

新潟平野における表層地質中のヒ素濃度分布* —地下水ヒ素汚染問題におけるヒ素の供給源の検討 その1—

久保田喜裕**・石山 豊***・横田大樹****

Arsenic distribution in the surface geology of the Niigata Plain, central Japan* —Source supply of arsenic in arsenic contaminated ground water problem, Part 1—

Yoshihiro Kubota**, Yutaka Ishiyama*** and Daiki Yokota****

Abstract In order to consider source supply of arsenic in arsenic contaminated ground waters, the arsenic distribution in the surface geology of the Niigata Plain was investigated from the view point of alluvium forming processes. The following conclusions were reached: 1) Arsenic concentration in the surface geology is 0.1~2ppm for igneous rocks, 3~5ppm for sandstones and 8~12ppm for mudstones. Arsenic concentration in muddy facies were higher than others. Arsenic concentration increases in the soil horizons of the soil layer compared with the weathered and parent material layer. 2) Arsenic concentration of natural levee / back swamp sediments is 2~14ppm which is comparable to the strata in the hinterland. Arsenic concentration of lacustrine organic clay is 25~64ppm, which is extremely high. 3) Arsenic concentration in the surface geology that are composed of Tertiary, Pleistocene, and Holocene is related to the ignition loss and clay particles content respectively. The increase in arsenic and iron concentrations in river waters is associated with the ascent of turbidity.

The comparative arsenic concentrations in alluvium sediments and the strata in the hinterland could be considered that the supply of arsenic into the alluvium plain occurs as an ordinary geologic phenomena during the alluvium forming process. The organic muddy layer which contains high arsenic will be an important target in solving arsenic concentration and the exploration to safe underground waters.

Key words: arsenic contaminated ground water problem, source of arsenic supply, Niigata Plain, hinterland, soil layer, alluvium, organic muddy layer, lacustrine sediments.

はじめに

近年、アジア各地では沖積平野下のヒ素を含む地下水の飲用によって、数10万人におよぶヒ素中毒患者発生の危機にある(安藤・眞柄 1997; 地学団体研究会 1997など)。このような地下水や地層中に高濃度のヒ素が含有されている現象は我が国でも知られており、大阪平野、筑後平野、房総丘陵など各地におよんでいる(日本地質学会環境地質研究委員会 1998)。我が国では、1997年に定められた環境基準値によ

り、地下水中のヒ素濃度は、自然的原因の汚染を除き、0.01ppm以下と規制されている(森岡 1998)。地下水ヒ素汚染問題が発覚したのは、世界的にみても1980~90年代とさわめて最近のことである。その意味で、ヒ素を含有する地下水の原因やメカニズム究明に向けての調査・研究は、まだその端緒についたばかりといえる。

このようなヒ素はどこからもたらされるのであろうか。地下水ヒ素汚染がとくに問題となっているガンジスデルタや中国内蒙古河套平野では、地下水の多くは地下20~30mの比

2000年2月22日受付。2000年9月7日受理。

*日本地質学会第106年学術大会で一部発表。

**新潟支部、新潟大学理学部自然環境科学科、〒950-2181 新潟市五十嵐二の町8050。

Department of Environment Science, Niigata University, Ikarashi Nino-cho 8050, Niigata 950-2181, Japan.

***新潟県環境生活部環境対策課、〒950-8570 新潟市新光町4-1。

Niigata Prefectural Office, Shinko-cho 4-1, Niigata 950-8570, Japan.

****エヌエス環境株式会社、〒105-0004 東京都港区新橋6-14-5。

NS Environmental Science Consultant Corporation, Minato-ku Shinbashi 6-14-5, Tokyo 105-0004, Japan.

