の底の深度は、紀淡海峡の由良ノ瀬戸で196m深、友ヶ島の北側で118m深、明石海峡の西側で148m深、同海峡の東側で約80m深です。鳴門海峡では、最狭部に露出している岩盤がリッジをつくっているために、潮流がとくに激しくて、南側の海釜の底の深度は153mですが、北側のそれは217mと非常に深くなっています。

国鉄が明石海峡架橋調査のために小型の潜水艇を下ろしたとき、私、乗せてもらって、明石海峡の100m深ぐらいの海底を見物したことがあります。暗やみの海底に、物すごく大きなカキガイ(*Ostrea* sp.)や巨大な礫が電光に照らし出されて、あまり気持ちの良いところではありませんでした。大阪湾とその周辺の海底地形を大ざっぱにいうと以上ようになります。

さて、実際に湾内の堆積物をとってきて調べてみますと、チヨノハナガイとかシズクガイの生



①高槻丘陵の大阪層群, Ma.3層の露頭。中央部に突出しているのはアズキ火山灰層。②高槻丘陵の大阪層群, 海成粘土層の露頭のアップ。③湖西滋賀丘陵の古琵琶湖層群, 堅田累層(淡水粘土層)の露頭。④⑤⑥堅田累層の淡水成粘土にみられるピビアナイト。

棲域は、内湾の奥の図のBの部分で、そこは細かい泥の堆積域です。海岸ぞいの図のAの部分では、水深10~5mの砂質泥域にヒメカノコアサリ (*Veremolpa micra*)、水深5m以浅の砂質域にアサリ (*Tapes japonica*) やハマグリ (*Meretrix lusoria*) など潮干狩でおなじみの貝がすんでいます。播磨灘でも、図のBと記した付近に細かい泥が分布していて、ここにはシズクガイやチヨノハナガイがすんでいます。図のEで示したところには瀬があります。沖ノ瀬・鹿ノ瀬・室津ノ瀬と呼ばれていますが、こういうところは、潮流によって海峡部で削られた岩屑が篩分をうけながら運ばれ、砂がおちつく場所です。だから、瀬よりも海峡部よりに砂礫が、瀬よりも海峡部から遠ざかると砂まじりの泥がみられるわけです。また潮の流れは、図のように往復するので、湾の奥部はその影響をほとんどうけません。

海峡付近の砂質・砂礫質の図のE・Fの部分は、リグダミス (*Lygdami giardi*) という環形動物で特徴づけられますが、鹿ノ瀬のような浅い砂地の瀬では、砂の中にイカナゴがいっぱいめぐりこんでおります。砂をドレヅジしていたら、魚と砂と一緒にとれるんです。そして砂質泥がつもっている図のCの付近には、ベケリア (*Beechelia dubia*) といひまして、ちょうどナメクジウオとそっくりのかっこうをした小さなナマコがいます。泥がつもっている湾奥部、図のBには、シズクガイ、チヨノハナガイのほかに、テレプサーブス (*Telepsavus costarum*) という海の泥の中にすんでいる多毛類の巣穴ストローの曲がったようなキチン質のパイプですが、これがたくさんできてきます。

また、泥を篩にかけ水洗すると、貝やテレプサーブスの、パイプと共に、2~3mm長の楕円形をした貝の糞(ペレット)がたくさん篩に残ります。丘陵の大阪層群の海成粘土でも、このペレットは白い斑点としてよくみかけます。このように、現在の湾の状態を調べていきますと、大阪層群でみられた海成粘土は、その典型的な場所としては湾奥部にたまったものだろうということが、推定できるわけです。

ついでに、紀伊水道はどうかといひますと、ここには大阪湾奥部のような細かい泥はないのです。湾奥部の泥は、粒度分析して粒径の中央値を求めると、その値は $1/256$ mm内外です。これは、湾奥部の泥が粘土からシルトにわたる粒

子であることを示しています(注2)。

これに対し、紀伊水道の堆積物は案外粗いんです。私はずっと細かいと思っていたのですが、紀伊水道の大部分をしめる図のHの部分の堆積物の粒度は、ちょうど図のC・Dの部分と同じ程度です。粒径の中央値が $1/16$ ~ $1/64$ mmですから、砂まじりのシルト(砂まじりの泥)ということです。ここにすんでいる貝は、ヒメカノコアサリやハナムシロ (*Zeuxis caelatus*) などです。ヒメカノコアサリは、内湾奥の海岸沿いにもすんでいます。紀伊水道の南部から水深200mの大陸棚のはしにかけての図の部分の堆積物は砂質で、ここには細かい泥はありません。

では、外洋側ではどこに泥がでてくるかといひますと、大陸斜面(図のJ・K)なんです。私が、水産講習所の蒼鷹丸が昭和のはじめに採ったこの付近のサンプルを分析した結果や、また最近の地質調査所の研究結果によっても、大阪湾奥部と同じ程度の泥がでてくるのは、水深800m~1,000mより深いところ(図のK)で、そこには、中央粒径が $1/256$ mm内外からより細粒、つまり粘土質の泥がつもっています。

それから私は、浜名湖でも採泥を行ないました。浜名湖は、ちょうど手のひらを開いたようなかたちをしています。浜名湖へは京都大学におられた波部先生と一緒にいき、ウナギの養殖試験所から船を出してもらって採泥しました。浜名湖の入口は砂地で水深は数m。そして貝をはじめいろいろ生物がすんでいます。ところがこの奥へ入り館山寺の西方まできますと、水深は10mをちょっとこす程度ですが、物すごい泥です。しかもこの泥は真っ黒けで、泥というよりもほこりという感じです。パアッと水中に小片になって散っていく真黒なものです。そして、そこには生物は何もすんでいません。もちろん、目に見えるような生物ということで、恐らくこういうところでは硫酸還元菌が大活躍しているのだろう(笑)とは思いますが、とにかくそういう状態です。この泥を研究室に持って帰って空気にさらしますと、だんだん色が青ずんで、青暗色に変わってきます。

それから東京湾でも採泥しました。ここでも、水深20~30mから奥のところは、大阪湾と同じような青暗色の細かい泥がつもっていて、チヨノハナガイやシズクガイがすんでいます。浜名湖は別格としても、だいたい日本で内湾といわ

れているところは、同じような状況だと思いません。特に瀬戸内海には、こういうタイプの灘や湾がつかっているわけです。

大阪平野地下の海成粘土

海成粘土は、大阪の地盤沈下対策と関連して非常に問題になりました。1962年(昭和37年)の地下水規制にともなって、大阪ではボーリングが行われました。そのボーリング(OD-1)のデータが図1・2です。これは西大阪の港区の田中元町で行われたもので、大阪市が5,000万円の費用をかけて907mまでボーリングしたものです。その深さでもまだ基盤岩に達していません。このデータが大阪の地盤対策の決め手となりました。

図には、珪藻化石によって判定した各粘土層の海成・淡水成の区別と、それぞれの粘土に含まれている硫黄の含有量を示してあります。海成粘土層には例外なしに硫黄が含まれ、一方、淡水成粘土からは、ごく微量含有の1例をのぞいて硫黄は検出されません。この状況は、千里丘陵でも大阪平野の地下でも全く同じです。

このボーリングでは、海成粘土層が全部で14層みつかりました。Ma1層の下位の海成粘土層、これをMa0層と名づけました。それから、Ma8層の上にMa9層とMa10層、ここまでは大阪層群です。そして段丘堆積層に相当するのがMa11層とMa12層、さらに沖積層中の海成粘土層がMa13層ということになります。

それから、これは今年(1983年)になってわかったことですが、Maマイナス1層という海成粘土層が、Ma0層の約10m下位にみつかりました。番号をつけ直すと混乱しますので、いたしかたなくMa-1層(笑)という好ましくない名前をつけたわけですが、現実にもものがあるんだから仕方ありません。私たちは、岸和田市の津田川流域でMa-1層を見つけましたが、Ma-1層はどこでも見つかる海成粘土層ではないのです。しかしいまでは、大阪盆地には海成粘土層が全部で15層あるということになりました。そして大阪港の付近では、一番下位の海成粘土層、ここではMa0層ですが、それは図1・2にみられるように地下約550m深にあります。

地盤沈下対策の一環として

図1・2からわかるように、大阪の地下では500~600m深までの粘土層は、そのほとんどが海成粘土層です。これらの海成粘土層と海成粘土

〔各海峡の潮流〕

● 鳴戸瀬戸



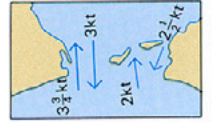
● 明石瀬戸



● 鹿ノ瀬の北東

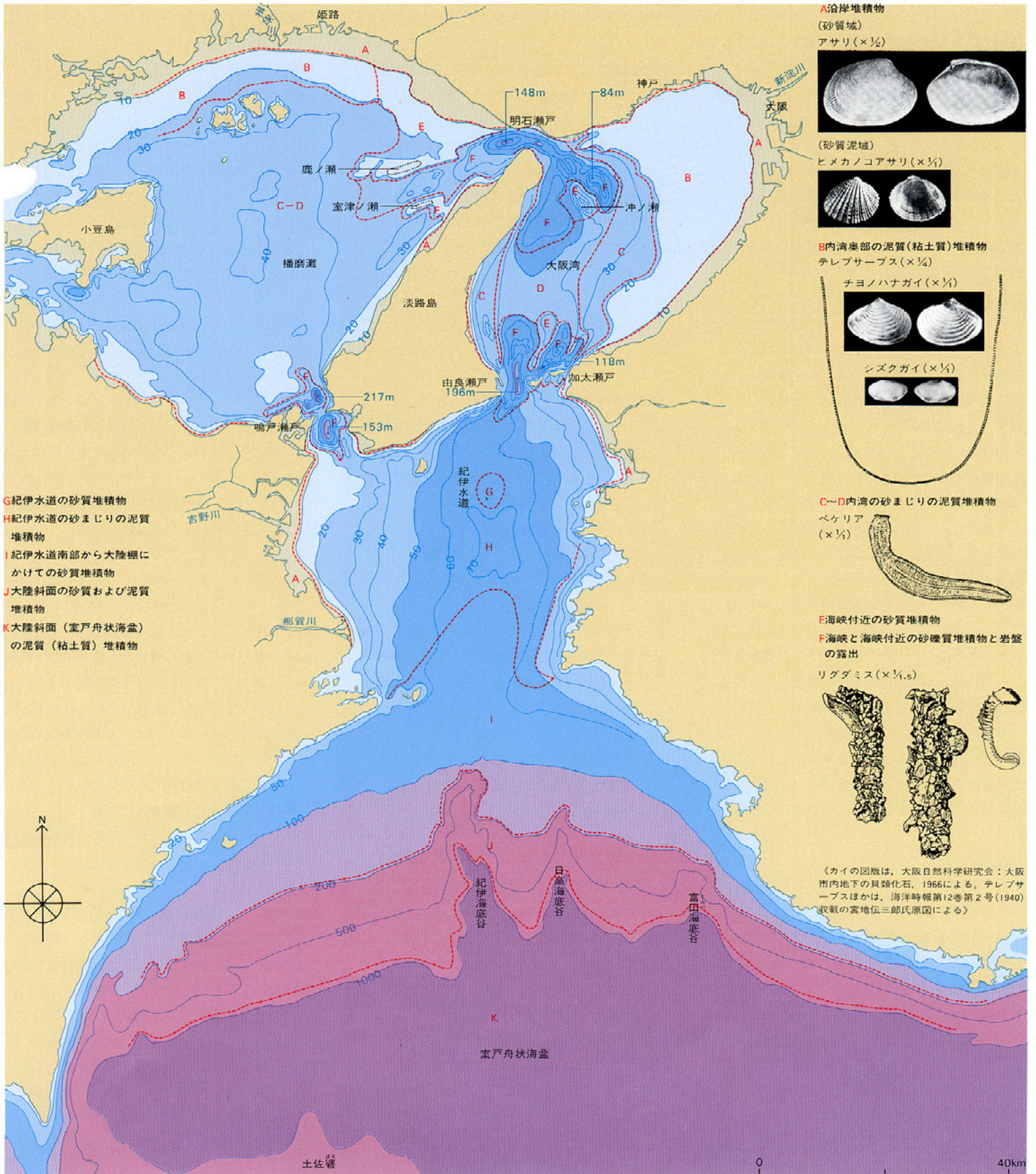


● 由良瀬戸，加太瀬戸



kt (knot) 海里毎時 (nautical mile/h) = 1852m/h (mile = 1609,344m)

図1・1 - 大阪湾周辺の海底地形



層の間には、一般に滞水層である砂礫層があって、当時は、これらの砂礫層から地下水をくみあげていたのです。砂礫層から地下水をくみあげると、海成粘土層は圧密をうけ収縮します。つまり、海成粘土層に含まれている水が砂礫層へしぼり出されてしまうのです。勿論、淡水成粘土層も同様に圧密をうけるのですが、海成粘土層はその発達が著しいので、全体として地盤沈下におよぼす影響が大きいわけです。

ですから、大阪で地盤沈下対策がたてられたとき、西大阪では600m、東大阪では500mよりも浅いところの地下水をくむことまかりならぬと、具体的にはまかりならぬではないのですが、くむならば、西大阪では600m、東大阪では500mよりも深いところからくみなさい、その場合のパイプの最大径は2インチでありますよと、地下水規制をしたわけです。まことに細いパイプです。これでは採算が合わないですね。結局くむなということなんです。このように、地下水を規制するための基準に、海成粘土層の地下での伏在深度が使われたわけです。大阪市大の地学教室は、そのためにサク泉業者から大変恨まれました(笑)。しかし、結果的には、大阪の地盤沈下はそれでピタリととまったわけです。西大阪の港区田中元町の深層ボーリング(OD-1)でも、実際どこまで掘ったら基盤岩に当たるのかわからなかったのですが、物理探査の結果から恐らく1,500m深くらいで基盤岩にあたるだろうと考えられております。それにしても、まだ西大阪で基盤岩にまで達するボーリング調査が行われていないのは大変残念なことです。大阪層群の年代と・陸の変遷

石本 火山灰層の年代決定もできていますか。

市原(実) できております。フィッシュン・トラック法による年代値です。Ma9層と Ma10層間の和田火山灰層が約34万年前、Ma3層と Ma4層間の狭山火山灰層が約70万年前です。

Ma1層のちょっと上のピンク火山灰層が約90万年前、Ma0層中の下位イエロー火山灰層が約105万年前です。OD-1ボーリングでは、Ma0層より下位には顕著な火山灰層は見つかっていないのですが、泉南丘陵では、Ma-1層の約10m下位の千石橋火山灰層(千里山火山灰層に相当)が約125万年前、福田火山灰層が約160万年前、大阪層群の基底より約90m上位の土生滝火山灰層が約270万年前です。

編集 丘陵地で、海成粘土層の上・下にある砂や礫の層は、どういう環境でたまったものなのでしょうか。

市原(実) この問題は大変に難しく、じつはいままで私は、海成粘土層あるいは海成粘土層とそれにひきつづく淡水成粘土層があって、これらの粘土層の上に砂や礫の層が重なるとだけいって、砂や礫の層の堆積環境についてはあまり詳しく説明したことがありません。

この砂礫層は、丘陵地では海成粘土層の上面を削りこんで堆積している場合が多いんです。ただ普通は、その削り込みはきわめて部分的で、多少でこぼこしているという感じでしか観察できないのですが、まれに大きな崖で、こうした削り込みが谷のかたちをしていることがあります。場合によると、粘土層が削られ粘土の大きな礫が砂礫層の中に入っていることもある。

また、こうした海成粘土の上面を削りこんでいる砂礫層の中には、泥炭層が入っていることがあります。しかもその泥炭層の中には、寒冷気候を示すミツガシワ(*Menyanthes trifoliata*)やチヨウセンマツ(*Pinus koraiensis*)などが入っている。泥炭というのは、もちろん低湿地(沼地や河川の蛇行した跡にできる河湖湖など)に堆積するものです。

こうしてみますと、この砂礫層というのは、寒冷気候下の河成(一部は沼成)の堆積物と考えざるを得ないわけです。ところがこの砂礫層から上方へ地層をたどりまると、堆積物の粒径はだんだん細くなり、やがて砂質シルト層やシルト層に移り変っていくのですが、その砂質シルト層やシルト層の中に淡水貝の化石が入っているのをみかけます。

ですから、海成粘土層を削りこんでいる砂礫層は河成の堆積物で、その上の砂質シルト層やシルト層はおそらく湖沼成の堆積物、さらにその上はまた海成の堆積物になっていく。つまり一つの堆積サイクルを示しているわけです。大阪層群の、少くとも Ma-1層をとまなうサイクルより上位の地層群は、こういうサイクルの繰り返しによって形成されているのです。

中国の河北省には、哺乳動物化石の産出で有名な泥河湾層という大阪層群に相当する地層があります。中国の研究者は、この地層は、河湖成層であるといっているのですが、大阪層群のすべての淡水成の砂礫・シルト・粘土層に対しても、この河湖成層という表現がぴったりとくる

のです。

気候変動の指標

ついでに、大阪層群が堆積した時代以降の気候のことについてつけ加えさせていただきます。過去の気候変動を調べる方法として、太平洋からピストン・コアで10mとか20mぐらいのサンプルをとってきてその中から浮遊棲有孔虫を洗い出して、その有孔虫のからを使って O^{18}/O^{16} の比を測定する方法があります。詳しいことは省略いたしますが、この比の値が大きければ、当時の海水温は寒冷で、この値が小さければ暖かいということになるのです。最初にこの方法を発想したのは、シカゴ大学にいた有名なユーリーですが、そのご、アメリカの他の大学や英国の大学など、最近では日本の大学でも研究が行われています。

図1・3はケンブリッジ大学のシャックルトンほかの研究結果です。この図には、気候の温暖な時期と寒い時期、いわゆる間氷期と氷期の何回もの繰り返し、みごとにカーブで描かれています。一方、大阪層群・段丘堆積層・沖積層は、第三紀末の鮮新世から第四紀にかけての地層ですから、大阪の海成粘土層を、 O^{18}/O^{16} 法によるカーブとくらべることができます。海が進入してきたというのは、海面が高く暖かい時期ですし、そのほか植物化石のデータなども参考にしてこの大阪の海成粘土層を図1・3のシャックルトンほかのカーブに合せますと、完全とはいえませんが、大変よく合うのです。ですから大阪の海成粘土層は、過去の気候変動の指標であるばかりでなく、世界各地の第四紀層と日本の第四紀層の対比にも役立つわけです。内陸深くに侵入した海とその地層

編集 海成粘土層のうちで、分布の最も広域的なものについていうと、海はどのあたりまで入り込んでいたんですか。

市原(実) どの海成粘土層も内陸の相当深くまで入りこんでいますが、なかでも Ma1層時代の海は広いんです。この海は、明石地域から大阪盆地・奈良盆地・京阪奈丘陵地域、さらには猪名川ぞいの多田周辺、六甲山の南側の山腹にまで広がっていました。また Ma5層時代の海も広く、それは、大阪盆地・京都盆地に広がっていました。しかし、Ma1層時代の海は京都盆地には侵入せず、また Ma5層時代の海は奈良盆地には侵入しなかったようです。

編集 その場合、現在の内陸の奥深いところに、

水の動きの少ない、たとえていばさきほどのお話しの浜名湖のような、より還元的な潟があったということになりませんか。

市原(実) 当然そういうことが考えられます。ですから、かつて内陸の奥深くまで進入した海と、そこでの海成粘土層の堆積を考えないといけないのです。私、前に、ガス会社の人でしたか詳しいことは忘れましたが、鉄管の腐食は大阪よりも京都の方がひどい場所があるという話を聞いたことがあるのですが、それは昔の海のことを考えれば当り前のことなんです。恐らく古大阪湾よりも古京都湾(潟)の方が、より還元的で、硫酸還元菌がすみやすいような条件にあったのだらうと思います。

琵琶湖への海の侵入はなかった

編集 京都盆地へ入った海が、昔の琵琶湖 - 古琵琶湖にまで侵入したということはないんですか。

市原(実) その問題は、実は以前から私どもの研究課題の一つだったのです。というのは、琵琶湖は海に関連のある種を伴っているのです。琵琶湖特産のセタジミは汽水棲のヤマトジミ系統で、淡水棲のマジミ系統ではないんです。大阪湾でもヤマトジミがすんでいるのは半鹹半淡のところ、淀川の河口とか新大和川の河口なんです、セタジミは、このヤマトジミに形も味も似ていて海に起源をもっているわけです。そのほかにも、琵琶湖には海と関連のある生物がいるのです。

私たちは、琵琶湖周辺の地層を約20年前から調べているのですが、堅田丘陵で海成粘土層を見つけたと言って飛んで帰ってきた学生がいたんです。それは大変やと、数日後みんなで見ていったんです。そうしますと、本当に海成粘土とそっくりな粘土があるんです。これはえらいものが見つかったというので、どっさりサンプルをとって帰ってきて珪藻の化石を調べました。珪藻はシリカできておりますので、粘土が風化を受けてもわりによく残っている。それでチェックできるのですが、海成粘土の面つきをしていますから、海のタイプのもので出てくることを期待して検鏡したんです。

ところが、ステファノディスクス(Stephanodiscus)など淡水棲の珪藻の化石しか出てこないのです。ですから珪藻化石では淡水成の粘土なんです。なのに、面つきは海成です。それで、露頭の写真を見なおしたりいろいろしたんです

図1・2 - 大阪市田中元町のボーリング柱状図(OD-1)と各層準の粘土に含まれている硫黄含有量

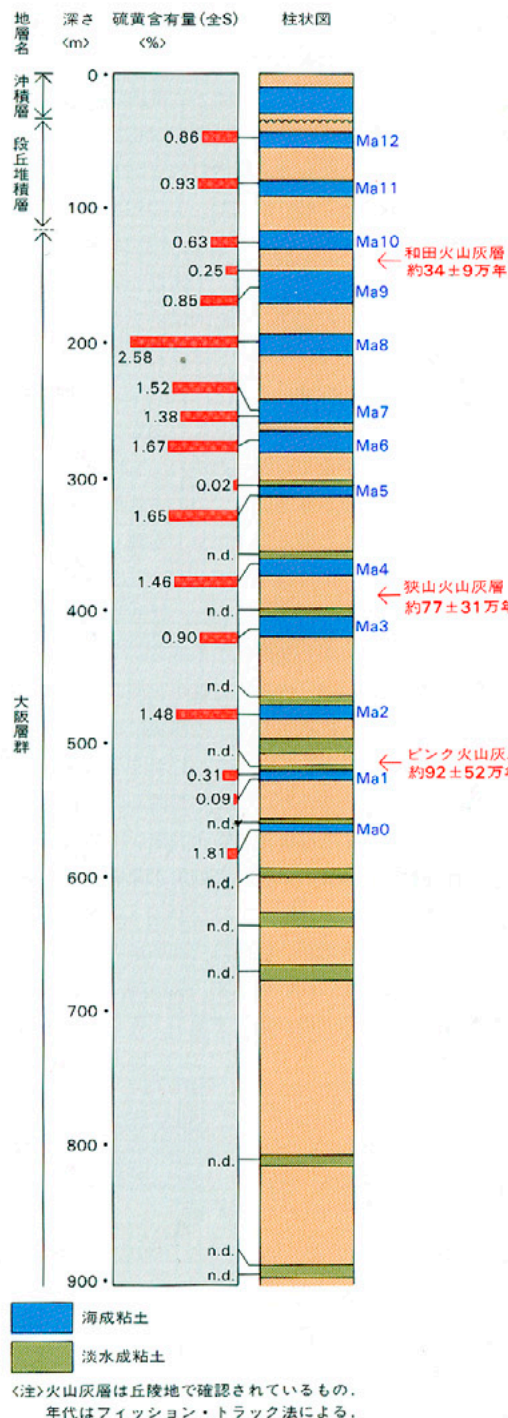
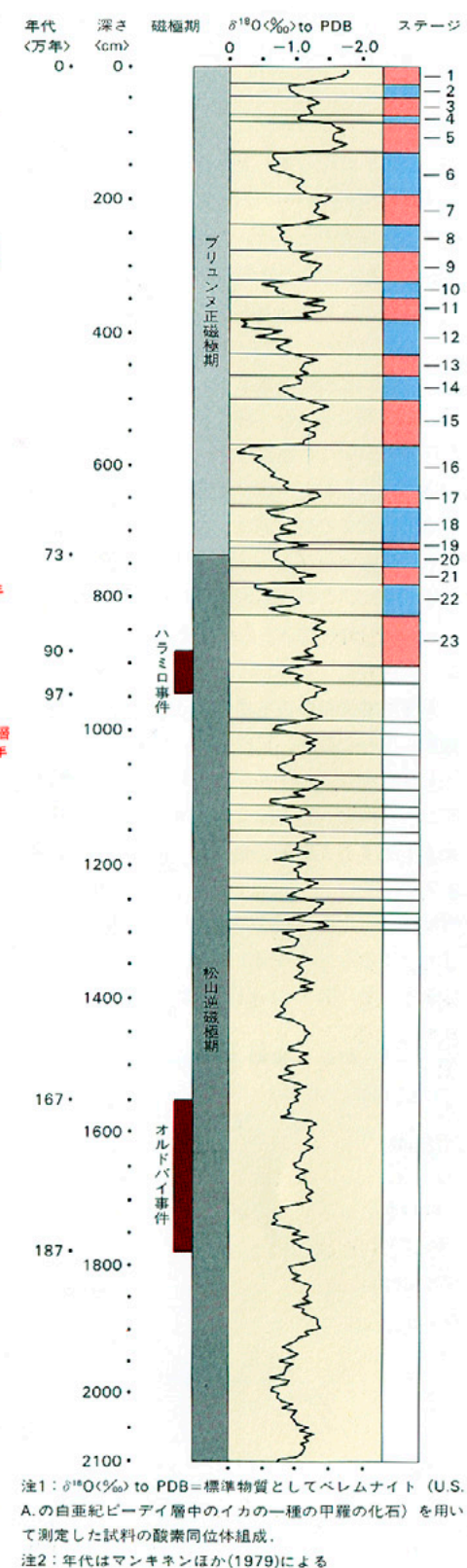


図1・3 - 西部赤道太平洋深海底コア V 28-239 (3° 15' N, 159° 11' E, 水深3,940m)から得られた第四紀全期間にわたる δ¹⁸O 変化



が、結局、結論はどういうことになったかとい
いますと、かつてそこに野つばあり(笑)。硫酸
の余ったものなどがぼろりこまれたにちがいない。
その後宅地造成され、野つばのまわりの淡水
成粘土層が、海成粘土層と同様の風化をうけ
たのであろう。だから、よく露頭を見て判断せ
んといかんということになった(笑)、後でもう
一度確かめに行つて、大体野つばの跡を確認し
た次第ですが、いろいろ注意をする必要がある
(笑)。ただそのときは、これはすぐ学会に発表
せんといかん、みな張り切っていたのが全部
ペアになってがっかりしたのを覚えております
(笑)。

そういうこともありまして、琵琶湖は、クロー
ズされた湖であった。海の侵入をうけていない
というのがいまの結論です。恐らく昔は、宇治
のあたりからかなり広い水路があつて、この水
路をとおして古琵琶湖は、古京都湾・古奈良湾、
さらには古大阪湾とつながっていたと判断され
ます。また、この水路を通してセタジミのご
先祖が琵琶湖に進入したのであろう、そうい
うぐあいに考えているわけです。

大阪層群堆積時の古地理

編集 当時の海は、紀伊水道から入ってくるの
でしょうか、そこはまだ閉ぢていて、瀬戸内沈
降帯から別府 - 熊本陥没地帯をへて有明海へ続
く、ものすごく細長い海は考えられないので
すか。

市原(実) その問題は、ずい分と以前に考えた
ことがあるんです。図1・4は、私が1966年に描
いたもので、図1・4Aは、鮮新世後期(大阪層

群最下部の時代)の古地理図、図1・4Bは、更
新世前期(大阪層群下部・上部の時代)の古地
理図です。有明海から瀬戸内海をへて、播磨、
大阪、京都、奈良、近江 - 伊賀の各盆地を連ね、
伊勢湾にいたる東西に細長くのびる地域は、瀬
戸内沈降帯とよばれております。鮮新世後期には、
この地域に大阪層群最下部やその相当層が堆積
しました。しかし、大阪層群最下部の堆積域は
湖や河であったわけですし、その相当層の堆積
域も同様の環境にありました。ですから、図の
ように湖が延々とつながつて大きく広がってい
たのではないのです。この図は、その点を描き
直す必要があり、ほんとうは改訂版をださな
いといけません。

ただ、こうした東西に配列する湖をつなぐ水系
が、南の方でなく、西へ向かつて有明海の方へ
流れていただろうという、この古地理図を描い
たときの基本の考え方はいまでも変わっており
ません。というのは、そう考えないと説明でき
ない事情があるんです。ご存知のように、和歌山
の紀ノ川沿いから淡路島の南端をかすめ四国の
吉野川沿いには、中央構造線が東西に走ってい
ますが、これに並行してその南側には、結晶片
岩が帯状に分布しています。いわゆる三波川変
成帯です。ところが、この中央構造線の南側に
しかないはずの結晶片岩、その礫が中央構造線
よりずっと北側の大阪層群の最下部にでてくる
のです。

大阪では泉南地域、淡路島では西岸の五色ヶ浜、
それから北端の松帆岬です。松帆岬には灯台の
そばに砂利取り場がありますが、そこに結晶片

岩の礫がたくさんでてくる。なかには人間の頭
ぐらゐの大きな礫もあります。五色ヶ浜では紅
簾石片岩というきれいなピンク色の結晶片岩の
ほか、色とりどりの結晶片岩の礫がでてきます。
紅簾石片岩の礫は、大阪の泉南地域にもありま
す。また高松付近の三豊層という大阪層群相当
層からも結晶片岩の礫がでます。

これらの事実は、中央構造線よりずっと南側に
分水嶺があつて、そこに源を發した当時の河川
が北流し、結晶片岩の岩盤を削つて、現在の
大阪湾地域や播磨灘地域に、その礫を運んできた
と考えないと説明がつかんのです。つまり、こ
の時代は、大阪湾地域から紀伊水道を南流する
河川は考えられず、図1・4Aのように紀伊水道
は閉ぢていたと考えられるのです。

では、これらの北流して大阪湾地域に流入した
河川は、そこから東と西のどちらに向かつたの
か。この点になると若干の議論はありますが、
私は、西の有明海の方へ流れていただろうと
考えております。琵琶湖固有の淡水魚・貝類と
大陸系の淡水魚・貝類との関連からそのよう
に考えているのです。またマチカネワニの祖先も、
水系が西へ流れていたと考えなければ、移動し
てくることは不可能だと思つたのです。

更新世に入ると、瀬戸内沈降帯に海が侵入して
きます。大阪層群のMa-1層をはじめとし、
多くの海成層が堆積する時代です。この時期の
海は、単純に有明海の方から入りこんできた
と考えられないこともないのです。しかし、こ
れらの海成粘土層に含まれる貝化石は、現在の
大阪湾の貝類の生態と殆んど同じものです。もし

図1・4A - 鮮新世後期の古地理図

<市原, 1966>

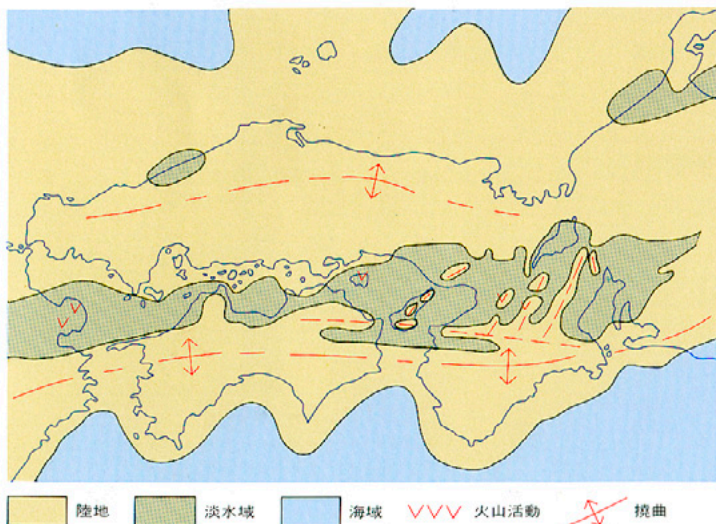
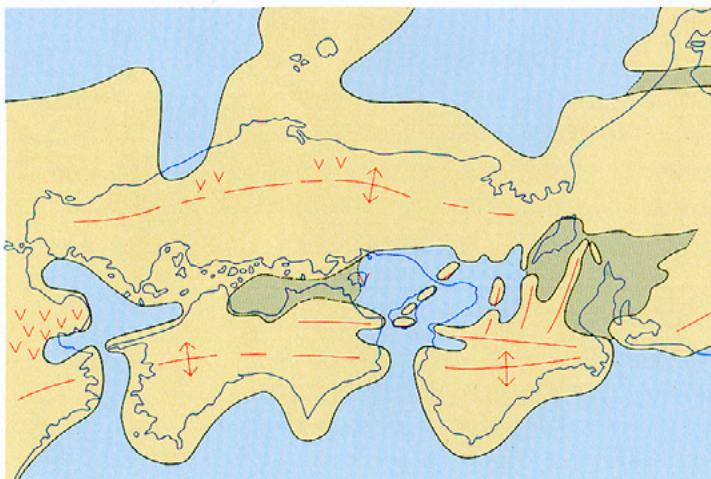


図1・4B - 更新世前期の古地理図

<市原, 1966>



有明海を出口とするフィヨルドのような奥深い海であれば、全体が大変な還元泥になってしまっていて、いまの生物相とは異なったものになったであろう。それに、流入河川の水量を考えても、こうした海を考えるのはちょっとむづかしいように思うのです。

それで、図1・4Bのように、このときにはじめて紀伊水道や豊後水道から海が侵入してきたに違いない、と考えているのです。これは、西日本の大地形 - 紀伊水道・土佐湾・豊後水道や、潮ノ岬（紀伊半島）・室戸岬（四国東部）・足摺岬（四国西部）などがほぼ等間隔で東西に並んでいるという西日本の大構造地形からみても十分考えられることです。紀伊水道は大きな沈降帯ですから、鮮新世末に河川の争奪がおこり、紀伊水道にあった分水嶺をこえて、北流していた河川が南流するようになり、そういう時期をへて、紀伊水道から大阪湾地域へ海が侵入してくるようになった。こうして大阪層群のMa-1層にはじまる何層もの海成層が堆積することになった。私は、そういう具合に考えているわけです。

編集 ワニは、いつ頃からいるんですか。

市原（実）大阪では、ワニ化石はMa1層から見つかっています。この時期以前に、すでにインドネシアとかボルネオにいる系統のワニが大阪までできていて、そこに棲みついていたわけです。おそらく、西へ流れた水系が黄河と揚子江をあわせた水系と合流して、さらに南流していたのでしょう。ですから、そのご大阪に海が侵入したときには、中国の華北平原にも同じように海が入っています。天津や上海のボーリングの調査・研究をみますと、大阪層群と同じなのです。海成粘土層は何層もあって、その間に砂利層が入っている。ただ中国では、まだ大阪層群ほどたくさんの海成粘土層を見つけていないのです。ですから、これから東アジアの大阪層群相当層の化石をはじめ、いろいろの調査・研究がすすんでくれば、この時代の古地理図も、よりはっきりしたかたちで広域にわたって描けるようになると思います。

海成粘土層の風化と粘土鉱物

海成粘土層では粘土鉱物がコロイド化している市原（優）30年ほど前、私が大阪市大の地学教室に席をおくことになりました頃、大阪市大を中心にしまして、大阪層群の地質調査が非常に活発におこなわれておりました。私自身は、その調査には加わっていませんでしたが、まわりで活発に話し合っているものですから、自然にいろいろのことを耳にいたしました。その中で私がとくに興味を感じましたのは、大阪層群には海につもった海成粘土層と、湖につもった淡水成粘土層があって、地質調査をしていると、肉眼でも両者を見分けることができるということでした。

ここでもう一度、露頭で観察できる両粘土の特徴をまとめてみますと、表2・1のようになります。私は、このようにはっきりとした違いがあるのなら、それらの粘土に含まれている粘土鉱物にも何らかの違いが見つけられるのではないかと考え、しらべてみる気になったのです。

粘土鉱物というのは、粘土や泥に含まれている微細な鉱物で、粒径2ミクロン以下の部分の主要な鉱物です。結晶構造にもとずいていくつかの種類に分類されますが、いずれも粒径が小さいので表面積が大きく、化学的に不安定です。大部分の粘土鉱物は、板状で層構造をなしており、そのうちのある種のは層間に陽イオンやそのイオンと水和した水が入っております。そして、その層間陽イオンは、溶液中のイオンと置換反応をおこなうことができるのです。同じ粘土鉱物でも層間イオンの種類が変わると、それだけで物性が大きく変わることがわかっております。例えば、層間にナトリウムが入ったモンモリロナイトは粘性が非常に高いのですが、カルシウムやマグネシウムが入った時にはそれ程ではなく、カリウムが入ると粘性は大へん低くなります。陽イオンを置換する能力は、粘土鉱物の種類によって異っておりまして、パーミキュライトとモンモリロナイトは、とくに高い置換容量をもつ鉱物です。

それで私は、粘土鉱物のちがいが、あるいは層間イオンのちがいが、淡水成粘土と海成粘土の割れ方のちがいを引きおこしているのではないかと考えてみたわけです。粘土鉱物の種類を同定する方法にはいろいろありますが、一般的な方法としては、粉末にした粘土を

トメーターにかけますと、粘土鉱物の構造によって回折線の現われる角度にそれぞれの特徴がでます。それを読んで判定いたします。調べました結果は、図2・1に示してあります。

この図の中で、一番下のもは、千里山火山灰層直上にある淡水成粘土の回折線です。この粘土は大阪層群の典型的淡水成粘土です。その上のもは、Ma3層直上の淡水成粘土、つまり水域が海水から淡水にかわったところに沈積した粘土の回折線です。さらにその上の2つは、Ma4層とMa5層の海成粘土のもです。これら4つの大阪層群の粘土は、どれも地表に露出している崖からとったものですから、地表での風化作用をうけて多少とも酸化された状態にあります。最上部の2つは、大阪湾底泥の回折線と大阪沖積層の粘土の回折線です。沖積層粘土はボーリングのコアからとった粘土で、大阪駅付近の地下15m位のところにある梅田粘土層のもです。ですから、この最上部の2つは地表での風化を経験しておりません。

同定できました粘土鉱物は、その鉱物に特徴的なピークの上に記号で示してあります。Mはモンモリロナイト、Hはハロイサイト、Iはイライトです。そのごの調査で、一部の試料には緑泥石のあることがわかりましたが、本日の話には、それは大きな意味をもたないので、3つの粘土鉱物を中心に話をすすめます。（緑泥石の14オングストロームと7オングストロームの回折線は、それぞれモンモリロナイト、ハロイサイトの回折線と重なるので、当時は気がつかなかったのです）。これらの粘土鉱物は、いずれも堆積岩にごく普通にみられるものばかりです。

まず、図の下に示しました2つの淡水成粘土の回折線をみますと、3つのピーク、反射面の間隔が14オングストローム・10オングストローム

表2・1 - 露頭で観察される海成粘土と淡水成粘土の特徴

	海成粘土	淡水成粘土
色	暗青灰色（黒みをおびることもある）	青緑色～緑灰色（一般に明るい）
割れ方	小さく貝殻状に割れる。露頭はくずれやすい。	大きくブロック状に割れる。露頭は壁状になることが多い。
析出物	硫黄の黄色粉・石膏の針状結晶を析出する。	藍鉄鉱（ピビアナイト）がみられる。藍鉄鉱は一般に青色で塊状・斑点状であるが、しだいに褐色にかわる。

・7オングストロームに相当するピークですが、3つともはっきりと現われております。ところがその上の大阪層群の2つの海成粘土のところを見ますと、10および7オングストロームのピークはあるのですが、14オングストロームを示すピークがはっきりしないのです。全くみられないというのではないのですが、つぶれていて、あるような、ないような形になっております。これはモンモリロナイトの結晶度がひどく落ちている、つまりコロイド化していることを示しております。

それで、この理由を考えるためにおこなった実験の結果が図2・1の最上部の2つなんです。これらは、大阪湾の底泥と大阪沖積層の粘土についての線回折図です。これらの粘土を供給した後背地は、大阪層群のつもった時代も現在も、そう大きく変わっていないので、異った粘土鉱物が運ばれてくる、或は異った粘土鉱物組合せができるということは考えられません。ですから、もし、海底に沈積した、あるいは海水に接していたことが、モンモリロナイトの非晶質化をまねいたのであるならば、これら2つの現世の海成粘土でも、モンモリロナイトは壊れているはずで、ところが、図にみられますように、現世の海成粘土には、鋭いモンモリロナイトのピークがみとめられました。ということは、そこには結晶度の高いモンモリロナイトがあるということです。それで、モンモリロナイトは、海水と接していることでコロイド化したのではなく、海成粘土が長い年月をへて隆起し、地表での風化をうけるようになって、結晶度が落ちてコロイド化したらしいということがわかったのです。

粘土の硫化物含有量とpHのちがい

- 海成粘土は風化して硫酸を生成する -

では、なぜ地表で採取した海成粘土にだけ、モンモリロナイトの非晶質化がみられるのだろうか。これについては、表2・2に示した実験結果が答をあたえてくれます。この表は、大阪層群の海成粘土と淡水成粘土、大阪沖積層の粘土、大阪湾底泥の、それぞれに含まれている燐・硫黄の含有量とpHの値をしらべた結果です。燐の含有量をしらべたのは、淡水成粘土の特徴となっておりますビビアナイト(藍鉄鉱)は、燐酸第一鉄〔 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 〕の結晶なので、海成粘土と淡水成粘土とでは燐の含有量に違いがあるかもしれないと考えたからです。と

ころが表に見られますように、燐はどちらの粘土にもほぼ同じ程度含まれていることがわかりました。ビビアナイトが淡水成粘土にだけしかみられないのは、海底では還元的な状態でも燐酸第一鉄が存在しえないからです。この点のちほど、小山先生からくわしいお話があると思いますので割愛いたします。ただ、燐は燐酸第一鉄として含まれていなくとも、他の状態、例えば有機燐として存在しておれば分析にかかってまいります。ですから海成粘土の燐は、ビビアナイト以外のいろいろの形、とくに有機燐として存在しているのだと思います。

次に硫黄ですが、海成粘土には硫黄の粉がふき出していたり石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)が析出しておりますので、硫黄含有量を調べて淡水成粘土とくらべてみました。硫黄も燐と同じようにいろいろの化合物をつくりまわすので、地層中には種々な硫黄化合物があります。しかし、それらを分離して定量することは不可能なので、燐と同じく総硫黄量としてあらわしてあります。

表2・2をみていただきますとわかりますように、大阪層群の淡水成粘土のうち、明石の屏風ヶ浦粘土層の粘土と千里丘陵の千里山火山灰層直上の粘土からは、硫黄は全く検出されません。Ma3層直上の淡水成粘土からは検出されましたが、その量は0.09%でごく僅かです。一方、大阪層群の海成粘土の方には0.38%から1.72%の硫黄が含まれています。また、沖積世(現世)の海成粘土である梅田粘土層の粘土にも、大阪湾の底泥にも0.3%程度の硫黄が含まれていることがわかります。そのご、大阪市田中元町の深層ボーリングであがってまいりました粘土についても調べたのですが、それはさきほどの図1・2でみられたように、海成の粘土からは例外なく硫黄が検出されております。その含有量は平均1%位です。淡水成粘土からは検出されないか、もし検出されてもごく僅かです。

以上に述べたことから、海成粘土の風化にともなう、硫黄化合物の酸化 硫酸の生成 粘土鉱物の破壊 という、一連の関係を推定していただけたらと思うのですが、pHを調べますとこの関係は一層はっきりしてまいります。pHと申ししても、粘土を水に懸濁させたときの懸濁液のpHですが、それを調べますと、淡水成粘土では6.5~7.2で中性ですが、大阪層群の海成粘土では2.4~4.3という強い酸性です。しかし同じ海成粘土であっても、地

表に出ていなかった沖積層粘土や大阪湾底泥のpHは、8.1あるいは8.0で、これは海水のpHに近い値です。酸性を示す海成粘土を試験管にとり、水と塩酸2~3滴を加えてよく振ってから、液を濾過し塩化バリウム溶液を加えますと、白色の硫酸バリウムがたくさん沈澱します。ですからこの酸性は、硫酸による酸性であることがわかります。

硫酸による粘土鉱物の破壊

こうして、露頭で採取した海成粘土には硫酸ができていくということがわかったのですが、硫酸は常温で揮発性の強酸ですから、一度生成しますと、鉱物 とくに微細な粘土鉱物に働き、そこから塩基を溶脱いたします。その結果、モンモリロナイトが破壊されていると考えられるのです。風化をうけた海成粘土にハロイサイトやイライトが残っておりますのは、モンモリロナイトにくらべて酸に強い鉱物だからです。それでも、実験室で稀硫酸を作用させますと、ハロイサイトのピークもくずれてまいりますので、ハロイサイトの非晶質化も天然でいくらかは進んでいるのかもしれない。

実験で稀硫酸処理をしました結果は、図2・2に示してあります。これは淡水成粘土に稀硫酸(水5容に対して濃硫酸1容を加えたもの)を加えて粘土鉱物の破壊のようすを調べたものです。図にみるように、14および7オングストロームのピークはなくなっておりますが、イライトの10オングストロームのピークが影響をうけずに残っているのがおわかりいただけると思います。イライトはこのように酸に強いので、風化が進みましても最後まで残っていると思います。さきに粘土鉱物について説明した際、大阪層群の粘土には緑泥石も入っていると申しましたが、この鉱物は大変酸に弱いので、モンモリロナイトと同様の運命をたどっているはずで、緑泥石の量はモンモリロナイトにくらべて少ないので、モンモリロナイトの破壊だけを強調しましたが、緑泥石も、そこにあれば、当然硫酸により簡単に破壊されます。

