

(27) 新潟県中越地域における地下水中のヒ素濃度の地球化学的研究

Geochemical analysis of groundwaters contaminated by arsenic in the Chuetsu area of Niigata Prefecture

羅漢金*, 坂本康**, 久保田喜裕***

Han Jin LUO*, Yasushi SAKAMOTO** and Yoshihiro KUBOTA***

Abstract; Groundwater qualities were geochemically examined for As-rich wells in Chuetsu area of Niigata Prefecture. The results showed the partial overlap of high As concentration zone and high temperature zone caused by hydrothermal effect. Well waters were classified by water qualities. As-rich groundwaters mainly belonged to Na-HCO₃ type. But neither hydrothermal Na-HCO₃ type groundwater of higher temperature nor hydrothermal Na-Cl type groundwater originating from fossil seawater showed high As concentration. These results suggested that As was dissolved from As compounds in alluvia into hydrothermal Na-HCO₃ type water. This hypothesis was supported by the correlation between As and SO₄²⁻ concentrations of As-rich Na-HCO₃ type waters.

Key words; groundwater, arsenic, geochemistry, hydrothermal water.

1. はじめに

近年, バングラデッシュをはじめとしたアジア諸国^{1, 2)}や日本国内各地^{3, 4, 5)}で高濃度のヒ素を含む地下水の存在が問題になっている. 本研究では, 新潟県中越地域の低地に当たる小国・小千谷・小出の三地域において地下水中のヒ素濃度を検討した. 対象地域は, 農業・鉱工業排水などの人為的な汚染の可能性が少ないため, 井戸水中のヒ素の起源として, (1) 低地の沖積層から地下水中にヒ素が溶出した可能性, (2) ヒ素を高濃度を含む地下深部の熱水の混入, あるいは地下の熱水変質帯からのヒ素の溶出の可能性⁶⁾を検討した. (2)については, 火山・地熱地帯やマグマ起源の深部熱水にはヒ素濃度が高いものが多く, その値は数~数 10mg/l 程度におよぶ^{6, 7)}. 一方, (1)の沖積低地での広域的なヒ素汚染については, 地下水位の変動にもとづく地中の酸化還元状態の変化により地下水中へヒ素が溶出する⁸⁾ことなどが考えられてはいるが, 現時点ではそのメカニズムは明確になっていない⁹⁾. したがって, その機構を地球化学的に解明することが緊急な課題となっている. 本研究ではこのような背景から地下水中のヒ素の分布, ヒ素濃度と水温, および一般水質との関係, ヒ素の起源について地球化学的立場から検討した.

2. 調査地域の地形と地質

調査地域の地形は, 西方から東方へ最高標高 518mの八石山地, 丸山丘陵, 東頸城丘陵, 東山丘陵, 魚沼丘陵が並び, さらに東側には標高 1,500~2,000mの越後山脈が位置する. それらの丘陵や山地の間に西方より小国盆地, 小千谷台地, 十日町盆地, 六日町盆地の低地が分布している (図-1). 調査地域の地質を既

* 山梨大学大学院工学研究科(Graduate School of Eng., Yamanashi Univ.)

** 山梨大学工学部土木環境工学科(Dept. of Civil and Environmental Eng., Faculty of Eng., Yamanashi Univ.)

*** 新潟大学理学部自然環境科学科(Dept. of Natural Environmental Sci., Faculty of Sci., Niigata Univ.)

往の研究に基づき整理すると以下ようになる。

小国地域には、上部更新世－完新世の河岸段丘堆積物・ローム層・氾濫堆積物・扇状地堆積物・地すべり堆積物及び堆積岩を主体とする魚沼層が分布する³⁾。魚沼層は、陸成ないし内湾成の礫・砂・シルトなどからなる¹⁰⁾。小千谷・小出地域には、中生界、新第三系及び第四系が分布する。これらの三つの地域は、陸成－海成－陸成のサイクルで形成された一連の堆積物と考えられている¹⁰⁾。主な河川は信濃川、魚野川、破間川、渋海川である。

小国地域は、新潟平野の南部、八石山地と丸山・東頸城丘陵とに挟まれた小国盆地に位置する(図-1の左端)。この地域では、渋海川が丘陵、山地の間をぬって南から北の方向に流れ、日本海に注いでいる。対象とした井戸は小国盆地の渋海川沿いで、渋海川向斜部に分布する。盆地の東縁では小規模な扇状地や広い河岸段丘が分布し、堆積物は未固結の礫層に覆われている。

西側は段丘の発達が悪く、丘陵と盆地が直接接している³⁾。小千谷地域は信濃川と魚野川の合流部にあたる小千谷台地に位置する(図-1)。ここでは、十日町から小千谷に至る段丘の発達した低地帯に沿って信濃川が南から北に流下しており、河床付近の沖積層は概して極めて薄い¹³⁾。この地帯は、地質構造的に見れば信濃川に沿う複向斜帯にあたり、地表付近は段丘堆積物、沖積層などからなる³⁾。小千谷市木津町に湧出量 90 l/min、硫化水素泉質の木津鉱泉がある¹²⁾。小出地域は六日町盆地の北端に位置する。六日町盆地は越後山脈と魚沼丘陵に挟まれた盆地で、魚野川、破間川の流域にあたる。六日町盆地は 100m を超す厚い沖積礫層の上を魚野川、破間川の氾濫堆積物、越後山脈と魚沼丘陵からの扇状地性堆積物などの沖積層が覆っている³⁾。大和町字五箇に泉温 18.2℃、湧出量 4.3l/min、含塩化土類弱食塩泉の五箇鉱泉がある¹²⁾。