較的浅い沖積帯水層から汲み上げられているが、ヒ素混入の原因が農業、化学工場など人為に結びつかない（高ほか 1999；応用地質研究会ヒ素汚染研究グループほか 2000）。そのような地域のヒ素は漠然と自然現象に由来すると考えられているが、いまだ不明な点が多い。一般に、ヒ素はその大部分がマグマ起源と考えられ（湊 1998）、金属鉱床・鉱山地帯、あるいは火山・地熱地帯に多く存在することが知られている（Tanaka 1988, 1990；湊 1998ほか）。周辺に金属鉱床や火山・地熱地帯がある場合には、そこから鉱物や熱水のかたちで直接沖積層へ供給されることも考えられる。しかし、周辺に金属鉱床・鉱山地帯や火山・地熱地帯などが分布しない臨海沖積平野などの地域ではどうであろうか。

ヒ素の地下水中への溶出については、堆積物中の黄鉄鉱に含有されるヒ素が酸化環境下で溶出するという、いわゆる「黄鉄鉱溶出説」（Mandal et al. 1996）が提案されて以来、ヒ素を含む黄鉄鉱の存在を重要視（赤井 1997）するむきがある。ところで、久保田（1997）は沖積層（地層）と平野（堆積盆地）の形成過程からこの問題を検討することを強調し、周辺に顕著な金属鉱床帯や火山・地熱地帯がみられない平野へのヒ素の供給の可能性として、「土壌化濃集・洪水流出」由来、「深部熱水・変質帯」由来の二つの可能性を指摘した。

平野の沖積層がその後背地（浸食地）からもたらされるものであるなら、堆積物を供給する後背地ではヒ素はどのような挙動を示すのであろうか。本論は、新潟平野の後背地と沖積層のヒ素濃度分布の特徴を明らかにし、地下水ヒ素汚染問題におけるヒ素の由来を検討したものである。

地表物質における一般的なヒ素濃度

地殻表層に分布する岩石・堆積物中のヒ素濃度は、Horn and Adams (1966) により、火成岩1.75ppm、砂岩1.00ppm、炭酸塩岩1.75ppm、海洋性炭酸塩1.75ppm に対し、頁岩および海洋性粘土ではそれぞれ9.00ppm、13.5ppmと、泥質相で高い平均ヒ素濃度が報告されている。Tanaka (1988, 第1・2表) によると、泥質岩以外の堆積岩（砂岩・礫岩・石灰岩など）および火成岩（超塩基性～酸性）ではいずれも1～2ppm前後であるのに対し、泥岩・頁岩・粘板岩、遠洋性堆積物などの泥質堆積相になると、10～10数ppm前後を示す。変成岩中のヒ素濃度も源岩が泥質岩以外では数ppmであるのに対し、源岩が泥質相の場合はより高く、10数ppmを示している。河川や湖沼などの沖積層にも10数ppm程度のヒ素が含まれる。また、各種の岩石は新鮮岩よりその土壌でヒ素濃度が高い。

石英・斜長石・黒雲母などの造岩鉱物中のヒ素濃度（第3表）は、泥質岩以外の堆積岩や火成岩のそれとほぼ同様の1～2ppm以下であるが、鉄・銅・鉛・亜鉛などの鉱石鉱物中には最大で10,000～20,000ppmに達するものがある。鉄隕石中には10ppm近く含まれている。

第1表. 地殻表層の岩石・土壌中のヒ素濃度
Tanaka (1988) より編集作成。

岩石・堆積物名	試料数	砒素濃度 (ppm)	平均値 (ppm)
< 火 成 岩 >			
超塩基性岩	27	0.3-6.6	1.9
塩基性岩	145	0.1-9.0	1.4
中性岩	39	0.5-5.8	1.8
酸性岩	200	0.0-12.2	2.5
< 堆 積 岩 >			
現世堆積物 (河川・湖沼)	9691	<1-13000	14.1
遠洋性堆積物	30	<0.4-60.0	13.7
碎屑岩 頁岩	75	<3-500	17
粘板岩等	304	0.3-59	12.3
砂岩・礫岩	15	0.6-120	4.1
化学的沈殿岩 石灰岩等	40	0.1-20.1	2.6
鉄鉱層等	45	1-2900	-
蒸発岩	195	0.4-188	17.4
< 変 成 岩 >			
堆積岩起源 珪岩	40	2.2-70	6.4
粘板岩等	32	0.7-70	16.5
接触変成岩	7	0.7-20	5.9
広域変成岩	18	0.4-15	2.5
< 土 壌 >			
日本平均	27	8.0-51.3	23.2
世界平均	327	0.1-55	7.2

