

大涌谷における硫化水素中毒事故調査(Ⅱ)

大木靖衛, 平野富雄, 小鷹滋郎

神奈川県温泉研究所*

Hydrogen Sulfide Toxic Accident in Ōwaku-Dani Solfataric Area, Hakone Volcano (Ⅱ)

by

Yasue ŌKI, Tomio HIRANO and Shigeo ODAKA

Hot Spring Research Institute of Kanagawa Prefecture

Hakone, Kanagawa

(Abstract)

Three workers suffered from hydrogen sulfide toxicosis in and near a big hole for the foundation of a pillar of a building in Ōwaku-dani solfataric area on 12 of October, 1972. The building site occupies the western border of the solfataric area.

Geochemical observations were made to ascertain the origin and mechanism of gas emission. No discharge of hydrogen sulfide has been observed in this site after the accident. Two short drillings were made to detect the presence of hydrogen sulfide in the shallow depth. However, no hydrogen sulfide was observed in the bore-holes. It is concluded that hydrogen sulfide gas accumulated out of liquid phase and reserved in porous rocks was discharged by removing of surface rocks and digging of a big hole.

* 神奈川県箱根町湯本997 〒250—03

神奈川県温泉研究所報告 第4巻, 第2号, 55—64, 1973

はしがき

昭和47年（1972）10月12日朝、大涌谷駐車場わきの建築工事現場で、作業員3名が硫化水素中毒にかかり倒れ、そのうちの1名が死亡する事故が発生した。事故直後に行なったガス分析の結果、地中から噴出した**硫化水素**と**酸素欠乏（酸欠）** **空気**による窒息事故であることが判明した（平賀，鈴木1973）。

われわれは、この工事現場で再び硫化水素ガスが噴出するかどうかについて2週間にわたり監視を続けた。意外なことに、硫化水素ガスも酸欠ガスもその後再び噴出しなかった。地表からの深さ数m程のテストボーリングを2本行なったが、硫化水素を全く検出することが出来なかった。

この報告書は事故後の硫化水素に対する監視的調査の経過について述べ、硫化水素ガスがどのような機構で地表に噴出したかについて考察したものである。

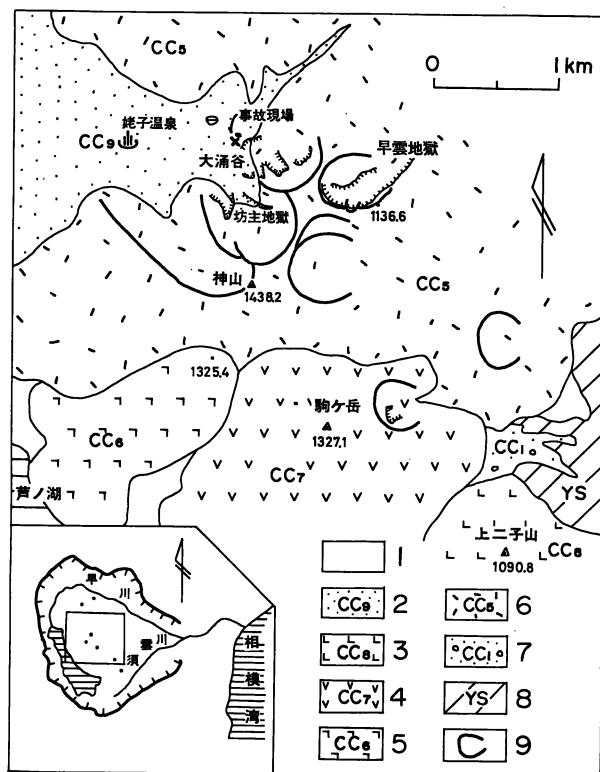


図1 大涌谷付近の地質図

1：湖成堆積物および崖錐，2：山崩堆積物（ CC_9 ），3：二子山溶岩（ CC_8 ），4：駒ヶ岳溶岩（ CC_7 ），5：1325m峰溶岩（ CC_6 ），6：神山溶岩（ CC_5 ），7：中央火口丘軽石（ CC_1 ），8：新期外輪山溶岩（YS），9：爆裂火口