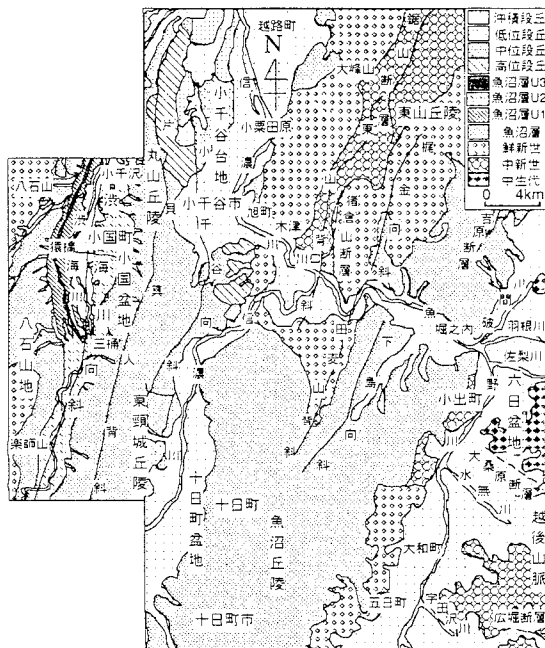


図-1 対象地域の地質(文献^{3), 10)}より簡略化)

3. 試料水の採取と分析の方法

3.1 試料水の採取方法

1995年3月中旬に小国地域で消雪井戸47カ所の地下水を採取した。1996年1月下旬には小千谷地域で78カ所、1996年3月上旬には小出地域で151カ所の消雪井戸の地下水を採取した。ただし、小出地域の消雪井戸のうち31カ所では温度、電気伝導度のみを測定した。これらの消雪井戸は地下水を直接ポンプでくみ上げており、地下水位は測定できない。井戸の深さは、50-100m程度である。また、採取時に試料水がなるべく大気に触れないように、採水はポンプの流出口から直接行った。

3.2 試料水の分析方法

(1) 一般水質の分析

上記の試料水を250mlのポリエチレン瓶で保存して分析に用いた。ただし、Feイオン($\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$; 図-15では Fe^{2+} と表記する)の分析用には50mlのポリエチレン瓶で5mlの試料水を採取した。pHは比色法、ガラス電極法で測定した。電気伝導度は25℃に校正した携帯用電気伝導度計(Conductivity Meter ES-14; Horiba)で測定した。水温は携帯用デジタル温度計(Digital Surface Thermometer HL-300; Anritsu)

を用いて現地で測定し、実験室で標準温度計を用いて校正した。解析に使用した温度はすべて校正後のものである。Fe イオンは、現地で 1,10-フェナントロリン法の試薬を加え発色させ、実験室で吸光光度法で測定した。HCO₃⁻ は持ち帰った直後に中和滴定法で測定した。Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Li⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ の濃度は実験室でイオンクロマトグラフ法で測定した。これらの主要イオンについてはイオンバランスを確認した。

(2) ヒ素の分析

ヒ素の分析には、水素化ヒ素発生装置をつけた原子吸光分光光度計(日立 AA-640-12)を使用した。前処理では、まず試料水の適量(As0.1~4.0 μg を含む)を 100ml ビーカーにとり、H₂SO₄(1+1) 1ml、HNO₃ 2ml を加え、溶液が着色するまで KMnO₄ 溶液(0.3w/v%)を滴下した。これを、ホットプレート上で硫酸の白煙が発生するまで加熱し、室温まで放冷後、KI 溶液(20w/v%) 3 ml を加え、さらに蒸留水を加えて 50 ml として測定に用いた。測定では、原子吸光分光光度計に連結してある水素化ヒ素発生装置に NaBH₄ 溶液(0.4%)容器、HCl 溶液(5M)容器と試料をセットした。水素化ヒ素発生装置へのアルゴンガスの供給圧力は 31.36x10³Pa とした。生成した水素化ヒ素を空気・アセチレンフレームに導入して、波長 193.7nm での原子吸光法によりヒ素濃度を定量した。本方法では、検出限界値はブランク値の標準偏差の 3 倍の値(0.4 μg/l)とした。

4. 測定結果

調査地域の地下水中の水温分布とヒ素濃度分布をそれぞれ等水温線、等濃度線として図-2~ 7 に示す(図中の地点の印は後述の水質類型を示す)。調査地域はそれぞれ狭い範囲であるにも関わらず、地下水の水温には場所によって大きな違いが見られる。小国・小千谷・小出三地域での消雪井戸の深さは大体 50~100m くらいの間にあるが、地下水温は小国地域では 8.0~17.1℃、小千谷地域では 9.8~24.9℃、小出地域では 8.9~17.3℃である。