次に、海成粘土の風化に起因する硫酸が、鉱物粒子から塩基を溶脱しているようすを、珪酸塩分析の分析表の上でみてみます。表2・3は、海成粘土と淡水成粘土の化学組成をしらべた結果を表にしたものです。この表のカルシウムとマグネシウムのところをみますと、海成粘土のカルシウム・マグネシウム量は、淡水成粘土に

くらべてかなり少ないことがわかります。モンモリロナイトという鉱物は、カルシウムやマグネシウムを含む含水アルミノ珪酸塩ですから、海成粘土でそれらが少ないということは、モンモリロナイトが硫酸で破壊されカルシウム・マグネシウムが溶脱されたからです。一般に粘土というのは、粘土鉱物だけでつくられているのではなく、粒度分析をしますと、4ミクロン以下の粒子は50%位なのですが、その中でも粒度の細かいモンモリロナイトが、まず硫酸のアタックをうけるのでしょう。モンモリロナイトが破壊され、そこから溶けだしたカルシウムは硫酸カルシウム(石膏)となって風化面に沈澱し、露頭で観察される海成粘土の特徴となります。カルシウム以外の硫酸塩は、水に溶け易いので雨に洗われ地層には残りません。ただし、硫酸に溶解した鉄は、硫酸の濃度が低くなってpHが中性に近くなると水酸化鉄を形成して沈澱します。よく、粘土のわれ目などに褐色の沈澱となって残っているのがそれで、そのため表2・3の鉄含有量は、試料の採取場所によってさまざまな値を示し、海成粘土と淡水成粘土との間に一定の関係を見いだせないのです。

硫酸の生成によって粘土鉱物がこわされれば、コロイド状珪酸や水酸化アルミニウムができ、その粘土の力学的性質は当然かわってまいります。海成粘土が、風化面で貝殻状に割れるのは、粘土鉱物のコロイド化と密接に関係しているものと思います。

粘土層中の硫黄化合物

編集 同じ海成粘土でも、露頭のもの、地下深くにあって風化をうけていないものとは、大分違うわけですね。

市原(優) そのとおりなのです。ボーリングから上がってきたばかりのフレッシュな粘土は、化石にたよらずに、海成粘土か淡水成粘土かその場では識別できません。ところがしばらく研究室に放置しておきますと、海成粘土の方は、石膏の針状結晶がでてきますからすぐわかるのです。硫化鉄という形で入っていたものが酸化して硫酸ができ、その硫酸が鉱物のカルシウムと反応して硫酸カルシウム(石膏)になっているのだと思います。

編集 粘土層中の硫黄化合物は、その酸化の状態に応じてどんな物質になっているんですか。市原(優) 硫黄は、-2から+6までの酸化数をもってありますので、酸化の状態に応じてい

図2・1 - 大阪層群・大阪沖積層・大阪湾底泥の粘土のX線回折図

測定条件: Cu(Ni), 18mA, 32KV, 27/min., 4-1-4
M: モンモリロナイトの(001)反射 I: イライトの(001)反射 H: ハロイサイトの(001)反射

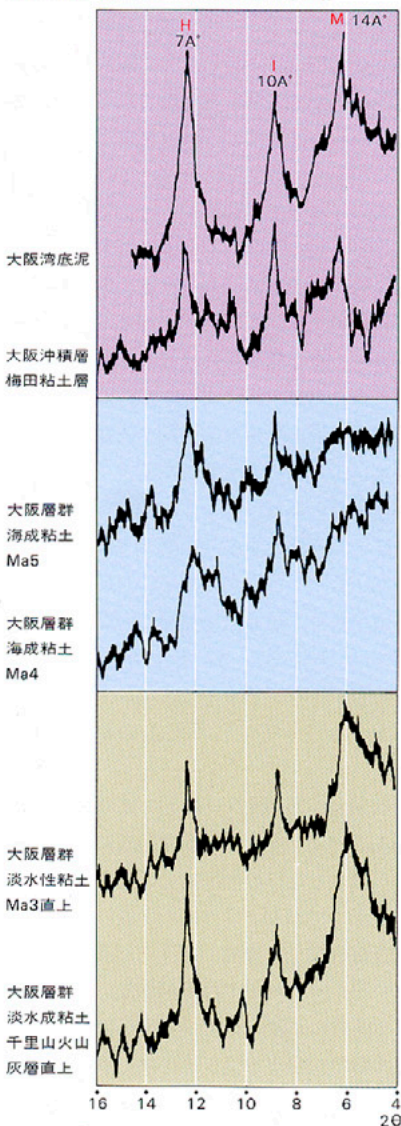


図2・2 - 淡水成粘土と硫酸処理した同粘土のX線回折図

測定条件は図2・1に同じ

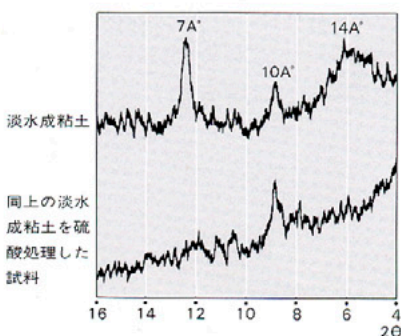


表2・2 - 大阪層群・大鳴沖積層・大阪湾底泥に含まれている燐・硫黄の含有量(%)ならびにpH値

		燐(P)	硫黄(S)	pH
大阪湾底泥	No.8試料	0.07	0.28	—
	No.7-No.8試料	—	0.30	8.0
	No.7試料	0.08	0.31	—
沖積層海成粘土	梅田粘土層	—	0.34	8.1
大阪層群 海成粘土	Ma5	0.04	1.72	2.4
	Ma4	0.04	0.74	3.7
	Ma3	0.04	0.38	4.3
	Ma3	0.04	0.99	3.8
大阪層群 淡水成粘土	Ma3直上	0.05	0.09	6.5
	千里山火山灰層直上	0.06	n.d.	7.2
	屏風ヶ浦粘土層	0.07	n.d.	6.7

表2・3 - 大阪層群粘土の化学組成表

試料番号	淡水成粘土		海成粘土		
	千里山火山灰層直上	Ma3直上	Ma3	Ma4	Ma5
SiO ₂	56.55	61.82	53.81	54.88	53.47
TiO ₂	0.60	0.68	0.51	0.69	0.69
Al ₂ O ₃	17.84	15.09	17.31	20.37	21.84
Fe ₂ O ₃	2.83	4.32	6.57	3.17	2.78
FeO	3.62	1.99	1.64	0.82	1.65
MgO	2.08	1.63	1.23	0.72	1.15
CaO	1.07	0.90	0.39	0.57	0.36
Na ₂ O	2.41	1.97	2.05	2.31	1.97
K ₂ O	2.18	1.57	1.93	1.76	1.65
H ₂ O ⁺	4.41 ^{注1}	5.84 ^{注1}	7.16	8.08	6.18
H ₂ O ⁻	5.25	3.61	5.22	5.86	5.53
S	n.d.	0.09	0.99	0.74	1.72
org-C	1.1	0.7	1.6	1.1	1.9
total ^{注2}	99.94	100.21	100.41	101.07	100.89

注1 ing, lossの値よりorg.Cの値を減じた。

注2 Sはfree sulfur, Sulfate, sulfide等種々の形態をとっているが、その量的関係が不明であるために、Sに相当するOの量を補正していない。

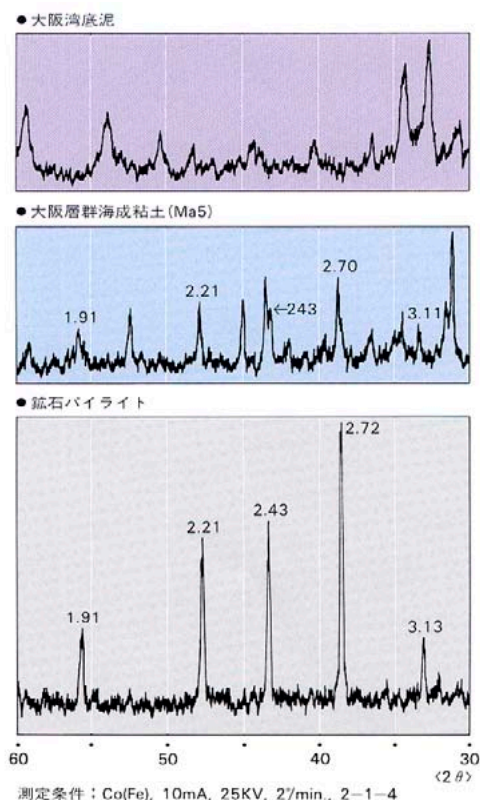
表2・4 - 硫黄の酸化状態と、酸化数に対応する主要な硫黄化合物

Sの酸化数	主要な物質
+6	H ₂ SO ₄ (硫酸) SO ₄ ²⁻ (硫酸イオン) Fe ₂ (SO ₄) ₂ (硫酸第二鉄) FeSO ₄ (硫酸第一鉄) CaSO ₄ (硫酸カルシウム)……石膏(水加物) SO ₃ (三酸化硫黄)
+4	H ₂ SO ₃ (亜硫酸) SO ₃ ²⁻ (亜硫酸イオン) SO ₂ (二酸化硫黄)……亜硫酸ガス
0	S ₈ (硫黄)
-1	FeS ₂ (二硫化鉄)……パイライト(黄鉄鉱) マーカサイト(白鉄鉱)
-2	H ₂ S (硫化水素) S ²⁻ (硫化イオン) FeS (硫化鉄)……単硫黄鉄

ろいろのイオンあるいは化合物をつくります。表2・4は、その主要なものをまとめてみたものです。この表からわかりますように、還元が最も進んだ状態での硫黄は、硫化水素や硫化鉄のような硫化物をつくります。逆に最も酸化の進んだ状態では、硫酸や硫酸カルシウムのような硫酸塩をつくります。粘土が沈積するような内湾の奥の方は、有機物の供給量も多く、酸素はその分解に使われてしまって底泥は非常に還元の状態にあります。ですから、そこでは海水中の硫酸イオンは硫黄イオンにまで還元されており、いろいろの硫化物ができてよいのですが、アルカリやアルカリ土金属の硫化物は水に溶け易く、実際には不溶性の硫化鉄(FeS)だけが堆積物中に蓄積することになります。湖底でも、もしその湖の水に硫酸イオンがされれば同じことがおこってよいのですが、湖水の硫酸イオン濃度はふつう海水の数10分の1ですので硫化鉄の沈澱はみられません。この点は、のちほど小山先生からお話があることと思います。

海底につもった泥の層が、そのご長い年月をへて隆起し、地表に露出して十分に酸素の供給をうけるようになりますと、硫化鉄は硫酸第一鉄

図2・3 - 大阪湾底泥・大阪層群の海底粘土を弗酸処理した残渣と鉱石パイライトのX線回折図



(FeSO₄)に、さらに酸化が進めば硫酸第二鉄〔Fe₂(SO₄)₃〕に酸化されます。そして生じた硫酸イオンはモンモリロナイトから溶出したカルシウムと結合して石膏(Ca SO₄・2H₂O)となり露頭に析出いたします。一方、鉄は最終的には水酸化第二鉄〔Fe(OH)₃〕となって海成粘土の表面を褐色にいたします。風化面では単体の硫黄粉もよくみられますが、これは硫黄もまた水に溶けにくいからです。そのほか、FeS₂であらわされるパイライト(黄鉄鉱)もよくみられますが、これも酸に溶けにくい鉱物だからです。堆積した時には非晶質であった硫化鉄(FeS)から、単体硫黄やパイライトができるメカニズムは複雑で、化学的酸化だけでなく微生物学的な酸化も考えられています。また、硫黄から硫酸が生成する反応や硫酸第一鉄が硫酸第二鉄になる反応にも、鉄バクテリアや硫黄バクテリアが関与するといわれています。

ついでに、海成粘土中のパイライトについて、以前、私がしらべたことを簡単にお話いたします。硫化鉄は、還元的な環境の海底でコロイド状FeS・nH₂SあるいはFeS・nH₂Oとして沈澱するといわれているのですが、大阪層群の海成粘土にはパイライト(FeS₂)の結晶が観察されます。

図2・3がそれで、図の一番下にありますのは、純粋な鉱石パイライトの結晶を粉末にして線装置にかけた時の回折線で、特徴的な5つのピークがでております。図の中段のものは、大阪層群海成粘土を弗酸で処理した残渣の線回折図です。パイライトの量が少ないのでそのまま線装置にかけたのでは同定が困難です。それで弗酸で珪酸塩を除き硫化物を濃縮して装置にかけます。そうしますと露頭での観察から予期しましたように、鉱石パイライトとほとんど同じところにピークがでてまいりました。上段は、大阪湾の底泥のものですが、これにはパイライトのピークは全くみられませんでした。これだけの資料からでは、今の大阪湾でのパイライトの生成については論じられませんが、ご参考のためにあげておきます。

堆積物の微生物学的還元過程と硫化物の挙動

はじめに

小山 私は、生物地球化学を専門としております。ちょっと説明を加えますと、地球上における物質循環というのは、主として生物の旺盛な活力と水を媒介にして行なわれているわけですが、私の立場は、これら物質の変化・分布および移動の機構などを、化学的手法で解明しようとするものなんです。

本日は、座談会のテーマにあわせて、これまでのお話しにありました内湾や湖沼の底につもった堆積物にあらわれる物質の変化を、主として硫化物を中心にお話ししてみたいと思います。ただ最初におことわりしておきますが、常温下でおこるこうした物質の変遷というのは、多種多様のぼう大な微生物群が、その生を営む結果としてあらわれてくるものです。生物は、それが生きている限り、必ず外から各種の物質を自分の体の中にとり入れ、それを他のかたちに変えて必ず外へ放出します。ですから彼等が生きている限り、その環境との間に必ず物質の出入りが生じ、その環境に必ず物質上の変化があらわれます。私もは、そうした環境における物質の変化やそれらが変化する条件を、化学的手法を用いて正しく知ることによって、自然の仕組みにせまろうとするわけです。ですから、たとえば硫酸が微生物学的な作用によって硫化物に変るという場合に、その働きをする硫酸還元菌そのものについては、次の石本先生にお話ししていただくことになります。

微生物学的還元過程とは

それです。硫酸が硫酸還元バクテリアによって硫化物を生成するような環境。そういう還元的な環境が出現するまでに、どういことが行なわれているのか、その辺から話を始めます。どなたでもご存知のように、水の中には酸素が溶けていますから、堆積物は最初はみな酸化的な環境にあります。ところが堆積物に含まれている有機物を微生物がどんどん分解します。そして微生物が有機物を分解するときには酸素を使いますから、次第次第に酸素が減退していき、ある段階に達して硫酸が硫化物に還元されるような環境ができ上る。

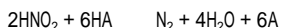
この酸化的環境から還元的環境にいたる過程を微生物学的還元過程とよぶとすれば、この過程でどういことが行なわれているのか、これを

一つのテーマにして、自然の仕組みを見ていきたいと思います。

脱窒素現象からマンガンの還元過程まで

さて、こういった微生物学的還元過程を知るために、ある実験をしました。まず、図3・1から説明します。これは、堆積物の一つである水田の土壌（泥）を使った実験です。水田土壌を乾燥し、そこに上から水（蒸留水）を入れて湛水します。この場合には、物質はすべて酸化状態になっております。ちょうどこれは、稲を植える場合に、最初田んぼを乾かして耕して、そして水をほりますが、そのときの状態と同じこととなります。こうしておいて、酸化的な環境の物質が微生物学的にどのように変化していくかをみる。ですから図にありますが、あらかじめこの頃にはサイフォンが入れてあり、このサイフォンをもって、時間ごとに泥の中の水（間隙水）を取り出していく。そして水の中に溶けだしてくるいろいろな成分とその時間的変化を調べるわけです。温度は、常に25℃に保ってあります。

そうしますと、まず亜硝酸イオン(NO_2^-)と硝酸イオン(NO_3^-)がすぐに溶けだしてきて、4日間で完全に消えてしまいます。すなわち



(HAは水素供与体)

これがいわゆる脱窒素現象であります。硝酸類は窒素ガス(N_2)に変わり、泥(土壌)の中から消えうせてしまう。これを行なっているのは、ある種のバクテリアでありましょう。

硝酸イオンと亜硝酸イオンがずっと消えた次の段階に何が出てくるかということ、2価のマンガン(Mn^{2+})が溶け出してまいります。この実験では最終的には36~37日間ぐらい保温したのですが、それまでの間、2価のマンガン(Mn^{2+})は増加する一方で、

では2価のマンガン(Mn^{2+})が、なぜとけ出してくるのか。土壌のなかには、量はそうたくさんはありませんけれども、4価のマンガン(Mn^{4+}) (注1)があります。普通これは真っ黒な二酸化マンガン(MnO_2)、つまりマンガン1原子に酸素が2原子くっついた化合物としてあるわけで、これは水に溶けません。

ところが、微生物が酸素を使う。酸素の使い方というのはいろいろあるわけで、われわれ人間は、空気中の遊離の酸素を呼吸して生きられる。

魚は水の中に溶けている遊離の酸素を使って生きていくわけですが、この実験の場合でも、湛水した壇の泥の中には、最初は酸素が溶けていたはずですが、しかし、遊離の酸素というのは生物が一番使いやすいものだから、好気性のバクテリアなどによってこの酸素はすぐ使われてしまい、泥の中になくなってしまいます。しかも外からは酸素は供給されない。さあ、どういふ酸素を使うか。そうすると、これは化合物状態の酸素を使わざるを得ない。

ところが泥の中には、酸素をもった化合物、酸化物は無数にある。そのうちで最も酸素の使いやすい酸化物は何かというと、これがいま言った亜硝酸とか硝酸なんです。それでこの酸素が使われる。しかし、亜硝酸・硝酸は量が少なからずとなくなってしまいます。そうすると今度は二酸化マンガン(MnO_2)の酸素がねらわれる。これはまた、特殊のバクテリアでしょう。これが二酸化マンガンの酸素1個をとってしまふ。すなわち



このMnO(一酸化マンガン)は、酸素1原子と結びついた2価のマンガン。こうなると水に溶けだしてくるのです。

ところで、 Mn^{2+} がどんどんと増加している間は、まだMnOに還元されないで残っている不溶性の4価のマンガン(MnO_2)があり、それから生ずる微量の Mn^{4+} が泥の中にあるはずであります。つまり、 Mn^{4+} と Mn^{2+} が共存する期間である。そうしますと、この期間の、酸化的環境から還元的環境へ移行しているその度合いは、 Mn^{4+} と Mn^{2+} との比で形成される

酸化還元電位で定められることとなります。そしてこの段階の酸化還元電位では、まだ2価の鉄(Fe^{2+})が溶けだしてこない。

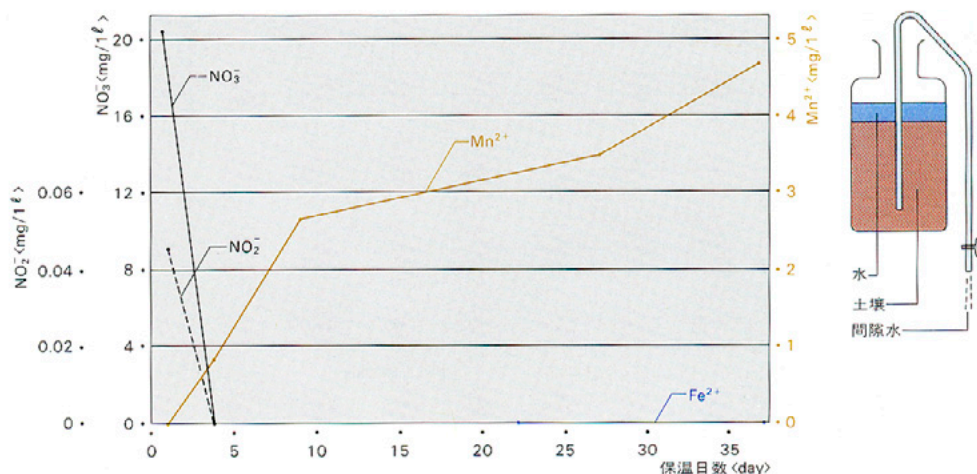
要するに、この第一の実験で大事なことは、まず、遊離の酸素がすぐになくなってしまふ。次に、硝酸とか亜硝酸の酸素がずっと消える。それがなくなって、二酸化マンガンの酸素を奪う。しかし、 Mn^{2+} がどんどん増加している間は Fe^{2+} が出てこないということです。この第1の実験に使われた土壌は、有機物の少ない、微生物学的にわりあい活性度の低い土壌であります。酸化還元電位の急低下と2価鉄(Fe^{2+})の溶出次にどういふ土壌を使うかということ、それよりももう少し有機物が多い、微生物学的に活性度の高い土壌を使う。それが第2の実験で、その結果が図3・2です。

この図でEhと記してあるのは酸化還元電位で、酸化的な環境から還元的な環境にどういふふうに移行しているかという一つの目安になる単位です。図にみるように、このEhが最初からグーッと下がってくる。それに対して、この土壌では、硝酸イオンとか亜硝酸イオンとかは出ておりません。図にみるように、最初から Mn^{2+} がグーンと増加する。5日目ぐらいまでは急激に増加し、そのあとはガラガラダラッとなる。ということは、5日目ぐらいになりますと、この土壌の中にあつたほとんど全部の4価のマンガンが2価のマンガンに還元し切ってしまったということになります。すなわち

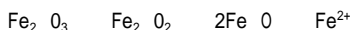


最初、二酸化マンガンとして、この泥の中にあつた4価のマンガンが、全部2価のマンガんに

図3・1 - 湛水した水田土壌(安城市)を25℃で37日間保温したときの間隙水中に溶存する各種成分の時間的変化



還元されて水に溶けだしてしまっただけで、それに伴って酸化還元電位がグーンと下がってきた。そうすると、この段階において始めて2価の鉄 (Fe^{2+}) が溶けだしてきます。土壌の中には、その主成分として酸化第二鉄 (Fe_2O_3) がいっぱいある。これは3価の鉄。そして水に溶けません。ところがこの段階になると、 Fe_2O_3 の酸素が1つ奪われて Fe_2O_2 ($2FeO =$ 酸化第一鉄) になる。こうなると2価の鉄 (Fe^{2+}) が溶けだしてくる。すなわち



図にみるように、5日目ぐらいから2価の鉄 (Fe^{2+}) がグーンと溶けだしてくる。そして、酸化第二鉄は泥の中にいっぱいあるから Fe^{2+} はどんどんとけだしてきて一方的に増加する。このようにして、微生物はこの化合状態の酸素を使って有機物をどんどん燃やしていくわけです。以上が第2の実験でわかったことです。

硫酸還元のはじまり

第3の実験は、これはまた有機物のいっぱいある別の泥で、微生物学的にさらに活性度の高い土壌での実験です。その結果が図3・3です。この場合には最初からキーンと2価の鉄 (Fe^{2+}) が出てくる。これは還元度のすごい高い土壌になる。有機物がいっぱいありますから、それを微生物がどんどん使ってぐんと還元的な状態にしてしまう。

ここでは、2日か3日目ぐらいまでで2価の鉄 (Fe^{2+}) が溶けだしてしまう。そうすると、土壌というのは不均質で、酸化第二鉄の分布も一様ではないから、局部的には完全に3価の鉄 (Fe) がない場所も出てくる。そういう場所

では酸化還元電位がぐんと下がってしまう。そのときどうなるかという、 S^{2-} (硫化物イオン) がつくられる。土壌の中には硫酸イオン (SO_4^{2-}) というのがある。

これは水に溶ける。ところがこの酸化物を使うものが出てくる。それが硫酸還元細菌で、この硫酸イオンを使って硫化物をつくる。しかし、そこにはすでに Fe^{2+} がつくられているので、それは直ちに Fe^{2+} と結合して不溶性の硫化鉄 (FeS) をつくってしまう。だから、3価の鉄 (Fe^{3+}) が全部還元した段階、酸化還元電位がさらに下がった段階において、硫酸還元がぐんと活発になる。図の S^{2-} というのは酸可溶性硫化物を示し、その大部分は FeS の状態にあります。図にみるように、これが直線的にどんどん増加していきます。

じつは、この同じ泥でメタン (CH_4) が出てくる様子も調べております。そうしますと、二酸化炭素 (CO_2) が5日目ぐらいまでどんどんできますが、それ以後は減っていく。それに対応してメタンが出てくるのですが、この時期は、いまの S^{2-} が増加してくる時期とも対応しているのです。メタンの話は、大変重要なのですが、本日は触れません。

微生物学的還元過程は段階的に進行する

以上の結果を通して、微生物学的還元過程は、次のような各段階にまとめることができます。

保温初期においてまず溶存酸素が消費され、酸化還元電位が急激に低下する。この酸素は、先ほど言ったように遊離の酸素で、これが一番使いやすい。その酸素がなくなって、

亜硝酸、硝酸が窒素ガスに還元されて消失す

る。これは脱窒素作用です。

4価のマンガン (Mn) が2価のマンガン (Mn^{2+}) に還元されて、これが溶け出す。

3価の鉄 (Fe) が2価の鉄 (Fe^{2+}) に還元されて、これが溶け出す。

硫酸イオン (SO_4^{2-}) が S^{2-} (硫化物イオン) に還元され、硫化物を形成する。

そのころになって始めてメタン醸酵が行われる。このときに、場合によっては多少の水素を発生する場合があります。

そして、これら各段階の酸化還元反応は、それぞれの標準酸化還元電位、純粋な物質についていえば、 Mn^{4+}/Mn^{2+} が +1.6ボルト、 Fe^{3+}/Fe^{2+} が +0.76ボルト、 S/S^{2-} が -0.55ボルトで規定される。つまり、酸化還元電位の高い方から低い方へ向かって段階的に反応が進んでいく。このステップは実に重要なことなんです。全世界において、現在はもちろん地質時代においても、絶えずこの段階に従って還元過程が進行しているのです。

日本の農業と微生物学的還元過程

話が横道にそれますが、この法則を知らずに適用することによって過去に日本の農家では、稲の秋落ちを防いでいた。昔は窒素肥料として硫酸をまいた。硫酸をまくということは、硫酸も同時にまくということで、これは困るんですね。そうすると硫酸還元が始まり、硫酸還元で硫化物ができる。これが毒物です。稲の根を腐らせちゃう。それで秋になって、さあ、これから刈り取るという何日前になると、稲の穂がパラッと落ちてしまう。

これを防ぐために、昔の農家の人たちは生活の

図3・2 - 湛水した水田土壌 (小牧ヶ原) を20℃で30日間保温したときの土壌中の各種成分の時間的変化

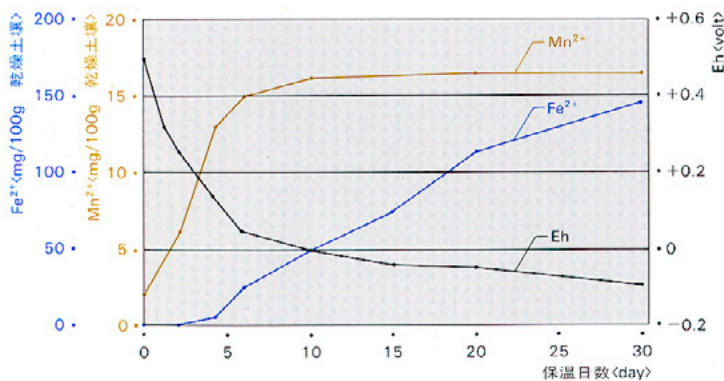
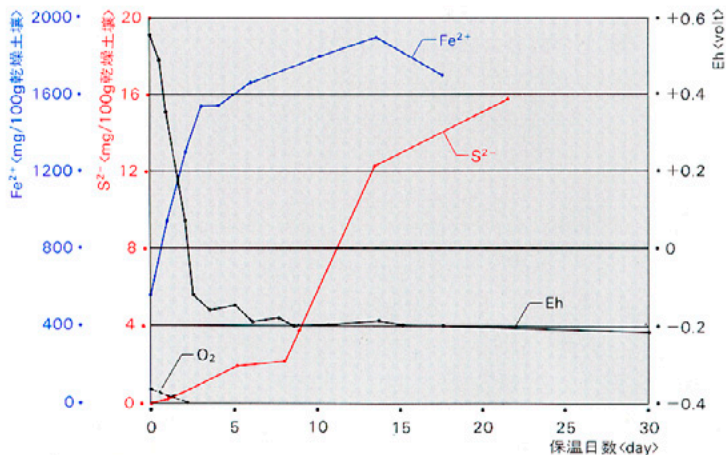


図3・3 - 愛知県西端水田土壌を湛水して35℃で保温した場合における土壌中の各種成分濃度と保温日数との関係



注 S^{2-} は土壌中に含有する酸可溶性硫化物を示す。その硫化物の大部分は FeS である。

知恵として、もうそろそろ危ないなという時期にかかると、見るからに鉄分の多い土を田んぼに混ぜた。これがすばらしいんです。つまり硫酸還元は、のステップからのステップに行くから生じるのであって、のステップのままに止めておけばおこらない。昔の農家の人たちは、3 匁の鉄をまくことによって人為的にこのステップの進行をおくらせ、稲の秋落ちを防いでいたわけです。

水中での硫酸還元

では、次に、今度は硫酸還元が起こり得る非常に還元的な水域を対象にして、硫化物の動きを調べてみます。愛知県の知多湾に注ぐ矢作川の河口に油ヶ淵という小さな汽水湖があります。ここは、満潮期には海水が入ってきますし、またふだんは矢作川の水が入ってくる。ですから、この湖水は、底の方が海水で、表層が真水という、非常に小型ではありますが、典型的な汽水湖です。だいたい汽水湖というのは、比重の重い海水が底にあるから、風が吹いてもなかなか水が混じりません。それで底の方の水は、表 3・10(17p)に示すように酸素が全く溶けておりません。しかも海水には硫酸がいっぱい含まれていますから、硫酸還元菌が存分に活動する世界が、水中や底泥において展開されることとなります。

そこでまず油ヶ淵の深層水を調べてみます。表 3・1は、湖底面から上方へ 1cm, 6cm, 11cm などの位置にある深層水を壺にとって、それを放置したときの、特に硫化物の変遷を測定した結果です。この 5 種類の深層水は、みないずれも酸素が溶けていない還元層のもので、2 匁の

鉄 (Fe²⁺) が溶けていて、硫化物が少しある。硫化物というのは、硫化鉄として黒く沈澱しています。

この深層水を保温します。そうすると10日になると、硫化物態硫黄 (硫化鉄) がぐっと増えてきます。最初は0.33mg/ ぐらいのものが、0.59mg/ ぐらいに増える。さらに、125日も置くとその10倍近く、3mg/ ぐらいに増えてしまします。つまり、水中においても、その水が非常に嫌気的な状態に置かれると、硫酸還元が進行し、硫化鉄ができて沈降していくことがわかります。

硫酸還元には鉄が大きな役割を演じている

– 海底泥における硫化鉄生成の機構 –

では、湖底につもった泥の中ではどうなるか、同じ油ヶ淵の湖底から、深さ 0 - 20cm, 20 - 40cm, 40 - 60cm の柱状の堆積物 (泥) をとり、その泥の中の間隙水をしぼる。これは遠心分離器にかけてギュートとしぼり出します。そしてその間隙水の状態を見てみます。まず、表 3・2 は、鉄とマンガンについて調べたものです。そうしますと、2 匁の鉄 (Fe²⁺) は全く溶けだしていません。そして 2 匁のマンガン (Mn²⁺) がちょっと顔を出しています。この Mn²⁺ については、すべての場合がこうであるとは言えないのです。ただこのマンガンの挙動が、これから述べる硫酸還元非常ににおもしろい情報を提供してくれるのです。この問題は、あとで述べます。

さて問題は、次の表 3・3 に示された実験、油ヶ淵の底泥内の硫酸還元に対する鉄粉添加による影響です。これはどうなのかという、

まず最初に、採集した底泥の間隙水の化学成分をはかる。実験の対照試料では、塩素 (Cl) は 8,010mg/ あります。普通、海水をこのくらいまで薄めると、大体硫酸 (SO₄²⁻) が 1,000 mg/ ぐらいあるのです (付表参照)。しかし、現実には 97.5mg/ しかない。だから、これはすでに硫酸還元が相当進んで、海から供給された大部分の硫酸が硫化物に変えられていることがわかります。鉄 (Fe²⁺) はゼロ、しかし硫酸は、まだ少し残っている。そういう水です。

さて、その次が大事なことです。これを 21 日間保温します。そうするとどうなるか。その表にみるように、水の中に溶けている硫酸は全然変化していない。つまり、硫酸還元の進行はその状態でパツととまってしまっている。

ところが、この表の次の欄を見てください。これに鉄粉を加えたんです。そうすると同じ 21 日間放置したのに、硫酸が見事にゼロになっている。鉄もゼロです。表 3・3 の実験も油ヶ淵の別の試料だけれども同じことです。最初は、246mg/ の硫酸を含んでいる。それに鉄粉を加えます。そうすると 21 日間でスーッと硫酸が消えてしまう。鉄は全然出てこない。これはなぜか。

鉄粉を入れると、鉄粉から Fe²⁺ が溶け出してくる、顔を出すわけです。ところがそこで硫酸還元が行なわれるものだから、S²⁻ がとびだしてくる。そうすると、Fe²⁺ と S²⁻ がすぐに反応して FeS (硫化鉄) をつくってしまう。この FeS (硫化鉄) は水に溶けない。そのため Fe²⁺ がまた溶けだしてきて、これがまた FeS になる。という具合で、この過程が一方向的に進

表3-1 - 油ヶ淵の深層水中での硫化鉄の生成

No.	深度 (cm)*	初期組成			保温10日		保温125日	
		硫化物態 S (mg/ℓ)	Fe ²⁺ (mg/ℓ)	Fe ³⁺ (mg/ℓ)	硫化物態 S (mg/ℓ)	Fe ²⁺ (mg/ℓ)	硫化物態 S (mg/ℓ)	Fe ²⁺ (mg/ℓ)
No.1	46	—	3.7	21.1	—	—	2.20	16.7
No.2	31	0.33	23.8	1.0	0.59	22.7	3.12	21.1
No.3	11	0.30	28.6	8.7	—	—	3.56	22.2
No.4	6	0.24	29.0	11.0	0.80	26.5	—	—
No.5	1	—	27.4	8.1	—	—	4.32	—

* 湖底面より上方への深度

表3-2 - 油ヶ淵の柱状堆積物の間隙水に溶存する Fe²⁺および Mn²⁺

堆積層の深度 (cm)	泥温 (°C)	pH	Fe ²⁺ (mg/ℓ)	Mn ²⁺ (mg/ℓ)
0-20	20.8	8.5	0.0	1.2
20-40	19.8	8.4	0.0	1.3
40-60	18.8	8.4	0.0	2.5

表3-1 - 油ヶ淵の底泥内の硫酸還元に対する鉄粉添加による影響

保溫日数	実験 I			実験 II	
	対照試料		鉄粉添加	対照試料	鉄粉添加
	0	21日	21日	0	21日
pH	8.3	8.3	8.9	9.3	8.9
Cl ⁻ (mg/ℓ)	8010	7610	7660	6040	6090
SO ₄ ²⁻ (mg/ℓ)	97.5	97.5	0.0	246	0.0
Ca (mg/ℓ)	164	158	141	136	70
Mg (mg/ℓ)	500	482	419	409	285
Fe (mg/ℓ)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

1950年10月8日採集

付表 - 海水の主成分 (塩素19.00%の海水について)

成分	濃度 (g/kg)	成分	濃度 (g/kg)
ナトリウムイオン (Na ⁺)	10.556	塩素イオン (Cl ⁻)	18.980
カリウムイオン (K ⁺)	0.380	硫酸イオン (SO ₄ ²⁻)	2.649
マグネシウムイオン (Mg ²⁺)	1.272	炭酸水素イオン (HCO ₃ ⁻)	0.140
カルシウムイオン (Ca ²⁺)	0.400	臭素イオン (Br ⁻)	0.065
ストロンチウムイオン (Sr ²⁺)	0.008	ホウ酸分子 (H ₃ BO ₃)	0.026

行する。だから遠心分離器でいくら水をしばり出しても、硫酸も鉄も全然顔を出さない。それらはみな、FeS（硫化鉄）になってしまっているわけです。

これでわかるように、硫酸還元にとっては、鉄の存在がきわめて重要な役割を果たしているのです。この機構によって、還元的な海域につもった底泥は、みな硫化鉄で特徴づけられることになるわけです。

硫酸還元におけるマンガンの抑制作用

ここで、さきほどちょっと触れましたマンガンの問題について考えてみます。表3・4は、愛知教育大学の村上教授と一緒に、以前実験したものです。泥から硫酸還元菌を取り出して、そして別に懸濁液を用意しておく。その溶液に、硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、硫酸マンガンの3種の溶液をさまざまに成分を変えて添加し、それによって硫酸還元に与える影響を調べたわけです。その試料は表にみるように No. 1 ~ No. 9 まであります。

No. 1 は、硫酸を加えるために硫酸ナトリウムの溶液と、鉄を加えるために硫酸第一鉄の溶液とを添加し、これをインキュベートします。そうすると初期の硫酸の濃度は384mg/ℓ、鉄が112 mg/ℓ、マンガンがゼロです。そして、2週間ぐらい置きます。そうすると、そこで62mg/ℓ という硫化物がグッと出る。これが硫酸還元には

非常にいい条件であって、このときの硫酸還元作用に対する抑制度はゼロであるというふうに考えます。これが基準になります。

No. 2 は、硫酸を0.80M/20、ところが鉄(Fe²⁺)を加えない。そうすると、硫酸還元はちょっと弱い。硫化物は62mg/ℓ 対 41mg/ℓ だから、34%程度抑制されているということがわかるわけです。つまり鉄がないと硫酸還元しにくい。これは、さきにもみたと同じことです。

No. 3 は、0.40M/20の硫酸を加える。鉄は加えない。そして今度は硫酸マンガンを加えます。そうすると硫化物は62mg/ℓ 対 12mg/ℓ。抑制度は80%。つまり、マンガンは非常に抑制力を示して、硫酸還元を阻害していることがわかる。

No. 4 と No. 5、も同じように鉄がない。しかし、マンガンの濃度をだんだん薄めてまいります。そうすると、抑制度が76でちょっと低くなる。そこでもおもしろいのは、No. 6 ~ No. 9 の場合です。これにはいずれも硫酸と鉄を加えてある。No. 6 はマンガンを加えない。そうすると反応がぐっと進んで64mg/ℓ、抑制度はゼロです。No. 7 はマンガンを加え、その濃度を高くする。そうすると抑制度は46。次のNo. 8、これは同じマンガンを加えるんだけど、マンガンの濃度を低くしてある。そうすると、抑制度は7。一番下のNo. 9 は、さらにマンガンの濃度を低めている。そうすると抑制度はゼロで

す。以上のことからわかるように、硫酸還元というのは、鉄があっても、マンガンがあることによって非常に強い抑制制度を示す。この点は、まだ余り知られていないようなので、あるいは実用的に応用する道があるかと思ひ、お話しした次第です。

底泥の硫化物にはパイライトが含まれる以上のようなわけで、底泥では硫酸がどんどん還元されて硫化物になってまいります。では、この硫化物の実際の姿はどのようになっているのか。表3・5は、こうした堆積物の中でできた硫黄化合物の状態を調べたものです。試料は油ヶ淵の測点Ⅲと測点Ⅰの底泥です。この表にみるように、まず最初に全硫黄(Total-S)のパーセンテージを調べる。

次に、こうした底泥には、まだ還元され切れないで残っている硫酸がしみ込んでいますから、これを調べる。それが硫酸態Sです。もちろんこれは非常に量が少なく、ゼロのときもたくさんあります。

次に、できた硫化物。これは大部分が硫化鉄(FeS)ですが、そのパーセンテージを調べた。これは、同じ油ヶ淵でも測定点によって違い、測定Ⅲの方が相当多い。

その外に、遊離硫黄(Free S)もできております。これは単体硫黄です。われわれが温泉場に行くとき、黄色い細かい粉末をたくさんみかけま

表3・4 - 硫酸還元菌による硫酸還元作用にあたる鉄およびマンガンの影響

	添加溶液					初期濃度			生成した硫化態S <mg/ℓ>	抑制度 <%>
	Na ₂ SO ₄ M/20	FeSO ₄ M/20	MnSO ₄			SO ₄ ²⁻ <mg/ℓ>	Fe ²⁺ <mg/ℓ>	Mn ²⁺ <mg/ℓ>		
			M/20	M/200	M/2000					
No.1	0.40	0.40	0	0	0	384	112	0	62	0
No.2	0.80	0	0	0	0	384	0	0	41	34
No.3	0.40	0	0.40	0	0	384	0	110	12	80
No.4	0.40	0	0	0.40	0	211	0	11	15	76
No.5	0.40	0	0	0	0.40	193	0	1	14	76
No.6	0.60	0.60	0	0	0	576	152	0	64	0
No.7	0.40	0.40	0.40	0	0	576	112	110	35	46
No.8	0.40	0.40	0	0.40	0	403	112	11	58	7
No.9	0.40	0.40	0	0	0.40	786	112	1	63	0

表3・5 - 油ヶ淵底泥中に存在する各態硫黄化合物

	堆積層の深度 <cm>	全S <%>	硫酸態S <%>	硫化物態S <%>	遊離S <%>	残留S <%>
油ヶ淵, 測点Ⅲ	0-20	1.03	0.08	0.21	0.12	0.62
	20-40	1.41	0.06	0.12	0.10	1.13
	40-60	1.98	0.10	0.14	0.10	1.64
油ヶ淵, 測点Ⅰ	0-20	1.44	0.02	0.93	0.32	0.17
	20-40	1.87	0.00	1.12	0.28	0.47
	40-60	2.35	0.00	1.21	0.24	0.90
	60-80	2.20	0.00	0.93	0.25	1.02

表3・6 - 化学分析によるパイライトの同定

	Fe <mg>	S <mg>	S/Fe	Total-S <mg>	
油ヶ淵底泥 (乾燥試料1gあたりの含有量)	No.1	3.90	5.23	1.34	5.73
	No.2	3.90	5.41	1.39	
新潟県赤谷産 パイライト <20mg>	9.5	9.55	1.00		

表3・7 - X-線分析によるパイライトの同定

油ヶ淵底泥の残留S		新潟県赤谷産パイライト	
d(Å)	I	d(Å)	I
3.1	4.5	3.1	2.7
2.98	2.2	2.98	2.6
2.71	10.0	2.70	10.0
2.67	2.6	2.67	1.9
2.42	7.6	2.42	5.1
2.21	5.5	2.21	5.3
2.12	1.5	2.10	1.7
1.92	4.3	1.92	4.5
1.80	1.8	1.80	1.7

表3・8 - 塩酸と弗化水素処理によって得られた残留Sの分析結果と塩酸処理のみによって得られた残留Sのそれとの比較

堆積層の深度 <cm>	Fe <mg>	S <mg>	Fe含有量より算定したパイライト態S <mg>
0-25	3.05(3.70)	6.3(6.15)	3.5
25-50	7.75(7.90)	11.3(10.3)	8.92
50-75	3.60(3.75)	3.76(3.68)	4.15
75-100	1.40(1.80)	4.50(4.52)	1.61

注1 乾燥試料1gあたりの含有量

注2 ()内の数値は、塩酸処理のみによって得られた残留Sの結果

すが、これと全く同じものです。そして一番最後に、残留硫黄と記しているものがかなりある。じつはこれが、さきほど市原優子先生からお話したのでパイライト(FeS₂)なんです。この残留硫黄の実態を明らかにしたのが、次の表3・6と表3・7です。

まず表3・6では残留硫黄の量を測定しました。そうしますと硫黄と鉄の比率(S/Fe)はこの測定結果では1.3とか1.4ぐらいです。その隣の欄に記してあるのは、黄鉄鉱の鉱床から採取した新潟県の赤谷産のパイライトで、そのS/Feの比率が1.0です。理想的な、ミイライトはFeS₂ですから、そのS/Feの重量比は1.15です。だからこの組成から見ても、油ヶ淵でとられた残留硫黄は、パイライトに非常に近い組成をもっているということがわかります。

これだけのデータでは瞬時なので、その構造をみるために線分析をしました。その結果が表3・7です。d()は線回折の波長、は各波長に対する強度です。油ヶ淵の残留硫黄と新潟県赤谷産パイライトとは、多少の違いはあるにしても、線分析の結果ではかなりいい対応性がある。それで、これはもう間違いがないという結論を得ました。

パイライトは堆積物中で生成するもう一つ大事なことは、このように泥の中にパイライトが実際にあるけれども、このパイライ

トが、どこか外から碎屑物中の鉱物として運ばれてきて、そこにつもったのかもわからぬという心配があるわけです。そうした場合には、必ず珪酸塩と非常に密接な関連を持って流れてきている。それで、もし珪酸塩と関係があれば、これは酸などで簡単に溶けるものではなく、珪酸分を分解する弗化水素処理をして始めて溶けてくる。

ですから、表3・8では同じ試料について、2つの異なる方法によって残留硫黄を分析し、その結果を比較したわけです。一つは、塩酸と弗化水素処理をして得られた残留硫黄 - 珪酸塩を含んでいる安定な鉱物由来の場合には、こういう処理をしないとパイライトが出てきません。もう一つは、酸処理だけをして得られた残留硫黄。

その結果が表3・8に書いてありますが、括弧したのは塩酸処理だけ、括弧していないのが弗化水素処理も含めて得られた数値です。そうしてみると、両方ともほとんど結果は変わらない。ということは堆積物の中にある残留硫黄、いわゆるパイライトは、陸地から運ばれてきた鉱物由来のものではなくて、その堆積物の中で生成されたと考えざるを得ないので、だいたい以上が、汽水湖や内湾の底泥に含まれている硫化物の形態について、いまのところわかっていない姿であります。

燐の溶出は淡水湖で少なく汽水湖で著しい最後に、淡水湖の還元的環境について触れてみます。淡水湖では、燐(P)の挙動が中心になりますが、判りやすくするために、汽水湖の場合と比べながらお話しします。

長野県の大町の少し北方の山の中に、木崎湖という小さな湖があります。ここは、3月下旬から11月頃までは水の動きのない停滞期、12月から3月上旬までは循環期で、表層の水温が下がるので、表層の水と深層の水がよく混じり合います。ですからこうした湖では、停滞期に、湖の深い場所で酸素の乏しい還元的な水域がつけられます。