事故現場の地質

事故現場は神山の北側斜面中腹、標高約1,040 *m*の位置にあり、大涌谷硫気地帯の周縁部にあたる。大涌谷硫気地帯の噴気活動は二地帯に分れて行なわれている。一つは早川の支流、大涌沢の谷頭付近にある噴気地帯で、他の一つは神山の火道を満たしていた溶岩柱の冠岳の裾にあたる坊主地獄噴気地帯である。

神山火山体の北側は馬蹄形に開いたへこみをなし、数千年前の水蒸気爆発によって火山体が崩かいしたために生じたへこみである（久野1952）。航空写真によってこの付近の地形を調べると、神山には大小数個の馬蹄形のへこみ地形を認めることが出来る。大小さまざまな馬蹄形地形はそれぞれ水蒸気爆発に対応し、かつてはこの付近の熱水活動が盛んであった事を物語っている。

本地点は大涌谷硫気地帯の周縁部にあたるので、付近の岩石は著しく硫気変質作用を受け、粘土化している。工事に先だって行なわれたボーリング調査によれば、地表から数*m*までは火山灰質粘土および火山角礫よりなり、その下位に安山岩溶岩がある。いづれも著しく硫気作用を受けて変質している。地表から数*m*の火山灰質粘土、火山角礫は久野（1952）の神山山崩れ堆積物に相当する。これらの地層の境はN値の変化によって明瞭に区別出来るようである（図3）。

表土を5 *m*程削除して生じた露頭壁面を観察すると、図4に示したように、地表面は茶褐色を呈す

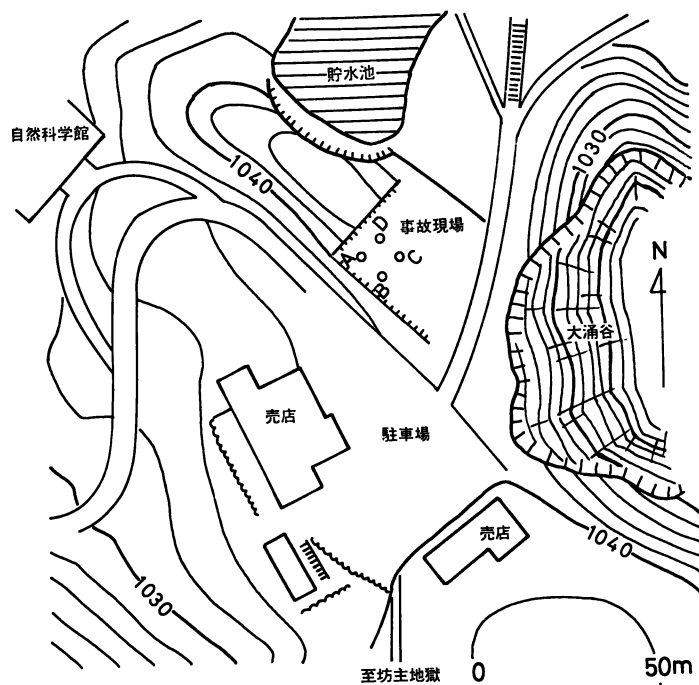


図2 事故現場付近の地形図

A：事故のあった穴

る透水性、通気性のよい酸化帯である。その下位に暗青灰色を呈する粘土帯がある。表面の酸化帯に対してこの部分を還元帯と呼ぶことが出来る。還元帯は硫黄作用で生じた粘土のために透水性が悪い。酸化帯の下部に厚さ20cm程の白色粘土帯が見られるところがあり、多分、ごく局部的な帯水層の水面がこの白色粘土帯の付近を上下していたものと思われる。山崩堆積物の下部、および溶岩類は黒色を呈し、粘土化しているが源岩の組織も保存されていて、透水性もやや増加している。