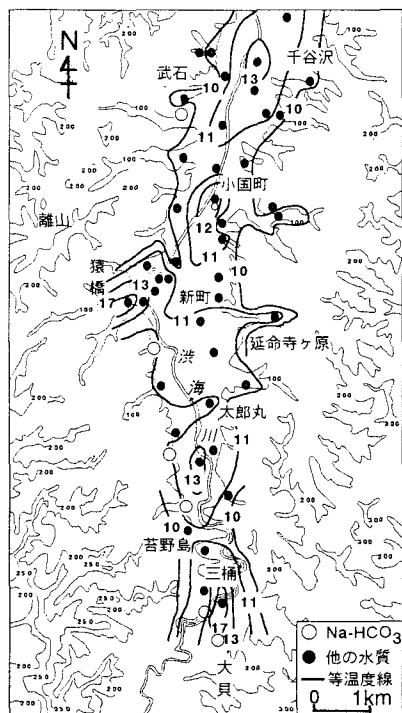


図-2 小国地域の地下水温度分布(℃)

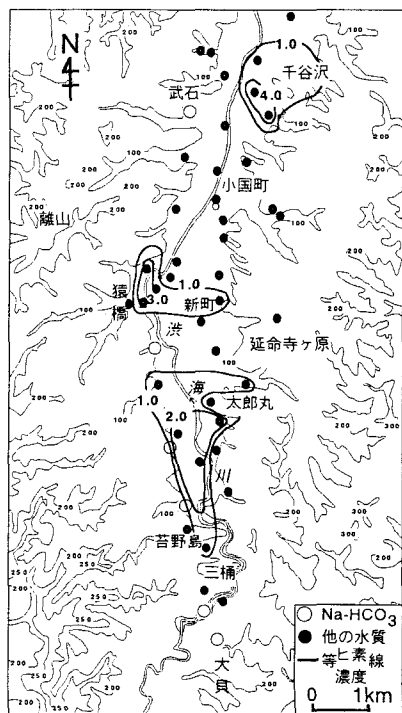


図-3 小国地域の地下水ヒ素濃度分布(μg/l)

地下水中のヒ素含有量は小国地域と小千谷地域において最高 $5\mu\text{g/l}$ であるが、小出地域では最高 $17\mu\text{g/l}$ に達する。小国地域では、主に猿橋、苔野島・太郎丸、千谷沢の三つの地区にヒ素濃度と水温が相対的に高い井戸があった($\text{As}1.1\sim4.6\mu\text{g/l}$, 水温 $10.7\sim13.6^\circ\text{C}$)。しかし、小国町及び三桶の井戸では、相対的に水温は高いがヒ素濃度は低い。小千谷地域では、小千谷市の信濃川左岸にヒ素濃度が相対的に高い井戸が帯状に分布しており、相対的に水温が高い地帯と一致している($\text{As}1.1\sim3.6\mu\text{g/l}$, 水温 $13.6\sim24.8^\circ\text{C}$)。小出地域では、地下水中のヒ素濃度が $5\sim17\mu\text{g/l}$ と三地域の中で最も高く、高濃度の井戸は堀之内町の魚野川左岸、水無川と魚野川との合流点付近の魚野川左岸、魚野川と宇田沢川との合流点付近の魚野川右岸に帯状に分布している。調査地域の地下水のヒ素濃度と温度との関係は、いずれの地域でも、ヒ素濃度の高い地区では同時に水温も高い傾向が認められる。

5. 考察

5.1 ヒ素濃度と地下水温・地形との関係

年平均地中温度は、一般に年平均気温より $1\sim2^\circ\text{C}$ 高いといわれている¹³⁾。小出地域の年平均気温は、新潟地方気象台の測定では 11.7°C で他の地域もほぼ同様であり、調査地域の予想される地下水の温度は $12\sim14^\circ\text{C}$ 程度である。しかし、観測値ではこの値よりも数度も高い井戸が多く見られた。4. で述べたように、三つの地域では、地下水の高水温地区とヒ素高濃度地区が一致するところもあれば一致しないところもあったが、ヒ素高濃度地区が地下水の高水温地区に位置することは確実といえる。1. で述べたように、火山活動と関連する熱水には高濃度のヒ素を含むものがある。しかし、後述の図-8 に示すように、調査地域では地下水の水温が 17°C を超えると地下水中のヒ素の含有量は低くなっている。これはこの地域では地下水中のヒ素は必ずしも深い熱水に由来しないことを示唆している。一方、全地域を概観すると、ヒ素の高濃度地区はほとんどが低地帯の中心部に、その地域の川に沿って帯状に分布する。これらのヒ素濃度分布から見て、低地

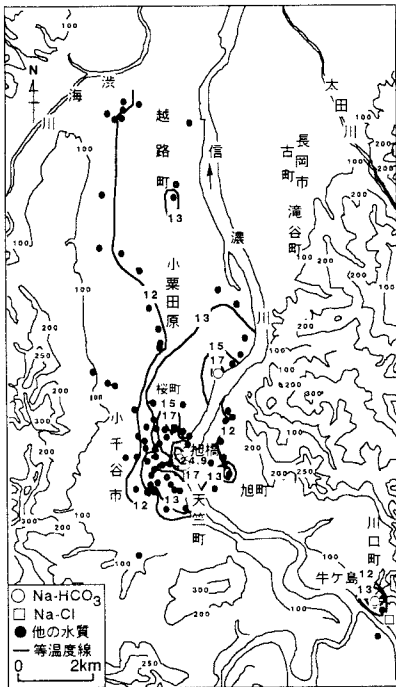


図-4 小千谷地域の地下水温度分布($^\circ\text{C}$)