第2表. 岩石の新鮮岩・風化岩・土壌中のヒ素濃度
Tanaka (1988) より編集作成。

岩石名	新鮮岩 (As ppm)	風化岩 (As ppm)	土 壌 (As ppm)
花崗岩	1.8	1.7	40
輝緑岩	2.3	-	10-110
頁岩	7.9	7.9	14-26
粘板岩	4.2	13.0	48
チャート	7.2	-	12

なお、ヒジキ・ホンダワラなどの海藻、エビ・カニ・貝などの海棲生物には、ヒ素が数～数10ppmも含まれているが、これらは毒性の低い有機態のヒ素の形態で取り込まれるため、中毒症状に至らないといわれている（塩見 1985；戸田 1992；山崎 1992；貝瀬ほか 1998）。

第3表. 造岩鉱物・鉱石鉱物・隕石中のヒ素濃度
Onishi H (1969) より編集作成.

鉱物名		砒素濃度 (ppm)
造岩鉱物	石英	0.4 ~ 1.3
	斜長石	0.8 ~ 2.1
	黒雲母	1.4
	角閃石	1.1, 2.3
	輝石	0.2, 0.8
鉱石鉱物	黄鉄鉱 (FeS_2)	110 ~ 20000
	方鉛鉱 (PbS)	50 ~ 1000
	黄銅鉱 (CuFeS_2)	< 80 ~ 5000
	閃亜鉛鉱 (ZnS)	0 ~ 10000
	磁鉄鉱 (Fe_3O_4)	2.7 ~ 41
隕石	鉄隕石	9
	コンドライト	2

堆積物中のヒ素濃度、強熱減量および 泥質分含有量の測定・採取方法

ヒ素濃度および強熱減量の測定方法は「底質調査方法とその解説」(環境庁 1998) に基づいた。

ヒ素濃度分析では、岩石・土壌試料を硫酸-硝酸-過塩素酸処理を行い有機物を分解した後、ヨウ化カリウムを添加し、水素化物発生装置内でテトラヒドロホウ酸ナトリウムと塩酸によりヒ素を還元し、水素化ヒ素を発生させ、原子吸光度計により定量した。

強熱減量は110°Cで24時間以上乾燥させた試料を600°Cで強熱することにより、土壌中の有機物の分解や110°Cで分離しなかった結合水(結晶水)や化合水、硫化物や炭酸塩の分解等によって起こる減量を表す。強熱減量には、一部の金属が酸化された場合の増量分も含まれるが、それらの最終結果を表している。厳密な有機物含有量は示さないが、ある程度の目安を知るには有効な方法である。

試料採取に際しては、鉄等の金属や他の物質の混入による汚染を防ぐため、採取器具はその都度蒸留水で洗浄し、器具の接触部を避け試料内部から採取した。自然堤防および後背湿地の堆積物は、2m 連結製の検土杖を用い、連続試料を採取した。

また、地層中のヒ素濃度と泥質分含有量(粘土粒子含有量)との関係を知るため、寺泊・椎谷層の砂岩、河川および潟底質の砂質試料において、63 μm 未満のシルト~粘土サイズ粒子の総含有量(重量%)を測定した。

新潟平野における表層物質のヒ素濃度分布

表層地質のヒ素濃度分布と特徴

地層の風化・土壌化の過程で、ヒ素濃度がどのように変化するかをみるため、新潟平野の後背地の各露頭において試料を採取した。試料は1/20万新潟県地質図(新潟県 1989)に示されている花崗岩類(ジュラ紀, 白亜紀), 海成中新・鮮新統(津川層, 寺泊層, 椎谷層, 西山層), 海成前期更新統(灰爪層, 魚沼層および佐渡小屋層), および陸成中期更新統(御山層: 小林ほか 1991)を各模式地ないしはその近隣で採取した。試料採取にあたっては、各露頭の上位にローム層や砂丘砂などの風成層が被覆していないことに留意し、「土壌層」(土壌層位のA層相当層), 「風化層」(漸移層: B層相当層), 「弱風化層」(母材: C層相当層)の各層位からそれぞれ試料を採取し分析を行った。各土壌層位は、久馬(1997)によると、A層は有機物と無機物とが混合した黒っぽい色を示す層位で、B層は褐色, 黄褐色, 赤褐色など、土壌材料が風化・変質し、A層からの溶脱物が付加した層位で、C層は土壌生成の影響をほとんど受けていない土壌材料そのものをいう。