図5に示したように、工事現場の北側壁面では、酸化帯は厚さ数mの深さにまで達している。事故のおきたA穴は、最もこの酸化帯に近い位置にあり、A穴付近が工事現場のなかでは最も透水性のよい部分である。現場において透水試験を行なったところ、酸化帯では $4.7 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$ 、還元帯では $5.6 \times 10^{-4} \text{ cm/sec}$ 又はそれ以下という透水係数が得られた。酸化帯と還元帯の間には透水性に大きな差があり、またA穴のみに硫化水素が噴出し、他の穴には噴出しなかった事実を考えるのに重要な要因である。

酸化帯の粘土鉱物は無定形珪酸、カオリナイト、モンモリロナイト、および酸化鉄（ゲータイト）

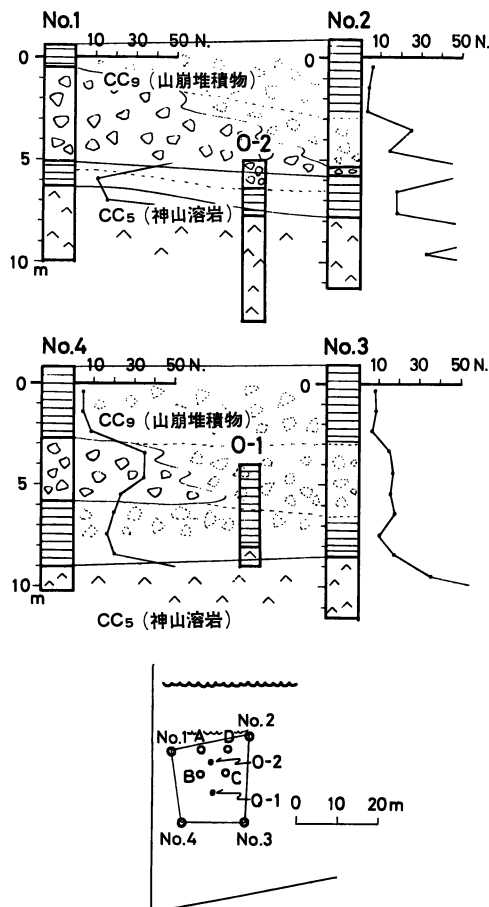


図3 事故現場の地質柱状図

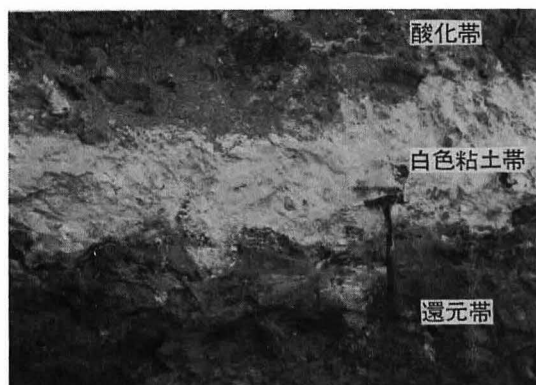


図 4 露 頭 壁 面

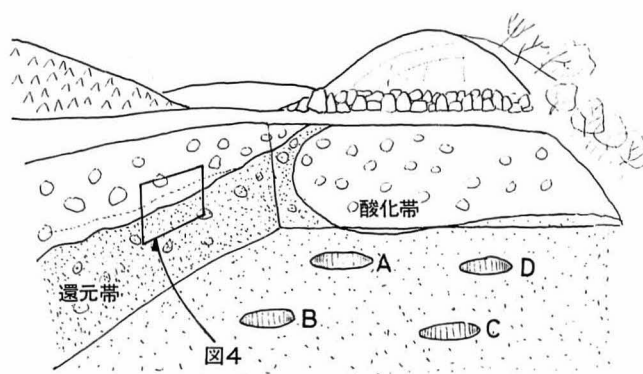


図 5 事故現場のスケッチ
(図 8 の写真と同じ角度)



図 6 建築工事現場 (1972. 10.12)