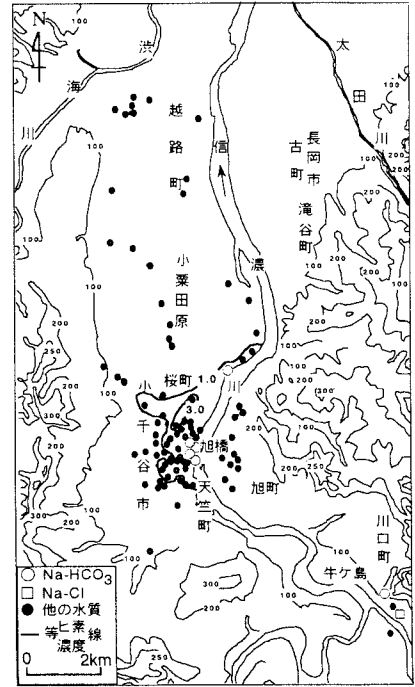


図-5 小千谷地域の地下水ヒ素濃度分布($\mu\text{g/l}$)

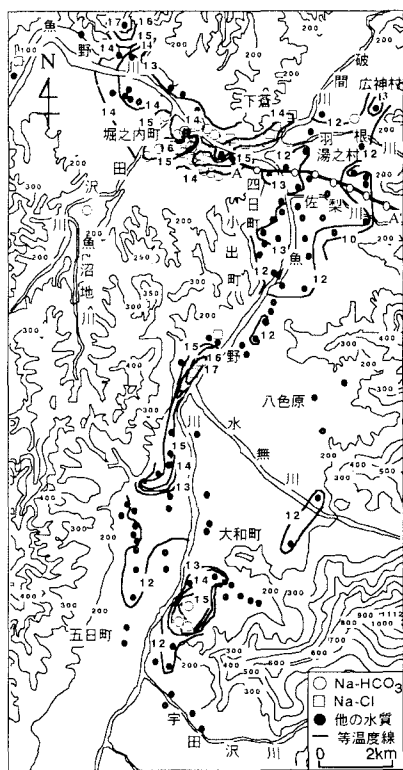


図-6 小出地域の地下水温度分布(°C)

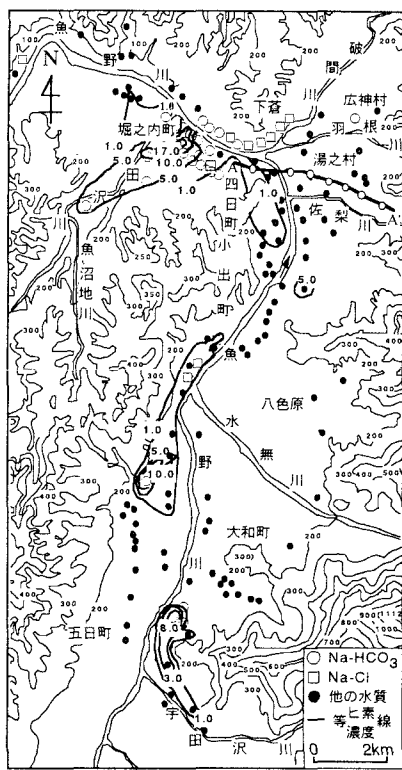


図-7 小出地域の地下水ヒ素濃度分布(μg/l)

の沖積層の地層からヒ素が溶出し地下水に広域的に広がった可能性も考えられる。そこで本稿では、5.2, 5.3 で熱水の影響の可能性、5.4, 5.5, 5.6 で沖積層の影の可能性を検討する。

5.2 ヒ素濃度と水質類型との関係

熱水の影響を検討するため、各地下水を一般水質により類型に分け、それぞれの類型についてヒ素濃度との関係を検討した。地下水の水質は一般に主要陰イオンによって塩化物型(Cl), 重碳酸塩型(HCO₃), 硫酸塩型(SO₄)に大別される。次に主要陽イオンの多寡に応じてナトリウム型(Na), カルシウム型(Ca)に分類される。本研究では、ある陰イオンが総陰イオン量に占める比率が 50%を超えるときその試料をその陰イオン名を冠した型に属するとした。どの陰イオンも比率が 50%を超えないときには比率の和が 80%を超える二種の陰イオン名を冠した型に属するとした。陽イオンの型も陰イオンの型と同様に決めた。たとえば、Ca-Na-HCO₃型とは HCO₃イオン量が総陰イオン量に占める比率が 50%以上であり、Ca, Naイオン量が総陽イオン量に占める比率がそれぞれ 50%以下であり、あわせて 80%以上ということの意味する。図-2~7 には代表的な水質類型、Na-HCO₃型、Na-Cl 型の分布も示した。図-8 には、各類型の水温とヒ素濃度との関係を示す。図-8 のように、地下水のヒ素濃度が高いのはほとんど Na-HCO₃型の井戸水であった。水温とヒ素濃度との関係では、5 μg/l 以上のヒ素濃度を示した井戸の水温は 11~17°C の範囲にある。水温 17°C