露頭では、「土壌層」は植物遺骸が卓越する地表部を避け、やや下位に位置する黒色の有機質な部位を、「風化層」は露頭の下部に位置する相対的に新鮮な部位を掘り込んで採取した。また、「弱風化層」はそれらの中間的な部位から採取した。

また、後背地のヒ素濃度と比較するため、沖積層(河川・砂丘・自然堤防・潟堆積物)も併せて採取し分析した。後背地の各地層(岩石)および沖積層のヒ素濃度分析結果を第4・5表および第1図に示す。

後背地における地層中のヒ素濃度(弱風化層)は概略、花崗岩・凝灰岩で0.1~2 ppm, 砂岩および砂岩優勢互層で3~5 ppm, 泥岩および泥質物で8~14 ppm, 泥炭で29 ppmを示した。弱風化層から土壌層までヒ素濃度全体を概観すると、火成岩類では1~3 ppm, 砂岩では4~7 ppm, 泥岩では8~18 ppmの範囲にまとまっている(第1図)。

地層中のヒ素濃度は、風化・土壌化が進むにつれ変化している。すなわち、弱風化層のヒ素濃度に対し、風化層では増減し規則性はみられないが、土壌層ではすべて約1~7 ppm増加している(第1図)。とくに、佐渡小屋層泥岩および白亜紀花崗岩の土壌層で顕著である。弱風化層と土壌層でのヒ素の増加率は、堆積岩では115%~152%であるが、花崗岩では427%および1933%, 凝灰岩では1305%ときわだっている(第4表)。沖積層(陸成層)では、信濃川および阿賀野川の河床砂でそれぞれ約8および4 ppm, 潟(佐潟: 砂丘湖)の底質では砂で3~5 ppm, 同有機質粘土で24~64 ppm, 自然堤防堆積物(シルト)のヒ素濃度は4~31 ppm, 後背湿地堆積物(シルト)のヒ素濃度は4~9 ppmを示した(第5表, 第1図)。佐潟の有機質粘土のヒ素含有

第4表. 後背地の地層・土壌層位におけるヒ素濃度と強熱減量

岩 層 (地層名/時代)	測 定 項 目	土 壌 層 位			ヒ素濃度 増加率* (%)	採 取 位 置
		弱風化層	風化層	土壌層		
泥炭 (御山層)	ヒ素濃度 (ppm)	28.71	-	-	-	東山丘陵(長岡市)
谷埋泥質物 (御山層)	ヒ素濃度 (ppm)	7.60, 13.57	-	-	-	東山丘陵(長岡市)
砂 (御山層)	ヒ素濃度 (ppm)	0.86	-	-	-	東山丘陵(長岡市)
泥岩 (佐渡小屋層)	ヒ素濃度 (ppm)	11.91	13.50	18.27	152	矢作丘陵(弥彦村)
	強熱減量 (%)	6.42	6.59	9.40	-	
泥岩 (魚沼層)	ヒ素濃度 (ppm)	9.96, 22.28	-	-	-	東山丘陵(長岡市)
	強熱減量 (%)	12.10, 4.63	-	-	-	
泥岩 (灰爪層)	ヒ素濃度 (ppm)	7.94	9.21	10.03	125	西山丘陵(西山町)
	強熱減量 (%)	7.51	12.37	18.53	-	
泥岩 (浜忠層)	ヒ素濃度 (ppm)	10.18	6.89	11.69	115	西山丘陵(西山町)
	強熱減量 (%)	6.52	7.53	19.76	-	
砂岩 (浜忠層)	ヒ素濃度 (ppm)	4.32	3.61	6.52	151	西山丘陵(西山町)
	強熱減量 (%)	2.11	4.93	9.33	-	
砂岩 (椎谷層)	ヒ素濃度 (ppm)	4.74	4.09	7.14	151	西山丘陵(刈羽村)
	強熱減量 (%)	4.46	8.29	13.59	-	
砂岩優勢互層 (寺泊層)	ヒ素濃度 (ppm)	2.73	1.01	3.60	132	西山丘陵(寺泊町)
	強熱減量 (%)	4.33	5.28	8.44	-	
凝灰岩 (津川層)	ヒ素濃度 (ppm)	0.20	0.64	2.61	1305	飯豊山地(鹿瀬町)
	強熱減量 (%)	3.71	4.60	9.11	-	
花崗岩 (白亜紀)	ヒ素濃度 (ppm)	2.16	3.28	9.22	427	五頭山地(笹神村)
	強熱減量 (%)	1.90	3.62	11.95	-	
花崗岩 (ジュラ紀)	ヒ素濃度 (ppm)	0.06	0.07	1.16	1933	飯豊山地(新発田市)
	強熱減量 (%)	0.72	0.93	6.52	-	