図 7 事故のあったA穴と露頭壁面（1972. 10.12）



図 8 建築工事現場全景（1972. 10.12）
（図5のスケッチとほぼ同じ角度からの写真）

であり、還元帯の粘土鉱物は α -クリストバライト、カオリナイト、モンモリロナイトなどで、これに微細な黄鉄鉱が多量に含まれている。

事故現場の硫化水素観測

事故発生後も硫化水素ガスの噴出があるものと考えて、表1に示したように約2週間、工事現場の空気中の硫化水素を調べた。コンクリート柱を建てるための4穴のいずれからでも、また工事現場のどこからでも硫化水素を検知することが出来なかった。

表1 硫化水素観測一覧表

昭和47年10月12日(木)	硫化水素中毒事故 3名中毒内1名死亡 A穴 孔底 H_2S 3000ppm以上	17日(火) 欠測 18日(水) H_2S なし 19日(木) 雨 欠測
13日(金)	O_2 : 空気と同じ(ピロガロール法) H_2S : 検知管にて検出されず	20日(金) H_2S なし 21日(土) H_2S なし
14日(土)	pH-Eh測定 H_2S 検知できず 透水性テスト	22日(日) 雨 欠測 23日(月) 欠測 24日(火) H_2S なし
15日(日)	欠測	25日(水) 欠測
16日(月)	H_2S 検知されず	26日(木) ボーリング H_2S なし

テストボーリング

事故発生後2週間になっても、地表に硫化水素が全く噴出しなかったもので、工事現場のほぼ中央部2ヶ所に深さ数mの浅いテストボーリングを行なった。図3の0-1、0-2はその地質柱状図である。いずれも地表から3~4mの深さより、岩が固くなっており、すでに削除されている4~5mの表土の部分を加えると、工事前のボーリング調査の結果とよく一致している。岩石はいずれも硫気活動による変質を強く受け粘土化されており、多量の黄鉄鉱が生成している。ところどころに小規模の割れ目があり、掘さく用泥水が逃げることもあったが、全体としては透水性が小さい(透水係数として $10^{-4} \sim 10^{-5} cm/sec$ 程度)。

掘さく中も掘さく後も孔内から全く硫化水素ガスの噴出はなかった。孔内にガス検知管を挿入したが、硫化水素は検出されなかった。

硫化水素ガス噴出機構についての考察

硫化水素中毒事故直後の調査で明らかのように、コンクリート柱用の穴4個のうちA穴にのみ硫化水素3,000ppm以上を含む酸欠ガスが噴出した。その後の監視的調査では、いずれの穴からも硫化水素ガスは噴出せず、新らしく掘ったボーリング孔からもガスは検出されなかった。何故酸欠硫化水素ガスが工事現場に噴出したかについては、その後ガスの噴出がないので説明が困難の点が多い。

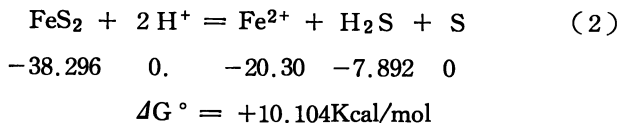
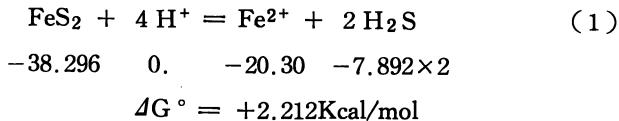
硫化水素ガスの起源については、可能性のある三つの説をあげることが出来る。

噴気孔説 事故現場は大涌谷硫気地帯の一部であるから、地下から上昇して来る火山ガスの噴出する

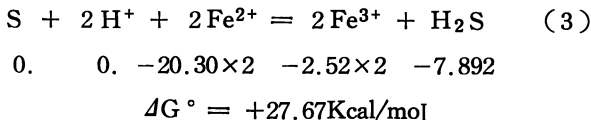
噴気孔、硫気孔がこの付近にあるかも知れない。事故のあったA穴は偶然硫気孔の部分掘さくしたのかも知れない。しかし、その後の調査によれば、硫化水素を噴出している孔も割れ目も全く認めることが出来なかった。テストボーリングによっても、地下から硫化水素の噴出はなかった。