表3・9は、この時期の湖水の化学成分を深さ別に調べたもので、表にみるように、23.5m以深が還元層です。これを、さきほどの油ヶ淵についても同様に調べて比較してみます。表3・10が油ヶ淵です。そうしますと、同じ無酸素層の水でも、燐酸態リン(PO₄³⁻-P)の濃度がまるで違っていることがすぐにわかります。汽水湖にはたくさん溶けているが、淡水湖には殆どとけていない。

ついで、底の泥についても、同様に調べて、比較してみます。それが表3・11で、油ヶ淵の方は、さきほどから述べているように硫酸還元が進んでいて、硫化物が多く、間隙水をみても鉄は溶けだしていません。しかし、木崎湖の方は全く

表3・9 - 木崎湖(淡水湖)における各種化学成分の鉛直分布(1963年9月7日 - 8日)

深度 (m)	水温 (°C)	pH	O ₂ (ml/l)	PO ₄ ³⁻ -P* (μg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)
0.0	21.80	7.3	6.05	0	0.0
2.5	21.61	6.9	5.56	10	0.0
5.0	21.24	7.0	5.81	0	0.0
7.5	13.61	7.3	5.18	3	0.0
10.0	9.70	6.6	5.15	<1	0.0
12.5	8.23	6.4	3.80	<1	0.0
15.0	7.70	6.4	3.40	<1	0.0
17.5	7.28	6.4	2.82	—	0.0
20.0	6.60	6.2	1.37	—	0.0
21.5	—	6.2	0.65	—	0.0
22.5	6.20	6.2	0.83	—	0.0
23.5	—	6.2	0.0	—	0.0
25.0	6.10	6.5	0.0	3	0.1
27.5	6.10	6.5	0.0	—	3.1
28.0	—	6.6	0.0	—	4.8
28.20	—	6.6	0.0	—	5.5
28.45	—	6.6	0.0	5	5.1
(最深) 28.50				平均値*2 1	

※西条(1956)の結果引用。 *2木崎湖に想定した深さ28.5mの水柱内での平均濃度

表3・10 - 油ヶ淵(汽水湖)における各種化学成分の鉛直変化(1950年9月8日)

深度 (m)	水温 (°C)	Cl (g/l)	O ₂ (ml/l)	PO ₄ ³⁻ -P (mg/l)	Fe ²⁺ (mg/l)
0	27.5	0.084	5.27	0.41	0.02
1	27.1	0.096	5.40	0.12	0.02
2	25.7	0.176	3.98	0.14	0.02
3	25.7	3.16	1.33	0.14	0.02
4	25.7	4.18	2.91	0.20	0.02
4.54	—	7.55	—	3.44	3.7
4.69	—	7.55	0.00	4.70	23.8
4.89	—	7.70	—	5.28	28.6
4.94	—	7.88	—	5.44	29.0
4.99	—	7.77	0.07	5.25	27.4
5.00	—	7.65	—	6.85	34.6
				平均値 0.68	

TANAKA, 1953

表3・11 - 木崎湖と油ヶ淵の湿泥とその間隙水の化学的性質

	木崎湖	油ヶ淵
pH	6.0	7.8
含水量	75ml/100g	75ml/100g
酸可溶性Fe ^{II}	752.5mg/100g	825.0mg/100g
硫化物態S	7.0mg/100g	272.5mg/100g
間隙水中Fe ²⁺	80mg/l	0.0mg/l
PO ₄ ³⁻ -P	0.3mg/l	13.5mg/l

逆で、硫化物は非常に少量で、間隙水中の鉄 (Fe^{2+}) の濃度は 80mg/ と非常に高い。そして問題の磷酸態リン ($PO_4^{3-}-P$) は、木崎湖は 0.3mg/ と微量なのに、油ヶ淵では 13.5mg/ という高濃度を示します。

硫酸還元ともなって磷酸が溶出するでは何故、磷酸イオンが汽水湖の還元的な水域や泥の中に溶けだし、淡水湖の方では同じ還元層であっても溶けだしてこないのか。この機構を調べるために、木崎湖と油ヶ淵の泥を風乾して、それを試料として実験してみます。

まず、それぞれの乾燥した泥の化学組成を表 3・12 にあげておきます。ごらんのように、両方の泥の主成分は互いに似ておりますが、ただ全硫黄 (全-S) だけは、当然のことながら油ヶ淵の方が高い。

さて、この試料を水と混ぜて保温しておくとうなるか。図 3・4 の実線で示したのが木崎湖の泥の結果です。この図からよくおわかりのように、15日頃までは緩急の違いはあるにせよすべての成分が増加していますが、それ以後になると一定になるか、減っていくかです。

ところが油ヶ淵の方は、図 3・5 にみるように、変化の傾向が木崎湖と似ているのは固相の酸可溶性 Fe^{2+} だけです。硫化物は最初から多いんですが、それは日と共にぐんぐん増えていく。

溶溶性 Fe^{2+} は 15日ぐらいまでは急激に増えますが、それ以降は、硫化物の増加とともに減少します。このように、硫酸還元は 15日以降もぐんぐん進行しているわけです。問題は、磷酸イオンの 15日以降の変化で、溶溶性 Fe^{2+} が減少するのと歩調をあわせるようにして、これは、逆に増えていくのです。この結果から、油ヶ淵の還元的な水域や泥のなかに磷酸イオンが溶けだすのは、硫酸還元と密接な関連のあることが推察できます。

それで、このことを立証するために、今度は、木崎湖の風乾した泥に、水と一緒に硫酸ナトリウムを添加して、その変化を調べたわけです。この結果は、さきの図 3・4 のなかに点線で示してあります。そうしますと、この図でわかるように、保温 15日以降になると、硫酸添加の影響がはっきりとあらわれてきます。硫化物が増え始めるのに伴って、磷酸イオンがぐんぐん溶けだしてきて、58日目には、硫酸添加前のものに比べて約 4 倍にもなっています。こうして、硫酸還元の進行と共に磷酸イオンが溶けだして

ることが明らかになりました。

酸化還元過程での鉄・磷酸の溶出 沈澱の機構 - 淡水湖と汽水湖のちがひ -

そこで今度は、磷酸がどういう酸化還元的環境で、溶出から沈澱へ、あるいは逆に沈澱から溶出へ変わるのかを調べてみました。それが表 3・13 で、この実験では、最初に還元的環境にして保温し、7日目に空気を通して酸化的環境に変えたわけです。そうすると、木崎湖、油ヶ淵のいずれも酸化されて Fe^{2+} と PO_4^{3-} は共に、きれいになくなってしまいます。そして、これを密栓して再び還元的環境にもどすと、日数と共に Fe^{2+} 、 PO_4^{3-} のいずれも増大します。さてここで、いままでの結果をすべてまとめて水中および堆積物内での酸化還元過程ともなう、鉄、磷酸および硫酸イオンの挙動をまとめてみますと、以下のように書き表わせます。

(1) 酸化過程

$$2Fe(OH)_2 + H_2O + 1/2O_2 \rightarrow 2Fe(OH)_3$$

$$Fe(OH)_3 + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4 + 3OH^-$$

酸化的環境では、 Fe^{2+} は溶存酸素により酸化され、水酸化第一鉄 [$Fe(OH)_2$] は、水酸化第二鉄 [$Fe(OH)_3$] となって沈澱する。このとき、そこに溶存する磷酸イオン (PO_4^{3-}) は、その大部分が水酸化第二鉄 [$Fe(OH)_3$] と反応して磷酸第二鉄 ($FePO_4$) となり沈澱する。この場合、量的には、圧倒的に $Fe(OH)_3$ の方が多いので、湖底には、 $Fe(OH)_3$ と $FePO_4$ が共沈する。

(2) 還元過程 (SO_4^{2-} の存在しない場合)

$$Fe(OH)_3 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$$

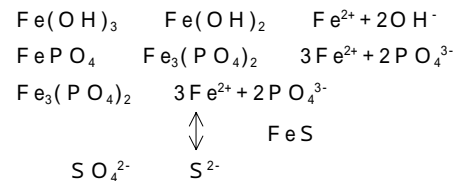
$$FePO_4 \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 \rightarrow 3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-}$$

水酸化第二鉄 [$Fe(OH)_3$] は、水酸化第一鉄 [$Fe(OH)_2$] に還元される。これが水に溶解して、鉄イオン (Fe^{2+}) を溶出する。

磷酸第二鉄 ($FePO_4$) は還元されて、磷酸第一鉄 [$Fe_3(PO_4)_2$] になり、鉄イオン (Fe^{2+}) と磷酸イオン (PO_4^{3-}) を溶出する。

ただし、磷酸第一鉄 [$Fe_3(PO_4)_2$] はなかなか水に溶けないんです。とくに pH が中性付近の場合には、その溶解度が低い。それで淡水湖の場合には、これが堆積物中に長時間おかれてピビアナイト [$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$]、すなわち藍鉄鉱をつくるのがしばしば生じるのです。この点は一番最初に、市原実先生のお話しにあったとおりです。

(3) 還元過程 (SO_4^{2-} の存在する場合)



上の 2つの反応は、硫酸イオン (SO_4^{2-}) がいない場合も同じです。ここで問題なのは、何回もくり返すようですが、 SO_4^{2-} 、 S^{2-} なんです。ところが、そこには、 Fe^{2+} が大量に溶け出している。それで S^{2-} は Fe^{2+} とすぐに反応して、安定した硫化鉄 (FeS) をどんどんつくっていく。その結果 PO_4^{3-} がフリーになってしまい、泥から磷酸が溶けだしてくる。これは、さきの実験でもくわしくみたとおりですが、じつは、大変に現実的な問題なんです。

現代の硫酸還元 < 磷酸の大量溶出と海湾汚染 > 現在、日本の沿岸部には有機物がいっぱい、ヘドロがいっぱいたまった内海・内湾・港湾があるでしょう。そこは海だから硫酸がいっぱいある。それが有機物をこっそり含んでいる泥にしみこんでいるわけです。

だからそこはもう、硫酸還元の進行がとまらないような世界になってしまっている。そして硫化物をどんどん、どんどんつくる。そうすると、いまお話しした機構によって、底の泥から磷酸がジャンジャカ出てくるんです。磷酸が大量にでてくれば、当然プランクトンが大繁殖するでしょうし、赤潮なども発生するでしょう。ですから、この問題は、港湾の汚染対策や海洋汚染の問題と絡んでくるので、非常に重要なんです。それで一番最後に、そういった絵を書いてあります。図 3・6 は淡水湖のケース、図 3・7 は汽水湖のケースです。両図とも、いままでお話ししたことをまとめたようなもので、これ以上説明することはないと思います。いまの汚染の問題は、もちろん図 3・7 の方で、硫酸還元の進行によって磷酸が自由に動くというその機構が、事態の核心としてあるのです。

こういうわけだから、硫化物の挙動というのは、現在の汚染の問題という側面からも捉えなければならぬのです。

図3-4 - 木崎湖の風乾堆積物を水と混合して保温した場合の化学組成の時間的变化と硫酸塩添加による影響（点線は硫酸塩添加の場合を示す）

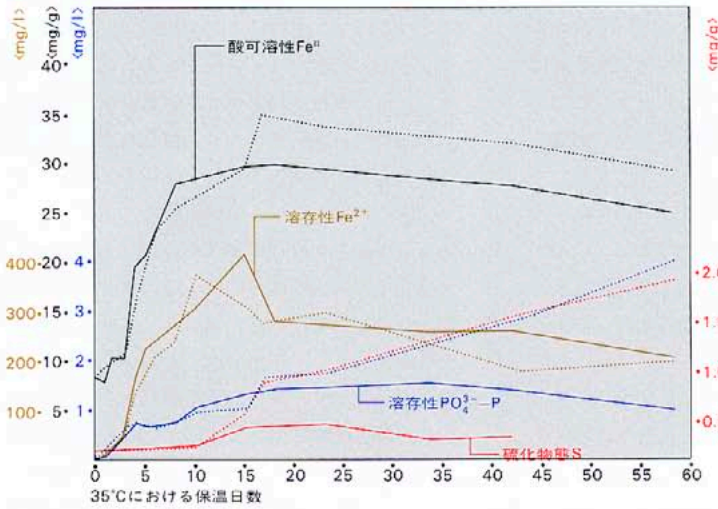


図 3-5 - 油ヶ淵の風乾堆積物を水と混合して保温した場合の化学組成の時間的变化

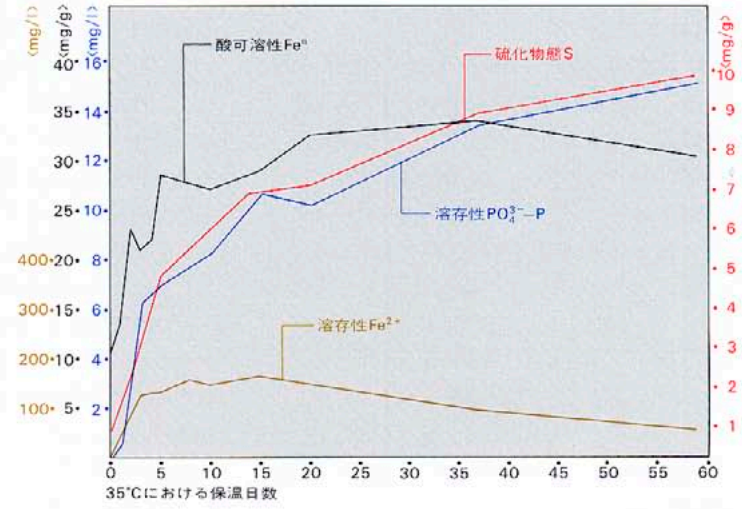


表 3-12 - 木崎湖と油ヶ淵の乾燥堆積物に対する化学組成の比較

	木崎湖 < % >	油ヶ淵 < % >
強熱減量	19.53	19.00
SiO ₂	54.26	45.00
Al ₂ O ₃	15.97	22.05
Fe ₂ O ₃	5.60	4.22
FeO	0.88	1.35
CaO	0.66	0.27
MgO	0.94	0.90
P ₂ O ₅	0.40	0.50
全 S	0.05	1.54

表 3-13 - 湖底堆積物中のリン酸の溶出と沈澱の可逆性

	保温日数	溶存性Fe ²⁺	溶存性PO ₄ ³⁻ -P
木崎湖底泥	7.0	1340	4.4
	通気	0	0.0
	5.0	900	1.6
	10.0	950	3.6
	15.0	710	7.8
油ヶ淵底泥	7.0	20	100
	通気	0	0
	4.0	168	94
	8.0	144	120
	11.0	119	140
	20.8	92	198

図 3-6 - 淡水湖におけるリン酸の循環

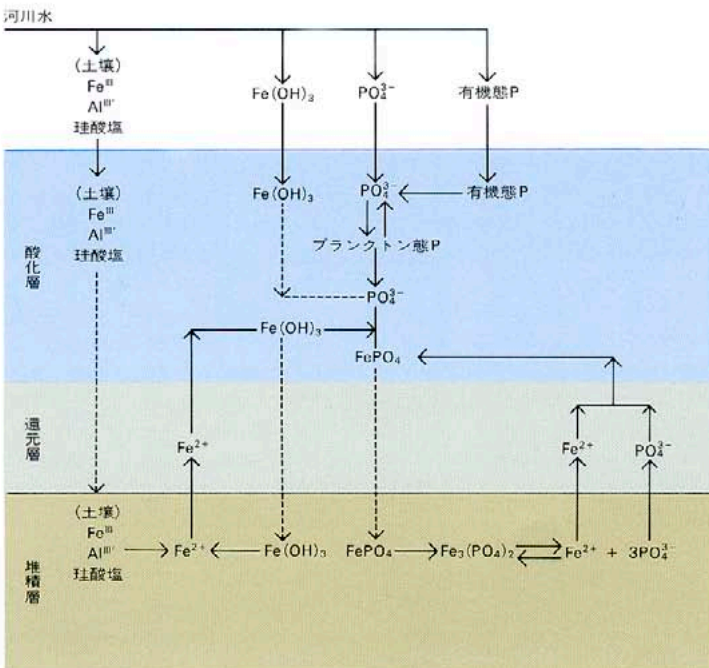
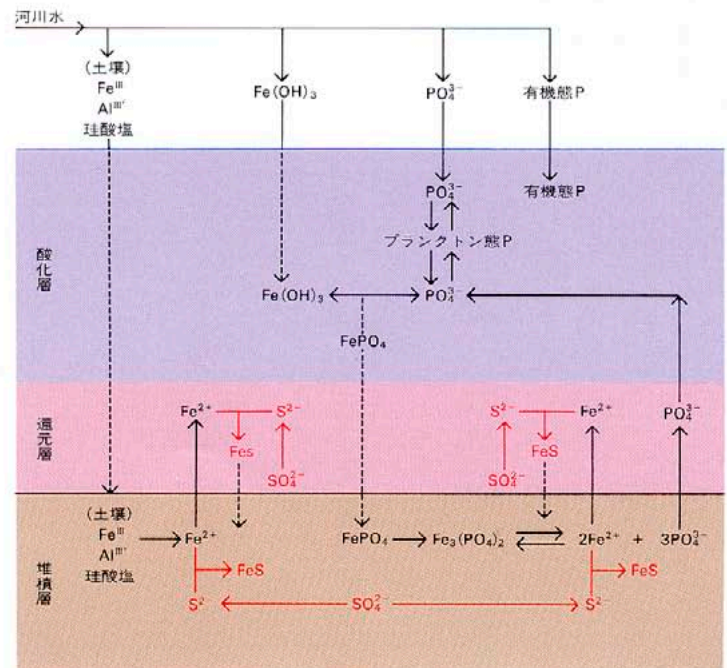


図 3-7 - 汽水湖におけるリン酸の循環



硫酸還元菌

はじめに

石本 硫酸還元菌というのはバクテリア(細菌)の一種で、名前の硫酸というのは、もちろん硫酸塩のことです。ですから正確には、硫酸塩還元細菌というべきでしょう。硫酸塩を硫化水素まで還元するという特別な働きをもったバクテリアです。写真(本誌1pに収載)で見られるように、形はちょっとひねた棒状で、こういうバクテリアをピブリオといっております。大きさは、バクテリアとしては普通の大きさで、長さは2ミクロンぐらい、幅が0.7~0.8ミクロンというきわめて小さなものです。鞭毛をもって非常に活発に動きます。

硫酸還元菌は、酸素のあるところでは絶対に生きてゆけません。こういう生物を偏性嫌気性生物といえます。われわれ人間を含め多くの好気性生物は、酸素を呼吸に使って有機物を酸化して生きていますが、硫酸還元菌は、酸素の代わりに硫酸を呼吸に使って有機物を酸化して生きております。そのさいに硫酸を還元して硫化水素にして捨てています。これは、硫酸還元菌の生物としての一番大きな特徴なので、この点をはっきりさせるために、最初に呼吸の機構についてお話しいたします。

発酵

微生物のなかには、酸素の全くないところで、有機物の分解だけでエネルギーをとって生きているものがあります。こうした微生物の生活過程を、われわれは発酵といっております。ただし、酸素がないからといって、酸化還元反応が関与しないわけではありません。

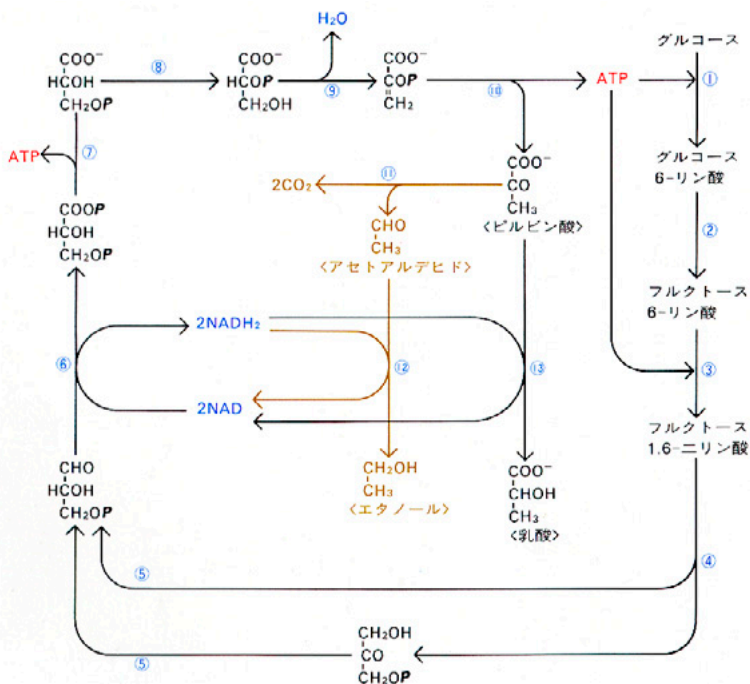
発酵生物が栄養源とするものは、グルコース(ブドウ糖)などの炭水化物(注1)で、その一部を酸化し他を還元することによって、エネルギーを得ています。発酵生物は、体内(細胞)に含まれている多くの酵素(タンパク質)の触媒作用によって次々に化学反応をすすめ、その過程でエネルギーを得るわけで、その化学変化の道筋を措いたのが図4・1です

図中のATPというものは、高い化学エネルギーをもつリン酸化化合物(注2)で、どんな生物でも必ず一度は、エネルギーをこの形に変えて、保存します。そして細胞の成長・運動・物質吸収などエネルギーの必要な反応を行なうときは、ATPを分解し、そのエネルギーを使っているのです。ですからATPは、生物のエネルギーの領域では、人間の貨幣社会の通貨にあたるようなもので、発酵・呼吸・光合成など、生物がエネルギーを得る場合には、必ずATPとして蓄えます。

発酵過程では、図に説明してあるように中間生

産物を脱水素することにより高エネルギーのリン酸エステルをつくり、これからATPを生成します。ですからATPの生成には、有機反応物(基質)だけでよく、酸素も光も必要としません。そして反応のすべてが酵素の働きで行なわれるので、基質準位のリン酸化とよばれます。その代り、栄養物質の分解度は低く、エネルギー生成の効率もよいとはいえません。グルコース1分子から2分子のATPしかつくれません。生命発生の原始時代、地球大気にまだ分子状酸素がなかった時代には、おそらく原始生物は、この方法によってエネルギーを得ていたのだらうと思われます。現在、微生物のなかには、酸素があれば呼吸に使い、酸素がなければ発酵に切りかえるというきわめて要領のよい嫌気性生物がおります。大腸菌、酵母など、また動物の筋肉細胞もこの2道をかけています。われわれが激しい運動などをして酸素の補給が追いつかなくなると、筋肉細胞はATPを得るためにグリコゲン(糖原)を無酸素的に乳酸に分解するのです。この場合は、発酵とはいわずに解糖といっておりますが、仕組みは殆んど同じで、このとき体内には乳酸がたまります。このように発酵は、高等動物にとっても決して無縁ではありません。おそらく地球初期の原始生物は、その後の地球大気の組成の変化につれて、発酵の機構を基礎にして細胞の呼吸器官を進化発達させ、現在の

図4・1 - 発酵の化学変化の道筋



発酵は、生体の他の化学過程と同じように、酵素によって推進される。約10種類の酵素によって段階的に行われ、その数だけの中間産物を經由して進行する。

反応は左の図に示すとおり、ATPによるリン酸化ではじめられ(1)、その形でグルコースはフルクトース(果糖)に異性化した(2)後、炭素鎖の切断が起こり、2分子のアルデヒド化合物ができる(4)。このアルデヒドが、脱水素反応によって酸化されるとき、リン酸が結合して、エネルギーの高いリン酸エステルとなり(6)、これがATPの生成につながる(7)。アルデヒドがカルボン酸に酸化されるとき、多大のエネルギーが放出されることを利用したものである。

このとき、奪われた水素原子Hを受けるとは、コエンザイム(補酵素)のNAD(ニコチン酸アミドアデニンジヌクレオチド)である。この物質は、ビタミンの一種であるニコチン酸を分

子内に含み、酵素によって還元されて還元型になる。NADの細胞内濃度は低いから、生じた還元型NADH₂は、発酵の最終段階でアセトアルデヒドのエタノールへの還元(12)に用いられ、最初のNADを再生する(12)。このようにNADは、繰り返し使われ、わずかな量でも触媒的に多量の物質の変換にあずかることができる(6と12)。

発酵の過程は、その初期の2段階のリン酸化でATPを消費するが、その後の段階でリン酸はATPの合成に用いられて回収される(10)。結局、全体で、グルコース1分子あたりで、2分子のATPが新しく生成することになる。反応の最後の段階は、二酸化炭素の脱離(11)とアセトアルデヒドの還元(12)である。二酸化炭素の脱離は、ピルビン酸の脱炭酸という形で行われる。乳酸発酵および解糖では、この最後の段階がアルコール発酵と異なり、ピルビン酸から二酸化炭素の脱離が起らずそのまま乳酸に還元される。

注1:炭水化物=ブドウ糖(グルコース)、澱粉、グリコゲンなど、糖類の総称。水素原子と酸素原子の比が2:1で水と同じ比率なのでこの名がつけられた。相互に結合した炭素原子にHとOとが平等に結合しているのが特徴である。

注2:ATP=アデノシン三リン酸。核酸RNAの成分の一つであるアデニン・リボース結合物(アデノシン)にリン酸が3分子適って結合した物質。高エネルギーリン酸化合物の代表で、1箇のリン酸が外れてアデノシン二リン酸になるとき、多量のエネルギーを放

出するので、種々の化合物のリン酸化や合成反応に用いられる。発酵過程の基質準位リン酸化、呼吸過程の酸化的リン酸化、光合成の中間反応で合成される

呼吸の機構をつくってきたものと思われま。呼吸の機構

動物が肺から酸素を吸収するのは外呼吸とよばれますが、この酸素は、結局、血液中の赤血球内のヘモグロビンと結合して体内の各組織の細胞まで運ばれ、そこでエネルギーをつくるために使われます。そこで行われる細胞呼吸は、単細胞の微生物でも、高等動物でも基本的に変わりません。

生物が体外から摂取する高分子の有機物(脂肪、糖、アミノ酸)は、各種の加水分解酵素で分解され、細胞内ではさらに簡単な化合物に変化します。たとえば、デンプンはグルコースに分解され、それが解糖経路をへてピルビン酸に変えられます。アミノ酸も同様にしてピルビン酸に変えられます。

呼吸における本質的な反応がここから始まります。第1の反応過程は、ピルビン酸を手がかりにしての脱水素、第2の反応過程は、その水素を利用したATPの生成です。

クエン酸回路-脱水素と脱炭酸
ピルビン酸は、クエン酸回路という循環経路に入ります。ここでは図4・2のように、初期段階でクエン酸がつくられ、それから脱水素反応と脱炭酸とが繰り返し促進されます。この回路でピルビン酸1分子は、3分子のCO₂に分解され、放出されます。このときCO₂の発

生は、有塩物の脱水素で生じたカルボン酸からカルボキシル基(-COOH)の離れる脱炭酸反応でおこります。

$R \cdot COOH \rightarrow R \cdot H + CO_2$ (Rは種々の原子団)
CO₂の発生は、O₂の酸素原子が炭素原子と結合して起こるのではないのです。

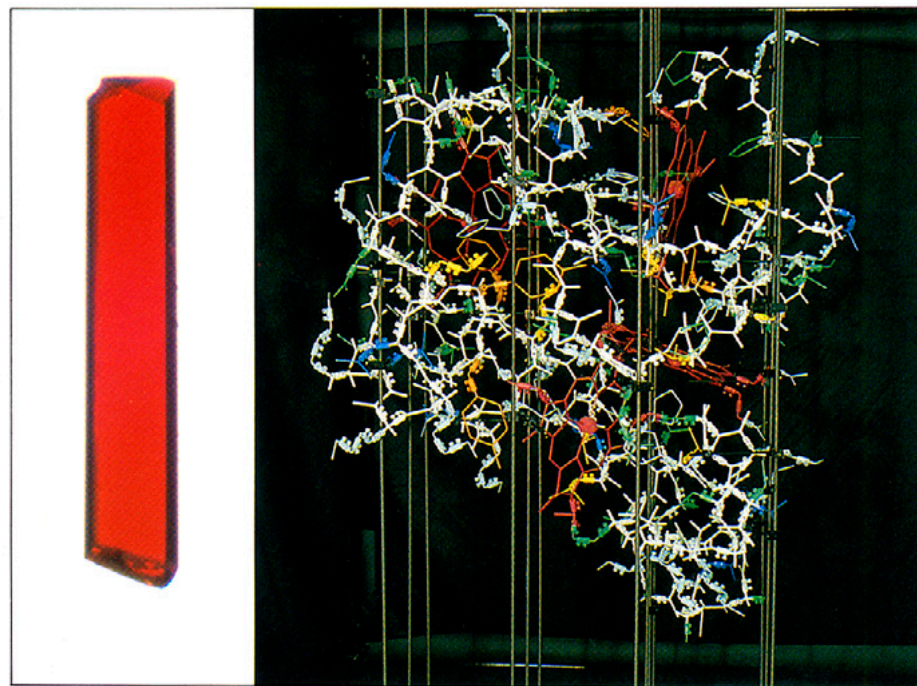
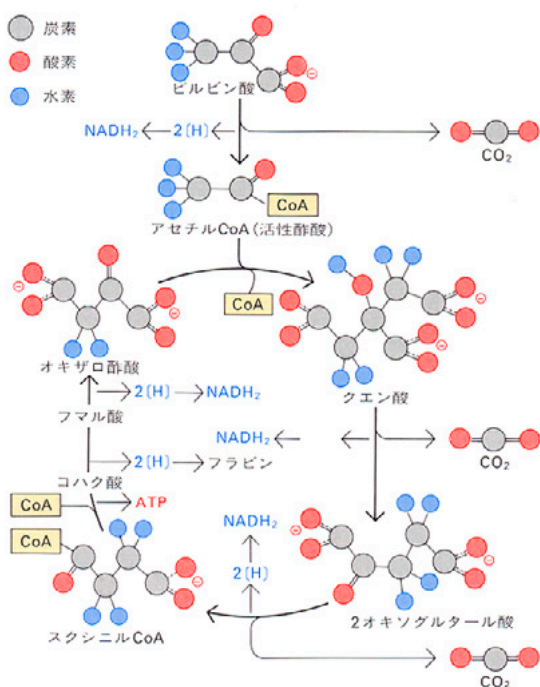
呼吸鎖-チトクロムの電子(e⁻)運搬
クエン酸回路で脱水素された水素原子は、補酵素のNADなどと結合してNADH₂などの形になります。このNADH₂は、呼吸過程において酸素分子との反応で水が生じて、もとのNADに再生され、繰り返し補酵素として使用されます。NADH₂は直接酸素分子と反応するわけではなく、その水素原子は、水素イオン(H⁺)と電子(e⁻)に分離し、e⁻はチトクロム系に渡されます。チトクロムというのは、赤色をしたヘム鉄を含むタンパク質で、少なくとも4種類あります。e⁻を受けると、チトクロムのヘム鉄のFe³⁺はFe²⁺に還元されますが、これは次のチトクロムにe⁻を渡してFe³⁺に戻ります。こうしてチトクロムのFeは、次々に酸化還元を繰り返し、次々に電子(e⁻)をリレーしていきます。最後のチトクロムは酸化酵素といわれ、e⁻を分子状の酸素(O₂)に渡し、その酸素は水の中にあるH⁺と結合して(1/2O₂ + 2e⁻ + 2H⁺ → H₂O)水をつくりま。すなわち
 $NADH_2 + 1/2O_2 \rightarrow NAD + H_2O$

このチトクロム系は、フラビン色素やキノンなども含み、呼吸鎖とも呼ばれます。このように呼吸鎖は、末端の電子受容体として酸素(O₂)を必要とします。

呼吸鎖では、何段階にもわたるe⁻の移動と結びついて多くのATPが生成されます。NADH₂1分子が酸素により酸化されると、3分子のATPが生成することがわかっています。いま、グルコース1分子のO₂による酸化から得られるATPを集計してみますと、じつに38分子にもなります。これは発酵にくらべると約20倍という桁違いのエネルギーです。しかも、これは一時ではなく、何段階にもわたって小刻みに生成されます。このため細胞は、これだけ大量のエネルギーを生成しても何ら熱的変性をうけることなく、エネルギーを利用可能な形で保存できるのです。

細胞の呼吸器官
ピルビン酸以後の呼吸過程は、ミトコンドリアという細胞内の小器官内ですべて行なわれます。動植物、かび、酵母などの真核細胞は、すべてミトコンドリアをもっていますが、バクテリアにはありません。バクテリアでは、細胞自体の大きさがミトコンドリアと同じくらいで、細胞膜にチトクロムが含まれ、電子伝達にたづなわっています。

図4・2 - クエン酸回路



左=チトクロムcの結晶 右=チトクロムcの分子模型(表紙裏面を参照)

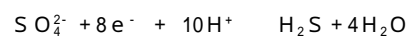
硫酸呼吸

呼吸の機構では、電子を運搬するチトクロムという酵素が非常に特徴的ですが、この仕組みを発見したのはイギリスの生化学者ケーリンで、1925年のことです。彼は、酸素の有無によって可逆的に色の変る色素タンパク質のあることを知り、動物の筋肉から植物の根、腸内寄生虫、酵母、各種のバクテリアなどたくさんの生物の組織を観察してその物質を見出し、チトクロムと命名したのです。ただ、酸素のあるところでは生活できない偏性嫌気性バクテリアには見つかりませんでした。そのためチトクロムは、酸素を使って呼吸する生物だけがもつものと考えられていました。

ところが硫酸還元菌には、このチトクロムがたくさん含まれています。これはチトクロム_cとよばれています。30年程前に、私が見つけたのですが、ちょうど同じ年にイギリスでも、ポストゲートという人がこれを見つけ、日本とイギリスでそれぞれ独立に発見されるということになりました。そして硫酸還元菌が、チトクロムを介して分子状水素と硫酸塩との間に電子伝達を行ない、硫酸塩を還元してエネルギーをとっていることがわかったのです。ただその機構はきわめて複雑で不明な点も多く、まだ簡明な形でお話できる段階にはありません。またその少し前に、硝酸塩を還元するバクテリ

アでも、チトクロムが硝酸塩還元過程に含まれ、電子の受け渡しに関与しATPをつくっていることが明らかにされました。

このようにこれらの嫌気性生物では、発酵生物の仕組みとは本質的に異なって、呼吸と類似の仕組みが用いられてエネルギーをつくっているのです。もちろん、これらの嫌気性生物の場合には、末端の電子受容体となる物質や最終産物が、酸素を使う呼吸とは大きく異なります。硫酸還元菌の場合には、SO₄²⁻を電子受容体とするので、それが還元されてH₂Sがでてきます。すなわち



これを硫酸呼吸といいます。硝酸還元を用いた呼吸は硝酸呼吸と呼び、硫酸呼吸とあわせて嫌気性呼吸といわれています。

では硫酸還元菌は、硫酸を還元するのに何を還元剤として使っているかといいますと、主に乳酸塩です(図4・3A)。そのほか2~3の有機酸も使いますが、酸化できる有機物は限られています。グルコースなどの炭水化物は余り使えないのです。ですから発酵生物の最終生産物、つまり、その廃物を食物にして生活する。その代りチトクロムをもっていて硫酸を呼吸に使う乳酸を酸化してエネルギーをとっている。そういう仕組みになっています。

硫酸還元菌は、また水素ガスをよく利用し、エ

ネルギー源として使うことができます(図4・3B)。そのためには、褐色のタンパク質であるヒドロゲナーゼという酵素が必要ですが、硫酸還元菌のヒドロゲナーゼは非常に強い作用を持っており、各種の生物のなかでも一番強力のように見受けられます。エネルギーをとるだけなら、乳酸など他の養分がなくとも水素ガスだけで十分なようです。

硫酸還元菌が、硫酸を還元する過程は複雑ですが、ここではごく簡単に触れておきます。硫酸というのは、濃硫酸なら別ですが、硫酸イオン(SO₄²⁻)になると非常に安定で、化学的にこれを還元することは容易なことではありません。硫酸還元菌の細胞抽出液に水素ガス中で亜硫酸を加えると、還元が起り水素の吸収がみられますが、硫酸塩のときは、水素の吸収酸化は全く進みませんでした。しかし、一緒にATPを加えると還元が始まり、硫化水素が生成しました。さらに詳しく研究して、その結果わかったのですが、硫酸還元菌は、酵素によって最初にATPとSO₄²⁻を反応させ、いったん、硫酸とリン酸とがOを共有して結合した非常にエネルギーの高い化合物に変えます。そしてこの化合物を、また別の酵素を使ってリン酸化合物をきり離すと同時に、硫酸を亜硫酸に還元しています。ですから、2つの酵素が働いて2段階で硫酸を還元しているのです。

図4・3A - 乳酸による硫酸還元

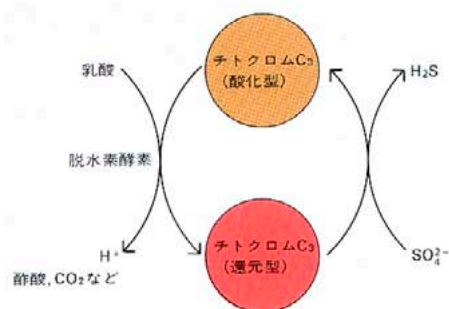


図4・3B - 水素による硫酸還元

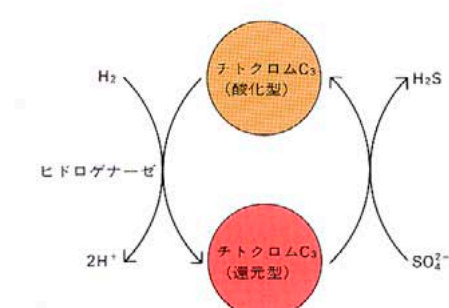
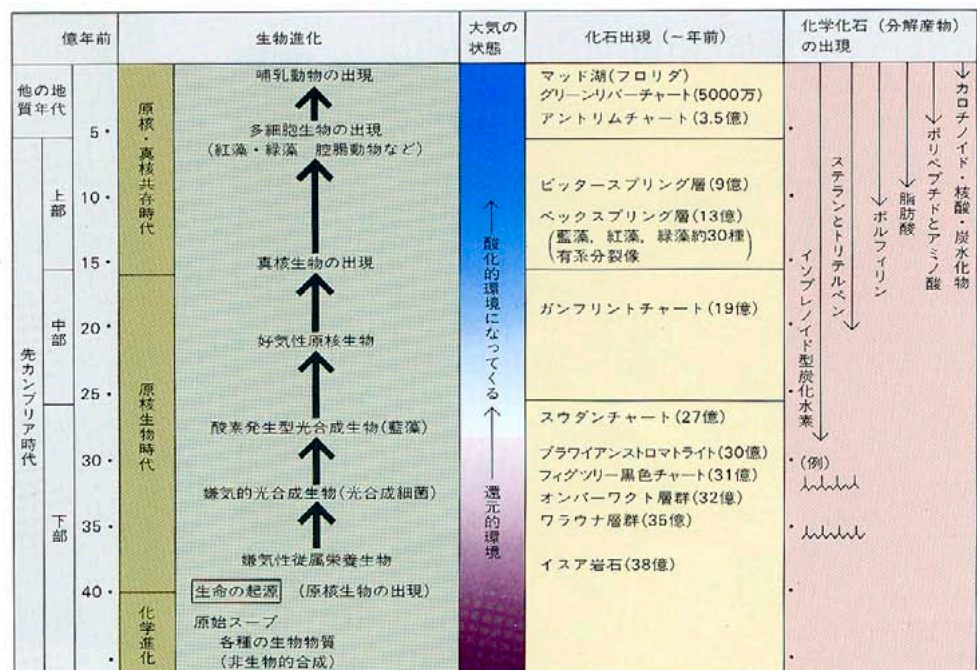


図4・4 - 先カンブリア時代における化学進化および生物進化

<中村・石田による>



さらに、亜硫酸から硫化水素への還元過程 ($\text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$) は、緑色をした亜硫酸還元酵素が働いていますが、他の酵素も必要で、いくつかの中間段階をへて硫化水素になるという複雑な反応です。

生物進化と硫酸還元菌

ここで、生物の進化における硫酸還元菌の位置を考えてみたいと思います。生命の起源以前の地球の初期においては、地球大気には分子状の酸素はまだ存在せず、大気は還元的で、有機物はわりあい安定に保たれ、地球表層に有機物がたくさんたまっていたと思われます。われわれは、それを原始スープと呼んでおります。その状態から高分子を含めて、現在の生物の成分のような複雑な物質がだんだんできてきて、それを基礎として生物が出現したと考えられています。その初めて生まれた生物が生きてゆくには、自分の周りにある有機物を使って、恐らく発酵のような仕組みで有機物を分解するだけでエネルギーをとっていたと思うのです。

その次の段階は、エネルギー水準の低い有機物や二酸化炭素を使い、無機物質や光を利用してエネルギーをつくる必要にせまられたのでしょう。硫酸を呼吸に使ってエネルギーをとる硫酸還元菌や、光のエネルギーを使って炭酸同化を行なう原始的な光合成生物が出現します。

その後、光合成生物の発展により酸素ガスの発生が始まり、地球大気の組成が変化し酸素ガスの濃度が増てきます。現在、好気性生物のほとんどは、酸素の毒性を除く酵素をもっております。ですから、おそらく酸素毒性に対する耐性を獲得した生物のなかのものが、すでに出来上がっていた嫌氣的呼吸の機構を、酸素分子を利用するかたちのものに切りかえ、それを少しずつ発達させてきたもののように思われます。硫酸還元菌は、この酸素の毒を防ぐ機構を必ずしももっていない点でも注目されます。この生物は、原始地球の還元大気時代の生物の名残りをもっているかも知れないからです。

原始単細胞時代からの細胞進化を研究している中村運さんは、細胞の進化という面で、生物進化を3段階に大別し、代謝進化の時代、細胞内構造進化の時代、多細胞の形態進化の時代、としています。

の時代は、始原細胞から始まる約20億年間の原核生物（バクテリア）の時代で、この時代にすでに、現存生物のもっている基本的な代謝

（発酵、呼吸、光合成、タンパク質合成）のすべてが備っていることを指摘しています。ただし細胞構造の分化はこの時代には殆んど見られず、真核生物（細菌以外の生物、動植物、藻類、菌類を含む）の時代に入って、核、ミトコンドリア、葉緑体、ゴルジ体などの小器官がにわかに分化したこと、さらにそれに続いて多細胞化が起り、その後動物植物が爆発的に発生しているといっております。図4・4は、先カンブリア時代の微化石などの資料をもとに中村さんなどが描かれた生物進化の図です。約30数億年前に記されている嫌気性従属栄養生物のなかの一つは、硫酸還元菌の原形が想定されています。

硫酸還元菌と硫化鉄

硫酸還元菌を実際に培養するときには、普通の大腸菌などを飼うように栄養スープ（培地）をつくり、その中に菌を植え込みます。そして酸素を除くのですが、さらに、より還元的にして酸化還元電位を下げ、 -100mV 以下にします。pHの範囲は、 $6.6 \sim 8$ ぐらいまでの中性がよく、酸性にすると生えません。このためには、鉄粉あるいは硫酸第一鉄を加えるのです。さきほど、小山先生が鉄粉をほうり込む話をされましたが、私たちも、培養に同じ方法を使っております。

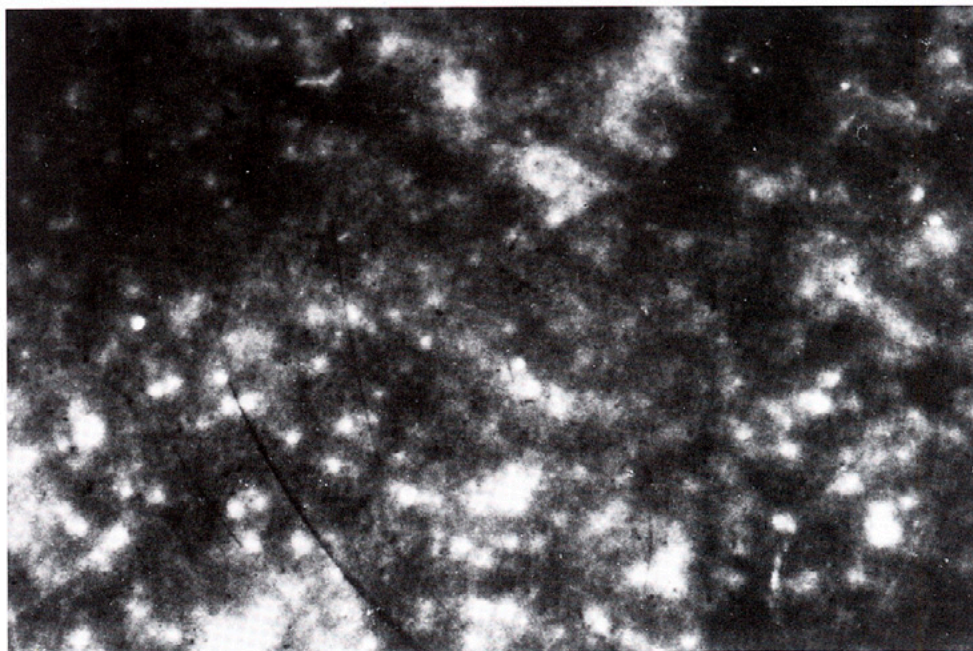
鉄粉を水の中に入れますと、水素がいろいろな

形でできます。硫酸還元菌は、さきほど述べましたように、水素を使う強力な酵素をもってしますから、すぐに活動を始めて硫化水素をつくります。生じた鉄イオンは硫化水素と結合して硫化鉄をつくり、真っ黒になります。鉄粉が全部硫化鉄になってしまうと、今度は硫化水素ができません。

バクテリアを単離するときは、普通、栄養分を含んだ寒天の平板の上に菌を塗りつけ、一匹のバクテリアが分裂増殖して生じたコロニー（集落）を分離しますが、硫酸還元菌は酸素が嫌いですから、第一鉄塩と栄養物を入れた寒天を用い、熱して溶けているうちに硫酸還元菌を植え込みます。冷して固まった後、37℃においておくと、硫酸還元菌のコロニーは、硫化水素を生じ、黒い硫化鉄の斑点が寒天ゲルの内部にポツポツとできます。