注) * ヒ素濃度増加率=土壌層のヒ素濃度/弱風化層のヒ素濃度×100

量が突出している。

表層地質のヒ素濃度と強熱減量・ 粘土粒子含有量との関係

地層中のヒ素濃度と有機物含有量との関係をみるため、各土壌層位および沖積層において、ヒ素濃度と強熱減量を検討した(第4・5表, 第2・3・4図)。

土壌化の進行とともに有機物含有量の増加が期待できるが、一般的には風化・土壌化の進行に伴って、有機物含有量のほか、堆積物の比表面積も増加するため、その結合水(結晶水)も増加し、強熱減量は大きくなる。各土壌層位の強熱減量を測定した結果、すべての露頭で弱風化層から土壌層へ強熱減量が増加している結果となった(第2図)。したがって、今回の強熱減量は各露頭での有機物含有量と結合水(結晶水)の指標になると判断される。

層相と強熱減量の関係(第4表, 第3図)をみると、強熱

減量は火成岩・砂質岩より泥岩で高い傾向がある。浜忠・灰爪泥岩層の強熱減量は弱風化層で7%前後に対し、土壌層では20%近くまで増加している。各土壌層位のヒ素濃度と強熱減量の関係(第3図)は全体的にも正の相関が認められるが、土壌層のヒ素濃度と強熱減量はいずれの岩相においても、下位の弱風化層・風化層に対して高くなっている。

沖積層の強熱減量とヒ素濃度(第5表, 第4図)は、全体的には正の相関が認められ、砂質物より泥質物とともに高い値を示す。とくに、佐潟の底質粘土ではいずれもきわめて高く、強熱減量で18~21%、ヒ素濃度で25~64ppmに達する。

また、今回測定した泥質分含有量は、粘土粒子以外の鉱物細片なども混入していると考えられるため、絶対値ではないが、相対量として比較する場合の目安になると判断される(第6表, 第5図)。全体的に測定数が少なくややばらつきがあるが、砂層中の泥質量の増加とともにヒ素濃度の上昇が認

第5表. 沖積層におけるヒ素濃度と強熱減量

試料名	試料採取位置	層相	強熱減量(%)	ヒ素濃度(ppm)
河川底質	信濃川(新潟市天野)	シルト質極細粒砂	4.32	8.13
	阿賀野川(新潟市本所)	シルト質極細粒砂	2.03	3.76
湖底質		細～中粒砂	1.25	3.49
		細～中粒砂	1.67	5.39
		細～中粒砂	0.81	3.46
湖底質	佐潟 (新潟市赤塚)	有機質粘土	19.43	26.62
		有機質粘土	20.81	24.57
		有機質粘土	18.22	64.10
		有機質粘土	19.54	33.77
		有機質粘土	-	34.43
		有機質粘土	-	26.87
		有機質粘土	-	27.43
自然堤防堆積物	黒埼町木場	粘土質シルト(G.L-45～60cm)	5.36	11.39
		粘土質シルト(G.L-100～120cm)	5.95	4.33
		極細粒砂質シルト(G.L-150～158cm)	6.02	31.14
		シルト(G.L-180～200cm)	5.23	6.50
後背湿地堆積物	黒埼町木場	粘土質シルト(G.L-30～45cm)	4.79	8.58
		シルト(G.L-60～70cm)	4.13	4.63
		粘土質シルト(G.L-90～115cm)	3.60	4.48
		粘土質シルト(G.L-155～175cm)	3.68	6.96
		粘土質シルト(G.L-180～200cm)	4.12	6.06
新砂丘Ⅲ	佐潟西岸(新潟市赤塚)	細～中粒砂	1.01	2.24
新砂丘Ⅲ(畑)		細～中粒砂	3.15	3.21
新砂丘Ⅱ	佐潟北岸(新潟市赤塚)	細～中粒砂	1.99	5.96
新砂丘Ⅱ(畑)		細～中粒砂	2.57	2.18
新砂丘Ⅰ	佐潟南岸(新潟市赤塚)	中粒砂	2.05	3.72
新砂丘Ⅰ(畑)		細～中粒砂	2.04	4.84