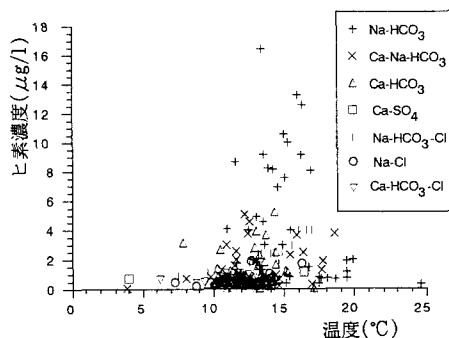


図-8 地下水温度とヒ素濃度との関係

以上になると Na-HCO_3 型のヒ素濃度は $2\mu\text{g/l}$ 以下と低くなる。 Na-HCO_3 型の地下水の高い温度は熱水に由来すると考えられる。この熱水は、地下水が地下深部の熱い岩体に触れ、加熱されて高温になったものと考えられる¹⁴⁾。この過程で、地下水中の Mg^{2+} 、 Ca^{2+} が泥岩中の Na-X 型の粘土鉱物の Na^+ とイオン交換して Na-HCO_3 型熱水となり、地中の割れ目を通じて上昇し、 Na-HCO_3 型地下水になったと考えられる。 Na-HCO_3 型の地下水の水質はもとの Na-HCO_3 型熱水に近いと考えられるが、水温 17°C 以上ではヒ素濃度は低い。このことから、この地域の Na-HCO_3 型熱水のヒ素濃度は本来低く、この熱水が上昇する過程で周囲の地層からヒ素を取り込んだと考えられる。地下深部から湧出してきた Na-HCO_3 型熱水には、浅い地層からのヒ素の溶出を促進する作用があるとも考えられる。

5.3 ヒ素濃度と Cl^- 濃度との関係

地下水中のヒ素の高濃度地帯は、概して高温地帯と一致しているが、高温地帯のすべてがヒ素濃度の高い地域に一致しているわけではない。このような違いは、熱水の起源の相違による可能性もある。熱水には、5.2 で述べた Na-HCO_3 型熱水の他に、化石海水に由来する化石海水型 (Na-Cl 型) 熱水も想定される。図-6 の小出地域では Na-Cl 型は水温の高い場所に集中するが、これらは化石海水型熱水の影響によるものと考えられる。そこで、各型の地下水のヒ素濃度と Cl^- 濃度との関係を検討した (図-9)。図-9 より、小出地域では化石海水型熱水である Na-Cl 型の地下水のヒ素濃度は Na-HCO_3 型熱水と同様、

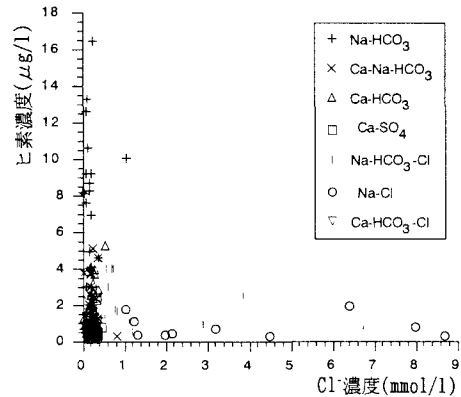


図-9 地下水 Cl^- 濃度とヒ素濃度との関係

ももとは低いことがわかる。地下深部の化石海水型 (Na-Cl 型) 熱水はメタンガスや石油を伴っているのが大きな特徴である¹⁵⁾。また、今回測定した化石海水型 (Na-Cl 型) 地下水では Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} 含有量が少なかった。このことは化石海水型熱水の存在する地質が還元環境にあることを示唆している。この還元環境のために、たとえヒ素があったとしても、溶解度の低い硫化物として熱水中から除去されたことが考えられる。

以上のことから、調査地域のヒ素は熱水のももとの水質には由来せず、一部熱水に低地の沖積層からヒ素が溶出することによって由来すると考えられる。しかし、この溶出が Na-HCO_3 型に対しては多く Na-Cl 型に対しては少ない原因については不明である。現時点では、沖積層の成分の相違の他に、化石海水型がより還元的環境にあること、 Na-HCO_3 型がより水温が高いこと、 Na-HCO_3 型が浅い地層での滞留時間がより長いことなどが影響しているのではないかと考えている。

5.4 ヒ素濃度と採水深度との関係

新潟県長岡保健所及び六日町保健所の長年にわたる測定・分析結果¹⁵⁾によると、ヒ素の濃度は小国・小千谷地域では $5\mu\text{g/l}$ より小さいが、小出地域では $47\sim 53\mu\text{g/l}$ を示す地区もある。小国・小千谷地域の測定結果は本研究の結果とほぼ一致するが、小出地域では本研究より高い濃度を示している。この原因として、採水した試料の深度による影響が考えられる。すなわち、本研究で採水した消雪井戸の深度は主に 100m 程度であるのに対して、保健所の測定で高濃度となった小出地域の採水井戸の深度は 10m と浅い。たとえば、保健所が堀之内町で深度約 10m の井戸から採水した試料では、ヒ素濃度は $53\mu\text{g/l}$ に達するが、本研究では、同じ地点で約 60m の深層から採取した地下水のヒ素濃度は $17\mu\text{g/l}$ となっている。浅い井戸の地下水中のヒ素濃度が高いこ