化学反応説 噴気孔が事故現場付近にないことから、硫化水素は雨が降ったときなどに、硫黄や硫黄化合物と水とが反応して、そのつど発生するという事も考えられる。大涌谷では硫化水素を供給することが出来る物質は黄鉄鉱 (FeS_2) と硫黄である。

黄鉄鉱中の硫黄が硫化水素に変化するとすれば、次の反応が考えられる。



硫黄が硫化水素になるとすれば



熱化学的には(1)の反応が硫化水素発生の可能性が大きい。強酸性、還元性条件で、硫化水素ガスとして系外に逃げると、黄鉄鉱の分解する方向に反応は一層進む。(2)の反応については一国(1967)が検討し、実験的にも黄鉄鉱が少量溶けて反応が進行するらしい。しかし(2)、(3)の反応は自由エネルギー変化の値から見ると、硫化水素発生反応としては有効ではない。(1)の反応も黄鉄鉱が水に対して著しく不溶解であるので、例えば、降雨のたびごとに硫化水素が発生するというような現象としては現れないに違いない。実際、事故現場での監視的調査では、降雨によって硫化水素が発生したという事実はなかった。

貯留説 硫化水素が定常的に噴出していないこと、降雨の後にもガスが発生しないことなどのために噴気孔説も化学反応説も今回の事故のガス発生メカニズムをうまく説明することが出来ない。

第3の考え方として、硫化水素ガスが岩石中の空隙を満たして、地下に貯留されていたとする硫化水素貯留説があり得る。本地点では $0.45^\circ\text{C}/m$ の大きな地温勾配が観測されていて、地下数10mに達すれば数 10°C の地温に達し得る。大涌谷噴気地帯からの水蒸気が、岩石の割れ目を通して上昇して来て、地表近くになると冷却し、水蒸気は液相として除かれると、揮発性の高い硫化水素、二酸化炭素が気相に濃集される。このようなガスが多孔質の溶岩中に貯留されていると推定される。表土を削除し、大きな穴を掘った今回の工事で、このようなガスが地表に静かに流出したのではないだろうか。

噴出したガス量を大ざっぱに見積ってみよう。A穴の体積は約 $10m^3$ である。A穴はシートでおお

われていたし、当時無風状態であったので、ガスは地表の空気と余り混合することなく、穴の中に濃集していることが出来た。噴出したガスは穴の体積の10倍程度と考えられる。

平賀，鈴木（1973）は中毒事故発生後2時間40分を経ってから穴内のガス分析を行っている。ガス中毒の作業員を助け出すために、穴の上部に設置されていた送風機を運転しているので、2時間40分で穴がほぼ噴出ガスで一杯になったと見ても大きな誤りはない。作業は降雨のため前日の午後から中止されていたので、約18時間の噴出が続いていたとして、ガス量は $66.6m^3$ になる（穴の体積の6.6倍）。2時間40分で $10m^3$ のガスが噴出したと見積ったのは、かなり大きめの値であるから、噴出ガスは大きくても $100m^3$ 程度と見てよいであろう。

岩石中のガス貯留に有効な空隙を10%とすると、今回の事件に関係した岩石の体積は $1,000m^3$ である。一辺が $10m$ の立方体に相当する。この程度の体積の岩石中に貯留されていたガスが雨水に置換され、あるいは、上部の岩石が削除され、低気圧の接近に刺げきされて、透水性のよい岩相に沿いA穴に流出したと推定される。