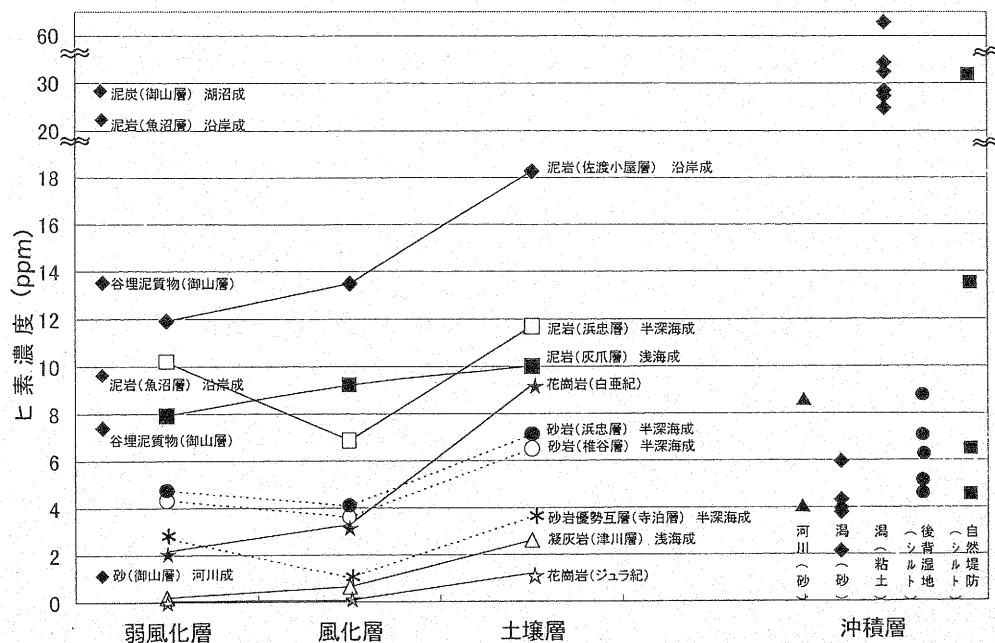
められる。

河川水のヒ素濃度と降雨量との関係

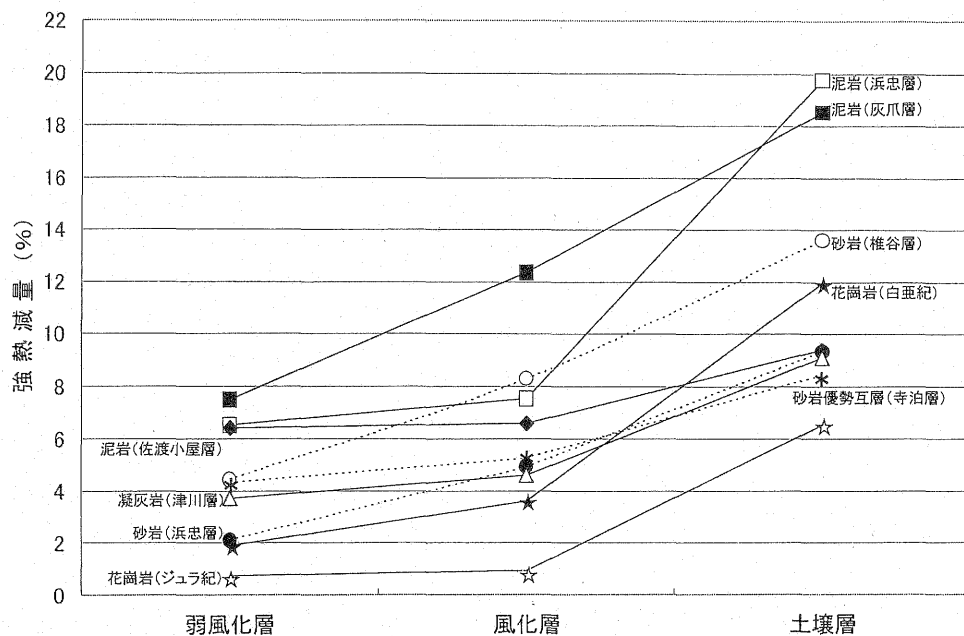
沖積堆積物は後背地から洪水によってもたらされるため、降雨と河川水中のヒ素濃度変化を検討した。データは1982～99年の定期観測データ(新潟市水道局 1982-99)から、濁度と全ヒ素・全鉄濃度を使用した(第6・7図)。河川水中のヒ素濃度は、1993年まではジエチルジチオカルバミン酸銀法、1994年より水素化物発生-原子吸光光度法にて測定された。分析に際しては、採取した濁水中の懸濁物の表面に付着しているヒ素を酸分解し、すべての形態のヒ素の総量が定量されている。