こうして、一度、硫化鉄なり硫化水素ができると、これらの硫化物は非常によく酸素と反応して周りにある酸素を全部還元して、硫酸還元菌にとって最大の敵である酸素の害を除いてくれます。酸素がちょっと入ってきても硫化鉄が周りにあれば、硫酸還元菌は十分保護されて幾らでも生えます。このように、自分自身で環境を開拓して生きてゆくことができるのです。

では実際に、自然の泥の中では硫酸還元菌はどうやって生きているのか。東北大学の古坂澄石



白く写っている部分が硫酸還元菌のマイクロブリス、平均の大きさは約260ミクロン。 $\text{Na}_2^{35}\text{SO}_4$ を水田土壌に添加、2週間インキユーベーション後の Fe^{35}S のラジオオートグラム。(古坂)

先生が、水田の泥の中での硫酸還元菌の生き方を調べておられます。土の中の一つの粒子のようなかたちで、硫酸還元菌が何匹か一緒に、周りに硫化鉄の保護の城壁を築いて一つの小さな都市をつくって生活しています。つまりマイクロポリスです。

写真は、古坂先生からお借りしたマイクロポリスの写真です。こういう状態で、硫酸還元菌は長い間耐えるらしいのです。ですから、泥を乾燥しても結構死に絶えないで、1年間ぐらいは平気で生きています。

こうした生き方ができますから、硫酸還元菌は自然の普通の泥であれば、たいいていのところにあります。しかも、いまお話ししたように鉄を使います。そのために、これが鉄の腐食という厄介な問題をおこすのです。有機物の乏しい還元的な泥の中で鉄が腐食して真っ黒になっている場合には、そこに硫酸還元菌が介在していると考えてまず間違いありません。そして一度これがはえてしまうと、鉄はさびてさびて困ることになります。ですから硫酸還元菌は、鉄を扱っている方たちの最高の敵だろうと思います(笑)。

海底での大量発生

硫酸還元菌は水の中にもあります。湖や河川はもちろん、水圧の強いところで生活するタイプもいるようですから、酸素のないところならたいいていのところにあります。しかし、この生物が大量に発生する場所というのは、何といっても沿岸海域、河口、潟などでしょう。こうした場所では、そこに有機物がたまってくれば、硫酸イオンは海水にたくさん含まれていますから、この生物が常に大量発生することになります。以前、田子の浦港で硫化水素が発生するという問題がおきたことがあります。この場合には、廃物として流されてきたパルプかすが港の中にたまってしまったのです。そこでパルプかすを分解する細菌が生えて、発酵を起す。そしてこの発酵によってできた大量の乳酸を利用して硫酸還元菌が大量発生したのです。

当時、私たちは田子の浦まで資料を取りに行き、水やヘドロを分析しました。硫酸還元菌は海水中にはいりませんが、ヘドロの中には1グラムあたり1万匹程度検出されました。ヘドロの中には塩素イオンは濃いのですが、硫酸イオンはゼロです。そして海水濃度から考えて、その分だけの硫化物が存在していました。つまり、

海の水があるにもかかわらず、そこに含まれていた硫酸イオンは全部還元されてしまって硫化物になってしまっていたわけです。

このように硫酸還元菌は、硫酸塩があって酸素のない場所では、有機物があれば幾らでもはえてくるのです。泥の性質がどうというよりも、有機物の量によって硫酸還元菌のはえ方が違ってしまいます。

この点では、この生物は大変に恐ろしいもので、これをどうやって除くかというのは、なかなかむづかしい問題だと思います。下水とかどぶ川などの限られた場所であれば、酸素を十分に与えれば硫酸還元菌は生活できなくなりますから、そうした方法によって実際に問題を解決している例もあります。

硫黄と生物

同化的硫酸還元と含硫有機物の分解

最後に、生物界において硫黄という元素がどう変化し、どのように働いているのか、その辺の問題に少し触れてみます。

だいたい硫黄は、生物に欠かせない元素の一つで、生物の細胞には乾量にして通常1~2%の硫黄分が含まれています。つまり生物は、有機の硫黄化合物を体の中でつくるか、あるいは他の生物がつくった硫黄化合物を使わなければ生きていけない仕組みになっています。

硫酸還元菌は、硫酸を還元して硫化水素にして捨ててしまっていますが、植物、酵母、かび、バクテリアなど多くの生物は、硫酸を原料として体の中で有機硫黄化合物を合成しています。この場合、生物は硫酸をとりこんで、直接に含硫有機物に変えているように見えますが、じつはこの過程も、硫酸を亜硫酸に還元し、さらに硫化水素をへて有機の硫黄化合物(含硫アミノ酸など)につくり変えているのです。これは、同化作用による硫酸還元なので、同化的硫酸還元とよばれます(これに対して硫酸還元菌の場合は、異化作用ですから異化的硫酸還元といえます)。こうして生物の体の中でできた有機硫黄化合物は、やがて分解されます。この分解の経路には2つあり、好氣的に分解される場合には、亜硫酸をへて硫酸にもどります。もう一つは、微生物によって嫌氣的に分解される場合で、そのさいは含硫有機物のほとんどが硫化水素の形で放出されます。

このように硫酸は、1つは大部分の生物による同化的硫酸還元の経路を通じて、もう1つは硫

酸還元菌によって硫化水素に変わります。また硫化水素は、自然界では火山活動に由来するものも多く存在します。

硫黄バクテリア

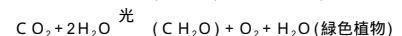
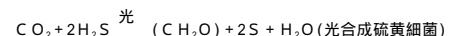
この硫化水素を酸化する生物は、大別して2つに分かれます。1つは硫黄バクテリアです。この生物は、硫化水素、単体硫黄、亜硫酸などを分子状酸素で酸化することによりエネルギーをとり、最終的に硫酸をつくります。いろいろのタイプがありますが、代表的なものはチオバチルスというもので、これは泥や水の中に広く生育しています。硫化水素や硫化物を酸素で酸化して硫酸にし、その反応で得られるエネルギーを使って、二酸化炭素を同化して生活します。泥や水の中は酸素の拡散はわずかで、すぐ下に還元層が続いており、ここに生息している硫酸還元菌は、硫黄バクテリアのつくった硫酸を還元して硫化水素を出します。それをまた硫黄バクテリアが表層で酸化するという関係で、両者が酸化層と還元層にすみ分かれて、硫黄の循環をやっております。

ただこの生物は、何しろ硫酸をつくり酸性にしますから、いろいろと問題を起します。たとえば、硫酸の生成で土壌が酸性化すれば、植物や他の生物に大きな影響が生じます。

しかもこの仲間には、pHが2というひどい強酸性で生きているものもいますから、これは相当の濃度の硫酸をつくるのでしょう。その意味では大変に恐ろしい生物です。昔から硫黄鉱山や火山に近い湖など、硫黄の供給量が多いところではよく問題を起しています。

光合成硫黄バクテリア

硫化水素を酸化するもう一つの生物は、硫化水素を光合成に使う炭酸同化を行ない、硫黄あるいは硫酸を放出するバクテリアで、光合成硫黄バクテリアといっております。光合成色素の違いにより、緑色のものと赤色のものと2種類がありますが、いずれも嫌氣性菌です。そしてじつは、この生物の行なっているのが、原始的な光合成なのです。比較すると、



この式でお判りのように、光合成硫黄バクテリアが緑色植物と違うのは、水の代りに硫化水素を使い、酸素を放出する代りに硫黄を放出していることです。CO₂を還元して炭水化物を合成

するのは、どちらも同じです。

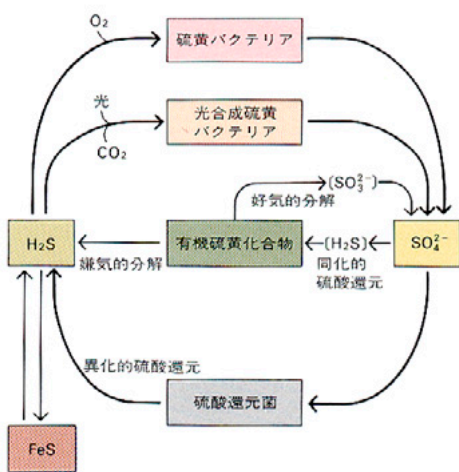
もちろん光合成の反応過程は、緑色植物の方がはるかに複雑で発達しています。しかし光合成硫黄バクテリアにおいても、光合成色素を中心にチトクロムの電子運搬によるATP生成（光リン酸化）の機構を原始的な姿でそなえているのです。緑色植物のそれと本質的に異なる点といえば、電子供与体となる物質が H_2S か H_2O かという違いです。光合成硫黄バクテリアの場合は、光のエネルギーを吸収して励起した光合成色素のエネルギーが、 H_2S を分解してSを放出し、水素イオン(H^+)と電子(e^-)を手に入れます。緑色植物の場合には、光のエネルギーを吸収して励起したクロロフィルのエネルギーが H_2O を分解して O_2 を放出し、水素イオン(H^+)と電子(e^-)を手に入れます。

光合成硫黄バクテリアは、酸素のあるところでは生きてゆけない生物です。おそらく H_2S を電子供与体とする光合成機構は、無酸素大気的环境下で生まれたものでしょう。さきの図4・4には、嫌気性従属栄養生物の直上に嫌気的光合成生物と記されていますが、これは光合成硫黄バクテリアの原形です。このように、生物がその最も基本的なものとする代謝の機構 呼吸や光合成の機構をつくりあげてゆく時代には、硫黄という物質が特異な役割を演じていることに気がつきます。

さまざまな硫黄の循環

おそらく、生物界における硫黄の物質循環は、還元大気下のはるか昔からすでに発生していた

図4・5 - 生物による硫黄の循環



のでしょう。硫酸から硫化水素、硫化水素から硫酸という食物連鎖の形で、硫酸還元菌と光合成硫黄バクテリアは容易に共存したでしょう、あるいはこの系に発酵生物が加わって、光合成硫黄バクテリアの合成した炭水化物が発酵生物に、発酵生物の排出する乳酸が硫酸還元菌に利用されるケースも想像できます。

また他方では、さきほどのお話しにありましたように硫酸還元菌は、しばしばその活動の結果を硫化鉄として地層中に堆積します。このような硫化物はもちろん、堆積性の硫黄鉱床といわれるものは、その形成時期がどんなに古いものにせよ、おそらくこの生物が介在した結果でしょう。そうした物質が長い地質時代をへて地表にあらわれれば、再び硫黄バクテリアなどによって利用されます。

現在、ある湖沼などでは、これら3つの生物群による硫黄サイクルの存在が明らかにされています。こうした場所では、水深の浅い上部の酸化層に好気的な硫黄バクテリア、還元層でありながら光の届く水深部には光合成硫黄バクテリア、その下位の還元層に硫酸還元菌、これらの3群がそれぞれ水深別に垂直的にすみ分かれ、同一の硫黄を酸化・還元することにより共生していることが知られています。

こうした局地的なサイクルでは、硫黄は殆んど外部にでることがなく一つの生態系を支えますが、多くの場所では、これら生物たちがその環境条件に応じてつくる局所的な連鎖は外部に開放され、地表における硫黄の循環を特徴づけて

います。

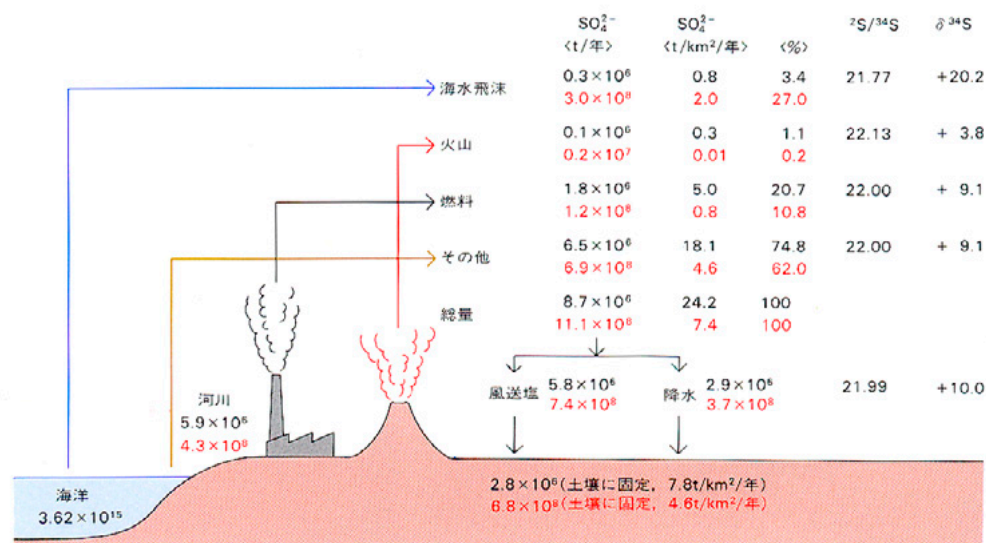
大気中の硫黄化合物

編集 現在、大気中の硫黄化合物は酸性雨の原因として大きな問題になっていますが、大気中の硫黄化合物の発生源や量などは、地球化学的にはどのように測定されているのですか。

小山 大気中の塩分量とその変化は、降水中の成分を分析してそれを推定できます。例えばわが国の1946年の雨水の成分では、 Cl^- と SO_4^{2-} の平均値がそれぞれ0.80mg/と1.34mg/、それが1959年になると、それぞれ1.1mg/と4.5mg/ になっています。このようにすでに1959年には SO_4^{2-} が3倍以上に増えています。

だいたい大気中の硫黄化合物の源としては、海塩、燃料、火山ガス、その他と4つに分けられますが、これらはいろいろな人によってその量が推定されています。図4・6は、1959年の日本と同年代の世界の各種硫黄化合物の推定値です。このうち、<その他>と記されているものの正体を知るために、硫黄同位体の存在比を調べてみました。そうしますと、硫酸還元菌により海底や海水で生成する H_2S の硫黄同位体の存在比と、わが国の<その他>の硫黄同位体の存在比とが非常に近い値を示すのです。つまり、<その他>の供給源としては、河口や沿岸海域の硫黄還元が大きな比重を占めているらしいのです。この意味では、大気中の硫黄化合物の増量には、燃料はもちろん、この硫酸還元の問題も見逃すことはできません。

図4・6 - 日本および世界の大気を通して行なわれる硫黄循環



注 赤字は世界の大気を示す

地中の還元状態の物質と地下掘削工事

酸素欠乏の発生機構

- 地下水位の低下・圧気工法 -

林 昭和30年代の後半のことで、東京を始め大都市の地下建設現場では、酸素欠乏による事故が発生しました。そのとき私は、これらの事故の状態や発生のメカニズムを地球科学的な面から検討する仕事をしていました。それで本日は、いままでのお話に関連のありそうな若干の問題をお話ししてみたいと思います。

酸素欠乏事故は、建設業、化学工業、食料品製造業、清掃業など多くの業種でおこなっていますが、最近ではその発生も少なく、特に建設現場での酸素欠乏事故は少なくなりました(図5・1参照)。そのため、一般の関心も薄れてきております。しかし、この事故は大変危険なものです。いうまでもなく人間は、酸素がなければ生きてはいけません。空気中には約21%の酸素がありますが、酸素濃度が低くなると、私たちは呼吸を早くしたり深くしたりして、酸素の摂取量を多くしようとします。ただこのような調節機能にも限度があり、その限度を超えると体内の酸素が不足して細胞内での代謝が円滑に行われなくなり、最後には死んでしまいます。特に脳細胞は多量の酸素を必要としますから、3分以上呼吸が止まっただけで脳細胞が破壊され、再生しません。ですから、酸素欠乏事故にあい、生命はとりとめたものの後遺症が残ります、植物人間となってしまった例さえあります。

ここで確認する意味で、空気の組成を表5・1に、酸素濃度低下の人体への影響を表5・2に示しておきます。酸素欠乏事故は、地下室、タ

ンク、暗きょ、トンネル、基礎坑など、換気の悪い場所で、酸素を吸収する物質または酸素濃度を下げる物質(例えば、メタン、窒素や炭酸ガスなどによる置換)が存在すれば、必ずおこります。マンホールの中に顔を入れたり、「たて坑」の中をのぞいたりして、酸素欠乏空気を1回呼吸しただけで、意識を失ない握力が低下し、たて坑やタンクの中に転落し窒息死する例が多くみられます。現在では、酸素欠乏防止規則で、空気中の酸素の濃度が18%未満である状態を酸素欠乏と定義しています。

地下建設工事現場での酸素欠乏事故は、昭和29年頃から発生し始め、昭和35~36年に非常に多くなり、昭和39年には建設工事現場だけではなく、ビルの地下室で一般の人々に被害がでるようになりました。この場合は、既設のビルの地下室にある揚水井戸から、酸素濃度5~10%位の酸欠空気が吹き出して事故がおこったわけです。しかし、何といても酸欠事故が多くおこったのは地下建設工事の現場です。東京の大きなビルや高速道路の橋脚の支持層は、東京砂礫層と呼ばれる洪積層の礫層です。東京の山の手台地では、この砂礫層は関東ローム層のすぐ下に分布していますが、都心部では沖積層の下位にあり、地表から10~20mの深さのところにあります。

だいたい土木工事というのは土と水との闘いなのです。地盤を深く掘ろうとすれば、地下水が湧出して掘るのを邪魔しますから、掘削深度に相当する高気圧をかけてその湧出を防ぎ、地下水の動きを封じながら掘削機を使って掘削していく。これがいわゆる圧気工法ですが、東京では、昭和32年に永田町付近の地下鉄工事にシ

ールド工法が採用されて以来、多くの工事にこの圧気工法が用いられてきました

先程申しましたように、東京砂礫層は構造物の支持層ですから、ビルを建てるにしても、高速道路を作るにしても、この砂礫層まで掘らなければなりません。東京砂礫層の上位には沖積の粘土質の不透水層があり、本来ならば東京砂礫層は地下水が豊富にある滞水層なのですが、当時は、多量に地下水を吸み上げていたので、地下水の水位や水圧が著しく低下しておりました。酸素欠乏事故は、この東京砂礫層でおこったのです。図5・2と5・3は東京砂礫層と東京の酸素欠乏事故発生現場の分布との関係を示したものです。

まず、初期の頃に東京の都心部でおきた事故の例をお話しします。高速道路の橋脚の基礎工事では、潜函工法で、地表または川底から沖積層を掘り下げていきます。沖積層は、粘土質で不透水層ですから間隙水があり、潜函の加圧された空気は逃げ場はありません。しかし潜函の刃口が沖積の粘土層を貫通して東京砂礫層に達すると、図5・4に示すように、地下水のなくなった砂礫層中に、潜函工法で加圧されていた空気が漏れてしまうのです。それで、潜函内の理論気圧がたもてなくなる。高速道路の橋脚の工事ですから、50m間隔位で何本もの潜函がたつわけです。そうしますと、そのなかには掘削中の潜函もあれば、砂礫層まで掘り終えて、送気を止めている潜函もある。酸素欠乏空気が噴出して事故をおこしたのは、このような減圧したり、圧力をかけていない潜函なのです。

それで、これを実験的に確かめてみようというわけで、約70mはなれた位置に潜函工法とウエ

図5・1 - 年別酸素欠乏症発生状況
<労働衛生のしおり(昭和58年度)より>

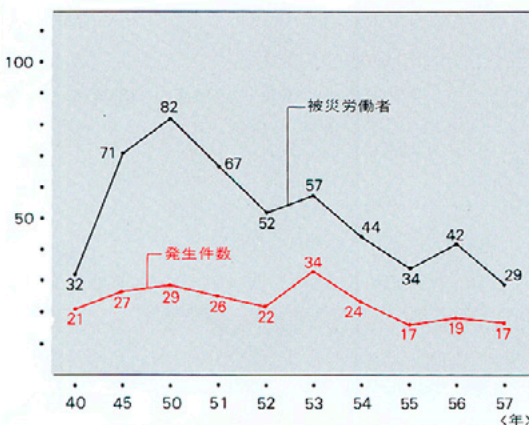


表5・1 - 空気の組成

成分	体積百分比 (%)
酸素 (O ₂)	20.93
窒素 (N ₂)	78.10
アルゴン (Ar)	0.9325
炭酸ガス (CO ₂)	0.03
ネオン (Ne)	0.0018
ヘリウム (He)	0.0005
クリプトン (Kr)	0.0001
キセノン (Xe)	0.000009

表5・2 - 酸素濃度低下の人体への影響 (Henderson & Haggardの分類)

吸気		動脈血中		動脈血の酸素飽和度 (%)	症状
酸素濃度 (%)	酸素分圧 (mmHg)	酸素分圧 (mmHg)			
16~12	120~90	60~45	89~85	脈拍、呼吸数の増加、精神集中に努力がいる。こまかい筋作業がうまくゆかない、頭痛	
14~9	106~68	55~46	87~74	判断力がにぶる、発揚状態、不安定な精神状態、刺傷などを感じない、酩酊状態、当時の記憶なし、体温上昇、チアノーゼ	
10~6	76~45	40~20	74~33	意識不明、中枢神経障害、けいれん、チアノーゼ	
10~6の持続またはそれ以下	45以下	20以下	33以下	昏睡→呼吸線後→呼吸停止→6~8分後心臓停止	

ル工法とで同時に掘り、両者の基礎を砂礫層に達しさせておきました。そうしますと、次の3つのことがわかりました。

潜函基礎の間に圧力の差があるとき、潜函基礎内に圧入した空気は、砂礫層を通過して低圧側の潜函基礎内に噴出し、低圧側潜函基礎内では酸素欠乏を起しやす。

長期間にわたり継続して送気し、2つの潜函の間の砂礫層が完全に酸化されると、低圧側潜函基礎内に噴出してくる空気の酸素濃度は低下しない。しかし送気をやめ、しばらくしてから送気を再開すると、酸素欠乏空気が噴出する。

砂礫層に到達した潜函基礎に継続して加圧した状態から、送気をやめると、ある時間たつと潜函基礎内が酸素欠乏になる。

こうした実験をふまえて事故の事例を調べてみますと、地下建設現場での酸素欠乏事故発生のメカニズムは、図5・5に示すような4つの型があることがわかりました。第1番目は、砂礫層からの湧水がないので、加圧をやめると潜函内の圧力がさがり、砂礫層中に圧入された空気が潜函内に逆流してくるケース。

2番目は、いまお話ししました砂礫層を通過して低圧側の潜函に酸素欠乏空気が噴出する。砂礫層の中を通り抜け、貫流するケースです。

3番目は、例えばシールド工法で地下鉄工事を行なった場所を、電話工事などでもう1度掘る時に、酸素欠乏空気が噴出するケースです。これは地下鉄工事の時に砂礫層中に圧入された空気が、そのまま地層の中に埋没されている。そこは滞水層ではなくて滞気層になっていて空気がたまっている。そこを電話工事でもう1度掘るから酸素欠乏の空気がでてくるわけです。

図5-4 - 酸素欠乏垂気の砂礫層での貫流

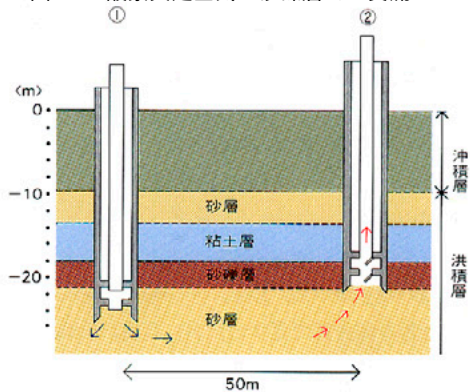


図5-2 - 酸素欠乏事故発生場所の分布

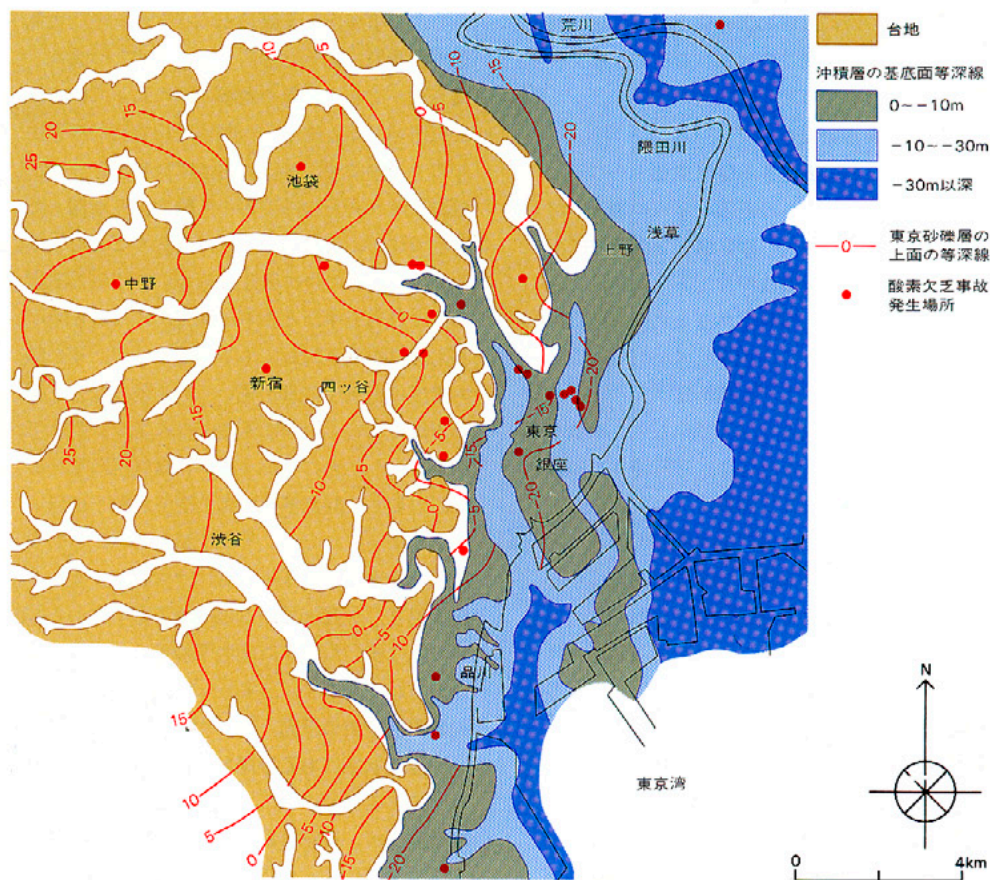


図5-3 - 東京下町の酸素欠乏事故発生現場と地質との関係

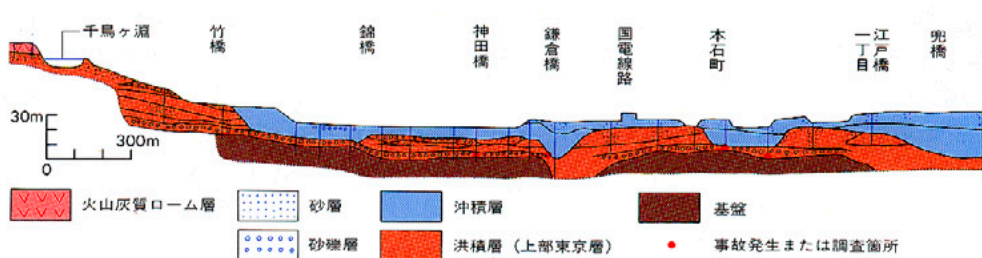
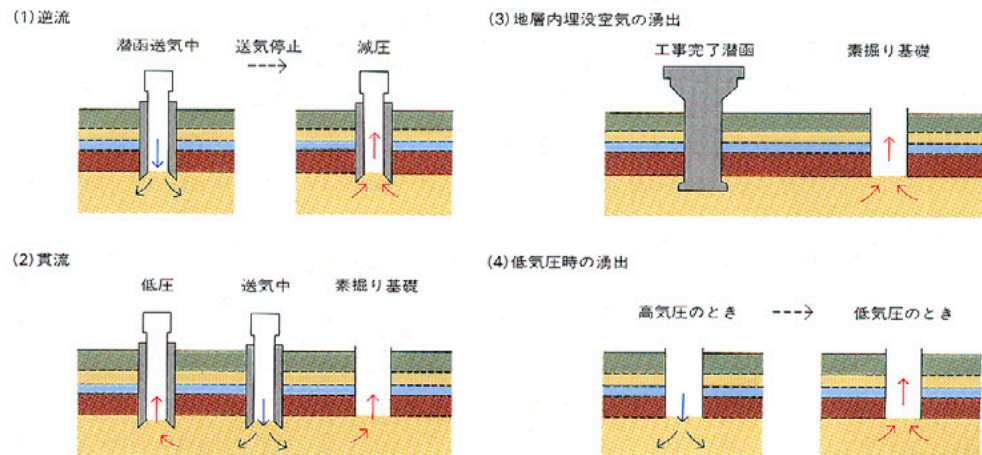


図5-5 - 基礎坑内酸素欠乏の発生のしくみ



最後は、高気圧の時に砂礫層の中に入った空気が、低気圧の時に酸素欠乏空気となって出てくるとい現象です。このケースを次に少しくわしくお話しします。

砂礫層の呼吸現象

- 低気圧と共に噴出する酸欠空気 -

酸素欠乏事故がおこった既設のビルの地下室に現場検証に行ったさい、酸素濃度を測定しても21%あるので、何故事故がおこったのか、よくわからないことがしばしばありました。ただ以前、硫黄鉱山が盛んに採掘されていた頃に、低気圧が通過すると、岩石の割れ目に入っていた空気が酸素欠乏空気となって湧出して、事故をおこした事例があったのです。それで東京の地下でも、このようなことがおこるのではないかと考え、低気圧と酸欠空気との関係を調べてみたのです。東京砂礫層は、本来は滞水層ですから、以前からビル用水のため井戸が掘られストレーナーが沢山あります。これを縦の穴とすれば、地下鉄、電話、下水道などの圧気工法が各所で行われていますから、横の穴もいたるところに走っている。いうならば東京砂礫層は、縦横十文字に穴があいていることになりす。

しかも、地下水の多量の揚水のために、広域にわたって地下水位が低下しているので、砂礫層の含水率は大へん小さくなっている。そうしたところへ、圧気工法により大量の空気を送り込むわけですから、東京砂礫層は、滞水層から滞気層にかわってしまっています。しかも、縦横十文字に穴があいている。ですから、こちらから押せば、あちらから酸素欠乏空気が噴出するという具合で、大気圧との関係を調べるためには、圧気工事の影響のない日を選ばないと本当のところはわかりません。

そこで東京の虎の門実業会館の地下室にある深井戸をお借りして、年末から年始にかけて測定したのです。図5・6がその結果で、これは昭和46年12月28日から47年1月10日までの測定結果です。当時、虎の門付近では、東京駅の地下駅から品川へ向って地表から30mの深さのところを横須賀線の工事が行われていました。それで、この影響をできるだけ少なくしようと考えると正月休みを選んだわけです。

そうしますと、約2週間の間に低気圧が2回通過し、それに伴って酸素欠乏空気が2回噴出しました。高気圧のときには砂礫層の中に空気が吸い込まれます。噴出量の最大値は1分間に

156、吸込量の最大値は1分間に75です。そして、噴き出しと吸込みのパターンは、大気圧の変動のパターンと同じなんです。つまり、高気圧がくると空気が地層の中に入っていき、低気圧がくると地層から酸素欠乏空気が噴き出してくるのです。測定のとときに流量計と一緒に酸素メーターをつけておいて酸素濃度を測ったわけですが、そうしますと、当然のことですが、地表から地層の中に吸込まれていく空気の酸素濃度は21%です。ところが低気圧になると地層から空気が噴き出してくるわけですが、その酸素濃度は低気圧の日が続いている限りはどんどん下がっていく。図にみるように7.5%まで下がりました。ところがそれが、高気圧に変わると、一転して酸素濃度21%の空気が地下に吸い込まれていくのです。そこで私たちは、この現象を砂礫層の呼吸作用と名付けました。ビルの揚水用井戸が残っているのは地下室ですから、雨の降り続いたときには地下のトイレには行かない方が安全です。(笑)

酸素欠乏空気の原因

- 還元状態にある砂礫層とその酸化 -

以上述べてきたように、東京の都心部での酸素欠乏事故は、東京砂礫層が関係しています。では、砂礫層に入った空気が、どうして酸素欠乏空気に変身して出てくるのか。これを知るためには、地下に広がる地層の堆積環境、地層中の鉄鉱物、地下水の性質などを総合的に調べる必要があります。

東京砂礫層の上位にある沖積層からは、さきほどから話額になっているピビアナイト、藍鉄鉱〔 $Fe^{2+}_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 〕が、埋没した葦の髄の中からしばしばできます。この鉱物は、元来無色なのですが、空気に触れると Fe^{2+} の一部が酸化して Fe^{3+} となり青～青緑色に変色します。地中に無色透明な状態で藍鉄鉱が存在するということは、鉄が Fe^{2+} の状態であることを意味します。また、採集直後の沖積層のボーリング・コアの酸化還元電位(Eh)を測定すると、-100～-200mVを示し還元性です。地下鉄工事現場で掘削中の洪積層の青色シルトのEhも-100mV、五反田附近の高速道路の橋脚基礎工事現場で測定した東京砂礫層のEhは、じつに-350mVでした。このように地下の地層は、沖積層、洪積層ともに還元状態にあることがわかりました。

地下水がなくなった東京砂礫層の砂礫の表面は、

褐色の皮膜に覆われていますが、地下水を多く含む東京砂礫層の色は、掘削直後では青緑色をしています。これが空気に触れると礫の表面に褐色の水酸化第二鉄〔 $Fe(OH)_3$ 〕の皮膜が付着してきます。この砂礫のトータル Fe_2O_3 (酸化第二鉄)は9.14%、塩酸で溶ける鉄分は4.68%でした。砂礫中の鉄分全体の約半分が塩酸に容易にとける鉄なのです。この可溶性鉄分の大部分は、砂礫の表面についている水酸化第二鉄〔 $Fe(OH)_3$ 〕なのです。

東京砂礫層の中に含まれている地下水の化学分析もやりました。地下水中に溶けている2価の鉄(Fe^{2+})の量は、山の手台地でも下町でも、東京砂礫層のものは、その上位や下位の地層のものに比べて桁違いに多いのです。昔、井戸を使っていたとき、井戸の蛇口に木綿の袋をつけていましたが、しばらく使っていると、その袋に黄褐色の水垢がついてきます。これは水に溶けていた Fe^{2+} が白い水酸化第一鉄〔 $Fe(OH)_2$ 〕となり、それが空気に触れて黄褐色の水酸化第二鉄〔 $Fe(OH)_3$ 〕になって、袋に水垢として付着したわけです。

この変化は、空気が充分にある地表でおこるので、酸素が消費されても酸素欠乏にはなりません。しかし還元状態にある地層中に、圧気工法で人工的に空気を圧入したり、高気圧のときに地中に吸い込まれていく場合には、空気の量は地表と違って全く補充のきかないごく限られた量でしかありません。それで、還元性の地層に入った空気中の酸素が消費されるというか、食われてしまうのです。こうして、還元性の地層で地下水のなくなったところでは、酸欠空気が充満することになります。

ですから東京砂礫層の場合には、酸素をくうのは地層中に含まれる Fe^{2+} が主役なんです。もちろん沖積層や洪積層中には、間隙水以外にも有機物や土壌コロイドや不安定な塩類があり、酸素と結合しやすいものもありますから、このような物質も一役かっていることは間違いありませんが、しかし主役は Fe^{2+} と考えてよいかと思えます。

東京砂礫層の砂礫をふるいでふるって、大きな岩石の礫を除いて、粒度が20～80メッシュの間の鉱物を顕微鏡で見ましたが、石英、長石、角閃石とそれらの風化物が多く、鉄鉱物としては磁鉄鉱(Fe_3O_4)と菱鉄鉱($FeCO_3$)が見られましたが、黄鉄鉱(FeS_2)や磁硫鉄鉱($Fe_{1-x}S$)

のような鉄の硫化物はありませんでした。

このように、東京での酸素欠乏事故の遠因には、広範囲にわたる地下水位の低下があります。そして、地下滞水層が地下滞気層に変わってしまったところで、酸素欠乏をひきおこす主役となる物質は、還元状態にある地層中の間隙水に含まれている2価の鉄イオン(Fe²⁺)ということになります。

海成粘土層と圧気工法

- 高熱化現象と硫酸の湧出 -

では、地下の地層に硫化鉄がある場合には、地下工事にともなってどのような現象がおこるか。じつは、その典型的なケースが、昭和42年から43年にかけて大阪でおこっているのです。

東京の酸素欠乏事故の発生地点は、地下水の低下地域が西の方に広がるにつれて、新宿や池袋でおこるようになりましたが、そのような時に東京で全く経験しなかった事件が、大阪の地下鉄堺筋線のシールド工事でありました。それは、掘削の切羽の発熱、地下工事をやっている場所の上の歩道に30位の蒸気が噴出し、シールド内部の圧気用パイプが地下水により腐食してしまうという事件です。その時の地下水のpHは、2.4という強酸性です。

その地下鉄工事の場所は図5・7に示すとおりで、ここは昔の松坂屋があったところです。日本橋3丁目から恵美須町に向って工事が進められていました。ここは上町台地のすぐ近くで、上町、天満から千里丘陵に向って南北性の隆起軸があるので、基底面が盛り上がっています。そのため断面図にあるように大阪層群上部の地層が地表下5m位の浅い所に顔を出しています。そこに砂層に挟まれて海成粘土層があります。こうした海成粘土層のところ、つまり、さきほどの市原先生のお話にありましたようにパイライト(黄鉄鉱)のような硫化物をたくさん含んだ粘土層の真ん中を、シールド工法で大量の空気を送り込んで掘り進んだ。ですから、これは東京の都心の場合と大分様子が違います。昭和42年の11月初の気温が20位のときに、図のE地点では80以上、Jの地点でも80近くまで温度が上がり、蒸気が噴き出してきて大変な騒ぎになりました。そのときのシールド工法の送気の圧力は0.4kg/cm²と記録されています。各地点の温度の変化は図5・8のとおりです。その年は年内いっぱい工事が続けられ、正月休みをはさんで翌昭和43年の1月5日から工事が

図5・6 - 地下酸欠空気の噴出と井戸の呼吸作用一東京虎の門の例

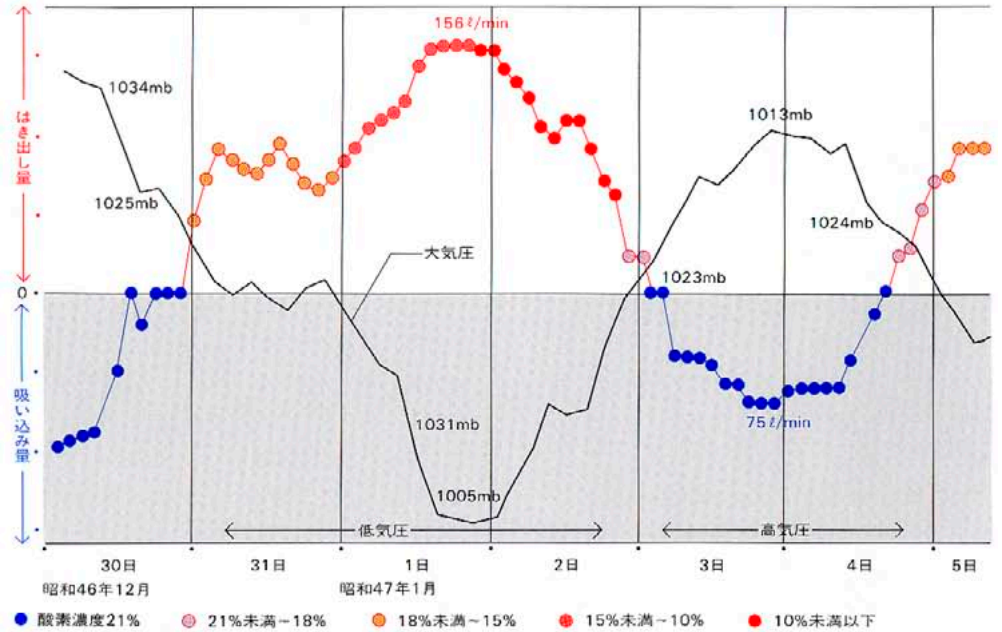


図5・7 - 大阪日本橋地区シールド工事

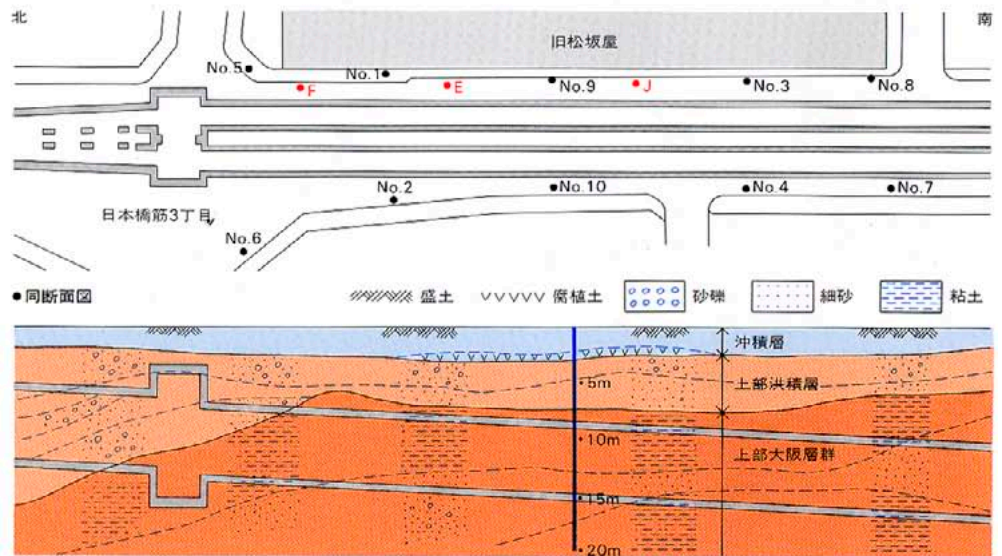


図5・8 - シールド工事における噴気の温度変化

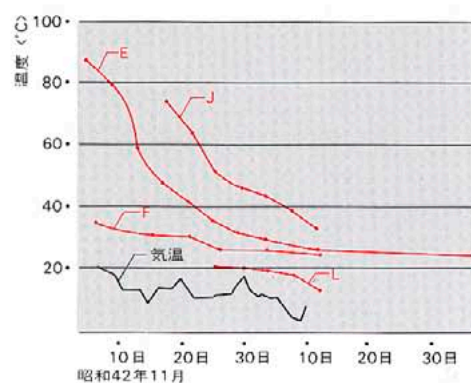


表5・3 - 大阪市日本橋シールド地点分析表

ボーリング地点	No.1 55リング	No.9 83リング	No.4 110リング	No.7 140リング
深さの範囲	G.L. -6.0-7.5	4.5-6.5	3.5-6.0	3.5-6.0
土の種類	細砂、粗砂 及びシルト	細砂	砂礫及び 細砂	砂礫及び 細砂
温度(°C)	26-29	16-20	28-30	20-21
pH	2.4-2.8	2.8-3.6	2.8-5.2	3.8-6.9
EH(mV)	425-530	305-400	347-422	320-400
S ²⁻ (mg/100g)	-	330	330-370	1210- 2640
SO ₄ ²⁻ (mg/mg)	232-306	356-400	316-300	23-41
測定日	昭和43年2月30日-43年4月20日			

〈注〉 温度は切羽の土の温度を示す

再開されました。そうしますと、今度は、内部のシールドの圧気用パイプが地下水によって腐食され、そこから漏気しているのが発見されました。そのときの地下水のpHをはかると2.4の強酸性を示し、硫酸イオン(SO₄²⁻)は25,900ppmという驚くべき値を示しました。

同じ年の1月末には、この日本橋シールド(日本橋-恵美須町)から北へ約2km離れた船場シールド(堺筋本町-長堀橋間)で、送気圧0.4kg/cm²で掘削したときに、砂利層が47になり、その近くの地下水のpHは3.5、硫酸イオンが5,600ppmもありました。

さきほどのお話しでは、大阪層群の海成粘土に含まれている黄鉄鉱が地表面で風化されると硫酸を生じ、それが、岩石のなかのカルシウムと結合して石膏ができます。これは自然現象で、長い年月の間のおだやかな酸化により硫酸が形成されるわけです。ところが、いま私がお話ししました日本橋シールドでの発熱現象と強酸性の地下水の形成は、大阪層群の海成粘土に含まれている黄鉄鉱が、圧気工法により人工的に大量の空気が送り込まれた結果、急激に酸化させら

れ、発熱現象をとめないながら硫酸ができ、圧気用パイプを腐食させたのです。

発熱現象と酸素欠乏空気の同時発生さて、その後東京の地下建設工事現場での酸素欠乏事故は、都心部からどんどん西の方に移動してきました。中央線の中野駅近くのビルの建設のときには建設業者の人は、東京砂礫層は危険な地層であることをすでに承知していました。そこで、深礎坑を東京砂礫層にうつときは、酸素濃度を測定するなど十分注意して工事したので事故はおこりませんでした。しかし、地下2階の集水槽で事故がおきました。このときの悪役は、東京砂礫層の上位にある武蔵野礫層と呼ばれる段丘砂礫層なのです。このように、酸素をくうのは東京砂礫層だけではないのです。還元状態にある地層では、条件さえ整えば、酸素欠乏事故は何処でも発生するわけです。ただ東京では、大阪のような発熱現象は、その頃までは全くありませんでした。