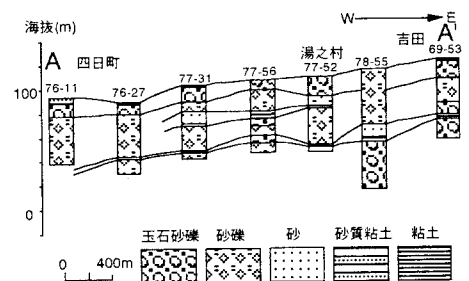


図-10 小出地域地質柱状対比図 (小出町の資料より、各柱状図の位置は図6, 7のA-A'ライン上である)

とは、この地域のヒ素は浅い地層に由来していることを示唆している。

5.5 ヒ素濃度と沖積層との関係

沖積層中からのヒ素溶出の可能性を探るため、高濃度のヒ素が検出された小出地域について、消雪井戸のボーリング資料をもとに、上流域にあたる地域の地質柱状対比図(図-10)を作成した。前述のように、保健所が分析した高濃度のヒ素を含む地下水深度は10m以浅であるが図-10で小出に最も近い地点76-11では地表層5m程度に他の地点で見られない砂質粘土と粘土の地層がある。また、文献¹⁷⁾によると、小出地域では地表下10-18mには氾濫原堆積物が分布しており、この中にも泥質岩が多く含まれると考えられる。一般に泥質岩のヒ素の含有量は多く、10mg/l以上にも達することが指摘されている¹⁸⁾。このことから、この砂質粘土層と粘土層中の泥質岩がヒ素の供給源である可能性が考えられる。そこで、小出地域から採取した泥質岩の試料をX線回折法で分析したところ、微量な黄鉄鉱の存在を確認した。黄鉄鉱は地層中に見られるごく普通の鉱物で10mg/lもの高濃度のヒ素を含有する場合がある¹⁾。黄鉄鉱の主成分は FeS_2 であり、この泥質岩がヒ素の供給源であるなら、S化合物の濃度も高い可能性が考えられる。そこで、ヒ素と SO_4^{2-} 濃度との関係を調べた(図-11、図中の数字は採水点番号)。

ただし、関係をより明確にするために、ヒ素濃度の高い小出地域堀之内町で Na-HCO_3 型の水質となった地下水のみを対象とした。図-12に採水点の位置を示す。図-11のように、ヒ素濃度と SO_4^{2-} 濃度との関係はA,B二つのグループに分けられ、それぞれ SO_4^{2-} 濃度が高くなるとヒ素の濃度は高くなる傾向が見える。Aグループ(1~5)の採水地点は山の麓、Bグループ(9~17)は主に魚野川附近にある。このように二つのグループに分かれる原因として、ヒ素の存在形態と溶出形態が異なることが考えられる。Aグループは山に近いので、ヒ素は主に基岩に由来する可能性が高く、基岩中にある黄鉄鉱などの物理風化と化学風化(酸化還元作用)によると考えられる。一方、Bグループのほとんどは山からかなり離れる沖積層にあり、物理風化によるヒ素の供給が少なく、主に化学風化(酸化作用)による溶出であると考えられる。このことがAグループとBグループのヒ素濃度の相違を生じたと考えられる。この点を確認するためには、今後この地域の沖積層のヒ素の含有量と存在形態を検討する必要がある。

5.6 ヒ素濃度とFeイオン濃度との関係

地中の酸化還元反応とヒ素の溶出に関連して、これまでの研究では、堆積物からのヒ素溶出量がFe含有量の影響を受ける例¹⁹⁾、土壌からの逐次抽出法でヒ素抽出量とFe抽出量に関係があった例²⁰⁾などが報告された。もし、本研究の対象地域でもヒ素濃度とFeイオン濃度に関係があれば、Feイオン濃度の大小からヒ素濃度の大小

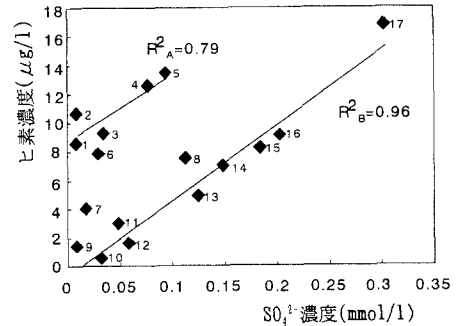


図-11 地下水中のヒ素濃度と SO_4^{2-} 濃度との関係

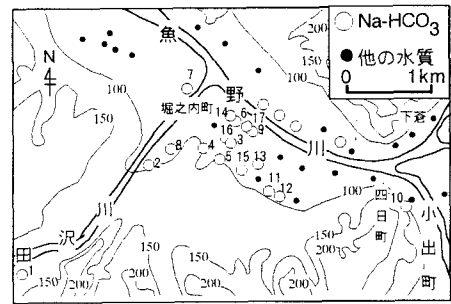


図-12 堀之内町地区の地下水の採水地点

図-12に採水点の位置を示す。図-11のように、ヒ素濃度と SO_4^{2-} 濃度との関係はA,B二つのグループに分けられ、それぞれ SO_4^{2-} 濃度が高くなるとヒ素の濃度は高くなる傾向が見える。Aグループ(1~5)の採水地点は山の麓、Bグループ(9~17)は主に魚野川附近にある。このように二つのグループに分かれる原因として、ヒ素の存在形態と溶出形態が異なることが考えられる。Aグループは山に近いので、ヒ素は主に基岩に由来する可能性が高く、基岩中にある黄鉄鉱などの物理風化と化学風化(酸化還元作用)によると考えられる。一方、Bグループのほとんどは山からかなり離れる沖積層にあり、物理風化によるヒ素の供給が少なく、主に化学風化(酸化作用)による溶出であると考えられる。このことがAグループとBグループのヒ素濃度の相違を生じたと考えられる。この点を確認するためには、今後この地域の沖積層のヒ素の含有量と存在形態を検討する必要がある。