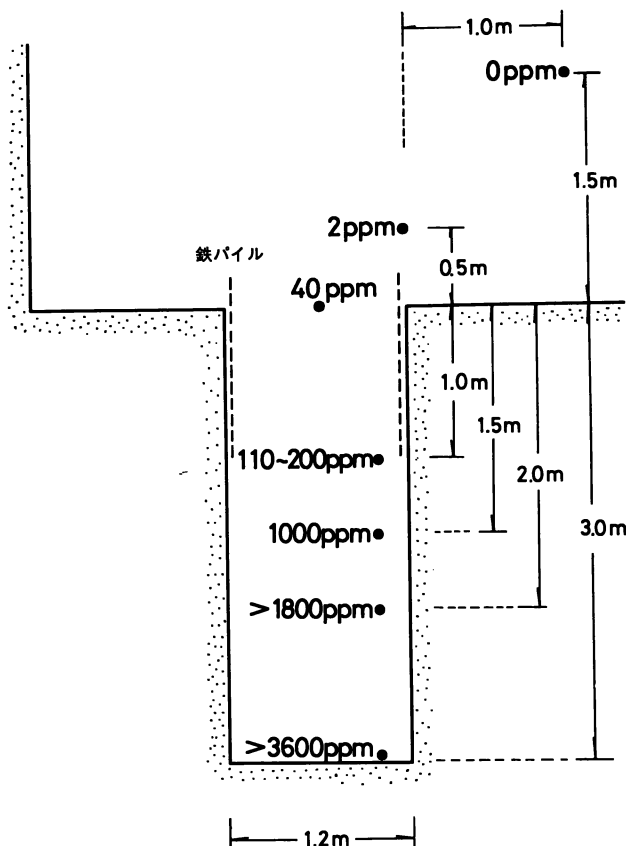


図 9 事故のあったA穴における硫化水素濃度分布（平賀，鈴木1973）

硫化水素に対する対策

火山から噴出する火山ガスの主成分は水蒸気であるが、その中には必ず硫化水素、二酸化炭素が含まれている。火山ガスが空中に放散されると、一般的には空気と混合してしまうので、硫化水素や二酸化炭素の濃集はおきない。しかし、気温が低く、無風状態であると、水は液相として除かれてしまったあとに、硫化水素や二酸化炭素が濃集しやすい。

噴気地帯の地中でも、高温部では水蒸気と共に硫化水素などが空中に激しく噴出するので、空気との混合が十分に行なわれる。しかし、地熱地帯の周縁部では噴気中の水蒸気が地層中で液相となり除去されてしまうので、硫化水素や二酸化炭素の濃集した噴気が出来やすい。低地や穴には、そうしたガスが滞留する。したがって、噴気地帯の周縁部は地温が低くても硫化水素を含む酸欠ガスが噴出する可能性が大きい。

今回の不幸な事故は、噴気地帯の近くで工事を行なうときにも、地下に貯留されている火山ガスの噴出する可能性を考えて、常に硫化水素、二酸化炭素、酸欠空気について注意しなければならない事を教えてくれた。

謝 辞

事故現場でのテストボーリングは温研の職員の手をわづらわせた。ボーリング工事を手つだっていたいただいた広田茂、伊東博、平賀士郎、大山正雄、現場での透水試験を行った横山尚秀、ガス分析に協力いただいた鈴木孝雄の皆さんに厚くお礼申しあげる。調査の費用はすべて神奈川県衛生部の温泉等調査費による。硫化水素事故に多大の関心を払われ、調査を進めるのに援助を与えられた松浦健一環境衛生課長、鈴木長谷雄係長、小田原保健所岩田義徳課長に感謝の意を表す。

参 考 文 献

- 平賀士郎、鈴木孝雄（1973）、大涌谷における硫化水素中毒事故調査（Ⅰ）、神奈川温研報告、Vol. 4, No. 2, 47—54.
- 一国雅己（1967）、硫化物鉱床の二次的变化、日本化学雑誌、Vol. 88, No. 12, 1241—1250.
- 岩田義徳（1972）、箱根湯ノ花沢温泉硫化水素中毒死亡事故について、神奈川温研報告、Vol. 3, No. 3, 143—150.
- 久野 久（1952）、7万5千分の1地質図幅「熱海」および同説明書、地質調査所、1—141.