ところがその後大分たってから、圧気工法に伴う発熱現象、強酸性の地下水の生成を東京で経験することになったのです。しかもこの場合に

は、酸素欠乏空気の発生というおまけつきでした。それは、昭和51年のことで、私はすでに秋田に移っていたのですが、東京の建設業の人から、酸素欠乏の心配がある上に発熱現象があるという電話が入ったのです。場所は東京の西郊の府中で、東京競馬場の近くです。図5・9が、そのときの工事の断面図で、この図は土木の人が描いたものです。図の右上方に立川ローム層と立川礫層があり、一段下がった段丘の上に青柳ローム層と青柳礫層があります。そして、これらの礫層の下位に上総層群が分布しています。この上総層群というのは、大阪層群と地質時代を同じくする関東の地層で、東京でも多摩丘陵の近くになれば、地表近くに分布しています。この図では、ボーリングで採取した土の色が示してあり、土が青い色をしているところは青色の斜線、土が茶っぽい色をしているところは黄色の斜線で示してあります。大ざっぱに言えば、青色は還元帯、茶色が酸化帯に区別できます。工事は中央高速道路の方から甲州街道の方に向かって進められました。図の下には、何番目のリング数に当たるかという数字と、掘削した距離

図 5-9 - 府中市寿町シールド工事断面

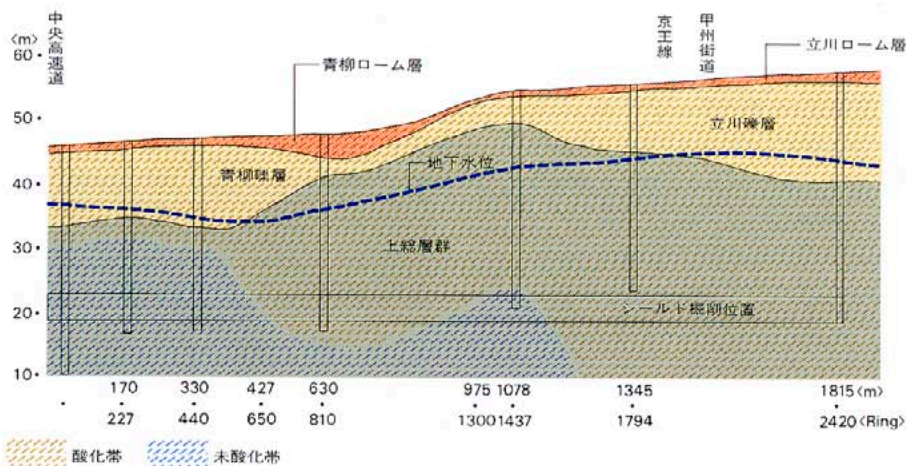


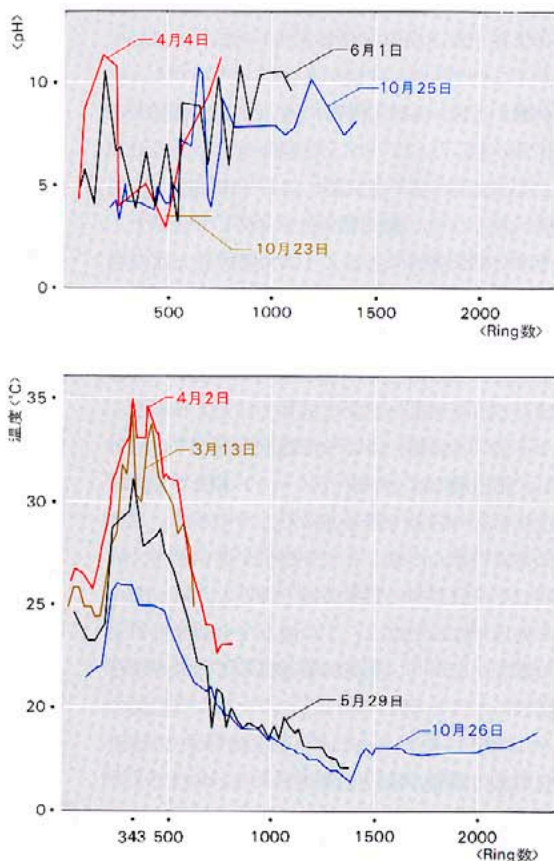
表 5-4 - シールド工事中の酸素濃度と温度

9月15日	仮掘進開始 (80Ring, 圧気1.20kg/m ²)
10月27日	立坑内断気 : 酸素濃度15%
10月28日	漏気部内 : 酸素濃度10%
11月21日	本掘進開始 (圧気1.20kg/m ²) 外気 : 13.2°C 立坑下 : 13.5°C ロック外 : 14.2°C ロック内(加圧時) : 30.1°C 坑内 : 32.0°C 切羽 : 32.0°C

表 5-5 - 掘削中の湧出地下水の性質

採取位置 Ring	pH	酸化還元電位(mV)	全硫化物 ppm	硫酸イオン ppm
観測坑 (立坑際)	7.0	+200	2.0以下	45.0
20	2.0	+438	2.0以下	7.5×10 ³
115	2.7	+380	1.0以下	1.11×10 ⁴
1382	6.9	+170	1.0以下	62.0

図 5-10 - 湧出地下水の pH と温度の変化



が示されています。

9月中旬に送気圧 1.20kg/cm²で仮掘進を始め、10月末に縦坑内の送気を止めたところ、酸素濃度が下がり15%になりました。そして11月下旬に送気圧1.20kg/cm²で本掘進を始めたのですが、今度は坑内の温度が高くなった。それで換気を行なった後に温度を測定しましたが、外気温13.2 で、切羽では32.0 もありました。しかもセグメントの間からは、酸素欠乏空気(10%)が漏れてくるという状態です(表5・4)。

図5・10は、工事期間中のシールド内の温度と、地下水のpHを測定したものです。3月から4月にかけて、227~440のリング付近で一番温度が高く、最高温度で35 でした。5月以後は徐々に下がっていきました。地下水の方は余り変化はしていません。酸性のところは最後まで酸性のままでした。

上総層群の鉱物を 線回折装置で調べると、粘土鉱物の他に、長石、石英、角閃石と黄鉄鉱がありました。セグメントの間から漏れている地下水の中の沈澱物は、石英と赤鉄鉱(Fe₂O₃)でした。

私がおの現場に行きました頃は、強酸性になった地下水のために、セグメントを止めておくボルトが1週間で腐食してしまうし、送気している間はよいのですが、送気を止めると酸素欠乏空気(10~15%)が逆流してくるというひどい有様なんです。それで、どうしようかと相談を受けたのですが、施工前の段階ならば考え方もいろいろとありますが、この段階では、どうしようもないのです。そこで、周りに井戸があるかどうか調べて下さい。酸素欠乏空気は井戸を抜け道としてシュウツと出てくるから、その付近だけ注意して、掘進の方は送気を続けていくより仕方がないといって、結局は掘ってしまいました。そのときの全硫化物や硫酸イオンの量などは、表5・5の通りです。ここでも、発熱現象に硫酸酸性の地下水が伴っています。この硫酸酸性の地下水は、上総層群の続成作用で形成されたに間違いありません。

東京はその後、地下水の規制をやりまして、今では東京砂礫層に地下水がもどってきましたので、最近の5年間では地下建設工事による酸素欠乏事故はなくなりました。また第一次産業から第三次産業まで広範囲にわたって発生する酸素欠乏事故も、さきの図5・1で示したように

減少しています。最近では、むしろ清掃業などの有機物の腐敗による硫化水素の発生による事故が多くなってきました。この酸素欠乏症と硫化水素中毒の防止のために、昭和57年春に労働安全衛生法施行令と酸素欠乏症防止規則の一部が改正されて、新しく硫化水素の問題が規則に入ることになりました。

丘陵地の造成と硫酸塩

編集 地下の工事がいまのお話しのようであれば、丘陵地の造成 たとえば千里丘陵の場合などで問題が生じたことはなかったんですか。市原(実) 千里丘陵では、万博会場をつくる時、切りとり斜面は最初60度とか70度の傾斜で造成されました。そうしましたら数ヶ月のうちに、それらの多くが崩壊してしまいました。それでももう一度、斜面を緩やかな傾斜にして作り直しておりました。さきにもいいましたように、海成の粘土は粉々に崩れるので、その崩壊堆積斜面は45度ぐらいの傾斜で安定するんです。自然の露頭でも、海成粘土の崖はだいたい45度ですが、淡水成粘土の崖は、垂直に切りたっています。

編集 そうすると、海成粘土の宅地造成というのは、大分問題がありそうですね

市原(実) 海成粘土の宅地造成というのは、問題がいっぱいあります。造成業者が、丘陵地帯の海成粘土層のところを切りとり斜面をつくる時に、土地をできるだけ広く利用できるように、垂直に近い崖をつくるわけですね。そして、そこに家を建てる。そうすると、建ててから後の崖が崩れて家がつぶれる。そういう例を、私は地質調査中によくみました。

ほかにもいろいろとあります。造成による海成粘土の風化のために、硫酸をいっぱい含んだ水が流れこんで、稲が全部枯れてしまったとか、あるいは養魚場の魚が全部死んでしまったという例もあります。

造成業者が礫まじりの砂地だと思って造成を引き受けて、いざ仕事にかかってみたら粘土ばかり、それも海成粘土ばかりだった。そうすると、ブルドーザーなどの機械の消耗がすごくはげしい。ショベルの刃先はさびつくし、タイヤなども普通の半分ももたない。それで造成業者が、「大損しました。こういうところの工事を引き受けるときは、普通よりも余っぼようけいもらわなかったら合わへん」と言って、私にこぼすんです(笑)。数えあげたらもう限りがない

ほどいろんなことがあります。庭に木を植えても芝を植えても、枯れてしまいますね。

編集 造成しない前は、こうしたところでも緑があり、人が住んでいたこともあるでしょう。市原(実) それは、現在の丘陵地は、形成されてからもう何百年いや何万年もたっていますから、一般に、表層では土壌化作用がすすみ、海成粘土も完全に風化しきっています。だから表層の土壌はおとなしいいい土壌になっているわけです。それを掘り返したり、削り取ったりして、還元状態にあるところを出すから、いろいろ問題がいっぺんに出てくるんです。

編集 造成というのは、シールドの圧気工法ほどではないにしても、いっぺんに人工的に風化させるわけだからやはり強烈なんですね。これは、さきほどのお話で、地下の海成粘土をボーリング・コアで揚げたときは何もなくて、少したつと硫酸カルシウムがでてくるということと同じ理屈ですね。

市原(優) そのとおりです。地下の海成粘土は硫黄をたくさん含んでいます。ただその硫黄が硫酸塩でないというだけです。造成すれば、それがみな硫酸塩になります。

編集 時間が大分すぎてしまいましたので、この辺で終りたいと思います。本日は、長時間にわたり大変に有りがとうございました。

鈴木敬治 = 福島大学教育学部教授

丘陵の地形・地質の概要

福島県の太平洋沿岸には、阿武隈山地の東縁に南北に細長くのびる2つの丘陵が発達している。一つは、北部の相馬～双葉地区に6～10kmの幅で南北に細長くつらなる丘陵で、これは相双丘陵とよばれる。この丘陵は、高度150m以下の緩斜丘陵で、東流する諸河川が開析して形成した数段の段丘や河谷底平野が発達している。おもに鮮新世の地層（久保間層と竜の口）層から構成される丘陵域の西側には、直線状の急斜面を境にして、高度数百mの阿武隈山地が分布している。急斜面のところには双葉断層（岩沼～久の浜構造線）が発達し、この断層の西側の阿武隈山地には古生層・変成岩類・花こう岩類などの古い時代の岩層がおもに分布している。南部のいわき市地区に発達する常磐丘陵は、古くは常磐炭田として知られたところで、相双丘陵域にくらべて幅も15～20kmと広く、かなり内陸域へ広がっている。高度200m以下の丘陵とこれを開析して発達する段丘と谷底平野とからなっている。丘陵はおもに古第三紀層（白水層群）と新第三紀層（湯長谷・白土・高久・多賀の各層群）とから構成されているが、北の地域では白亜紀層（双葉層群）も分布している。丘陵域の西方には、古生層・変成岩類・花こう岩類などのより古い時代の岩層からなる700m前後の高度の阿武隈山地が分布している。丘陵域と阿武隈山地との境界には、相双地域におけるような南北方向の明瞭な直線状の断層はほとんどみられない。しかし、第三紀層からなる丘陵域は、阿武隈山地を構成する古い時代の岩層と北西～南東の方向に発達するニッ箭・湯

ノ岳などの断層で境されて、階段的にくさび状に阿武隈山地域へくいこんだ形をとって分布する特徴を示している。

これら2つの丘陵は、時代と環境を異にするさまざまな地層で構成されているが、そのうち泥質岩系の地層には、露頭面で黄色の粉をまがしたような状態を呈するものや、さらには内側の部分にも黄色い縞模様をもつものが多く、従来から硫黄化合物との関連が推測されていた。今回、久保田鉄工パイプエンジニアリング部の協力を得て、これらの地層中に含まれる硫黄化合物の調査を行なった。以下、2つの丘陵のうち、とくに泥質岩を中心に、その堆積環境や硫黄化合物との関連について述べる。

相双丘陵と竜の口層

相双丘陵を構成する地層のうち、泥質岩の優勢な竜の口層は、仙台市付近から福島県双葉郡富岡町北方まで、100km以上にわたる太平洋沿岸地域に分布している。この地層は、富岡町付近で、多賀層群上部の富岡層に連続していると推測されている。福島県内における竜の口層（一部富岡層も含む）の分布の概要を図1に示すが、本地層は太平洋の浅海底下にも分布している。相馬市や原町市付近の竜の口層は、表1のような層位を占めている。竜の口層の下位に整合に重なる久保間層（注1）は、含亜炭層でしばしば珪砂も挟有する陸水成層であるが、竜の口層は海生の生物の化石を含む海成層で、海進時における堆積層である。

三本杉巳代治氏（1975）による松川浦のボーリングコアの解析によると、深度約 - 170m までは凝灰質シルト岩、以下深度約 - 240mまでは

泥岩と砂岩の互層からなり、下部に高かん水性のカキガイ（*Ostrea*）の貝殻化石を含むとのことである。さらに、深度約 - 300m までが亜炭を挟有する砂岩・泥岩の互層からなり、この下位には先第三紀の花崗閃緑岩を主とする花崗岩類が続いていることが知られている。深度 - 240m までが竜の口層、以下 - 300m までが久保間層であると考えられる。

相馬市付近の阿武隈山地の東縁部には、初野層のような中新世の海成層の分布があるのに、松川浦付近では欠除しているらしい。中新世の間は堆積地域ではなく、鮮新世になってはじめて堆積地域となり、陸水成層 かん水成層 海成層の順序で地層の構成が進行したことを示している。富岡町付近のボーリング資料の解析結果（江口元起・鈴木舜一両氏、1960）とあわせて考察すると、少なくとも中新世後期の間は陸地の浸食地域で鮮新世になって堆積地域となった範囲はかなり広がったらしい。

竜の口層と富岡層の分布からみると、これら両層が堆積していた海域は仙台市付近から相馬・双葉の地域（一部はいわき市北部まで）にかけて連続していたと考えられる。下部をのぞく竜の口層の堆積時には、阿武隈山地域を後背地とし、その東側の太平洋沿岸丘陵地域を堆積地域とする海域が広く広がっていたであろう。この海域は、具体的な資料に乏しいけれども、太平洋の浅海海底域にもおよんでいたであろう。

竜の口層は、下部に砂岩が優勢となるところがあるほか、中部や上部にも砂岩がよく発達するところがある（図1）。このほか、凝灰質シルト岩を主とするところでも、同時浸食によって

表1 - 相双丘陵地域の層序

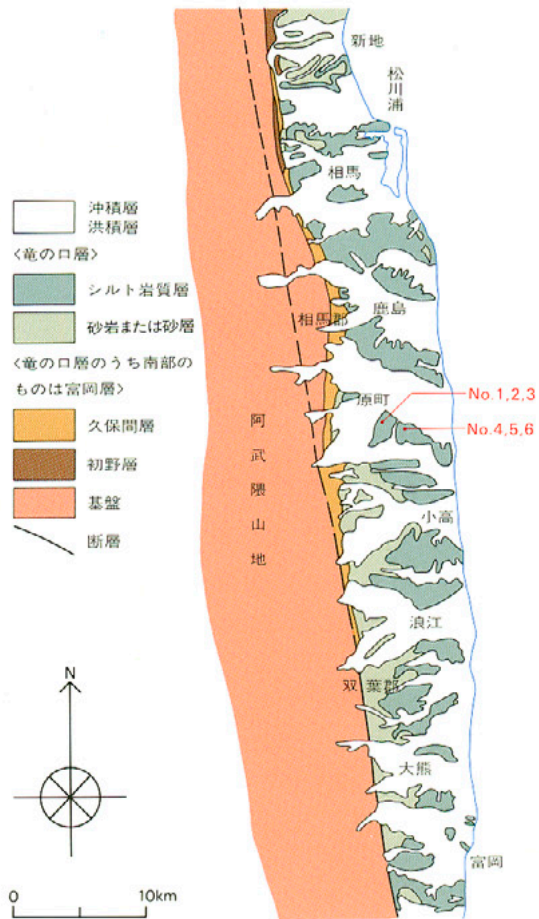
地質時代	層序	層厚	主要岩層
第四紀	沖積世	沖積層	数～20m 礫、砂、礫・砂・泥
	洪積世	第I～第VII段丘構成層 および塚原層	各層 数～20m 礫・砂・泥、泥炭
新第三紀	鮮新世	竜の口層 富岡層	250m 300m+ 凝灰質シルト岩 砂岩、砂
		久保間層 太田川層	60～100m 礫岩・砂岩・泥岩・亜炭
	中新世	初野層 湯長谷層群	150m 500m+ 細粒砂岩 砂岩・泥岩・ 礫岩・砂岩 頁岩・凝灰岩
先新第三紀	花崗閃緑岩 相馬層群	白水層群 双葉層群	

表2 - 常磐丘陵地域の層序

地質時代	層序	最大層厚<m>	主要岩石	
第四紀	第四系		砂・礫・粘土	
第四紀?	袖玉山層? 電田層	50	砂	
新第三紀	中新世中・後期 ～鮮新世	多賀層群		600 泥岩・砂岩
		中期	下高久層	130 泥岩
	沼の内層 (220m+)		70 砂岩(細粒)	
	上高久層		70 砂岩	
	前期	自主層群 (平均100m+)	170 凝灰岩・砂岩・泥岩	
		中山層	300 砂岩・泥岩・凝灰角礫岩	
		平層	100 頁岩	
		湯長谷層群 (850m> 平均500m±)	100 砂質泥岩	
		水野谷層	200 砂岩・礫岩	
	古第三紀	漸新世	滝夾炭層	150 砂岩・泥岩・凝灰質岩
白坂層			150 泥岩	
白水層群 (600m> 平均450m±)			100 砂岩(細粒)	
浅貝層			400 砂岩・礫岩	
石城夾炭層	400 砂岩			
新期白亜期	双葉層群	400 砂岩		
基盤				

<おもに須貝ほか(1957)による>

図1 - 相双・丘陵における竜の口層の分布

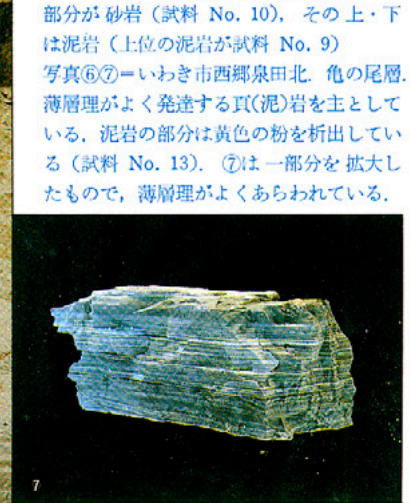
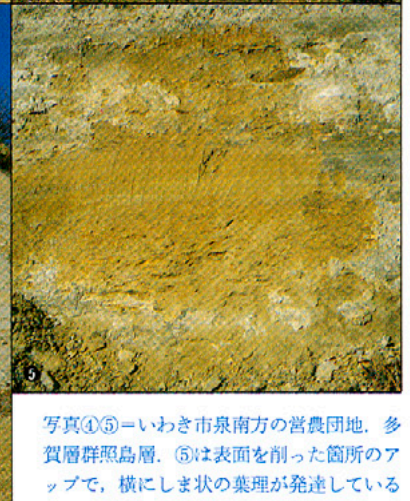
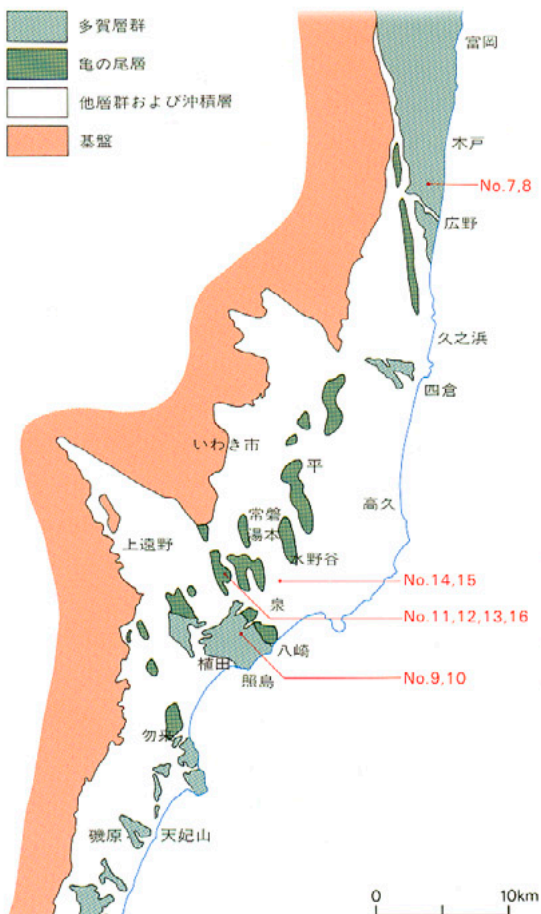


写真①＝原町市天狗田。竜の口層のシルト岩。試料 No. 1 は露頭表面，試料 No. 2 は同一箇所でも10cm 内部のもの，このシルト岩は暗灰また灰色で，凝灰質，黄色の粉を析出しているほか，内部にも黄色のしま模様がいっている。

写真②③＝原町市前谷地西方。竜の口層の露頭。③は表面を削った箇所付近のアップで，上部の濃い褐色は砂岩（試料 No. 6），中段の黄土色の部分（新鮮なところは青灰色）はシルト岩（試料 No. 5），下部はシルト岩（試料 No. 4）で，表面を削った新鮮な部分は暗灰青色を示す。



図2 - 常磐丘陵における多賀層群と竜の尾層の分布
＜須貝ほか（1957）原図に一部加筆＞



写真④⑤＝いわき市泉南方の営農団地。多賀層群照島層。⑤は表面を削った箇所のアップで，横にしま状の葉理が発達している部分が砂岩（試料 No. 10），その上・下は泥岩（上位の泥岩が試料 No. 9）

写真⑥⑦＝いわき市西郷泉田北。竜の尾層。薄層理がよく発達する頁（泥）岩を主としている。泥岩の部分は黄色の粉を析出している（試料 No. 13）。⑦は一部分を拡大したもので，薄層理がよくあらわれている。

もたらされた泥質岩の礫を含む凝灰質砂岩の薄層がしばしば挟有される傾向がある。また、シルト岩中にも、浮石や天然木炭片などが含まれるところが多く、活発な火山活動の影響をうけながら、泥質岩ほかの地層が積成したと考えられる。

下部や中部の砂岩の優勢な地層には、しばしば化石床型の貝化石群集が含まれている。浪江町西部で竜の口型動物群の産出があるが、これにはいくらか暖流系の要素が混在する特徴はみられるものの、顕著な内湾性（かん水性）のものはみだされていない。シルト岩の部分からは、鯨の骨格や脊椎骨などの化石がしばしば発見されている。しかし、高かん水域の存在を指示する *Ostrea* などの化石は竜の口層の下部にみだされているのみである。

竜の口層は沿岸域における堆積物で、中・上部のシルト岩の優勢な地層はいくらか深いしずかな海底の泥質帯の堆積物と考えられる。しかし、しばしば波浪や海流の影響をうけて、粗粒の砂や火山噴出物などが挿入的に堆積したような条件のところであったと推測される。当時、いくらか湾入的地形が存在したとしても、どちらかという外洋性の沿岸域に泥質帯が優勢で砂質帯をともなう堆積盆が出現していた。そして、泥質帯のところでは比較的しずかな環境が優占し、細粒の碎屑物が浮石や火山灰とともにかなり急速に堆積し、各種の生物の遺骸も多量に埋填されていたであろう。このような泥質帯の堆積物は還元状態にあったろうと推測される。表3に示すように、このような堆積物から、露頭でpHが低く硫化物が検出され、硫黄が多量に含まれる暗色のシルト岩（試料No. 1, 2, 4）が生じたものと考えられる。しかし、時々波浪や海流の影響をうけて、前述したような環境が中断された。このような時に堆積した淡色の砂岩（試料No. 3, 6）やシルト岩（試料No. 5）には、硫化物は検出されないが、痕跡程度であり、硫黄も殆んど含まれていない。

常磐丘陵と多賀層群

須貝貫二氏ほか（1957）により提唱された多賀層群は、シルト岩を主とし、あいだに砂岩を挟有する岩相を示すが、図2に示すように、北部の福島県双葉部富岡町からいわき市四倉までの地区と、南部のいわき市泉から茨城県日立市久慈町付近までの地区と、2つの地域にわかれて分布している。表2に示したように、多賀層群

はいわき市付近に分布する第三系のなかで、もっとも上位を占めて発達している。多賀層群の多くは鮮新世のものと考えられていたが、最近の浮遊性有孔虫や珪藻などの微化石の研究結果では、大半が中新世中～後期のものであると考えられている。

北部の地区に分布する多賀層群のうち、四倉付近に分布するものは四倉層とよばれ、久の浜以北に分布するものは下位より広野層、富岡層に区分されている。四倉層と富岡層は前節で述べた竜の口層に対比され、層相も竜の口層のシルト岩質の部分と砂岩質の部分とに、それぞれ類似している。一方、いわき市泉以南に分布する多賀層群のなかで、泉～植田付近に分布するものは照島層と称され、中新世後期から鮮新世初期の堆積層と考えられている。また、多賀付近における多賀層群は下位より下手綱層・小浜層に区分され、中新世中～後期の地層と考えられている。以上のように、北部の地区の多賀層群の上部（富岡層と四倉層）は竜の口層の延長にあたり、鮮新世のものと考えられるが、北部の地区の広野層や南部の多賀層群のほとんどは、より古い中新世中～後期のものと考えられている。また、多賀層群はそれぞれの分布域の東側の太平洋の浅海底にも分布するが、海岸ちかくの海底で向斜構造を形成していると考えられている。

北部地区の多賀層群

北部の地区では、凝灰質シルト岩を主とし、あいだに砂岩の薄層や泥岩・砂岩の互層を挟有する。とくに、砂岩の優勢な地層は富岡層と広野層の下部に多い。今回、調査・分析を行った富岡層の試料（No. 7, 8）は、このような部分で、表3に示したように、pHは6～7で硫化物も検出されていない。

広野付近の富岡層下部には化石床型の貝化石群集が含まれている。このところの砂岩層や砂礫岩層中には、同時浸食によってもたらされた泥岩の礫がしばしば含まれる。貝化石群集はほとんどが浅海底層である。富岡層のシルト岩には、一部の層準をのぞいて、底棲の石沢質の有孔虫化石は乏しいが、放散虫・珪藻・海綿骨針などの微化石などに富むことが知られている。一部の層準で豊富に含まれる底棲有孔虫群集は、その組成上の特徴からかん度の低い沿岸性の環境を示しているとされている。広野層は無層理のシルト岩からなり、産出する化石群集は比較的

安定した外洋性の浅海底の環境を示すと考えられている。

南部地区の多賀層群

南部の地区では、磯原以北の多賀層群は無層理のシルト岩からなり、含有される底棲の有孔虫化石群集はいずれも外洋性の浅海底における環境を示しているという。しかし、磯原以南のものは沿岸性の浅海底の環境（三角州的環境）を示していると考えられている（須貝貫二氏ほか、1957）。

多賀層群については、層位と層相の解析の上でなお多くの問題が残されているが、大局的には全体として沿岸域から外洋域にかけての浅海底における泥帯の堆積物を主としてしていると考えられる。おそらく、竜の口層の場合と類似の条件で堆積が行われ、泥帯の堆積物は還元状態で有機物量も多かったのではなかろうか。今回の調査・分析は、いわき市泉南方の照島層の一地点（試料No. 9, 10）のみであるが、泥岩・砂岩ともにpHは3～4と低く、硫化物が検出され硫黄も多い。露頭における性状からは同様の結果を予測させるところが多く、今後の検討がのぞまれる。

常磐丘陵と竜の尾層

この層は、北は福島県双葉郡大熊町から南は茨城県北茨城市付近まで分布している（図2）。いわき市平から泉付近までの地域でもっとも厚層で、広域にわたり分布している。この地区は、ニッ箭・湯の岳の両断層にはさまれた地域で、竜の尾層は約100mの厚さを有している。この地域の北方、南方および西方では薄層となっている。中新世前期の湯長谷層群中の一累層で、下位の水野谷層から漸移し、上位の平層によって整合におおわれている（表2）。

頁（泥）岩からなり、砂岩や凝灰岩の薄層をはさみ、層理は明瞭である。新鮮な露頭では暗灰色～帯紫灰色頁岩で、ある程度時間が経過した露頭では黄色い粉をまぶしたような状態となっている。かなり風化が進んだ露頭では灰白色になり、表面に褐色の渦巻状の模様を生じ、こまかい板状にはくりする。平～湯本の地域では珪質頁岩からなり、双葉や多賀の地域では珪藻質頁岩からなり、軟質で葉片状に成層して保存の良い放散虫や珪藻の化石を含む。多賀の南部や上遠野などの地域では珪藻質砂質頁岩からなっている。

薄層理を示す頁岩の堆積機構について、岩井淳

注1 = 標式地における久保間層は、竜の口層の上に重なるものであることがあらためて確認されている。従って、久保間層の層名をこのような層位上の位置づけで扱うことは適当でないこととなる。しかし、この研究成果は未公表なので、竜の口層の下位に重なる含亜炭層を久保間層とする従来の定義にしたがっておく。

注2 : デスモチルス = 大きな頭とがんじょうな四肢をもつ海生・草食性の絶滅動物。バクに似た形態で、海岸近くを遊泳、陸上にも上がったと推定される。中新世前期から鮮新世前期にかけて、北太平洋沿岸地域に分布していた。

一氏(1950)はつぎのように考えている。「薄層理を示す頁岩層は、リズムカルな珪藻質と碎屑性の堆積物からなり、碎屑性の堆積物の厚さは珪藻質の部分の1.5~2.0倍程度である。このようなリズムカルな堆積構造を示す頁岩は、深いしずかな海底で周期的に碎屑性と珪藻遺骸とが沈積し形成された。もっとも砂岩の薄層が挟有されているので、しばしば海流や波浪の影響をこうむるようになった。これらの砂岩層は1cm~数mの厚さで、最上部と最下部に厚いものがある。砂岩層の下位の頁岩層中には層間褶曲があったり、同時浸食による凹突面がある。」
 竜の尾層中には数~30cmの厚さで、凝灰岩がはさまれていることも注目される。
 竜の尾層は、デスモチルス(注2)の産出層としてもよく知られているが、その他の種類の化石も多い。Acila exima, Yoldia tokunagai, Lucinoma kamenoensisなどの泥帯に生息する二枚貝の化石が産出する。これらの化石は石灰質の殻は消失し、おしつぶされている。このほか、サメの歯・魚鱗・魚骨片・ウニなどの化石のほか、珪藻・放射虫・海綿骨針などの微化石もよく産出する。また、植田~勿来付近では、Liquidambar, Fagusなどの広葉樹の保存の良い葉片化石もよく産出する。このように、竜の尾層にはさまざまな生物の遺骸が多く含まれているという特徴を示している。

以上に述べてきた層相や化石相の特徴から、竜の尾層は、しばしば中断的に海流や波浪の影響をうけ砂岩層が堆積したが、全体としては深い(波浪や海流の作用のとどかない深度)しずかな泥帯の海底で堆積したと考えられる。珪藻などの遺骸が主として沈積する時期と碎屑性の堆積物が沈積する時期とが周期的にくりかえしていた。そして、少なくとも泥帯の泥質堆積物には還元状態がつよくあらわれていたと推測される。調査・分析試料(No.11,12,13)においても、頁岩からは硫化物が検出され硫黄含有量も多いが、シルト質砂岩からは硫化物は検出されず硫黄含有量もきわめてわずかで、このような環境を裏づけている。
 また、珪藻などの珪質のものの異常な発達には、東北日本における中新世前期の火山活動の影響によって生じたのではないかと考えられている。もっとも、いわき市周辺で竜の尾層と同時期の火山噴出岩類はみいだされてはいないが、竜の尾層中に挟有される凝灰岩層からみても注

目すべき点の一つであろう。
 竜の尾層の層厚と層相の変化の有様や植田~勿来付近から陸上の植物がよく産出することなどからみると、平~湯本地区に堆積盆の中心部があり、その北・南・西の三方側に堆積盆の縁辺部が存在したような古地理の状態が復元されるようにみえる。もしそうだとすると、竜の尾層の堆積期には、平~湯本の地区を中心とし、NW~SEあるいはNNW~SSE方向に長軸を有する湾入地形が生じていたとも推測される。なお、竜の尾層の上位に重なる平層中の木谷泥岩層中の泥岩は、竜の尾層中の頁岩とことなつた岩相と化石相とを有することが知られている。今回の調査・分析でも、表3に示したように、竜の尾層中の頁岩とことなる特徴を示している。木谷泥岩層は海底の堆積物であるが、ある程度波浪や海流の作用が働くなど、環元状態が生じにくい状態だったのかもしれない。
 また、竜の尾層の下位の水野谷層中の泥岩には、竜の尾層中の頁岩の場合と類似した性質を有するものがみられる(試料No.16)。おそらく、竜の尾層と類似の環境下の堆積物であろうと推測されるが、詳細は今後の検討が必要であろう。
 さいごに
 以上、考察の対象としてきたような、pHが低

く、硫化物も含み、硫黄も多く含むような泥質岩からなる地層は、東北地方においては太平洋沿岸の丘陵地域にのみ発達しているわけではなさそうである。グリーンタフ地域の新第三系のなかにも多くみいだされるであろう。日本海沿岸地域では、秋田県の船川層や新潟県寺泊層ほかの地層があげられよう。内陸山間盆地域では、新庄盆地の古口層や会津盆地の漆塗層上部などがあげられるであろう。これら各層中の泥岩は、いずれも暗灰色~黒色で有機物を多量に含み、露頭ではしばしば黄色い粉をまぶしたような析出物を生ずるような特徴を示している。おそらく、少し規模の大きい内海あるいは多島海などのような還元環境下の産物ではなかったかと推測されるのである。
 pHが低く、硫化物を含み、硫黄も多く含有する泥質岩からなる地層は、内湾とか潟とかの還元環境の卓越した海底などのほかに、有機物の量や堆積条件によっては外洋性の浅海底でも形成されるのであろう。詳細は今後の検討を要する点が多いが、上にのべたような特徴を有する泥質岩層が、丘陵域などの人間の生活と深くかわっている場に意外と広く分布していることも事実である。自然の開発や災害の対策の上でもゆるがせにできないことがらの一つであろう。

表3 - 相双丘陵および常磐丘陵の泥質岩などの腐食性調査 <久保田鉄工パイプエンジニアリング部>

層名	調査地	試料 No.	岩質 (土質)	色	比抵抗 Ω cm	pH(H ₂ O ₂)	電位 mV	水分 %	硫化物	硫黄含有率 %	抽出水				
											SO ₄ ²⁻ mg/ℓ	Cl ⁻ mg/ℓ	蒸発残留物 mg/ℓ		
相双丘陵 竜の口層	原町市 天狗田	1	シルト岩	暗灰	640	3.1(2)	-103	57	検出	0.26	857	20	1392		
		2	シルト岩	灰	532	2.9(2)	-135	49	検出	0.53	976	22	1574		
		3	砂岩	茶	6270	3.8(6)	399	28	なし	0.01	44	7	106		
	原町市 前谷地西	4	シルト岩	暗灰	285	3.0(1-2)	-109	50	検出	0.56	915	10	1500		
		5	シルト岩	灰青	2110	5.3(5)	219	45	痕跡	0.01	31	12	236		
		6	砂岩	茶	11500	5.9(6)	355	31	なし	0.01	5	8	90		
常磐丘陵	多賀層群 北部地区	富岡層	7	シルト岩	淡茶	4810	6.3(6)	299	55	なし	0.01	8	9	148	
			8	砂岩	茶	46500	6.6(7)	534	6	なし	0.01	4	4	30	
	多賀層群 南部地区	照島層	9	泥岩	黄褐色	370	3.0(3)	171	50	検出	0.55	3800	19	5836	
			10	砂岩	黄褐色	280	3.4(4)	155	24	検出	0.24	314	11	556	
		湯長谷 層群	竜の尾層	11	頁岩	暗灰	350	3.0(2)	81	36	検出	0.94	1787	10	2814
				12	シルト岩 砂岩	淡灰	2230	3.8(4)	141	22	なし	0.09	128	6	254
			本谷泥岩層	14	泥岩	灰褐色	1130	6.6(6)	187	47	検出	0.02	6	5	268
				15	シルト岩	灰黄	1650	5.9(4)	275	10	検出	0.02	55	8	208
水野谷層	16	泥岩	暗灰	460	3.3(1)	99	26	検出	2.77	2263	0	3546			

<注>測定方法は裏表紙裏面に記載

能登の丘陵と珪藻泥岩

かせの 紘野義夫 = 金沢大学理学部教授

能登の地形と地質

日本海に突出する能登半島は、主に低山性の山地と丘陵地から成り、海岸段丘地形がこれをふちどっていることで特徴づけられる。能登北部についていえば、輪島の高洲山(567m)や珠洲の宝立山(469m)などを含む山地が北側の海岸寄りに分布するほかは、おおむね300~200m以下の平らな地形を示す丘陵地が大部分を占めている。能登北部に放する人は、平らな山なみと、そこから突出するいくつかの小さな峰から成るおだやかな地形を遠望することができる。

図1に示すように能登半島南部には、宝達山(637m)や石動山(565m)周辺などに、先第三系の花崗岩や片麻岩類が顔を出しているが、能登半島の主体を成すものは、第三紀の火山岩類と堆積岩である。

第三紀の火山岩類は、漸新世後期~中新世前期にわたる安山岩質のものと、宝立山地区など各所に分布する中新世前期の石英安山岩質火砕岩とに大別される。

第三紀の堆積岩は、半島北東部の珠洲地区、半島北西部の門前地区および半島南部一帯に広く分布し、その大部分は海成層である。大別すれば、棟岩・砂岩・泥岩などから成る中新世中期の地層が最も広く分布し、主に泥質岩から成る中新世後期~鮮新世前期の地層がこれに次ぎ、砂岩・シルト岩から成る鮮新世~更新世初期の地層は、七尾以南に狭く帯状に分布する。

能登の珪藻泥岩

“能登の珪藻土”として一般に知られているものは、さまざまな形をした微小な珪藻の遺体を多量に含む珪藻泥岩のことで、コンロや断熱レンガの原料などに利用されているものである。こ

れらの珪藻泥岩には、これから述べるようにさまざまのものがあるが、いずれも、新第三紀中新世の水域に堆積して形成された堆積岩で、丘陵を構成する主要な地層の一つである。その分布面積が広く、総量が莫大な能登の珪藻泥岩は、日本有数の特異なものとして注目されている。能登の珪藻泥岩の地層としての性質(形成年代や堆積環境など)ならびに含有される珪藻遺体の種類などについては、市川渡博士をはじめとする多くの人の研究がある。また珪藻泥岩を窯業原料など各種の用途に利用するための基礎的諸性質、物理的及び化学的諸性質についても、石川県工業試験場によってとりまとめられている(注1)。

能登の珪藻泥岩としては、図1に示すように、飯塚層、塚田層、飯田層、法住寺層、和倉層、山戸田層の6者が知られている。これらの分布地域と生成年代および堆積環境を一覧で示せば表1のようになる。

分布面積ならびに埋蔵量の大きいものは、七尾市和倉地区と対岸の能登島西部にわたって露出する和倉珪藻泥岩と、半島北東部の珠洲市飯塚及び鶴飼地区に広く分布する飯塚珪藻泥岩とである。これら両者は、その性状がきわめてよく似ており、生成年代や堆積条件もほぼ同様のものと考えられる。和倉における珪藻泥岩の露頭の一例を写真に示す。写真2の露頭では、厚さ約1mの海緑石砂岩層をはさんで、その下位に赤浦砂岩層、上位に珪藻泥岩がみられる。中新世中期の浅海で堆積した赤浦砂岩層の形成後、この付近の海域は無堆積の環境となり、海緑石砂岩層がその間に形成され、中新世後期に入って還元性の海底で珪藻泥岩が堆積したことがわ

かる。暗青色の均質な珪藻泥岩は、風化面では特有な帯黄色の粉をふいたようになる。

小範囲の分布ではあるが特異なものとしては中島町山戸田などに分布する山戸田泥岩がある。これは、中新統下部の堆積岩の一部を成すもので、淡水性の珪藻遺体を主とする均質な泥岩層であり、保存のよい植物葉片化石を多産する部分もある。

半島北東部の珠洲地区には、飯塚珪藻泥岩のほか、飯田珪藻泥岩とよばれるものがある。その分布は、図2の地質図に見られるように、飯田・上戸・岡田などの小範囲に限られてはいるが、風化の進んだ部分はとくに品質が良く、濾過助剤などとして利用されている。

法住寺泥岩層は、珪藻のほか、保存のよい珪質鞭毛虫類や石灰質ナンノ化石及び花粉・孢子化石などを含み、学術上注目されているものであるが、未利用である。

珠洲地区に分布する飯塚層・飯田層・法住寺層とよばれる珪藻泥岩層の厚さや層序関係を、模式的な断面図で示すと図3のようになる。

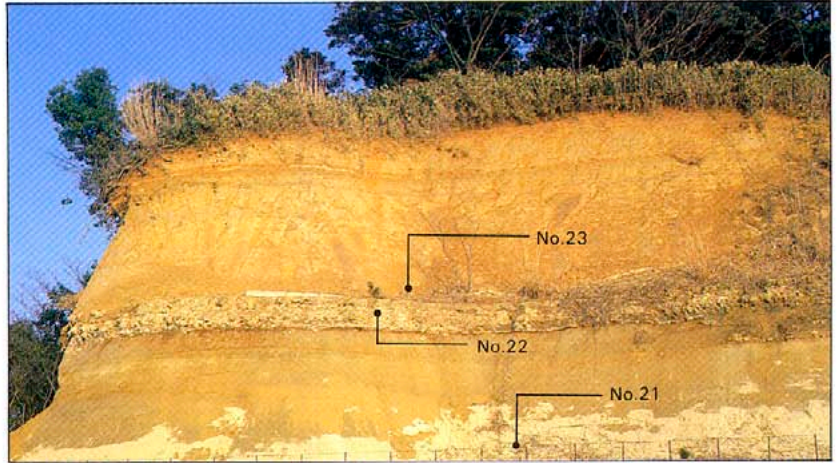
珪藻泥岩に含まれる微化石

珪藻泥岩には、珪藻のほかにも、いろいろな微化石が含まれている。珪質な微化石としては、珪質鞭毛虫類、放射虫類のほか珪質海綿の骨針などがあり、石灰質なものとしては、少量の有孔虫類や石灰質ナンノ化石が含まれることがある。また花粉・孢子化石もかなりの量含まれている。

珪藻は、葉緑素をもつ単細胞の植物で、分類上はオウショクベンモウソウ類に属し、珪酸質が沈着した固い細胞壁(殻)をもっている。生物の死後、この珪質の殻が泥質堆積物中に埋もれ、

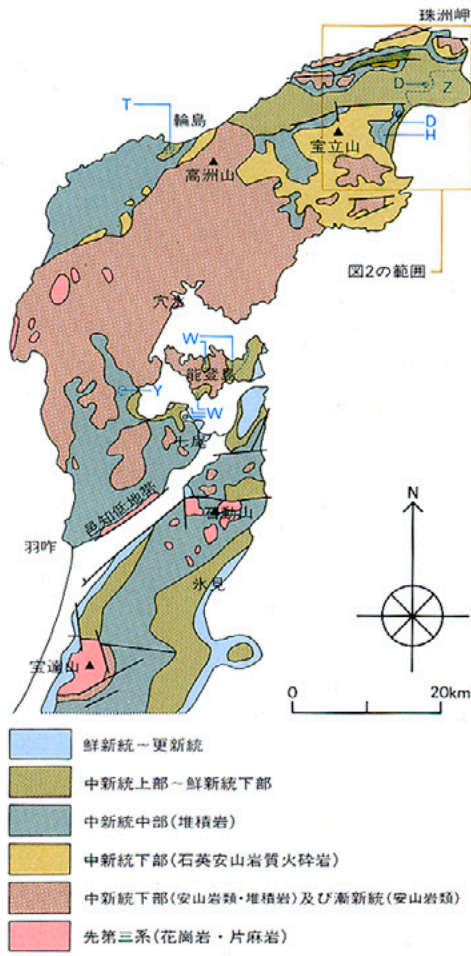


①能登島南端(屏風島)の和倉珪藻泥岩。



②和倉駅東方の和倉珪藻泥岩の露頭。No.21, No.22, No.23は腐食性調査の試料採取地点(裏表紙表3を参照)

図1 - 能登半島の地質の概要と珪藻泥岩の分布



注 Z,D,H,T,W,Yは珪藻泥岩を示す(表1参照)

表1 - 能登の珪藻泥岩一覧

形成年代	地層名	分布地域	陸上露出面積 (km ²)	最大層厚 (m)	推定埋蔵量 (×10 ⁶ m ³)
中新世後期	和倉珪藻泥岩 (W)	和倉田鶴浜能登島	7.7	60	188
	飯塚珪藻泥岩 (Z)	珠洲市飯塚正院鶴岡	22.3	200 400	750
	塚田珪藻泥岩 (T)	輪島市塚田	0.6	20	6
中新世中期	飯田珪藻泥岩 (D)	珠洲市飯田上戸岡田	1.1	40	25
	法住寺泥岩 (H)	珠洲市鶴岡西方寺法住寺	4.5	80	225
中新世前期	山戸田珪藻泥岩 (Y)	中島町山戸田土川など	1.8	20	26