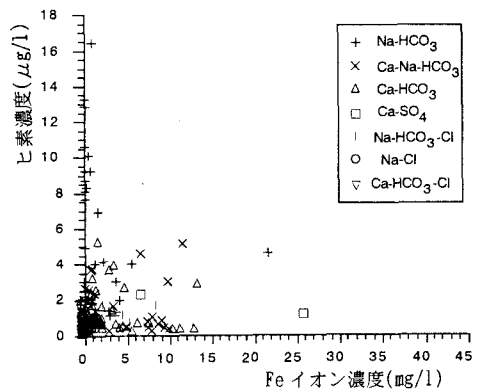


図-13 地下水Feイオン濃度とヒ素濃度との関係

小を予想することができるかもしれない。また、5.5 で述べた黄鉄鉱がヒ素濃度に影響している可能性も、Fe イオン濃度により検討できる可能性がある。そこで、全調査地域のヒ素濃度と Fe イオン濃度との関係を検討した(図-13)。図-13 によると、本調査地域では地下水中のヒ素濃度が高い場合でも Fe イオン濃度は必ずしも高いとはいえない。その原因として pH の影響が考えられる。調査地域のヒ素濃度が高い地下水の pH の値は大部分が pH7~8 の間にある(図-14)。一般にこの pH では、 FeS_2 の溶解の時に Fe^{3+} の大部分は溶解度が 10^{-3}meq/l と小さい $^{2+}\text{Fe}(\text{OH})_3$ となり地中で沈殿してしまう可能性が高い。一方、 SO_4^{2-} はそのまま地下水に残っていると考えられる。そこで、Fe イオン/ SO_4^{2-} の mol 濃度比を指標として pH の影響を考えることとした(図-15)。ただし、対象は小出地域の堀之内町で最高 $17\mu\text{g/l}$ のヒ素濃度を示した Na- HCO_3 型の地下水とした。図-15 から見ると、pH 値が高くなると、Fe イオン/ SO_4^{2-} の mol 濃度比が低くなる傾向が幾分見られる。このことは同じように泥質岩から溶出された Fe イオンと SO_4^{2-} であっても、Fe イオンの方は pH の影響を受けて濃度が低下することを示している。以上のことが原因となり、本研究の対象地域では Fe イオン濃度とヒ素濃度との関係が見られなかったと考えられる。

6. 結論

新潟県中越地域の山間低地における消雪井戸のヒ素濃度を地球化学的に検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 本研究の調査対象地域では、最高で $17\mu\text{g/l}$ の高濃度ヒ素含有地下水が観測された。ヒ素濃度の高い井戸は川沿いの低地に分布している。また、熱水の影響で水温の高い地下水も観測された。地下水の水温の高い地域とヒ素濃度の高い地域は一部重なっていたが、重なっていない地域もあった。また、同じ場所で浅い地下水の方が深い地下水よりも濃度が高いという例も観測された。

(2) 地下水を一般水質で類別した結果では、Na- HCO_3 型の地下水で特にヒ素濃度が高い傾向があった。また、高濃度を示した地下水の水温は $11-17^\circ\text{C}$ の範囲にあり、 17°C 以上の地下水中のヒ素濃度は低い。このことから、ヒ素濃度の低い Na- HCO_3 型熱水が浅い層に達するまでの間に、地層中からヒ素が溶出したと考えられる。地下深部から湧出してきた Na- HCO_3 型熱水には、浅い地層からのヒ素の溶出を促進する作用があるとも考えられる。

(3) 化石海水型(Na-Cl 型)熱水の影響をみるため、地下水のヒ素濃度と Cl^- 濃度との関係を検討した結果、 Cl^- 濃度が高くてもヒ素濃度は低く、Na-Cl 型の化石海水型熱水のヒ素濃度は低いことがわかった。

(4) 高濃度のヒ素が検出された地域では、沖積層はヒ素の供給源となりうる泥質な砂粘土層、粘土層を含む構造であった。泥質岩の試料の X 線回折によると、微量の黄鉄鉱が存在した。また、ヒ素濃度と黄鉄鉱由来と考えられる SO_4^{2-} 濃度とに相関が見られた。このことより、ヒ素を含んだ黄鉄鉱などの鉱物からヒ素が溶出した可能性がある。ただし、今後沖積層のヒ素の含有量と存在形態を検討する必要がある。