注 (Y)は淡水域、他は海水域を示す。

図2 - 能登半島先端部の地質図

<紺野(編). 10万分の1石川県地質図(1977)による略図>

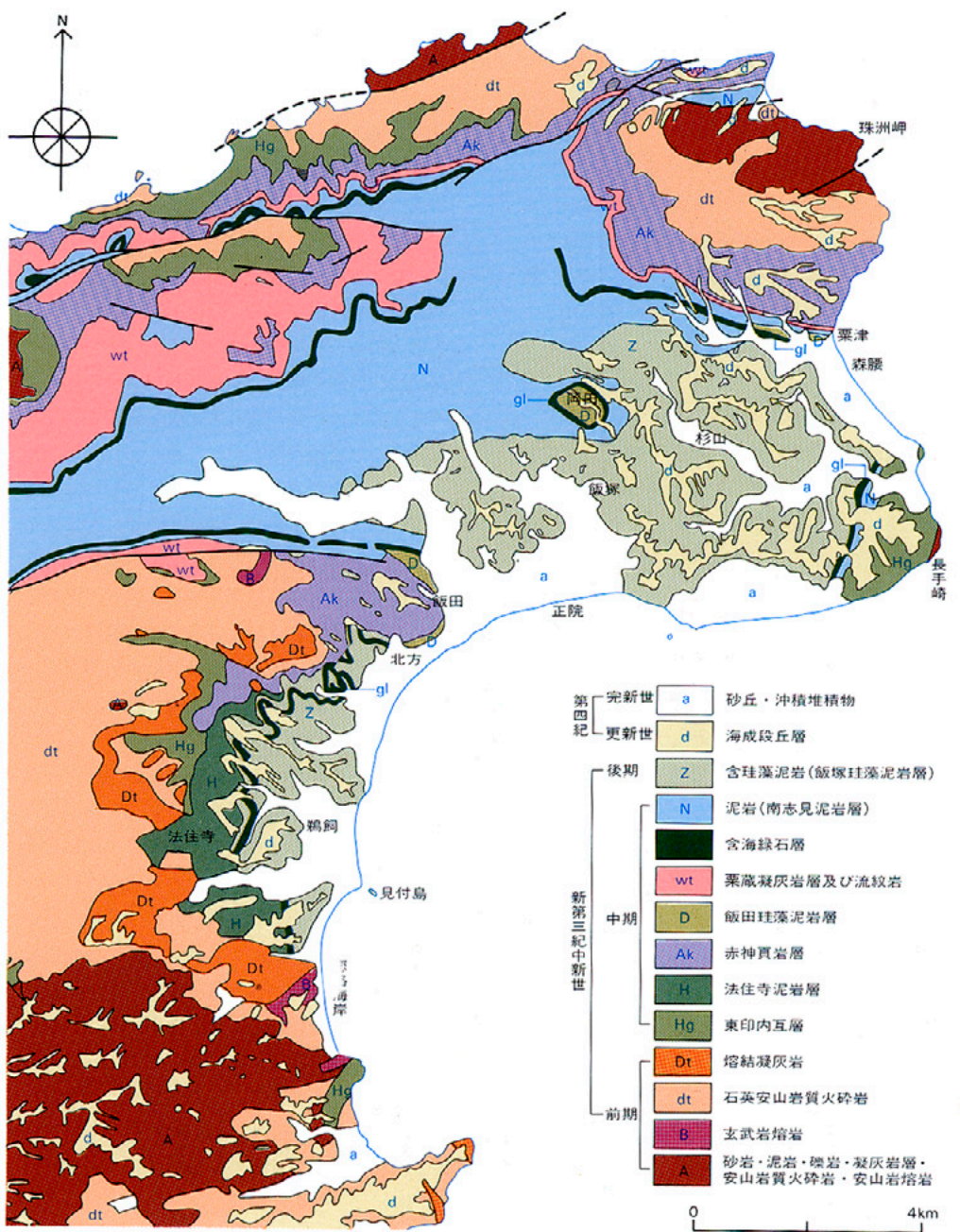
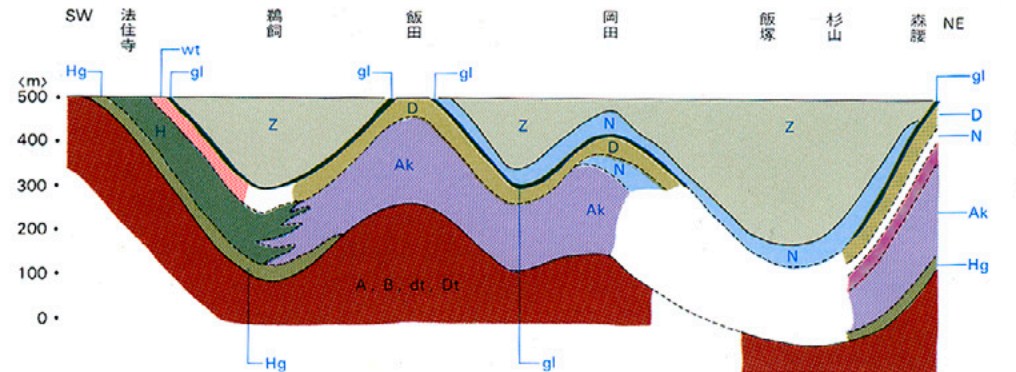


図3 - 珠洲地区における新第三系の層序関係と含珪藻泥岩の層準



遺体(化石)として残される。この細胞壁(殻)の表面には、精妙で繊細な模様があり、殻の形は円形、三角形、棒状、舟形などさまざまのものがあ。殻の外形が放射相称のものは中心目とよばれ、海水にすむ珪藻に多く、左右相称の羽状目のものは淡水中に多産する。

和倉珪藻泥岩からは、約70種に及ぶ珪藻が識別されているが、その大部分は海水中に生息するもので、とくに円形のコスキノディスクス属(*Coscinodiscus*)のものが12種も含まれている。市川渡博士による顕微鏡下のスケッチの一例を図4に示す。

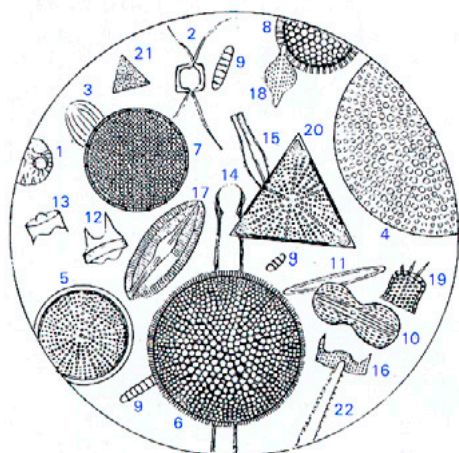
珪藻泥岩の堆積環境

能登半島に広く分布する中新世～鮮新世の泥質堆積岩中には、量の多少はあれ、珪藻遺体はどの地層にも普遍的に含まれている。これら泥質岩のうちで、珪藻遺体の量的割合がとくに多いものが、含珪藻泥岩あるいは珪藻泥岩とよばれ、その一部が"珪藻土"として利用されている。一般に、珪藻遺体の多い珪藻泥岩が堆積されるためには、

- (1)閉鎖的あるいは半ば閉鎖的な水域が存在し
 - (2)珪藻類が多量に繁殖できる生態的条件があり
 - (3)土砂の搬入量あるいは堆積速度が小さいこと
- などが必要である。とくに厚層の珪藻泥岩が形成されるためには、やや深い海底の堆積盆が、ほぼ同じ条件を保持しながら、徐々に沈降することが必要であろう。

能登の珪藻泥岩のうち、淡水成の山戸田泥岩層

図3 - 和倉珪藻泥岩中のいろいろな珪藻
市川渡1955. 原図による



- 1アウリスクス 2ケートグラス 3コココネイス 4,5,6,7,8コスキノディスクス 9ディアトマ 10ディプロネイス 11フラギラリア 12,13ゴニオテキウム 14,15グラマトフォラ 16ヘミアウルス 17ナピクラ 18ラフォネイス 19ステファノピキシス 20,21ツリケラチウム 22海綿骨針

は、中新世前期の激しい火山活動の結果生じた谷状の小さなくぼみが湖水となり、そこを埋積して生じた珪藻泥岩である。珠洲地区の法住寺層及び飯田層とよばれる珪藻泥岩は、いずれも海成であるが、その中に含まれる他の微化石などからみて、海水の動きのはげしい公海性・開放性の海域の堆積物と考えられる。飯田層には数枚の粗粒凝灰岩層がはさまっている。

最も分布の広い飯塚層及び和倉層の珪藻泥岩は、均質無層理の泥岩層で、あとで述べる化学組成からみても、酸素の供給の不十分な、閉鎖的な還元性の海底で順次累積して形成されたものと考えられる。底性の有孔虫類は少量含まれてはいるが、浮遊性の有孔虫は見出しがたく、公海からの海流の流入がなかったか、あるいはまた沈積後に石灰質微化石が溶け去るような海底条件であったことを暗示している。飯塚層及び和倉層中には、しばしば葉片や木片などの陸地起源の生物遺体も含まれているので、陸岸からは比較的近いと考えられ、今日の日本海深海部のような遠洋深海性の堆積環境ではなかったものと推察される。

飯塚層及び和倉層が海底に堆積した中新世後期頃の日本海の状態は、現在とはかなりちがったものであったと考えられる。中新世中期に古朝鮮海峡を通じて流入していた古対馬暖流は、中新世後期には勢力が衰えて、比較的陸岸に近い海域にも、海水流動の少ない還元性の海底環境が出現したとみられる。飯塚層及び和倉層の珪藻泥岩は、この時期の所産である。

珪藻泥岩の化学組成

能登の珪藻泥岩のうち、分布面積の広い和倉珪藻泥岩と飯塚珪藻泥岩についての化学分析の結果を、石川県工業試験場の資料(注1)によって表2に示す。分析試料は、和倉珪藻泥岩についてはボーリングコア試料16個と地表採取試料8個、飯塚珪藻泥岩については、ボーリングコア試料9個と地表採取試料7個である。

これら総計40個の試料の分析結果のうち、灼熱減量、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 NaO 、及び K_2O について、重量百分率で示したものが表2である。以下各項目について見てみよう。灼熱減量は10～14%の範囲内にあり、有機物、炭酸塩、含水鉱物などがかなりの量含まれていることがわかる。

SiO_2 含有量は66～72%で、多くのものは70%前後である。珪藻遺体の含有量の多いものほど

SiO_2 含有量が大きくなると思われるが、石英質のシルトを含むために SiO_2 量が大きくなる場合もある。

Al_2O_3 含有量は、おおむね6～12%の範囲内にあり、8～11%のものが多く、地表採取試料では10%以下のものが少ないのは、風化の影響によると思われる。

Fe_2O_3 含有量は、3～6%のものが大部分を占めている。 CaO 含有量は1%前後である。 MgO は表2には示されていないが0.4～2.3%の範囲内にあり、0.7～1.8%のものが大部分を占める。 Na_2O 含有量は、0.5～1.3%のものが多く、 K_2O は1.0～1.6%の範囲内に入るものが多い。上述のように、和倉及び飯塚珪藻泥岩の化学組成は、試料によって多少のばらつきはあるにせよ、ある一定範囲内の組成をもつほぼ均質な泥岩とみることができる。個々の成分含有量の変化は、含有微化石の種類と量、粘土鉱物の量比と混入シルトの量、有機物の含有量、及び風化の程度の差異などによるものと思われる。

因みに、和倉珪藻泥岩及び飯塚珪藻泥岩中に含まれる粘土鉱物は、モンモリロナイト、イライト及びハロイサイトを主とし、その量比は試料によって差異がある。ボーリングコア試料の分析結果によると、ハロイサイトは飯塚層の方が若干多く、和倉層の一部には少量の緑泥石がみられる。

珪藻泥岩中の水溶性成分

和倉及び飯塚珪藻泥岩は、新鮮な部分では暗青緑色を呈するが、風化面では特有の帯黄色を呈し、表面に無色針状の結晶や、白色の結晶質粉末を析出している場合がある。これは、珪藻泥岩中の水溶性成分が浸み出して乾燥し結晶となったもので、その量は重量比で1～4%にも及んでいる。

和倉及び飯塚珪藻泥岩中の水溶性成分の分析結果を、石川県工業試験場の資料(注1)によって、表3に示す。分析試料は、ボーリングコア試料と地表採取試料合計40個で、表2に示したものと同じである。

水溶性成分の分析にあたっては、試料5グラムを水で処理して可溶性成分を充分溶出し、水溶液 250ml としたのについて、硫酸イオン(SO_4^{2-})、第一鉄イオン(Fe^{2+})、第二鉄イオン(Fe^{3+})、カルシウムイオン(Ca^{2+})、ナトリウムイオン(Na^+)、カリウムイオン(K^+)を定量しているが、表3には Na^+ と K^+ は省

略してある.

水溶物の重量%は, おおむね1~3%の範囲内にあるが, 4%に達する場合もある. 風化し黄色を呈する試料の場合は, 水溶物の量は少ない. SO_4^{2-} については変化幅が大きく, おおむね0.7~1.5%の範囲内に入る. Fe^{2+} も変化幅が大で, 0.01%から0.11%にわたり, 0.13%のものもある. Fe^{3+} は Fe^{2+} に比べて少量で, 0.01%未満のものが多いが, 飯塚層の地表試料では0.01~0.03%のものがある. Ca^{2+} は0.1~0.6%にわたっているが, 0.4%以下のものが大部分を占めている.

水溶性成分の分析結果からみると, 和倉及び飯塚珪藻泥岩中に含まれるものは, 主として石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)であり, 次いで硫酸第一鉄($FeSO_4$), 硫酸ナトリウム(Na_2SO_4), 硫酸カリウム(K_2SO_4)および少量の硫酸第二鉄($Fe_2(SO_4)_3$)であると考えられる.

また, 和倉及び飯塚珪藻泥岩については, 懸濁液のpHが酸性を呈することが知られている. 試料を風乾後100メッシュに粉碎し, 105℃で乾燥した試料0.4グラムに蒸留水70mlを加え, 毎分500回転で10分間攪拌し, 2時間経過後, 懸濁液をガラス電極pHメーターで測定した結果は, 次のとおりである(注1).

和倉珪藻泥岩(25試料): pH 3.5~4.3 (平均3.7)

飯塚珪藻泥岩(17試料): pH 3.8~4.5 (平均4.1)

以上のような珪藻泥岩の化学的特性は, これを利用したり, 土木工事の対象とする場合には十分留意する必要がある. 珪藻泥岩を焼成して燃焼器や各種レンガを製造する場合や濾過助剤あるいは農薬担体などとして利用する場合はもちろん, 珪藻泥岩の地層を造成する場合には, その利用に応じて十全の対策が必要となる.

表2 - 能登の珪藻泥岩(和倉及び飯塚)の化学組成

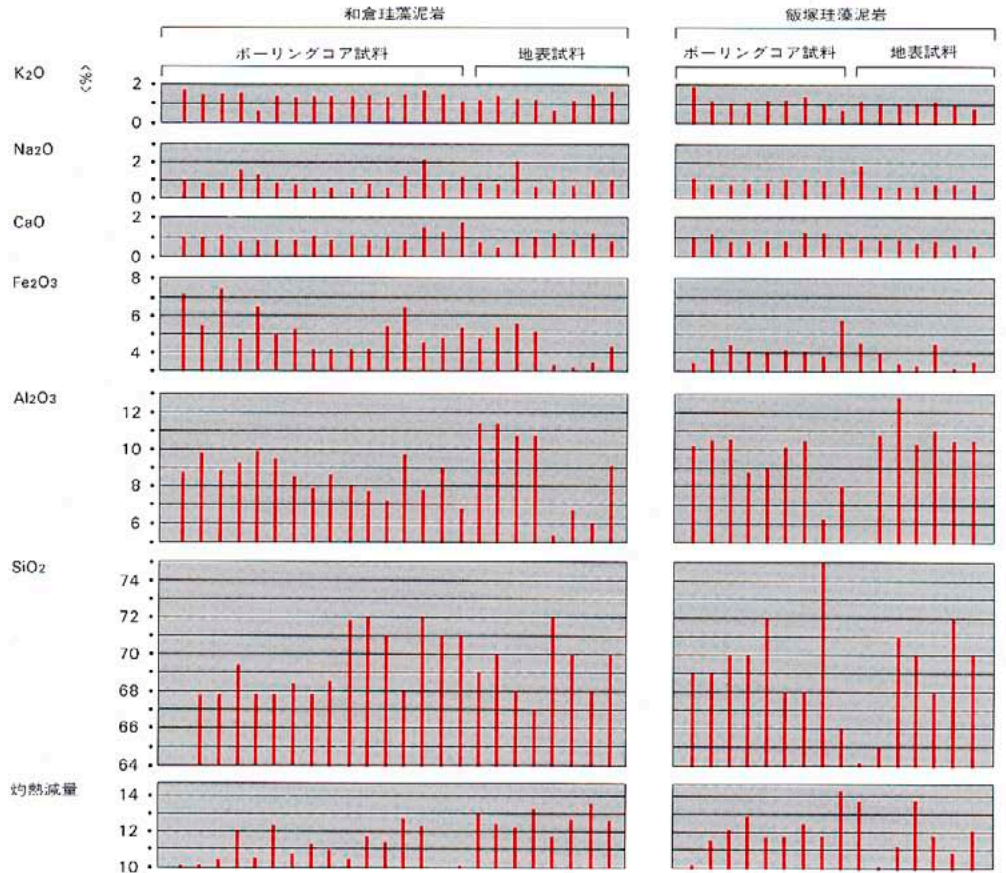
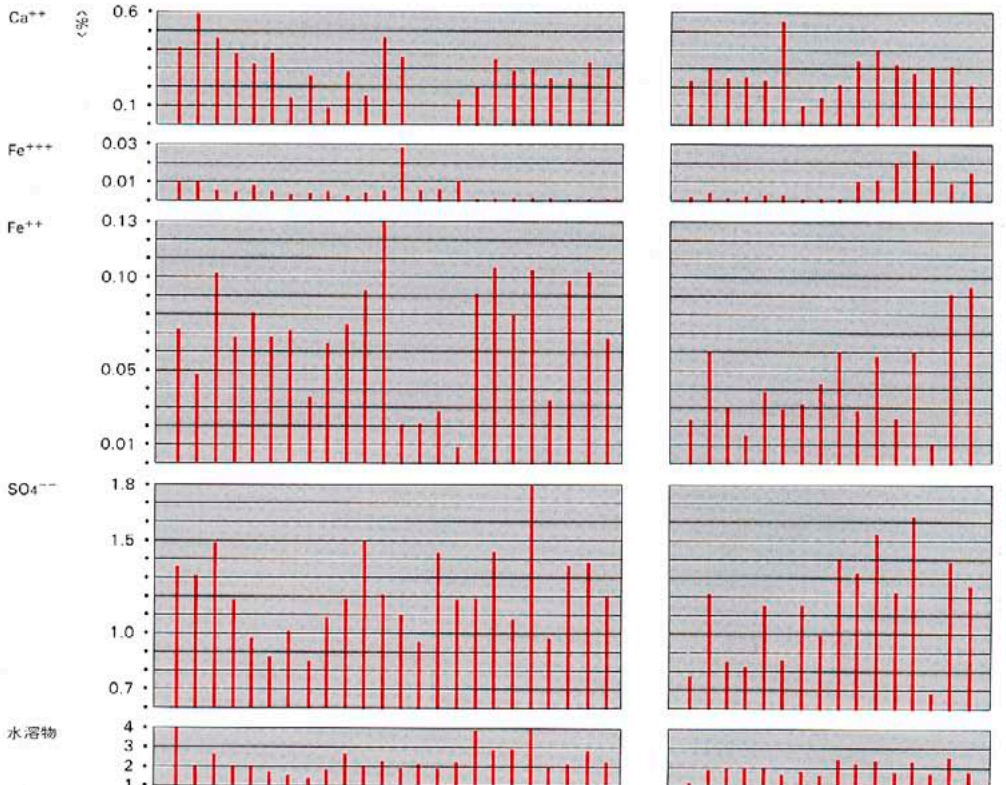


表3 - 能登の珪藻泥岩(和倉及び飯塚)中の水溶物の量と組成



多摩丘陵 - 上総層群とその堆積環境 -

菊地隆男 = 東京都立大学理学部

多摩丘陵の地形

多摩丘陵は、東京の南西にあって、西の関東山地から南東の横浜市にかけて緩やかな起伏をもって連なる。

丘陵の西部地域は、高度220mから120mと次第に東方に低くなり、丘陵の頂部には、御殿峠礫層と名付けられた河成の円礫層が載り、関東ローム層におおわれている。礫層中には南西の丹沢山地に由来する閃緑岩や緑色凝灰岩が含まれ、礫層の堆積面は今から約50万年前に相模川の扇状地として形成された面である。平らな丘陵背面は多摩（ T_1 ）面（図1）と呼ばれるが、詳しくみると、時代を異にする3つの堆積面に区分される。多摩面を刻む大栗川、芝田川、三沢川などの小河川は、丘陵内を西南西から東北東に流れ下っており、かつての相模川がとっていた流路の方向を示唆する。

丘陵の東部、登戸付近から南方の地域は、高度100mから80mほどのスカイラインをもつ地域で、多摩（ T_2 ）面と呼ばれている。約25万年前のおし沼砂礫層と名付けられた海成層の堆積面である。多摩面を刻む谷は、多摩面の場合とは異なり、北西から南東方向に流れ下り、おし沼砂礫層を堆積させた海が退く際の海退の方向を暗示する。鶴見川以南にはおし沼砂礫層の分布は確認されていないが、一時代古い海進堆積物の上倉田層が分布している。

多摩面の東側の地域は、高度45mないし30mの台地が広がる。この台地は、地質学や地形学

図1 - 多摩丘陵及び周辺丘陵の高度分布図

<羽鳥・寿円, 1958



の研究者の間では、下末吉台地の名で呼ばれる。最終間氷期の海進堆積物（約13万年前）としては本邦の模式層とされる下末吉層の堆積面（下末吉（S）面）である。台地には樹枝状の谷が無数に刻まれているが、平坦な台地面が比較的広く残されているために、古くから畑地や住宅地として利用されていた。

多摩丘陵や下末吉台地は、構造的にみれば関東平野の中では隆起地域にあるとみられる。隆起するにつれて丘陵や台地には次第に谷が発達し、削剥が進んだが、海水面など浸食基準面の変化に応じて時には谷壁に河成段丘を残していった。以上述べたような各時代の段丘堆積物の分布は、図2の地質図に示されている。

上総層群とその堆積環境

御殿峠礫層、おし沼砂礫層、下末吉層など、中期更新世以降の段丘層の基盤をなし、丘陵や台地の芯として広く分布するのは、上総層群と呼ばれる前期更新世の海成層（約100万年前）である。上総層群を堆積させた海盆の中心は、本地域の南東方の房総半島にあって、当時この海は関東平野の大半を含む広い海湾をなしていた。房総半島における上総層群の層相は、主に半深海性の砂・泥互層からなるいわゆるフリッシュ堆積物である。模式地における上総層群の層序と構造については、本誌18号で特集されているので参照されたい。

多摩丘陵における上総層群は、模式地上総層群でいえば、ほぼ中位から上位にかけての層準に相当する。層序は層相に基づいて、表1のように区分されている。多摩丘陵や下末吉台地地域は、当時の上総層群の堆積盆地からみると、縁の部分に当る。堆積物の供給源である関東山地により近い部分では、河川の影響もあり、半鹹半淡の水域が広がった時代もあったようである。一方、丘陵の東部では、堆積盆地の縁辺部とはいえ相対的に深い海の堆積環境下にあったらしい。大局的にみると、上総層群の堆積相には少なくとも5つのタイプがある。ここでは、いま、それぞれを河口相、三角州頂置相、三角州前置相、三角州底置相、陸棚相と呼んでおこう。

河口相 主に連光寺層にみられる礫・泥・砂層の厚互層からなるもので、陸の影響を最も強く受けていると思われるものである。すなわち礫層は一般に厚さ3～4mで、中礫大の円礫や亜円礫からなり、下底部では下位層の削剥の

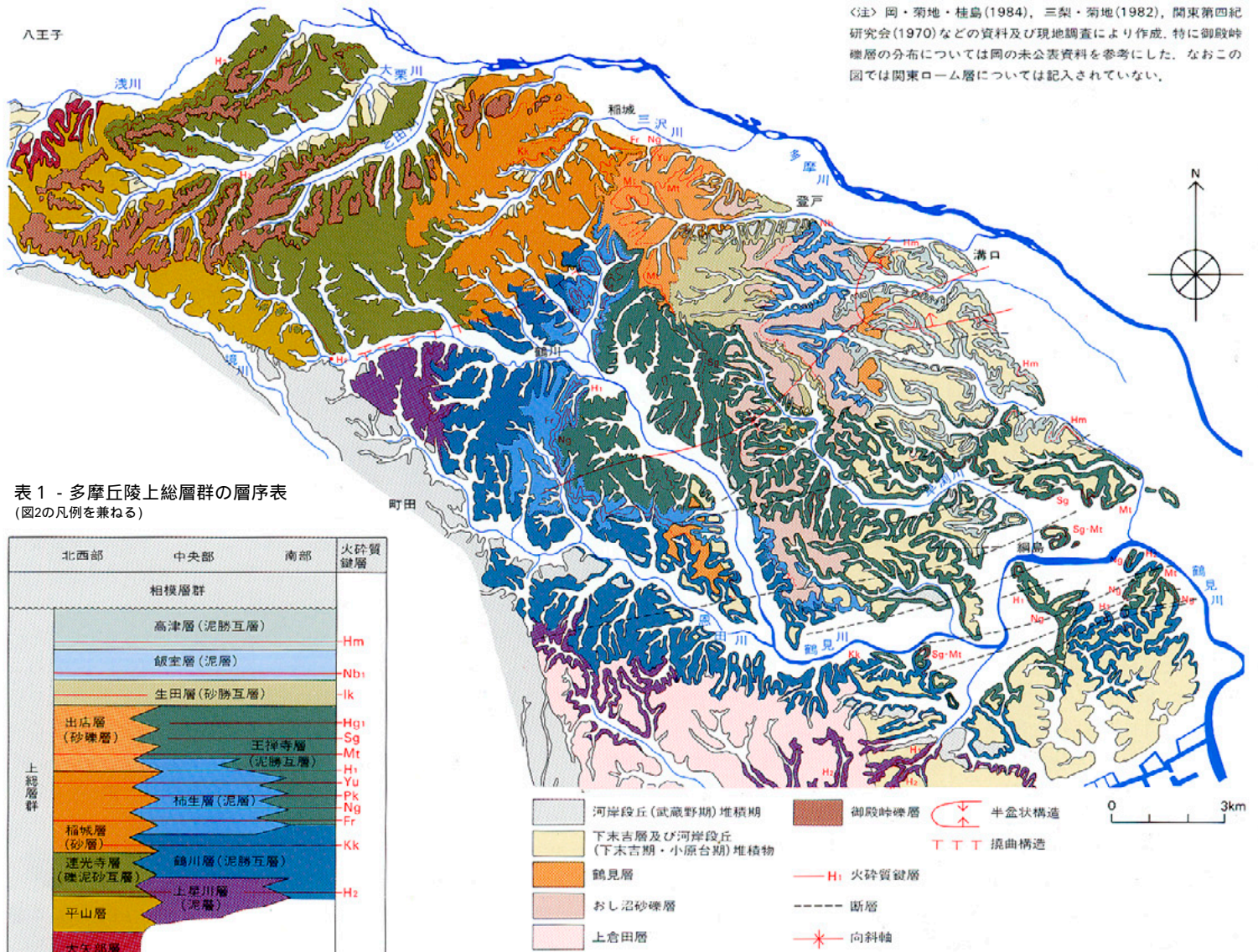
痕跡も認められ、河川の営力により運ばれたものである。泥層は5～10mで、砂層を挟むこともある。一般に炭質物も多く、新鮮な部分は青灰色を呈する。連光寺層中の泥層からは、メタセコイア・オオバタグルミ・シナサワグルミ等の植物化石が報告されている（関東第四紀研究会、1970）。これらの化石は、近畿地方の大阪層群下部のメタセコイア植物群の消滅期のフローラに類似し、これをもとに本地域の上総層群と大阪層群下部は、ほぼ同時代の地層と考えられたのである。また、マガキが密集した層などもあって、内湾の淡水の影響のある浅海だったことが推定される。砂層は、礫層や泥層に比べ厚さも厚い。層相としては後述の三角州頂置相に当り、厳密に言えば河口相と頂置相が交互に繰り返されているというのが正しい。とまかく、礫・泥・砂の層は1つのサイクルをなし、連光寺層中にはこのようなサイクルが少なくとも4回は繰り返されている。サイクルが形成された理由について明らかな証拠はないが、大阪層群の例にもみられる氷河性海面変動のような海面の動きを反映したものかも知れない。

三角州頂置相 稲城層や連光寺層の一部にみられる明黄褐色の砂層からなる。細礫を含むこともある。層相変化には乏しく、ある程度の広がりをもって分布し、トラフ形や棋形の斜交葉理が発達することが多い。化石はほとんど含まないが、やや泥質の部分ではサンドパイプなど底棲動物の巣穴化石を含むことがある。次に述べる三角州前置相とは、層相だけからは明瞭な区別をしがたい。

三角州前置相 主に^{てだん}出店層にみられる堆積相で、黄褐色の砂層および砂礫層からなっている。出店層と稲城層の関係は漸移的で、次第に砂礫層が多くなるという形で移りかわるが、出店層の傾斜は稲城層のそれよりも大きく、また出店層の上位で再び傾斜が緩やかとなっている。このようなことから、出店層の傾斜の一部は、構造的に変形を受ける以前から存在したオリジナルなもので、三角州の前置相として堆積したものと推定される。

三角州底置相 鶴川層の一部や柿生層、飯室層、上星川層の一部にみられるような、青灰色ないし灰色の層理の不明瞭な、あるいはわずかに砂の薄層を挟む砂質泥ないし泥層からなる相である。風化した露頭面では、粉をふいたような硫酸カルシウム（ $CaSO_4$ ）の結晶をみるこ

図2 - 多摩丘陵地質図



<注> 岡・菊地・桂島(1984), 三梨・菊地(1982), 関東第四紀研究会(1970)などの資料及び現地調査により作成。特に御殿時礫層の分布については岡の未公表資料を参考にした。なおこの図では関東ローム層については記入されていない。

表1 - 多摩丘陵上総層群の層序表
(図2の凡例を兼ねる)

北西部	中央部	南部	火砕質 礫層
相模層群			
高津層 (泥勝互層)			Hm
飯室層 (泥層)			Nb ₁
生田層 (砂勝互層)			Ik
出店層 (砂礫層)	王禅寺層 (泥勝互層)	Hg ₁ Sg Mt	
稲城層 (砂層)	柿生層 (泥層)	H ₁ Yu PK Ng Fr	
連光寺層 (礫泥砂互層)	鶴川層 (泥勝互層)	Kk	
平山層	上屋川層 (泥層)	H ₂	
大矢部層			

図4 - 多摩丘陵東部, 上総層群の地質構造発達過程を示す模式図
<菊地, 1982を一部改変>

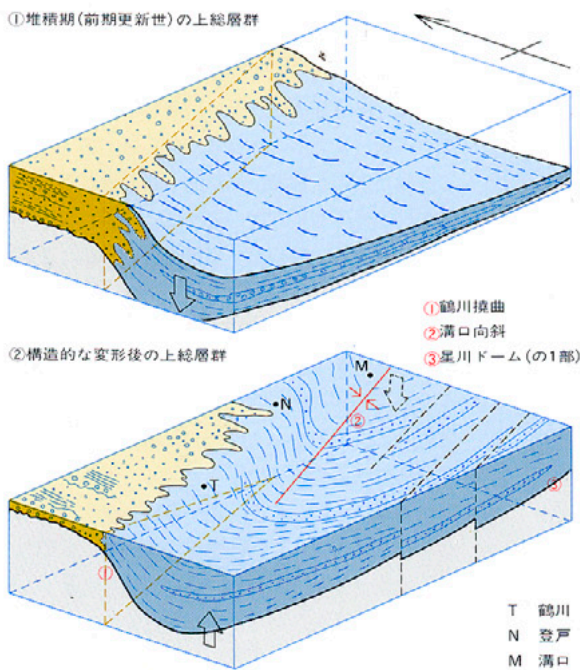
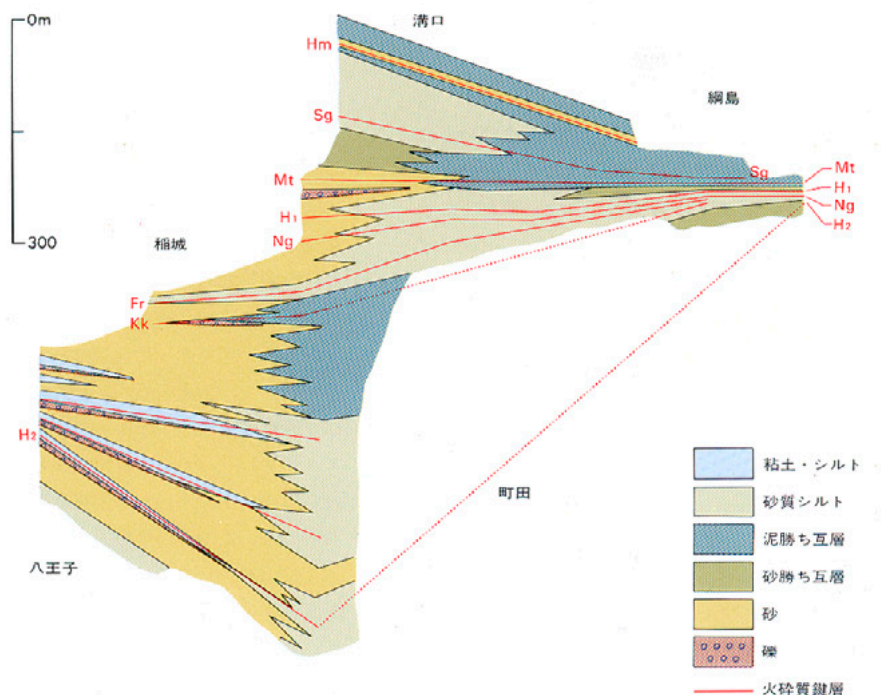


図3 - 多摩丘陵における上総層群の層序断面図
<菊地, 1982を一部改変>



がある。散在的に貝化石や植物の細片などを含む。比較的貝化石が多いのは柿生層で、絶滅種の *Cultellus izumoensis*、フスマガイ (*Clementia vatheleti*)、サツマアカガイ (*Paphia amabilis*)、ツキガイモドキ (*Lucinoma annulata*)、オニアサリ (*Protothaca adamsi*) ほか、多数の貝化石が報告されている (鈴木, 1934)。化石から推定される堆積環境は、外洋の水も流入する内湾の浅海底で、波浪の影響がほとんどみられないことから、三角州の底置層として穏やかな還元状態の海底に堆積したものであろう。

陸棚相 最後のタイプは王禅寺層や高津層にみられる青灰色の砂。泥互層で示される相である。ときに異常堆積層を挟むことがある。各単層は数mから数10cmの厚さで、しばしばズミカルに砂層と泥層が繰り返されることがある。火砕質鍵層によって確認された同層位の三角州における堆積物と比較すると、層厚が半分以下となっており、堆積速度が極端に遅くなっていることがわかる。この傾向は本地域内では東部ほど、すなわち陸域から離れるほど明瞭となっている。このことから推定されるように、この相は三角州よりさらに沖合いの海底に堆積したものである。化石には乏しいが、柿生層などよりは相対的に深い海に棲息する種が目立ち、また有孔虫の種類からみても、現在の陸棚のような深度の海底に堆積したものであろう。

上総層群の構造

上に述べたような上総層群の堆積相の分布は、上総層群の地質構造とも深く関わっている。地質図に示されているように、本地域東部の溝口から西南西方向に半盆状の向斜構造 (溝口向斜) が地質構造としては特徴的で、向斜軸を境に北実の地層は東北東ないし南東に傾き、南翼では北あるいは北西に傾いている。地層の層厚は、向斜軸の北側に厚い傾向がある。また、鶴見川上流部の淵野辺から鶴川の北を通り、百合ヶ丘を結ぶ線を境として、北側では東北東傾斜であった地層が南側では東南東傾斜とわずかな変化をみせる。この線は溝口向斜ほど顕著ではないが、これを境に北側では砂質層からなるのに対し、南側では泥質層となり、かつ厚さも急に厚くなる。

つまりこの構造は、既に地層の堆積時から存在していた構造であり、三角州の底置層として堆積した上星川層や鶴川層の一部は、構造的に沈

降しつつある海底に累積していった可能性がある。この構造をかつて筆者は鶴川撓曲と呼んだことがある (菊地, 1982)。鶴川撓曲は西南西から東北東方向に延びていることから、やはり同方向に延びる溝口向斜の形成とも深く関わっていたにちがいない。この撓曲の発達は、丁度三角州の前面の地形を誇張することとなり、堆積相からみると三角州頂置層や前置層としては砂層あるいは砂礫層が、また底置層としては泥質層が厚く堆積し、急激な側方への層相変化を見せている。

なお、上総層群は全体として北東方向に緩やかに傾いている。それは溝口向斜が半盆状の構造をなして北東に開いていることからわかる。これは関東平野の中央が沈降し、周辺部が隆起するより広域の造盆地運動のあらわれとみられる。図4は、以上のような構造運動と、それににかかわる上総層群の堆積環境を模式的に示している。

大規模土地改変と上総層群

多摩丘陵における大規模な地形の改変を伴う宅地開発の実態と問題点について、田村俊和 (1977) が論じているところから紹介しておこう (注1)。この地域が宅地として大規模に開発され利用されるようになった歴史は、1930年代 (玉川学園付近) にまでさかのぼるが、著しい地形改変を伴う宅地造成が始まったのは、1960年代に入ってからである。当初丘陵北端部の京王線沿線や中央部の小田急沿線を中心に、1ヶ所数10ヘクタール程度の宅地が丘陵斜面に造成され始まったが、1960年代後半には両地域とも造成規模が増大した上に、田園都市線の路線延長に伴って、沿線地域の大造成が始まった (図5)。

造成地の面積規模の増大は、当然造成の方法のちがいと関わっている。すなわち、1960年代前半までの宅地造成では、一般に斜面の切土部分も浅く、切りとった土砂は擁壁をつくって盛土する形で、切土・盛土が交互に並び、いわばひな段形の造成地が多かったようである (図6 aタイプ)。しかし1960年代後半から1970年代の宅地造成では、一つの尾根と谷 (bタイプ)、あるいはいくつかの尾根と谷にまたがり (cタイプ)、元の地形とは無関係の広大な人工の平坦面が作られるようになった。例えば多摩ニュータウンの諏訪・永山両団地では、南北にはしる尾根はすべて切りとられ、谷に埋められた。

切土地の範囲は丘頂部だけでなく谷壁斜面の上半部に及び、関東ローム層・御殿峠礫層のすべてと稲城層の一部を、最大27.2m削りとり、元の谷底の盛土量は23.8mに達しているという。田村は、こうした大規模土地改変が、降雨時の土砂流出、斜面崩壊、旧河道での水害や地震時の盛土部の崩壊など、様々な災害をもたらす素因をつくり出している、と警告している。

さて、大規模な丘陵地の切土は、関東ローム層・御殿峠礫層・おし沼砂礫層を切りとり、上総層群にまで達している。切土が元の地形の深部に達するこうした地形改変は、元来平坦地がある程度の広がりをもっている下末吉台地地域ではほとんどおこなわれていない。丘陵地における上総層群の切土やこれを材料とした盛土は、地層の風化の問題とも深い関わりをもつこととなる。

上総層群の化学的性質と風化

人工的に切りとられた丘陵の地質断面を見ると、丘陵の表面付近は褐色ないし黄褐色を呈し、酸化が進んでいることを示すが、丘陵の芯にあたる部分は還元状態を示す青灰色ないし暗灰色を呈することが多い。丘陵を切る断面をもとに、酸化帯と還元帯の垂直分布を模式的に示せば、図7のようになっている。特に上総層群が難透水層である泥層や泥勝ちの砂・泥互層の場合には、地下水は滞留しやすくしばしば還元状態となっており、風化の進行の程度が地下水の移動と密接に関わっていることを示している。透水性の地層からなる稲城層・出店層や砂勝ちの砂・泥互層からなる王禅寺層の一部では、このような還元帯は形成されない。著しい還元帯がみられるのは、泥層からなる上星川層・柿生層および鶴川層の一部で、局所的な還元帯がみられるのは連光寺層の泥層の分布域、泥勝ちの砂・泥互層からなる鶴川層や王禅寺層の一部などである。

しかし、これがひとたび人工的に地形改変がなされると、地下水の流れは一変する。盛土地はもちろんで、切土地さえ宅地として平坦化されるために若干の盛土も行なわれるわけで、こうした所では、未風化の泥岩を切りくずし人工的に再堆積させられた、空隙の多い透水層を形成することになる。長い間還元状態にあった泥質層は、新たな土地を構成する人工的「地層」に生まれかわると同時に、新たな環境のもとで風化が進行するのである。

注1：田村俊和(1977) 山・丘陵・丘陵地の地形とその利用・改変の問題を中心に - , 土木工学体系19地域開発論 (), 1p~73p, 彰国社。
 田村俊和・阿部隆・宮城豊彦(1978) 丘陵地の宅地造成と地震災害 - 1978年宮城県沖地震の被害を例として - , 総合都市研究, 第5号, 115p~131p .

ところで今回、久保田鉄工パイプエンジニアリング部の協力を得て、上総層群についての硫化物を中心とした化学分析を行なった。この結果、切土・盛土土壤の風化の過程を化学的に裏づけるものとして興味深いデータが得られている(裏表紙のカラー写真及び同裏面の表を参照)。試料はいずれも柿生層の泥質層で、青灰色を呈すいわば未風化試料が3点、褐色を呈す風化試料が5点である。両試料について著しい差がみられるのは硫黄含有率で、未風化試料が0.52~0.32%であるのに対し、風化試料では0.19~0.03%となっている。合わせて、試料から抽出した水の硫酸イオン(SO₄²⁻)は、未風化試料で492~246mg/l、風化試料では166~57mg/lと明瞭な差をみせている。なお、硫酸イオンが492mg/lを示した未風化試料のpHは4.5の著しい酸性を示した他は、5.5~7.1の値であった。一般に、上総層群の中でも青灰色を呈す泥層は、切りとったばかりの新鮮な泥塊を手で割ってみると、かすかな硫化水素のような臭いがすることがある。今回の分析に供された試料が、未風化試料とはいえ、若干の間露頭表面近くにさらされていたことを考慮すると、ある程度酸化が進んだ段階にあり、硫化物はすでに硫酸にかわっているとみてよい。

従って、上記した未風化試料は、厳密に言えば"弱"風化試料というべきかも知れない。また試料中には硫酸第二鉄(Fe₂(SO₄)₃)などが生じているものと思われる。硫酸イオンがある程度高い値を示すことがそれを物語る。また、風化試料が褐色を呈すのは、さらに風化が進み硫酸カルシウム(CaSO₄)が生じたり、水に溶けた硫酸イオンが地下水とともに移動したために、水酸化鉄(Fe(OH)₃)が地層中に集積しているからである。

以上に述べてきたように、大規模な土地改変は地層の風化環境を大きくかえた。土地改変をもたらす地盤地質学的、地形学的、水理学的な条件の変化は、しばしば崩壊や不等沈下、洪水などの災害をもたらす、注意が喚起されてきたところである。一方、盛土地盤(海成粘土)の酸化は硫酸を発生させ、人工的な諸施設にさまざまな悪影響を及ぼす。この現象は、理屈がわかれば当然と思えても、従来は考えも及ばなかったことであろう。人工的な改変による自然の側からの反応のすべてを事前に予測することの困難さを、改めて考えさせられる。

図5 - 多摩丘陵北西部の宅地造成による地形改変

<田村ほか1978, 一部省略>

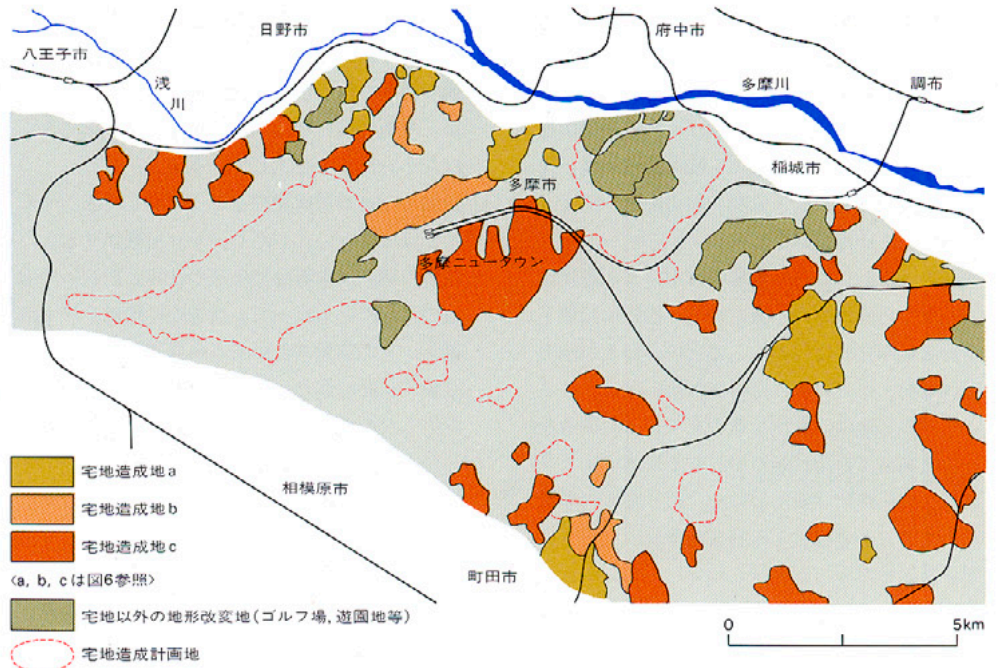


図6 - 丘陵地の宅地造成による地形改変様式

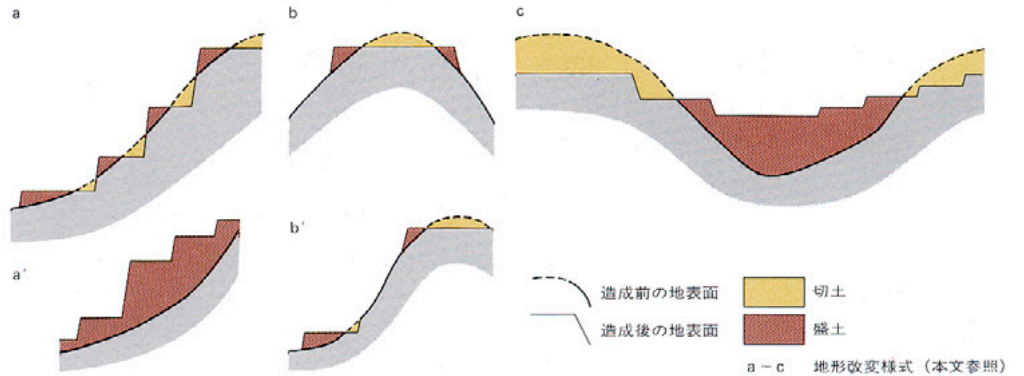
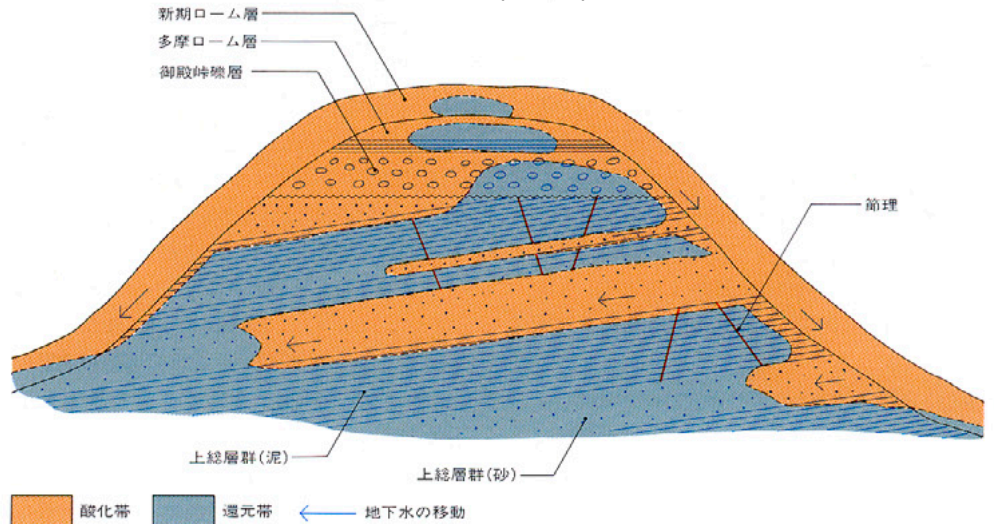


図7 - 丘陵の断面における酸化帯と還元帯の分布(模式図)



近畿の丘陵 - 大阪層群と古琵琶湖層群 -

市原 実 = 大阪市立大学理学部教授

近畿地方の中央部から琵琶湖周辺にかけての地域には、西から東へ、播磨盆地（播磨灘）、大阪盆地（大阪湾）、京都・奈良盆地、近江・伊賀盆地（琵琶湖）、伊勢盆地（伊勢湾）が広がっていて、それぞれの盆地は、南北性の山地 - 六甲・淡路島脊梁山地、生駒・金剛山地、比良・笠置山地、伊吹・鈴鹿・布引山地 - によって境されている（図1）。

規模の大きいこれらの盆地のほかにも、近畿地方には、丹波山地内に篠山盆地・福知山盆地・亀岡盆地などの山間盆地、さらに、和泉山地の南側の紀ノ川ぞいには東西に細長い盆地がある。これらの盆地は、堆積盆地であり、また構造盆地でもあって、それらの形成史や形成のメカニズムを明らかにするためには、第三紀末の鮮新世にまでさかのぼって考察を加えねばならない。なぜ鮮新世にまで逆のぼらねばならないかというと、それはこれらの盆地には鮮新世から沖積世（完新世）にかけての厚い地層 - 最大1,000 mにも達する地層 - が、領家花崗岩類、古生代・中生代や第三紀中新世の地層・火成岩体から構成されている基盤を不整合におおって、堆積しているからである。だから、これらの盆地は堆積盆地であり、大阪盆地や近江盆地には、現在も、大阪湾や琵琶湖が広い堆積水域として残されている。

ところで、どの盆地にも鮮新世から沖積世（完新世）にかけての地層が、欠けることなくすべて揃っているわけではない。ある盆地では、鮮新世の地層が欠けているし、他の盆地では、鮮新世の地層と洪積世（更新世）後期以降の地層はあるが、洪積世（更新世）前期・中期の地層は欠けているといった具合である。しかしながら、そのような違いから、これらの盆地の形成過程をとき明かすことができるのである。

盆地内には、地層が水平につまっているのではない。盆地内の地層は、いわゆる沖積層をのぞくと、一般には、盆地の中心部にむかって、あるいは盆地の一つの側から他の側にむかって、ゆるやかに - 普通5°~6°以下 - 傾斜していて、盆地周辺では丘陵や台地（段丘）を構成している。地層はさらに周辺山地の頂部や河川ぞいにも分布している。

丘陵と山地の境界や丘陵の縁辺には、しばしば落差200~300mにも達する規模の大きい断層があって、地層は急傾斜したり、逆転したりしている。これらの断層は、山地・丘陵側上りの逆

断層で、相対的に盆地側が下っている。

このような盆地内や周辺山地での地層の分布は、盆地下の基盤岩類の伏在深度と、同じく基盤岩類で構成されている周辺山地の高度との標高差が、地層堆積の当初から、現在のように大きくはなかったことを示している。

盆地と山地の形成過程をここで詳しく説明することはできない。しかし、それを概説すると、基盤の褶曲による盆地地域の沈降と周辺山地地域の隆起にともなって、盆地内に地層が厚く堆積し、また基盤褶曲がある限界に達した時に、基盤に破断が起り、基盤をおおう地層にも断層が生じたのである。

したがって、これらの盆地は堆積盆地であると同時に構造盆地でもある。これらの堆積盆地をつらねた地域、すなわち瀬戸内沈降帯における鮮新世以降の地殻変動は六甲変動とよばれ、その変動は近畿の中央構造線を底辺とし敦賀湾を頂点とするいわゆる近畿三角地帯に典型的にあらわれている。そして六甲変動は、洪積世（更新世）中期末々こそその変動の最盛期がある、あるいは同期以降にその変動速度が加速されたとも推定されている。

うえに述べた近畿の規模の大きい盆地に分布している大阪層群と古琵琶湖層群は、日本の代表的な鮮新・更新統一鮮新世から更新世中期にかけての地層 - である。ここでは、まず大阪層群について、海成粘土層を中心にして、やや詳しく述べ、つぎに古琵琶湖層群について、淡水成（湖沼成）粘土層を中心にして、その概要を説明しよう。

大阪層群 - 海成粘土層を中心にして -

大阪盆地、京都・奈良盆地、播磨盆地北部や淡路島の丘陵地・台地基部を構成している鮮新・更新統は、大阪層群とよばれている。大阪層群は、主に湖沼成・河成の粘土・シルト・砂・礫層から構成されていて、12層の海成粘土層と35層以上の火山灰層をともなっている。海成粘土層は、下位より上位へ、Ma-1, Ma0, Ma1, Ma10層と名づけられ、また火山灰層は、その特徴や模式地の地名にもとづいて、アズキ、ピンク、イエロー、八町池、山田、福田火山灰層などとよばれている。これらの海成粘土層や火山灰層は、連続性にとんでいて、大阪層群の地質調査にあたって、鍵層として役にたつ。実際、大阪層群の地質柱状図・地質図は鍵層を基準にして作成され、大阪層群はこれらの鍵層に

よって細分されている。たとえば、大阪層群中の最も顕著な火山灰層はMa3層に挟まれていて厚さ30~40 cmのアズキ火山灰層であって、大阪層群は、同火山灰層の基底を境にして、上部と下部（広義）に二分されている。

最初に、大阪層群の層序がたてられたのは、大阪市北方の千里丘陵である。それは、千里丘陵の大阪層群の地質調査によって、はじめて同層群の海成粘土層と淡水成（湖沼成）粘土層とが識別され、また、はじめてアズキ、ピンク火山灰層などの多数の火山灰層が同層群に挟まれていることが明らかにされたからである。したがって、千里丘陵は大阪層群の模式地に設定されているが、現在では住宅地化がすすんで、ほとんど地層の露出を見ることができなくなったのは残念である。

千里丘陵の大阪層群は、基盤の神戸層群（中新世の地層）を不整合におおい、その層厚は約300m、おもに湖沼成・河成の粘土・シルト・砂・礫層で構成されていて、Ma0, Ma1, Ma8層の9層の海成粘土層をともなっている（図2）。Ma0層は、千里丘陵では淡水成（湖成）粘土層中に挟まれていて、その厚さは2~3m以下であるが、同丘陵の北方では消滅する。Ma1層とそれより上位の海成粘土層は、顕著な海成粘土層であって、最大層厚は約8m、一般にはその層厚は3~4m以上である。とくに、Ma2層より上位では、河成・湖沼成の砂・礫を主としシルト・粘土をともなう地層にはじまり海成粘土層におわる堆積サイクルが、つぎつぎに重なっていて、海成粘土層の発達が顕著である。

大阪南部の泉北・泉南地域には、大阪盆地内で最も広い分布をもつ丘陵地・台地（段丘）がひろがっていて、これらの丘陵地や台地基部は大阪層群で構成されている。泉北・泉南地域の大阪層群は、基盤を構成している領家花崗岩類・泉南酸性岩類（中生代の岩体）、和泉層群（中生代の地層）、瀬戸内火山岩類（中新世の岩体）、甘南備累層（中新世の地層）を不整合におおっていて、図2に示すように、その層厚は約400m、主として河成・湖沼成の砂・礫・シルト・粘土層からなり、Ma-1, Ma0, Ma1, Ma10層の12層の海成粘土層をともない、また多数の火山灰層を挟有している。

泉北・泉南地域の大阪層群の地質柱状図（図2）は、千里丘陵の同層群の地質柱状図（図2）と

図1 - 近畿の鮮新・更新統 大阪層群・古琵琶湖層群とそれらの相当層の分布を示す図

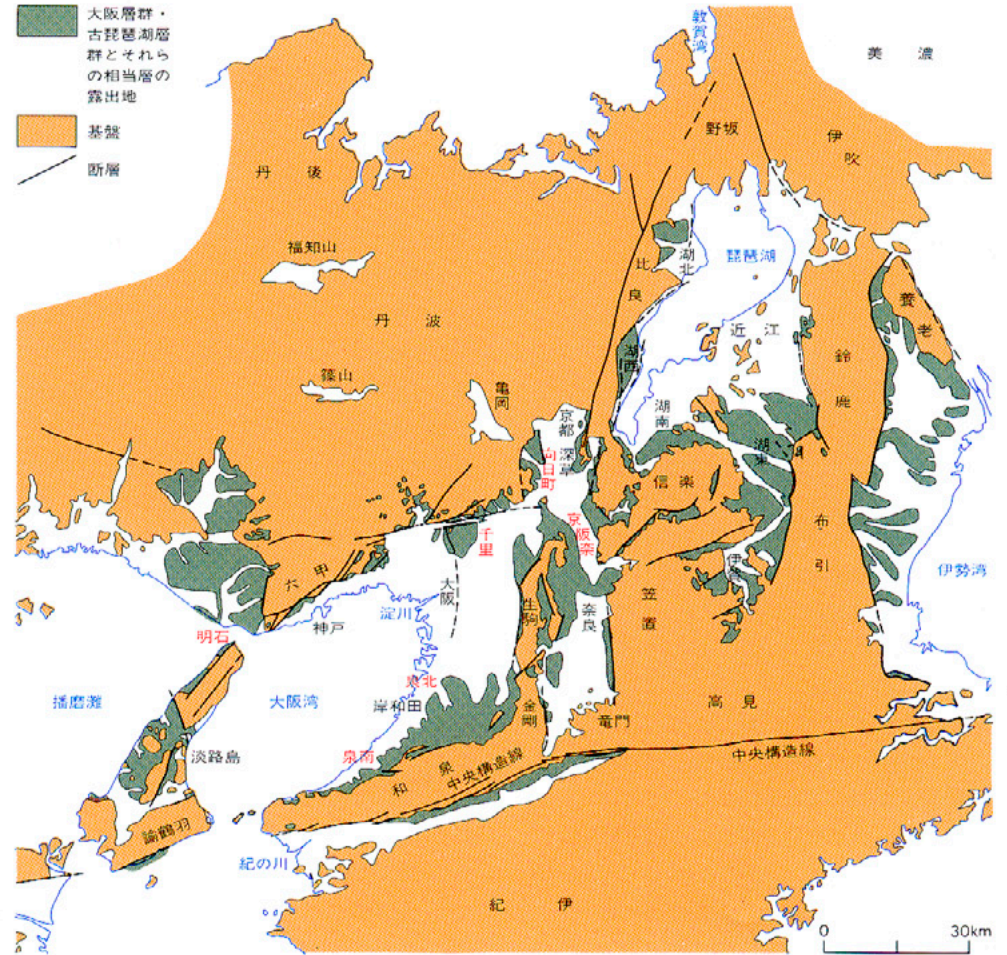
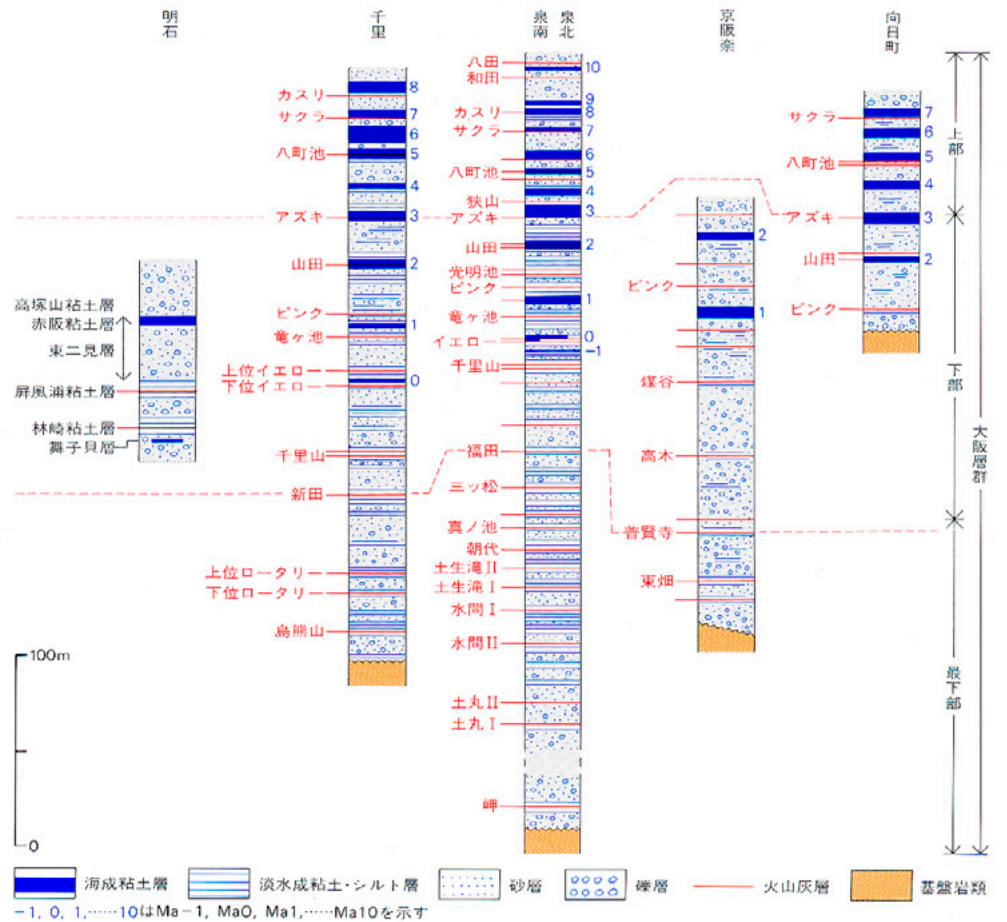
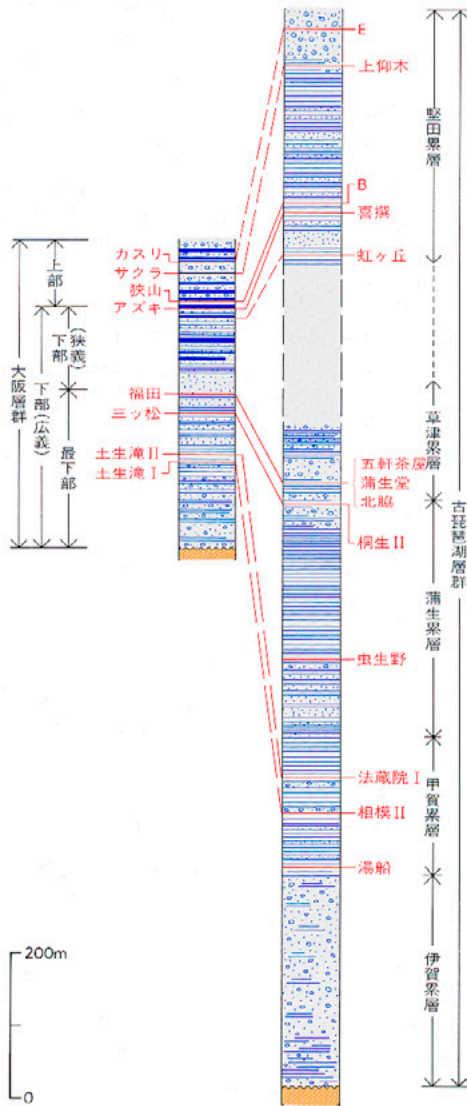


図2 - 大阪・京都・奈良・播磨盆地の大阪層群の地質柱状図



くらべて、より上位のMa10層、八田火山灰層など、またより下位の朝代、土生滝、水間、土丸、岬火山灰層などの層準にわたっている。これは、最初に大阪層群の模式地に設定された千里丘陵の地質柱状図だけでは、大阪層群の標準層序を説明できないことを示している。したがって、現在、大阪層群の模式地には、千里丘陵のほかに泉北・泉南地域が含まれている。泉北・泉南地域の海成粘土層について、その概略を説明しよう。Ma-1, Ma0層は、厚さ2m~数10cm以下で、連続性にとぼしい。Ma1, Ma2.....Ma6層は、連続性にとむ厚さ約1mから10mの海成粘土層である。Ma6層よりも上位の海成粘土層は、大阪湾側では顕著であるが、南よりでは次第に薄層となって、生痕

図4 - 古琵琶湖層群の地質柱状図と、大阪層群と古琵琶湖層群の火山灰層の対比を示す図



(サンドパイプ)をとまなう砂礫層に移化することが多い。

図3に、泉北・泉南地域の地質図の一部を示した。鍵層である海成粘土層と火山灰層の追跡が、地質図・地質柱状図の作成のために欠くことのできないものであることを理解していただけるであろう。

大阪層群から産出する植物化石・動物化石は、これらの鍵層にもとづいて、その産出層準が決定され、同層群の生層序がたてられ、植物群・動物群変遷や気候変化が明らかにされる。また、鍵層である火山灰層は、同層に含まれているジルコン粒を用いて、フィッシュン・トラック法によって、その年代が測定される。さらに、粘土層・シルト層や火山灰層の定方位試料を採取して、それらの自然残留磁化方位を測定して、大阪層群の古地磁気層序がたてられる。これらのデータは、大阪層群の層序表(本誌11号, 27頁, 表1)としてまとめられている。この層序表には、第三紀層・第四紀層境界, 第四紀層下部・中部・上部の区分が示されている。

つぎに、京都・奈良盆地の大阪層群について述べよう。両盆地の大阪層群の地質柱状図は、図2に示した。図2にみられるように、奈良盆地北西部(京阪奈丘陵南部)の大阪層群は、層厚約200mで、Ma1, Ma2層の海成粘土層をとまなっている。同盆地では、北西部をのぞく他地域にも、Ma1, Ma2層がみとめられるにすぎない。なお、奈良盆地北西部の普賢寺^{ひげんじ}火山灰層と岡盆地南部の^{かみまき}上牧火山灰層はともに泉南地域の福田火山灰層に対比される火山灰層で、これらの火山灰層はほぼ第三紀層・第四紀層境界を示す層準にあって、その年代は約160万年前である。

京都盆地には、ピンク火山灰層のやや下位からMa7層の層準にかけての大阪層群が分布している。京都盆地南西部の向日町丘陵の大阪層群は、層厚約130mで、Ma2, ……Ma7層の海成粘土層がみとめられるが、京都市深草丘陵の同層群では、Ma3, ……Ma6層の海成粘土層がみられるにすぎない(図2)。

播磨盆地北部の大阪層群は、ゾウ、シカなどの化石の産出で有名な明石海岸、東播丘陵や明美台地の基部に分布している。ここでは、大阪層群は、層厚100m+, 主に湖沼成・河成の粘土・シルト・砂・礫層から構成されていて、二つの層準に海成粘土層をとまなっている(図2)。

下位のものは、小礫まじりの厚さ1~2mの砂層で、海生貝の化石を含有していて、舞子貝層とよばれている。この貝層は連続性にとぼしい。上位のものは、層厚約4m以下の海成粘土層で、明美台地地域では赤阪粘土層、明石川以東の地域では高塚山粘土層とよばれている。高塚山粘土層の下部(高塚山貝層)には海生貝化石が含有されている。また、上位の海成層は、明石海岸では、西端の東二見にのみ露出していて、東二見層の最上部をしめている。これらの海成層の層準は、いずれも、大阪層群下部と考えられるが、大阪層群上部とする説もあって、更に検討が必要である(図2)。

古琵琶湖層群 - 淡水成粘土層を中心にして - 近江盆地・伊賀盆地の丘陵地や台地基部を構成している鮮新・更新統は、古琵琶湖層群とよばれている。古琵琶湖層群は、積算層厚1,000m以上で、湖沼成・河成の粘土・シルト・砂・礫層から構成され、90層以上の火山灰層を挟んでいる。同層群には、海成層はどこにもみいだせない(図4)。

古琵琶湖層群は、下位より、伊賀、^{こうが}甲賀、蒲生、草津、堅田累層の5累層に区分されている。伊賀累層(層厚約300m)は垂炭・炭質粘土層をとまなう砂礫優勢層、甲賀累層(層厚約200m)は砂層をとまなう粘土優勢層、蒲生累層(層厚約300m)は砂(礫)・粘土の互層、草津累層(層厚100m+)は粘土層をとまなう砂・礫層を主とする地層、堅田累層の下部(層厚約300m)は砂(礫)・粘土の互層、堅田累層の上部(層厚90m+)は礫層である。

伊賀盆地には伊賀・甲賀累層が分布し、近江盆地では、湖東地域には伊賀・甲賀・蒲生・草津累層が、湖南地域には蒲生・草津累層が、湖西地域には堅田累層が、また湖北地域には堅田累層の上部(高島累層)が分布している。これらの累層のうち、湖西地域の堅田累層と湖南地域の草津累層との層序関係は、丘陵地に両者をつなぐ地層の露出がないために、いまだに明らかとなっていない。両累層の関係は、近年湖底や湖岸で京都大学がおこなったボーリングによっても、まだ確認されるにいたっていない。

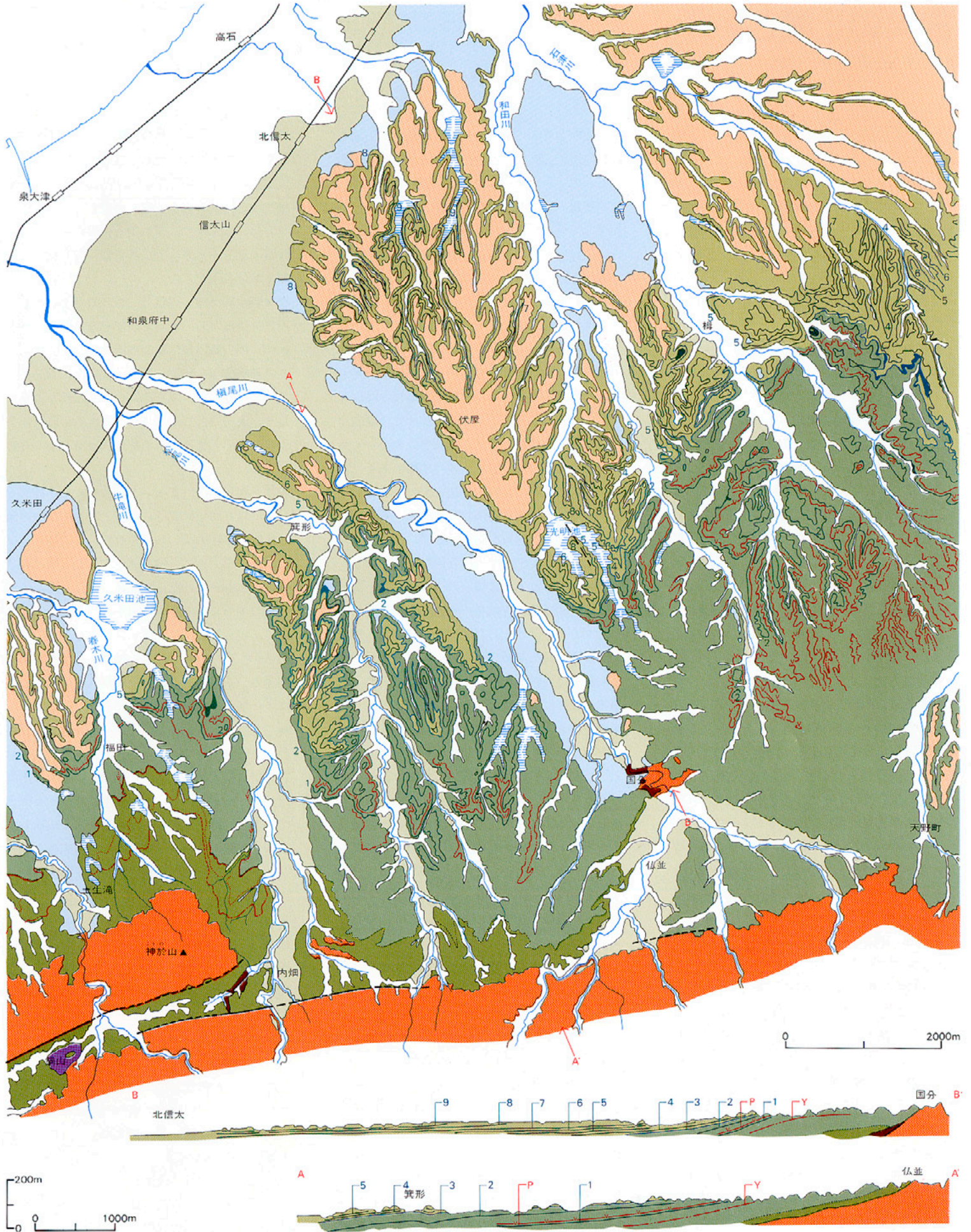
大阪層群と古琵琶湖層群の対比は、火山灰、古地磁気、植物化石の研究などにもとづいておこなわれている。たとえば、大阪層群のアズキ火山灰層と福田火山灰層は、古琵琶湖層群堅田累層の喜撰火山灰層と同層群蒲生累層の五軒茶屋

火山灰層(蒲生堂火山灰層、北脇火山灰層)に確実に対比される(図4)。このようにして、大阪層群と古琵琶湖層群の対比は、古琵琶湖層群の層序の空白部を推定することを可能にしている。

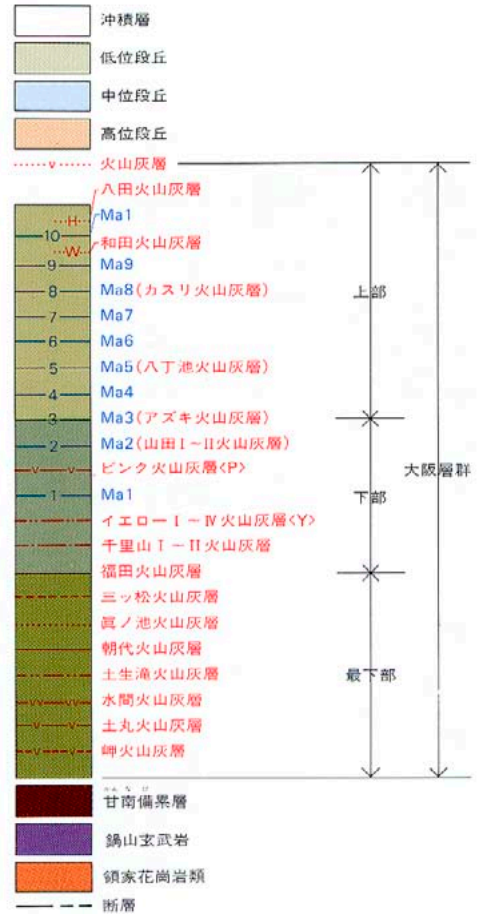
古琵琶湖層群は、前にのべたように、海成層をとまなわず、すべて湖沼成・河成の地層から構成されている。地質柱状図(図4)にみられるように、砂礫層は、伊賀累層、蒲生累層の一部、草津累層、堅田累層の上部(高島累層)に、また木節粘土や^{がえろめ}蛙目粘土は伊賀累層底部に卓越している。一方、淡水成(湖沼成)粘土層は、甲賀累層、蒲生累層の一部、堅田累層の下部に卓越していて、これらの湖沼成の粘土は、しばしば、淡水貝の化石を産し、藍鉄鉱(Vivianite)を含有している。

図3 - 泉南・泉北地域（石津・楨尾・春木川流域）の地質図

<市原ほか，1975>



<図3の凡例>



宮崎の丘陵と平野 - 宮崎層群 -

首藤次男 = 九州大学理学部教授

晴れた日に宮崎の街のビルの屋上に立つと、西と北には広びろとした丘陵がひろがり、その向うに九州山地に連なる山並が望まれる。その丘陵と山地が接する所が宮崎層群の分布の西端である。宮崎層群そのものは、丘陵と沖積平地の下をへて海側に伸びて分布している。一方、南を望むと、山地がいきなり海に迫っているのが見える。そして、山地の東斜面は緩く傾いているのに、西斜面はきり立って、一部は急崖となっている。この山地そのものが、東に傾斜した宮崎層群で構成されていて、その楔型の景観は、ケスタ地形を横から眺めているのである。現地で見ると、丘陵は大淀川を境にしてその地形をがらりと変えている。北部、とくに本庄と佐土原を結ぶ線より北と北西側では、殆ど開析を受けていないものからやや開析されたもので、4段の段丘がそれぞれ特有の堆積物をもって発達している。宮崎層群は、丘陵の裾や谷間に露出しているにすぎない。それに対して南側の丘陵では侵食が進んでいて、地表の凹凸も谷の削りこみもひどく、しばしば孤立丘が並び、宮崎層群が直接丘陵の頂部に露出している所も多い。

宮崎層群

宮崎層群は、中新世後期から更新世初期（およそ800万年前から150万年前まで）にかけて、静岡から沖縄にわたる西南日本外帯の諸地域に堆積した海成層の一つである（図1）。宮崎では南は南那珂郡南郷町から日南市、宮崎市をへて、北は児湯郡部長町まで、およそ90kmに及ぶ海岸沿いの地域で、日南層群と四万十層群を不整合に被って分布している。分布地域のうち、加江田川より北の部分は先に述べたように最高

図1 - 宮崎層群相当層の分布図



所で海拔200mていどの丘陵と沖積平地であるのに対して、南の部分は海拔500mに達する山地になっている。地形の違いに同調するように、宮崎層群そのものの堆積相も北と南ではひどく相違している。三財川 - 一ツ瀬川本流より北では、固結度の弱い泥岩が主構成要素となっていて妻相と呼ばれ、加江田川より南では、よく固結した砂岩・泥岩の細互層で代表され、青島相と呼ばれる。

妻相と青島相の地層は、固さも著しく違ううえ、妻相の部分では地層の傾斜が6~15度ていどであるのに対して、青島相の部分では18~40度と大きい。このようなことから、かつては両者は年代の違う地層だと考えられていたこともある。しかしこれらが横に一連の地層であることは、両者の中間の宮崎市周辺を調べるとよく理解できる。宮崎市周辺の宮崎層群は、それぞれがかなりの厚さをもつ泥岩、砂岩、砂岩・泥岩細互層が大きく交互する複互層が主体であり、宮崎相と呼ばれる。宮崎相の岩体は、北と南へはそれぞれ妻相、青島相に漸移しているが、なにかんずく、下部の化石層準は青島相から妻相の南部まで連続に追跡される。

宮崎層群は巨視的にみると、横に並ぶ3つの堆積相の部分に分かれているが、縦に見ると、基底礫岩から上部に向かって粗粒から細粒へ、細粒から粗粒へ、更に細粒、粗粒へと大まかに変化して、細粒部の厚い泥岩で代表される2つの海進を中心とする2つの堆積サイクルで構成されている。従って宮崎層群の地層の大枠は、この堆積サイクルと岩相分画を骨組にして成りたっていると言える。この大枠の中での岩質のもっとも低次の変化があり、それに基づいて表1のように地層区分されている。

青島相

青島相の第1、第2堆積サイクルを代表するのは鶴戸層、青島層である。厚さは北部で2,000m程度、鶴戸地区で2,800m程度である。

鶴戸層は、下から双石（砂岩礫岩）部層、郷ノ原（泥岩）部層、木花・東郷（互層）部層に3分される。双石部層は、その模式地（双石山 - 家一郷）では、礫質の下半部（200m）と砂質の上半部（180m）に分けられる。下半は基底礫岩に始まり、まれに貝化石を含む砂・礫互層をへて、含礫粗粒砂岩に続き、最上部に大型有孔虫の *Operculina complanata japonica* を含む。上半は微層理の中～細粒砂岩で上方細粒化の傾

向を示す。この砂岩には宮崎層群の第1の化石層準を特徴づける貝化石が散点的に含まれる。双石部層は南に向かって少しずつ薄くなり、礫も減少する傾向がある。他方、礫質部は北西に向うと急に薄くなり、双石山と田野の間では角礫質の部分が夾まれる。砂質部では貝化石の種類も個体数も多くなる。

郷ノ原部層はよく固結し、層理の乏しい灰色の泥岩を主体とし、上・下の部層とは漸移関係を示す。模式地（郷ノ原北の広渡川沿い）では、この部層は400m強の厚さがあるが、双石部層とは逆に北の方、双石山に近づくと薄く、粗くなり、家一郷谷では厚さ40m程度の砂質シルト岩になってしまう。この部層には有孔虫が豊富に含まれる。

木花・鶴戸部層は1セットが数10cmの砂岩・泥岩の細互層で構成され、所どころに2~8mの比較的分級のよい砂岩を夾む。この砂岩は一般に伸びがよくて、例えば分水砂岩と呼ばれるものは15kmにわたって追跡できる。北部では互層の1セットの中で砂岩が泥岩よりはるかに厚く、場合によっては成層砂岩に近い部分さえあるが、南に向かって泥岩の割合が高くなる傾向がある。そのうえ、南では周期的に泥岩がとくに多い部分があるので、やや砂勝ち互層から泥勝ち互層へと変化するサイクルが繰返し観察される。

青島層（模式地：内海 - 戸崎鼻）の下半は内海（泥岩）部層である。これは主に泥岩からできているが、郷ノ原部層と比べるとよく成層し、砂岩を頻りに夾む。最上部は砂岩の夾みが多くなり、木花部層に似た砂岩勝ちの戸崎鼻部層に移り変わる。

宮崎相

宮崎相の部分は下部の東諸層とその上の清武層・本庄川層に区分されている。東諸層は田野（砂岩・礫岩）部層と綾（泥岩）部層で構成され、この両部層は、双石、郷ノ原の両部層に対応するものである。田野部層は双石部層に比べ、それにひきかえ砂質部は厚く発達して、貝、カニ、ウニなどの化石に富む。郷ノ原部層とよく似る綾部層は模式池（綾北川沿い）付近で最も厚く、450mをこえるが、^{ゆすのき} 柞木突出部から南で急に薄くなる。更に国道10号線より南では泥勝ち互層で置きかえられる傾向がある。

清武層（模式地：鹿村野 - 郡司分）は、加江田

図2 - 宮崎層群の地質図 (第四紀層を除く)

沖積層
 基盤
 断層
 上記以外の凡例は表1参照

川と大淀川下流の間に分布し、下から鹿村野、黒北、大淀の3部層に分けられる。鹿村野部層は石灰質シルト岩に富み、3層準で礫岩・砂岩・シルト岩の互層部となっている。黒北部層は下部が砂岩勝ち、上部はシルト岩勝ちの細互層であるが、南に向って全体が砂岩勝ちになる。大淀部層は泥勝ちから砂勝ち互層に変化する3サイクルを含み、その第2サイクルに鍵層の凝灰岩と見られるものを挟んでいる。

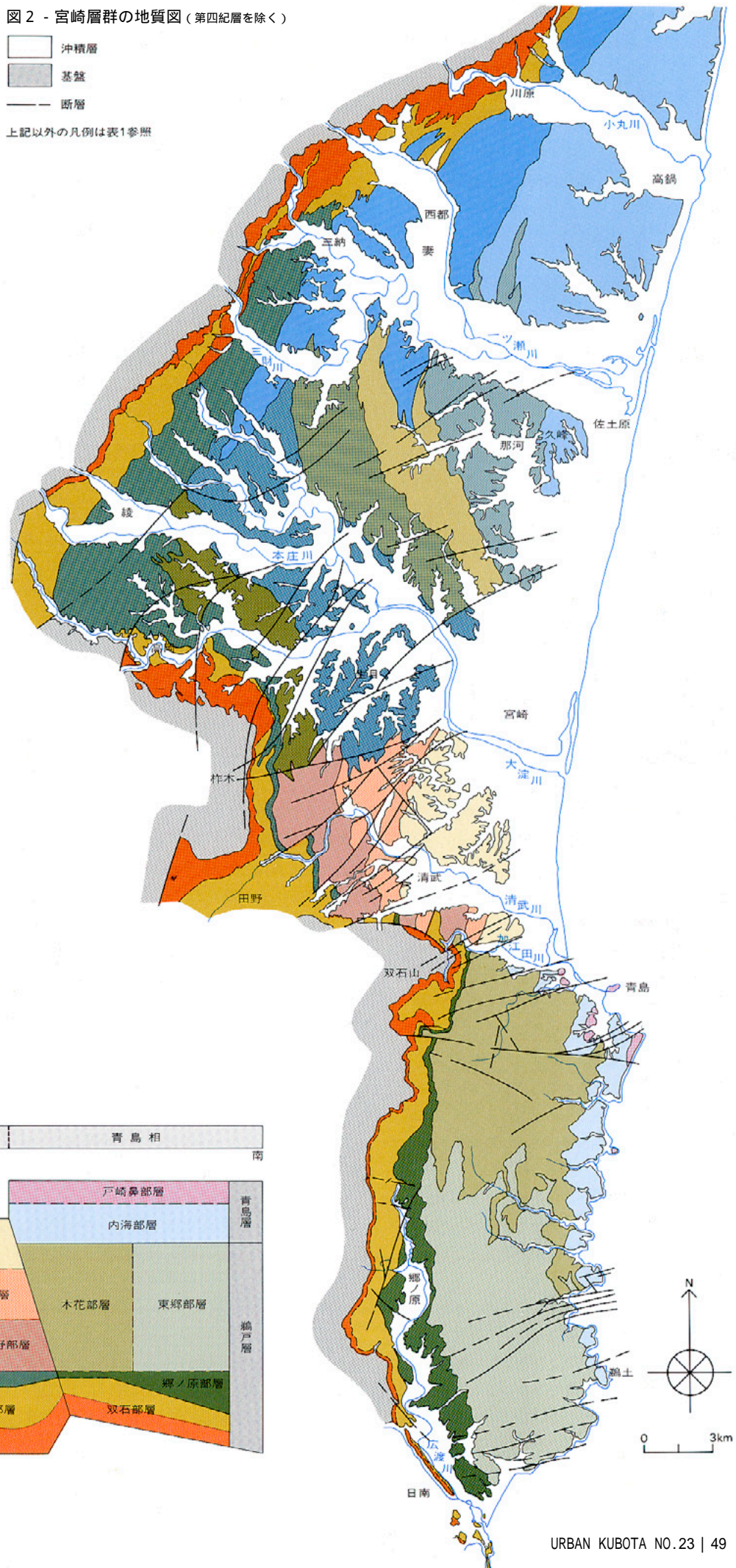
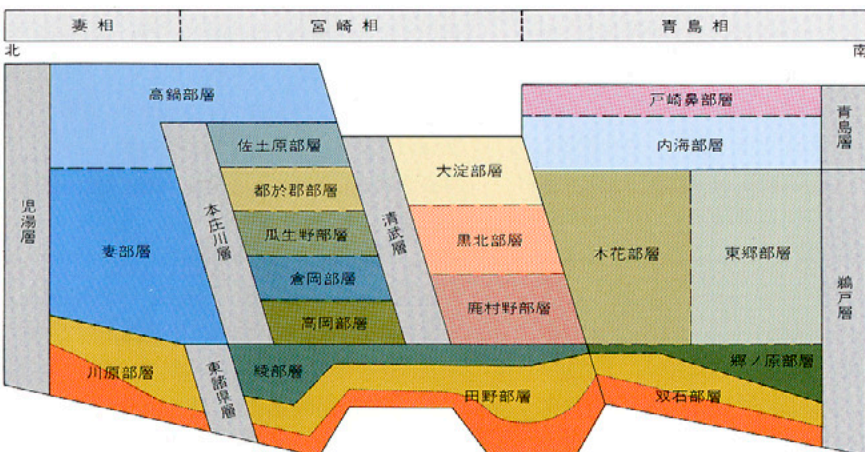
本庄川層(模式地:本庄川沿いと那珂-佐土原)は模式地と高岡、倉岡地区に分布し、下から高岡、倉岡、瓜生野、都於郡、佐土原の5部層に分けられる。それぞれの部層は厚い砂岩とその上の細互層及び泥岩で構成され、上位のものほど北にずれて分布している。砂岩体は舌状、その下部は無層理で固く、上部はややルーズで成層し、砂・泥互層に移過する。この互層部ではしばしば海底地にりのあとを残しているが、上位の部層程その傾向が強い。

妻相

妻相の部分は児湯層と呼ばれ、下から川原(砂岩・礫岩)部層、妻(泥岩)部層、高鍋(泥岩)部層に3分されている。

川原部層は、その模式地(川原-高城西の小丸川沿い)では、流紋岩の礫がめだつ礫岩が厚く発達する礫岩・砂岩の交互層であるが、固結度が低く、植物片を多量に含む、黒っぽい縞状泥岩を夾むのが特徴的である。一ツ瀬川沿いではこの縞状泥岩の数が増し、中には亜炭質になっている層もある。堆積物中には同時侵食によるものと考えられる泥岩の角礫、地層の裁断などが頻繁に見られるほか、部層上部には海底地にりのあとも少くない。この部層は全体として三

表1 - 宮崎層群の層序区分 <図2の凡例を兼ねる>



角洲複合体であり、三角洲前縁帯の泥でとりかこまれている。この三角洲複合体の堆積中心は下位から上位になるにつれ、順次北へ移動したように見える。

妻部層（模式地：千畑 - 富岡の一つ瀬川左岸）は、西都市周辺に広く分布する淡灰色、殆ど無層理の泥岩である。所どころで砂岩薄層や互層部が夾まれるが、それらは南に向って多くなる。三納より北では川原部層を直接被うが、南では綾部層から連続し、とくに明瞭な岩質の急変はない。しかし主部を比べれば妻部層は綾部層より固結度が明らかに低い。上部に鍵層として有効な凝灰岩が夾まれているが、このものは妻部層上部から都都郡部層上部に入って住吉付近まで確実に追跡される。

高鍋部層（模式地：太平寺 - 二本松）は、高鍋町の南北の海岸寄りの部分に分布する泥岩の優勢な地層であるが、妻部層と比べるとかなり著しい相違が認められる。高鍋部層は砂岩薄層や互層部を頻りに夾み、泥岩そのものは概して色調がうすく、よく成層し、しばしば植物片を多く含んで葉層理を示す。また岩質が横にも上下にも変化し易い。貝化石に富み、凝灰質で砂質の通山層準、二本松層準、^{はげのした}凡の下層準にはとくに多い。佐土原部層の直上になる部分には海底地入りあとが多く、特に佐土原丘陵（久峯周辺）では大規模のものが見られる。最も極端な例では地入り層の中に2mをこえる流紋岩や花崗岩の岩塊が含まれていた。入り構造は、例外なく北西から南東に向いていて、尾鈴山地の南に接する三角洲からもたらされたものと考えられる。

宮崎層群の堆積環境

これまで述べてきたように、さまざまな岩質をもつ地層の分布から、宮崎層がどんな所で堆積したかについてある程度の推論が可能である。まづ宮崎層群と基盤の不整合線をたどってみると、高岡と田野の間（^{ゆずのき}柞木地区）で東に大きく突出し、青島地区で更に大きく東にずれている。この屈曲が堆積当時の海岸線や地形とどんな関係があるのだろうか。

柞木地区の北東に当る^{いきめ}生目地区には、天然ガス探査の試錐が何本も実施されている。その資料を総合すると、基盤の深さは地表での地層の走向・傾斜から計算した深さよりはるかに浅くて、1,000mより浅い部分が柞木地区から延びてきていることが分る。つまり堆積当時、まわりよ

り数百mの比高をもった柞木半島が細長く北東に突き出していたらしい。地表の地層が鼻状構造を示し、しかも北東 - 南西方向の断層がそこに集中しているのは、地下の基盤地形が堆積物の岩質や厚さに反映されているだけではなく、この半島部が堆積中から堆積後にも、周りに比べて隆起傾向を帯びていたことをも物語っている。