(5) 堆積物からの溶出液、土壌抽出液について Fe 濃度とヒ素濃度との関係が報告されているが、本調査地

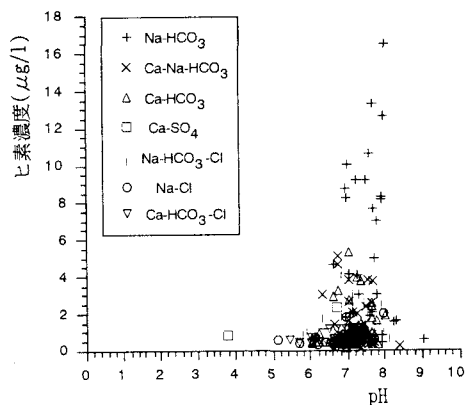


図-14 地下水 pH とヒ素濃度との関係

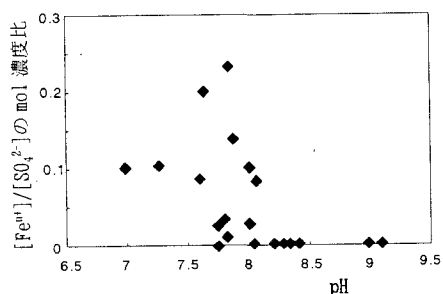


図-15 地下水 pH と $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ の mol 濃度比との関係

域では地下水のヒ素濃度が高くても、Fe イオン濃度は高くならなかった。ヒ素濃度が高い地下水は、pH が高いと Fe イオン/ SO_4^{2-} の mol 濃度比が低い傾向が見られたことから、たとえ Fe イオンと共に As が溶出したとしても、高い pH のために Fe イオンは沈殿することが考えられた。

謝辞

本研究をまとめるにあたり、元新潟大学吉村尚久教授、藤田至則教授、柴崎達雄教授、大木靖衛教授に御懇切なる御指導をいただいた。また、新潟県内の関係諸機関には、地下水の採取・分析にご協力いただいた。記して謝意を表したい。

参考文献

- 1) 藤井孝文, モハマド・マスド・カリム: バングラデッシュの地下水ヒ素汚染について, 水工学論文集, 第 42 巻, pp. 397-402, 1998.
- 2) 「地学教育と科学運動」特別号編集委員会: アジア地下水ヒ素問題を考える, 地学教育と科学運動—特別号, 地学団体研究会, pp.28-43, pp.74-104, 1997.
- 3) 上掲書, pp.44-48.
- 4) 木村哲久, 松原英隆, 大石義也, 福本洋一, 岡崎章: 地下水のヒ素汚染と地質調査について, 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会第 5 回講演集, pp.31-34, 1997.
- 5) 野中和久, 根岸基治, 松井秀道, 鶴沢泰雄: 千葉市域の砒素による地下水汚染, 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会第 5 回講演集, pp.69-74, 1997.
- 6) 久保田喜裕: ヒ素の地質的分布-地下水ヒ素汚染におけるヒ素の起源, 地学教育と科学運動—特別号「アジア地下水ヒ素問題を考える」, 地学団体研究会, pp.53-59, 1997
- 7) 鹿園直建: 海水中のヒ素の地球化学バランスに対する熱水の影響, 地球化学 27, pp.135-139, 1993.
- 8) 坂東和郎: バングラデッシュにおけるヒ素含有地下水予備調査, 地学教育と科学運動—特別号「アジア地下水ヒ素問題を考える」, 地学団体研究会, pp.88-94, 1997.
- 9) 小林厳雄, 立石雅昭, 黒川勝己, 吉村尚久, 加藤禎一: 岡野町地域の地質, 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅), 地質調査所, 1989.
- 10) 柳沢幸夫, 小林厳雄, 竹内圭史, 立石雅昭, 茅原一也, 加藤禎一: 小千谷地域の地質, 地域地質研究報告 (5 万分の 1 地質図幅), 地質調査所, 1986.
- 11) 地質調査所編: 日本鉱産誌 BIV-a 水及び地熱—地熱及び温泉・鉱泉—, 地質調査所, 1957.
- 12) 新潟県: 新潟県地質図 (1:200,000) 及び同説明書, p.439, 1977.
- 13) 山本莊毅: 地下水水文学, 共立出版, p.209, 1992.
- 14) 横山泉, 荒牧重雄, 中村一明 編: 地球科学 7, 岩波講座, p.222, 1979.
- 15) 大木靖衛, 佐藤 修, 青木 滋: 北部フォッサマグナのジオプレッシャー熱水系に起因する地震と地滑り, 月刊地球/号外 No.5, pp.121-125, 1992
- 16) 新潟県: 公共用水域及び地下水の水質測定結果, 1994, 1995.
- 17) 北陸農政局計画部資源課: 農用地下水開発調査報告書-魚沼地方の地下水-その 2, 北陸農政局, p.146, 1978.
- 18) 山県登: 微量元素, 産業図書, pp.123-133, 1977.
- 19) Mok, W.M. and Wai, C.M. : Distribution and Mobilization of Arsenic Species in the Creeks around the Blackbird Mining District, Idaho, Water Research, Vol.23, No.1, pp.7-13, 1989.
- 20) 王寧, 欧陽通, 尹順子, 岩島清: 千葉県内における土壤中のヒ素の化学存在形態, 地下水・土壤汚染とその防止対策に関する研究集会第 5 回講演集, pp.81-84, 1997 など.
- 21) Stumm, W. and Morgan, J.J. (安部喜也, 半谷高久訳): 一般水質化学 (上), 共立出版, p.164, 1974.