青島地区も柞木半島と似た状況であるが、後者と違って細長く、高い半島というよりは、片方を少し持ち上げた畳に似ている。畳の高くなった稜が青島の基盤の半島部に当り、緩く傾いた畳の表は、青島 - 日南地区の堆積域にあたる。そして、畳に喩えた青島 - 日南ブロックは、堆積当時その北側に比べてある程度の隆起傾向を持っていたであろう。そのうえに堆積後、北下りの左横ずれで大きく動いた結果として、現在見られる地層の分布と構造ができあがった。従って、基底層である双石・田野両部層堆積当時の海岸線の凹凸は、青島地区が相対的に今より西にあったことを除けば、上記の不整合線で示される屈曲よりはるかに強いものであったと考えられる。

柞木と青島の半島が存在するため、双石・田野両部層の堆積当時の堆積域は、南からの暖流が直接洗う日南地区と、海流が直接流れこまざいから内湾的な綾湾と田野湾に3分されていた。その後の急速な沈降で海岸線は後退して、砂礫の堆積の場はずっと西側に移り、かつての柞木、青島の半島も綾・郷ノ原部層の泥が堆積する場となり、綾、田野、日南の3地区の環境の差は失われた。その後、沈降と堆積がほぼ均衡する時期が長く続いた。その時期、青島地区ととくに柞木地区はその南北の隣接地区に比べて隆起傾向があり、周囲も浅いという状況が保たれていた。そのため、綾と田野の湾入部では再び弱い内湾的環境が作りだされた。そこでは沈降水量と堆積物の供給量のかねあいしだいで、沿岸性の堆積物が東の方に進出したり、西の陸側に退いたりした。ある時期には東に張り出した水底三角洲の先端が厚い砂層をつくり、次の時期には頂置層の形成場は西に退き、退いたあとには前置層と底置層の堆積する所となるというような現象が繰返された。

妻地区では、綾 - 郷ノ原海進に伴い、古小丸 - 一ツ瀬デルタが西に退いたあとには、比較的静かな、弱い内湾性の環境が長く継続して、単調

な泥層が形成された。高鍋部層が堆積する時期になると古小丸 - 一ツ瀬デルタは再び南東に進出してきて、妻地区はデルタの前縁帯となった。デルタの進出は、とくに佐土原部層が堆積する時期に著しく、その頂置層は沖合まで延びて砂層を形成した。この頂置層の上を洪水による混濁流が大小の岩塊を沖合まで押し流し、しばしば前置層に海底地入りを誘発させたらしい。

宮崎層群に含まれる硫化物

地層の中に、硫化物が微細な黄鉄鉱の形で含まれる例は枚挙にいとまもない。最もよく眼につく例では、珪藻とカ有孔虫、アンモナイトなどの殻の内部の閉鎖的な空間を、木苺の実の形をした微顆粒状の黄鉄鉱（フランボイダル・パイライト）が埋め、更にものによっては、それが大きな結晶に成長していることもある。その成因には有機・無機両説があるが、浅熱水性の変質作用を多少とも受けた地層を除けば、フランボイラル・パイライトは、産状からみて生物起源の硫黄と関係があり、黄鉄鉱の形成に微生物が関与していると一般に考えられている。また、硫黄の同位体比によって生物起源が確かめられている例も少なくない。

九州の場合、黄鉄鉱は夾炭層、とくに炭層そのものや黒色頁岩に多いことがよく知られている。図4にみるように、宮崎層群にも黄鉄鉱がかなり含まれていることは、示差熱分析結果から推定されていた（Shuto, 1960）。しかし、その実験では標準試料との比較を行っていないので、定量的にどれ程の黄鉄鉱が含まれているかは明かできなかった。

近年、天然ガス探査や採鉱のため試錐調査や鑿井が行われているため、ガス付随水や試錐コアの間隙水の化学分析資料も参照できるようになった。そのような資料を、今回、埋設管の腐食性という観点から久保田鉄工パイプエンジニアリング部が実施した宮崎層群の砂岩・泥岩に関する調査結果とつき合わせてみると、かなり興味深い推論が得られる（裏表紙参照）。

腐食性調査の試料は、丘陵地に露出している倉岡部層、大淀部層、佐土原部層から得られたもので、大部分は新鮮な露頭を掘りこんで採取した試料であるが、1部は宅地造成地で掘削されたまま放置されている岩塊からも採取している。また、比較のため第四紀通山浜層の試料も調査した。その調査結果によると、上位の地層である大淀部層・佐土原部層の未風化の試料には、

硫黄量にして0.08～0.18%，下位の倉岡部層では0.25～0.57%（0.09～0.27%）含まれている。かっこ内は宅地造成地の放置された岩塊からの試料についての数字である。硫黄含有量は、砂岩、泥岩のどちらが多いという明らかな傾向はないが、下位の倉岡部層は、上位の大淀部層や佐土原部層より多く含有していることはうかがえる。また黄褐色に風化した砂岩の試料では、硫黄量0.03%となっていて、硫化物が風化によって溶出し、含有量が減ることが示されている。このことは、前記かっこ内の数値で示されるように、いったん掘削されて風雨にさらされた岩石では、硫化物が明らかに減少している事実とも調和的である。比較材料である第四紀の通山浜層の未風化試料には0.21～0.59%含まれ、黄褐色に風化した砂層からの試料は0.02%という値を示した。この結果は、宮崎層群の場合と驚くほどよく似ている。

佐土原ガス田の水溶性ガスの付随水には SO_4^{2-} が最大で28.2mg/l含まれ、この量は沖縄南部ガス田のものと同様であり、フィリピンのパナイ島の水溶性ガス付随水の SO_4^{2-} 量とも大差ない（福田・永田，1982）。南宮崎ガス田の試錐下部に当る部分からの採取されたコアの間隙水には最大で39mg/lの SO_4^{2-} が含まれ、

それより深い部分、黒北部層下部とそれ以下のものには4,100～4,900mg/lも含まれている（日本天然ガス興業）黒北部層上部およびそれより上の部分と、この部層より下の部分で間隙水の中の SO_4^{2-} 量がこれ程違うことは、原岩に含まれる硫化物の量が著しく違うことを示すと理解してよいであろう。

上に述べたことから少くとも次のことは言えるであろう。(1)宮崎層群には砂岩、泥岩の別なくかなりの量の硫化物が含まれていて、とくに黒北部層、倉岡部層およびそれより下の層で多く含まれる。(2)砂岩、泥岩中の硫化物は、地表に露出して風化すると溶出によって失われる。(3)しかし地下の弱い還元性の環境下では、間隙水にあまり溶出してない。

従って宮崎層群、とくにその中部以下の地層が分布する所で、宅地造成などの工事で風化帯を削り、新鮮な地層が露出するようになった所では急速に風化が進行し、表層地下水に SO_4^{2-} が溶出して酸性化が起ると予想される。妻相の部分でも厚い段丘堆積物で被われた段丘上は別としても、宮崎層群が露出する丘陵の裾で宅地造成などの掘削が行われれば、宮崎相の場合ほどひどくはなくても類似の現象が起る可能性は大きい。

図4 - 宮崎層群のシルト岩、泥岩の示差熱曲線

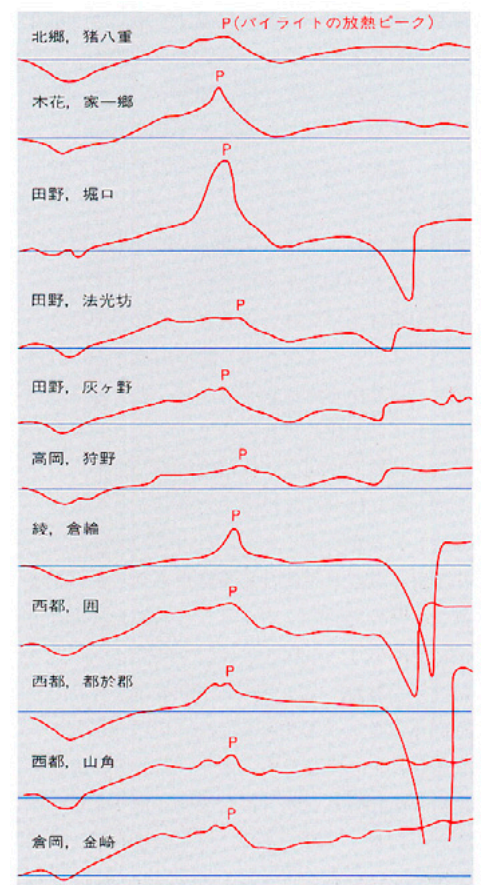
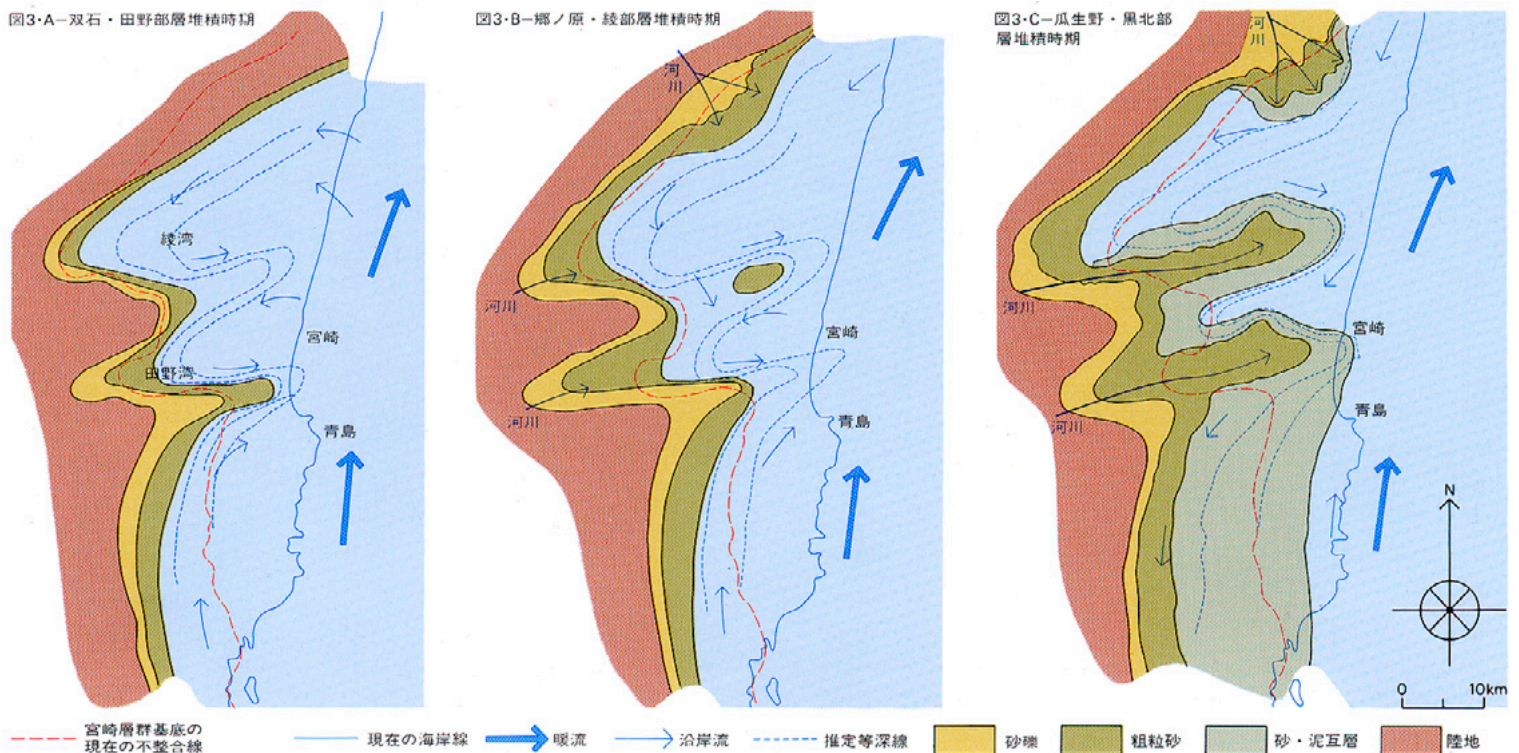


図3 - 宮崎層群の堆積環境





埋設管の腐食と防食

鉄管事業部パイプエンジニアリング部
片野幸雄・西崎耕造・岩松潤吉

はじめに

編集 本号では、丘陵を構成する地層中の硫化物を測定するために、いろいろとご協力いただいたのですが、ここでは、埋設管の腐食と防食についてお話ししていただきます。本題に入る前に、最初にダクタイル管について簡単に触れて下さい。

岩松 現在日本では、年間に10,000 km以上に及ぶ水道管の布設工事が行われていますが、そのうちの60%以上は、ダクタイル管が使用されています。このダクタイル管の前身である鑄鉄管は、古くから水道管やガス管などの地下埋設管として広く使用されてきました。ヨーロッパでは、鑄鉄管は1600年代の中ごろから使われ、そのなかには300年以上も水道管として機能を維持している例があります。日本での鑄鉄管は、約100年前に水道管として使用されたのが始まりで、その当時のものでも今なお使われている例があります。

1976年のアムステルダム国際規格委員会の水道部会で各種パイプの事故統計が報告されていますが、それによると、ダクタイル管、鑄鉄管、鋼管、塩化ビニール管、石綿管、ポリエチレン管などのパイプのなかで、ダクタイル管が一番事故の少ないパイプとして報告されています。このようにダクタイル管は、一般的には、非常に信頼性の高いパイプとして広く認められてい

ます。

ところで、埋設管の外面腐食というのは、周りの環境条件によって大きく違ってきます。従来からの常識的な判断としては、石炭がらの埋立地、腐植土、泥炭層、粘土層、それから、海浜地帯などで地下水中に多量の塩分を含む地域、あるいは酸性の工場廃液が流れているような悪質な河川水の浸透している場所。こういったところが一般的に悪いといわれてきました。ただ一昔以前ならば、こうした常識的な判断によってそれなりの対策をたてておれば十分だったので、現在では、埋設管の布設規模や密度がまるで違っています。その上、布設環境も多様でその条件もきびしくなっていますから、埋設管の腐食しやすい土壌環境というものをもより正確に捉える必要がでてきました。

ANSIによる腐食性土壌の測定・評価法
アメリカでは、1972年に埋設管に対する土壌の腐食性を評価する方法を、国家規格のなかに参考として定めています。それが表1のANSI(注1)による土壌評価法です。この方法は、これからパイプラインを埋めようとする場所の埋設深さ付近の土を、5つの項目について調べます。表にあるように、土壌の比抵抗(比電気抵抗)、pH、酸化還元電位(Redox 電位・Eh)、水分、硫化物です。そして調べられた測定値は、それに該当する点数が表に示されていますから、

その点数を足していった合計点が10点以上になれば、そこは腐食性土壌であるから防食方法を考慮しなさいという評価をします。

このわずか5つの項目で土壌の腐食性が評価できるということは非常に重要なことなんです。だいたい鉄の腐食というのは、必ず電気化学的に起こります。それでまず第1に比抵抗を調べる。比抵抗が低い場合は当然腐食が速く進む、したがって、比抵抗はANSIの表では、700・cm以下では10点をつける。非常に悪いという判断をします。2,000・cm以上になると点数は0で、腐食性が少ないという評価をします。次にpHについては、強酸性の場合は酸溶解によって腐食が進みますから、pHが0~4というのは、非常に悪いという評価をします。中性域では0という点数ですが、ただし、6.5から7.5のところには注があって、硫化物が存在し、酸化還元電位が低い場合には、3点を足す。これはたいへん重要な指摘で、石本先生や小山先生のお話しにありましたように、じつはこれが硫酸塩還元バクテリアの繁殖域にあたっているのです。

次の酸化還元電位(Eh)というのは、これはもちろん土壌が酸化的か還元的であるかを評価する方法で、強還元性の土壌では硫酸塩還元バクテリアが繁殖しますから、点数が多い。Ehがマイナスになれば5点以上という厳しい評価が

表1 - ANSI A21.5による土壌評価法

測定項目	測定値	点数
比抵抗(Ω・cm)	<700	10
	700-1000	8
	1000-1200	5
	1200-1500	2
	1500-2000	1
	>2000	0
pH	0-2	5
	2-4	3
	4-6.5	0
	6.5-7.5	0*
	7.5-8.5	0
	>8.5	3
酸化還元電位(Eh) Redox電位(mV)	>100	0
	50-100	3.5
	0-50	4
	<0	5
水分	排水悪く常に湿潤	2
	排水かなり良、一般に湿っている	1
	排水良、一般的に乾燥	0
硫化物	検出	3.5
	痕跡	2
	なし	0

* 硫化物が存在し、Redox電位が低いときは3点を加算する。
合計点が10点以上のときは、鑄鉄管に対して腐食性であるので防食方法を考慮すること。

表2 - 腐食速度と環境因子及び因子間の相関係数

変数名	① 腐食速度	② 土の色	③ Redox電位	④ 土質	⑤ 硫黄含有率	⑥ H ₂ O ₂ pH	⑦ ANSI評価	⑧ KMnO ₄ 消費量	⑨ 現地比抵抗	⑩ 比抵抗	⑪ 硫化物
①腐食速度	1	0.809	-0.684	0.657	0.613	-0.543	0.538	0.533	-0.384	-0.370	0.360
②土の色		1	-0.698	0.690	0.501	-0.542	0.559	0.500	-0.486	-0.427	0.432
③Redox電位			1	-0.551	-0.458	-0.486	-0.547	-0.493	0.326	0.290	-0.556
④土質				1	0.452	-0.510	0.532	0.369	-0.404	-0.397	0.443
⑤硫黄含有率					1	-0.746	0.742	0.741	-0.504	-0.540	0.365
⑥H ₂ O ₂ pH						1	-0.794	-0.554	0.445	0.373	-0.400
⑦ANSI評価							1	0.596	-0.622	-0.648	0.517
⑧KMnO ₄ 消費量								1	-0.396	-0.392	0.371
⑨現地比抵抗									1	0.656	-0.294
⑩比抵抗										1	-0.179
⑪硫化物											1

●サンプル数 n=71. 相関係数rの有意水準 n=70のとき 危険率5% r=0.235 危険率1% r=0.306
<注>⑥H₂O₂により強制酸化後のpH ⑧抽出水のKMnO₄消費量 ⑩実験室にもちこみ土壌箱で測定

注1：ANSI = American National Standards Institute (アメリカ規格協会の略)。
ANSI A21.5 = AMERICAN NATIONAL STANDARD for POLYETHYLEN ENCASEMENT

FOR GRAY AND DUCTILE CASTIRON PIPING FOR WATER AND OTHER LIQUIDSに、ポリエチレン被覆による防食法を採用すべきかどうかを決定するための土壌の腐食性評価法が示されている。

与えられます。

また鉄は、水分があれば腐食します。水があることによって鉄は溶解し始める。それで、排水の悪い湿潤状態であれば2点という点数が付きましますし、排水のよい乾燥した土壌では腐食しないという評価をします。

最後の硫化物については、硫化物が検出されると腐食性、硫化物がない場合は腐食性でないという評価をします。

比抵抗・pH・硫酸還元菌

以上の5項目なんですが、これをもっとかいつまんでいいますと、埋設管の腐食というのは、比抵抗と、pHと、それから酸化還元電位と硫化物に代表される硫酸塩還元バクテリアの存在、この3つが大きな因子として作用する - このように考えてよいと思います。

さきほども触れましたように、ANSIの評価において、pHが中性でもそこに硫化物があって、酸化還元電位が低いときには3点を足すということは、アメリカでも、この硫酸塩還元バクテリアによる腐食というのを非常に重要なファクターとして取り扱っている証拠です。

硫酸塩還元菌による埋設管の腐食の問題は、1934年にオランダの干拓地で、粘土質土壌の中の水道管ではじめて明らかにされました。この腐食は、腐食したパイプの周辺に黒い硫化鉄ができていたというタイプの腐食です。一般に鉄

が腐食して錆びる場合は、水分に触れて酸化され赤い錆びができるのが普通です。それが黒い錆びが発生し、しかも硫化鉄は、パイプ周辺の土壌にも生じていることがわかりました。そこでこの腐食が硫酸塩還元菌によるものだということが指摘され、非常に問題になりました。

硫酸塩還元菌による鉄の腐食の機構については、当時は、硫酸塩還元菌が鉄表面にできるガス状の水素をとりこむことが主な要因と考えられていましたが、その後いろいろな実験や研究がなされ、最近の説としては、硫酸塩還元菌がつくった硫化水素あるいは硫化鉄が、さらに周辺の環境とさまざまに反応し、腐食を促進させていくという説が有力視されてきています。

腐食実態調査とANSI

編集 ANSIの評価法によった場合、日本では埋設管の腐食の実態とよく合致していますか。

片野 フィールドでの実際の調査はいろいろと行なっておりますが、ここでは、関東地方のある造成地とその周辺域の例を紹介します。この造成地の水道管は、埋設されてすでに10数年たっており、私どもはその腐食の実態と土壌環境を調査しました。調査箇所は70ヶ所余りで、土質は砂からシルトおよび粘土にわたっています。この場合には、ANSIによる評価はもちろん、それ以外にも土質とか土の色などといった環境因子がどの程度腐食と関係しているかというこ

とも調べ、それを相関係数としてだしてみました。それが表2です。そうしますと、この表にみるように土の色というのは意外と相関係数が高く、0.809というように非常に高い値を示しています。表層を削った新鮮な土の色が青灰色を示した場合には、まず腐食性土壌と考えて間違いなさそうです。問題のANSIの評価は0.58という相関係数で優に有意水準をこえており、統計的に相関関係が深いということになります。図1は、腐食速度と土の色・土質・ANSIの評価などの関係を表わしたものです。これで見ますと注目すべきことは、腐食速度の大きいところはすべてANSIの土壌評価で10点をこえています。逆に評価点数が10点以下の低い点数のところでは問題となるような腐食速度になっておりません。ですからANSIの評価法は、腐食の危険性を予知するという意味では大変に適切な方法であると思われます。ただし、ANSIの評価で10点をこえているところでは、そのすべてが腐食速度が大きいかというところではないケースもあります。

それからもう一つ、給水地域全域にわたる調査では、大阪市水道局が行なったものがあります。これは、水道管の腐食状況と埋設環境との関係や、腐食性土壌の分布状況を見るために、昭和52年から昭和56年にかけて、市内一円にわたる220カ所の水道管を調査したものです。この調

図1 A - 腐食速度と土の色

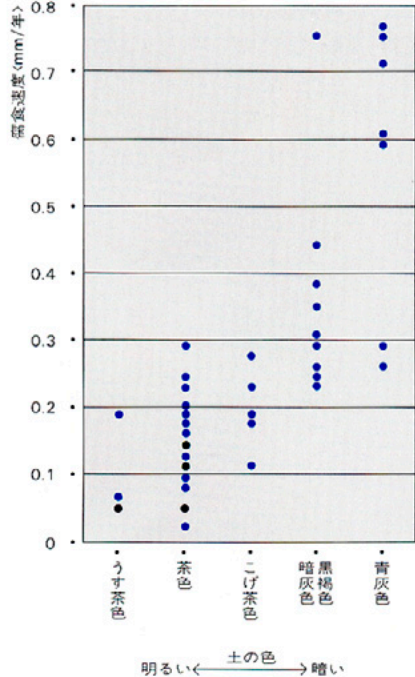


図1 B - 腐食速度と土質

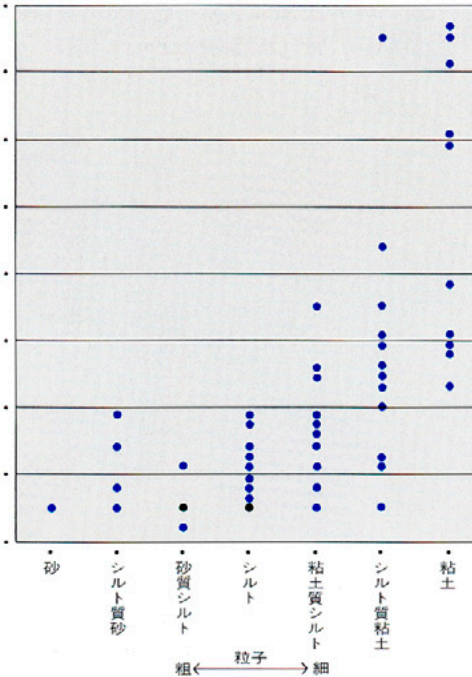
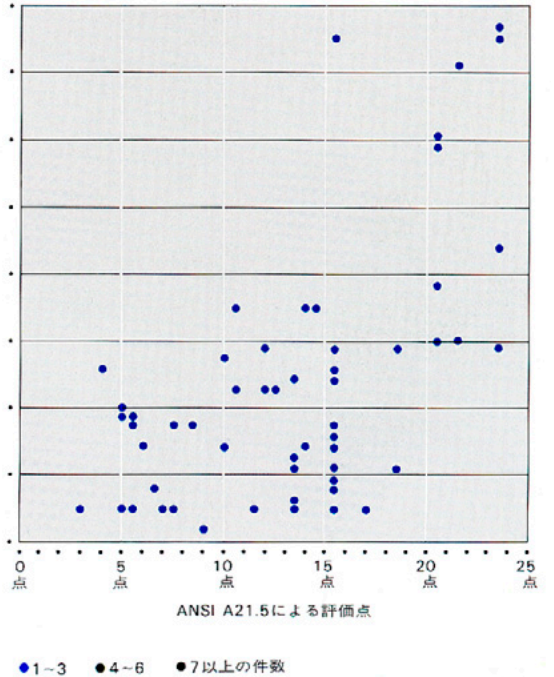


図1 C - 腐食速度とANSI評価点



査をもとに、大阪市は水道管にポリエチレンスリーブ法による防食対策を適用する区域をきめたのですが、それが図2です。ところがこの図をみて私どもは大変に驚いたのですが、その図は本誌のNo. 16号に紹介されていた梶山・市原両先生の描かれた大阪平野の古地理図(図3)と殆んど同じなんです。つまり、縄文時代に海であった地域 - 沖積の海成粘土がつもった地域が主として対象になっているのです。

海成粘土とANSI

岩松 いまの大阪市の話は沖積の海成粘土ですが、丘陵地などの海成粘土をANSIの評価法で採点しますと、どこのものでも非常に高い点数になります。図4は、私どもがこれまでに工事現場などでしばしば経験するごく代表的な土壌をANSIで評価したものです。ANSIで採点しますと、だいたい海成粘土 - とくに未風化の海成粘土は、まず比抵抗は1,000・cm以下で8~10点、硫化物が検出されるので3.5点、Ehは3.5~5点、粘土質のため水分が多いので2点、さらにpHが中性で硫化物がありEhが低い場合が多いので3点追加されます。こうして20点ぐらいになります。ですからANSIの評価では、海成粘土は腐食性の最も強い土ということになります。今回、各先生方のご指導のもとに、各地の丘陵の地層を調査することができましたが、その表(裏表紙裏面および35pに収載<編>)

の測定値をみても、海成粘土は非常に高い点数になります。(ただしEhの測定値は、いずれも採取後3~4日経過した後の値であるため、現場での測定よりは高くなっている可能性があります)。

編集 海成粘土であるかどうかは、工事現場などでは簡単にたしかめられますか。

岩松 市原先生のお話にありましたように、粘土をその堆積環境から大別すると、海成粘土と淡水成粘土とがあります。その粘土が風化したものであれば、海成粘土の方は独特の割れ方をしますから私どもでも、その場で判別できます。ところがそれが未風化の場合には、両方も同じように青みがかった色をしており、その場では、とても判別できません。だからといって、その粘土の分析結果がわかるまで工事を中断させることもできません。

そこで私どもでは、海成粘土には硫化物が多く含まれ、淡水成粘土にはそれが殆んどないということ、さらに海成粘土を酸化すると強酸性になるということから、強力な酸化剤を使ってこれを見分けております。その酸化剤としては過酸化水素を用いるのですが、現場で採取した粘土を、小指の先ほどですがぼつんと入れます。そうしますと、速いときには3分ぐらい、遅くとも10分ほどの間に、その場で急激にその土は酸化されて硫化物は硫酸という形になります。

したがって、酸化し終わった後、pH試験紙でその液のpHを見ると、海成粘土はpHが1から2ぐらいになります。海成粘土でないほかの土ですと、pHはそんなに下がりにません。このようにして海成粘土を現場で簡単に見つけております。じつは、この方法は本誌No. 11号の市原先生の論文から貴重なご教示を得たものなのです。

なお、さきほどちょっと触れました丘陵地の調査では、ANSIによるもの以外に私ども独自の調査法として、土壌の抽出水中の硫酸塩とか塩素イオンも分析しております。これは土を持って帰りまして、実験室で、重量1の土に対し2.5倍の純水を入れ、一昼夜攪拌します。攪拌をしますと、硫化物は当然酸化されながら硫酸塩になります。その硫酸塩のイオンが溶けてできた水を分析する。つまり、土の中の塩分をしばらく出して見るわけです。そうしますと、海成粘土はもちろん硫化物が多いのでそれが酸化されて抽出水の分析では、硫酸塩がたくさん出てまいります。さきの表をご覧くださいただお判りのように、海成粘土の場合には数100ppmというオーダーで硫酸塩がでてまいります。この抽出水については、その蒸発残留物についても調べています。この蒸発残留物は硫酸イオンがほとんどで、過去のデータをみても蒸発残留物と硫酸イオンとは相関が0.9ぐらいにもなります。

図2 - ポリエチレンスリーブ法の適用地域(大阪市)

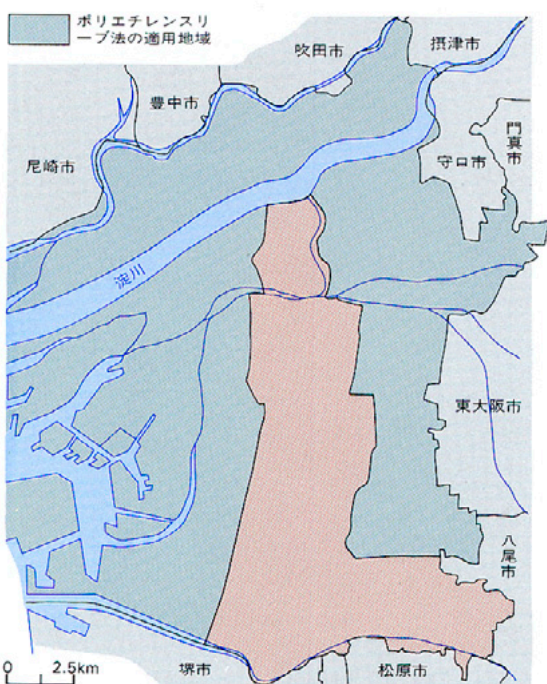


図3 - 大阪平野の古地理図 梶山・市原

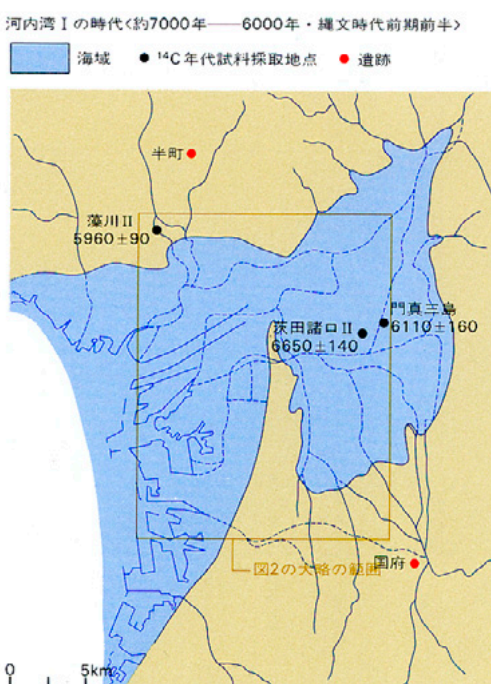
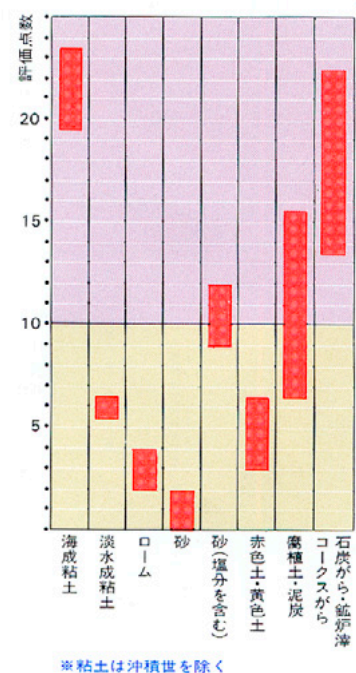


図4 - ANSI A21.5による土壌の腐食性評価



比抵抗もこのイオンとの関係が非常に強いという結果が出ております。

そのほか、土の色とか土質などももちろん調べております。さきの図にもありましたように、とくに土の色というのは腐食性との相関が非常に高いので、腐食性を判断するための有効な指標になります。

埋設管の防食 - ポリエチレンスリーブ法

編集 海成粘土のような腐食性の強い土の場合、防食方法はどのようにしていますか。

岩松 私どもは、ポリエチレンスリーブ法を採用しております(注2)。この方法は、アメリカで20数年前に開発されたもので、その特徴は、埋設管の布設現場で約0.2mm厚のポリエチレンの袋を、ちょうどくつ下をはかすように管の全長にわたって被覆するものです。この場合、ポリエチレンスリーブは管とは密着していませんが、ポリエチレンのフィルムによって管本体が周囲の土壌と直接接するのを防ぎます。このことが、地下埋設管の腐食の大きな原因である、周辺環境のさまざまな条件の違いから起こる濃淡電池の発生を防ぐ役目をします。密着していませんから、地下水はポリエチレンスリーブと管との間に入ってきますが、その水は自由に動くことができないから、少しは腐食しますが、それによって酸素がなくなってしまい、電気化学的にも均一な状態がつかられ、その後

の腐食反応が抑制されるという効果をもつことになります。

海成粘土による埋設管の防食実験

では、このようなポリエチレンスリーブ法が、海成粘土に対してどのような効果があるかということをおもは実験をしてみました。埋設実験場は、大阪層群の海成粘土を客土してつくったのですが、そのさい風化して酸性になった海成粘土と、未風化の海成粘土に分けてみました。さらに未風化の海成粘土と山砂を30：70の割合で混合した混合土壌、それからもう一つ比較する意味で山砂、この4つの土壌を用いた実験場をつくりました。埋設管は直径75×長さ450mmのダクトイル管で、全く塗装しないもの、通常の塗装を行なったもの、ポリエチレンスリーブをかぶせたものなど、各種のものをそろえました。

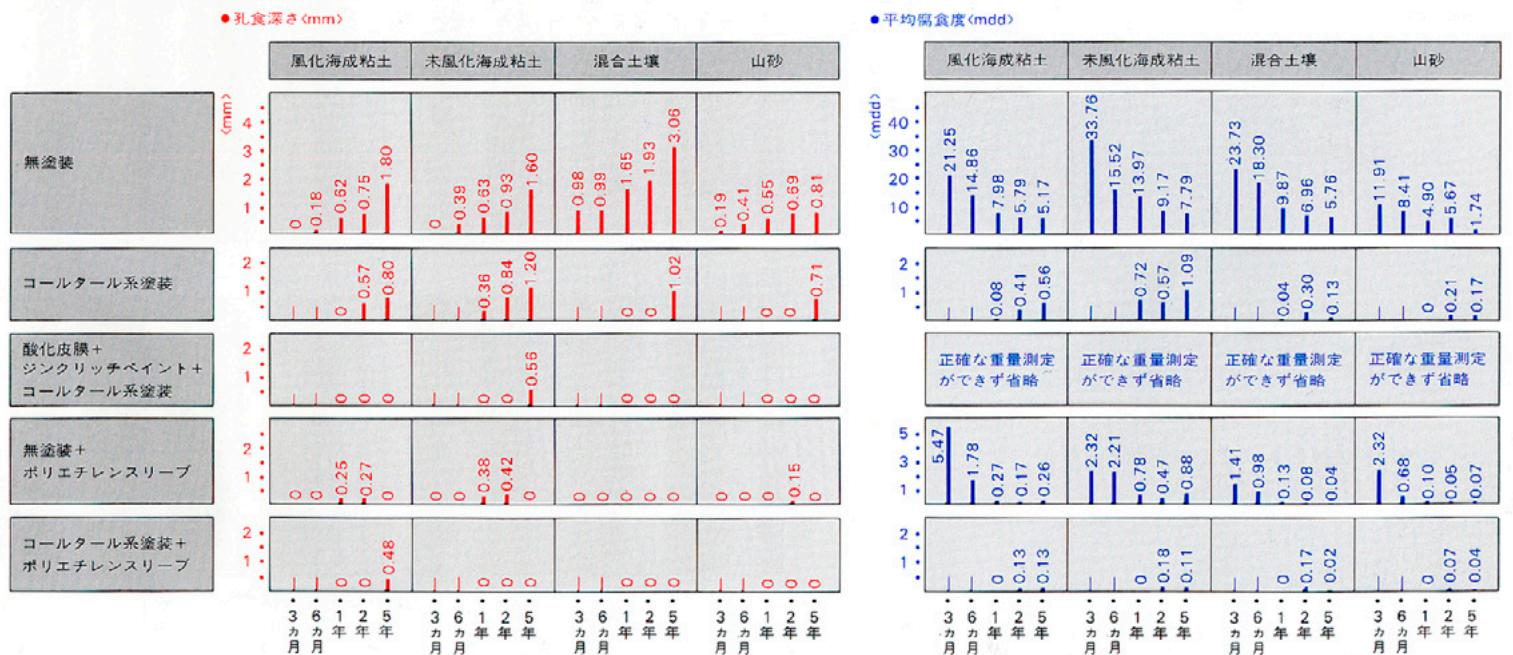
こうして3ヵ月から順次5年間まで、それぞれの腐食状況を測定してみたのですが、その結果が図5です。そうしますと、もちろん無塗装の場合が一番腐食が激しいのですが、特徴的なことは混合土壌が非常に大きな腐食を示したことです。これは、混合土壌は他の均質な土壌にくらべ土壌において濃淡電池を形成しやすく、それが腐食の進行を加速させているのではないかということが考えられます。この点は、造成地や埋立地などの盛土の問題とも関連するので、

今後も注意すべきことだと思います。

さて、かんじんのポリエチレンスリーブをかぶせたものについてみますと、これは5年たっても孔食深さはどの土壌においても誤差の範囲でしか生じておりません。もちろん、平均腐食度(mdd = mg/dm²/day)はあります。この平均腐食度というのは、試験期間が終わったあと、試験後の管の重量を測定し、その重量減を一定面積につき1日あたりで換算した平均の腐食度なんです。ポリエチレンスリーブの中には水が入りますから、当然、その分によるさびが発生します。パイプラインでは局部腐食が問題なんです。それがポリエチレンスリーブをかぶせると殆ど起こっておりません。

西崎 ポリエチレンスリーブ法については、もう一つ、地下水位の動きと関連してどのような防食効果が発揮されるかをみる実験も行なっています。というのは、自然状態では地下水位はいつも一定ではなくて、時期によって上下しています。ですから、こうした水の動きと関連させたテストをしてみたわけです。そのために試験槽に試験片を入れ、図6に示すように、一つは常時水につけた場合、もう一つは6時間おきに水を入れたり抜いたりを繰り返してテストしたのです。そのさいこの水には、海成粘土の性状に合わせるために、5%の硫酸鉄と、それからもう一つ、ちょっと極端ですが3%の硫酸液

図5 - 海成粘土による埋設試験結果



注1●孔食深さは、比較的大きい孔食深さを5ヵ所測定し、その最大値を表示した。注2●線部は、目視の段階で腐食が少なかったため測定せず。

で試験したんです。その結果が表3です。もちろん5%の硫酸鉄よりも、3%の硫酸の方が非常に激しい腐食を起こしました。たとえば、全く塗装してない試験片の場合、硫酸の場合はもう半分鉄がなくなってしまって、ものすごい量の腐食を起こしました。しかしポリエチレンスリーブをかぶせたものについては、そこには局所的な腐食はほとんど生じていないことが確認されました。なお、写真にありますように、コールタール塗装やタールエポキシ塗装をしたものは、その塗装に傷をつけた部分に貫通するような腐食が起きました。こうしたテストによってもポリエチレンスリーブ法による防食が現実的で安全な防食方法であるということがわかりました。

アメリカにおける防食実験例から

岩松 また実際に、埋設環境条件の悪い埋立地などで、この防食法を施した埋設管の腐食状況を私どもは調べております。そうしますと、7年あるいは10年経過したものでも腐食は殆んど認められず、この方法による防食効果が大変安定したものであることを確認しているのですが、ここでは、最後にもう一つ、外国での実験研究の例を簡単に紹介します。というのは、それが硫酸塩還元菌の問題とも関連させながら、このポリエチレンスリーブ法の防食効果について報

告しているからです。

それは、アメリカのカンサス大学のDr. John O. Harris氏が「The Efficiency of the Polyethylene Sleeve over Cast Iron Pipe in Relation to Sulfate Reducing Bacteria」というレポートにまとめているものです。その中で紹介されているものの一つは、ネバダ州のオーバートーンの事例です。ここの土壌は、比抵抗が200

・cm、硫化物は多く検出、Redox電位は+100mV（ただし48時間後の実験室での測定）、pHは7.6ということですから、当然このバクテリアが繁殖しております。そこでの試験の結果では、パイプは腐食していなかったと報告されています。もう一つはフロリダ州の実験で、ここの土壌は比抵抗が364・cm、Redox電位が-410mV、硫化物は多く検出、pHは6.8~7.0、というところで、普通のパイプは4年間で6.4mmの深さの孔食が起ったという事例があったところです。そこでポリエチレンスリーブをかぶせて9年間埋設したものを調べたのですが、この場合にも、パイプにはほとんど腐食がなかったことを確かめております。そのほか、カリフォルニアのサンジェゴでも同様な土壌条件のところで実験をしており、この場合には、12年間埋めて、腐食は認められなかったという報告が

なされています。そして、これらそれぞれのケースについて、硫酸還元菌をはじめ他のバクテリアの棲息数などが調べられております。こうした実験例をもとに、Dr. John O. Harris氏は、ポリエチレンスリーブ法では、何故腐食が進まないかという点について、2つの理由を挙げています。その一つは、ポリエチレンスリーブで被覆しておれば、硫酸塩や有機物などの、いわゆるバクテリアの栄養源となる物質の出入りがなくなってしまう。そのために、バクテリアがパイプの表面では繁殖しにくい。もう一つは、ポリエチレンスリーブと金属の間に入った水の膜が均一な電氣的表面状態をつくり、腐食促進の元凶となるいわゆる濃淡電池が発生しにくい状況をつくり出してしまふ。以上の2点を強調しております。

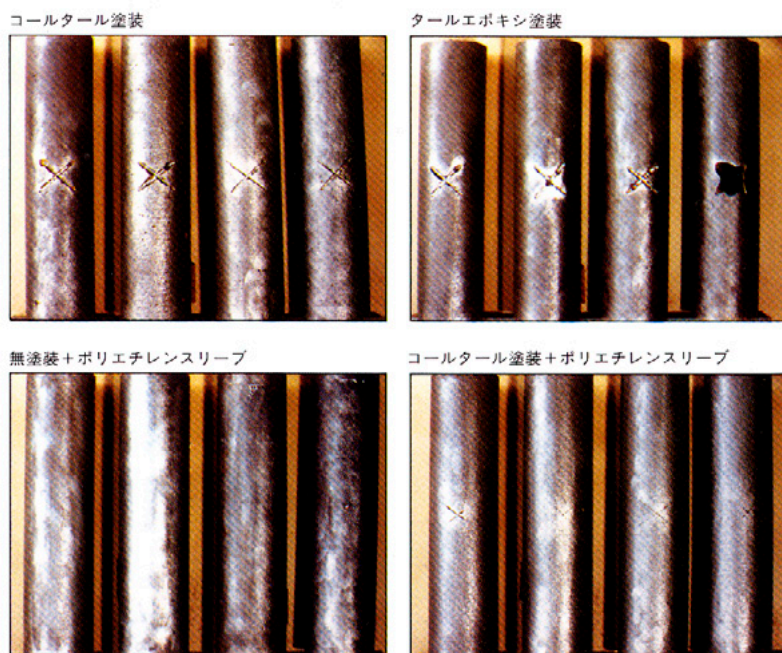
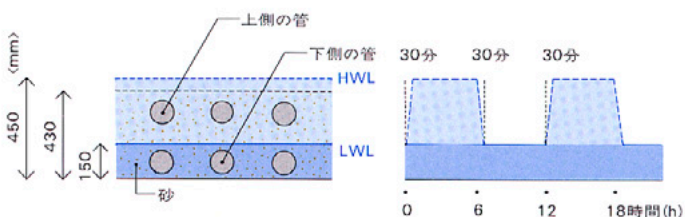
以上のような次第で、ポリエチレンスリーブによる防食法は非常に安定した効果をあげております。現在、ポリエチレンスリーブ法は、鋳鉄管の防食法としてアメリカ(ANSI A21.5)およびイギリス(BS 6076)の国家規格として制定されています。また1984年中には、国際規格(ISO 8180-1984)として制定されるはこびとなっています。

表3 - 埋設試験結果

	5%硫酸鉄溶液 3%硫酸			
	常時水位下		水位変動内	
	重量減 (mdd)	孔食深さ (mm)	重量減 (mdd)	孔食深さ (mm)
無塗装	207.1 2300	1.03 4.5	35.3 2500	0 5.0
コールタール系塗装	41	3.5	0 51	0 3.7
タールエポキシ塗覆装	※	4.3	※	5.2
無塗装 + ポリエチレンスリーブ	3.6 15	0 0.8	0 20	0 0.8
コールタール系塗装 + ポリエチレンスリーブ	1.2	0.8	1.9	0.6

※印は測定不可能、横線部は測定しなかったことを示す。

図6 - 管の埋設位置および液面の変動サイクル



注：いずれの写真も3%硫酸でのテストで、左2本が常時水位下、右2本が水位変動内