信濃川と阿賀野川では濁度とヒ素濃度の変化パターンには顕著な差があるが、これは両河川上流域の天候(降雨量)と流入水系の地域差によるものであろう。一般に、河川の濁度の上昇は、降雨以外に上流での工事など人為でも生じるが、このデータは18年間の測定データであり、濁度の上昇のすべてを人為に求めることはできない。したがって、両河川の濁度上昇の大半は降雨による河川水中の懸濁物量の増加を示しており、濁度が平常時より高い場合は土壌・土砂流出や河床堆積物の攪拌の程度、すなわち河川流量(降雨量)が大きいと判断される。

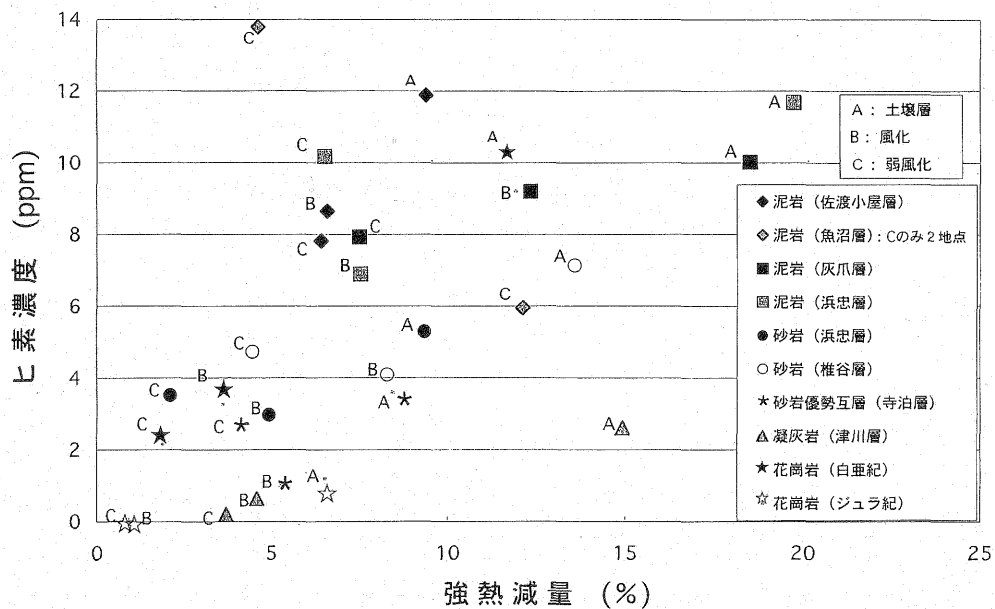
いずれの河川も濁度とヒ素濃度には顕著な正の相関*が認められ、濁度の上昇とともにヒ素も高くなることがわかる。とくに、1982年9月16日には両河川で最高値を示しており、阿賀野川では環境基準値の0.01ppmを越えている(第6・



第1図. 後背地の土壌層位と沖積層におけるヒ素濃度
各層の堆積環境は小林・立石(1992), 小林ほか(1991)による。



第2図. 各土壌層位における強熱減量の変化



第3図. 後背地の地層におけるヒ素濃度と強熱減量との関係

7図). データは限られるが、ヒ素濃度と鉄濃度との間にも比較的良好な相関**が認められる。

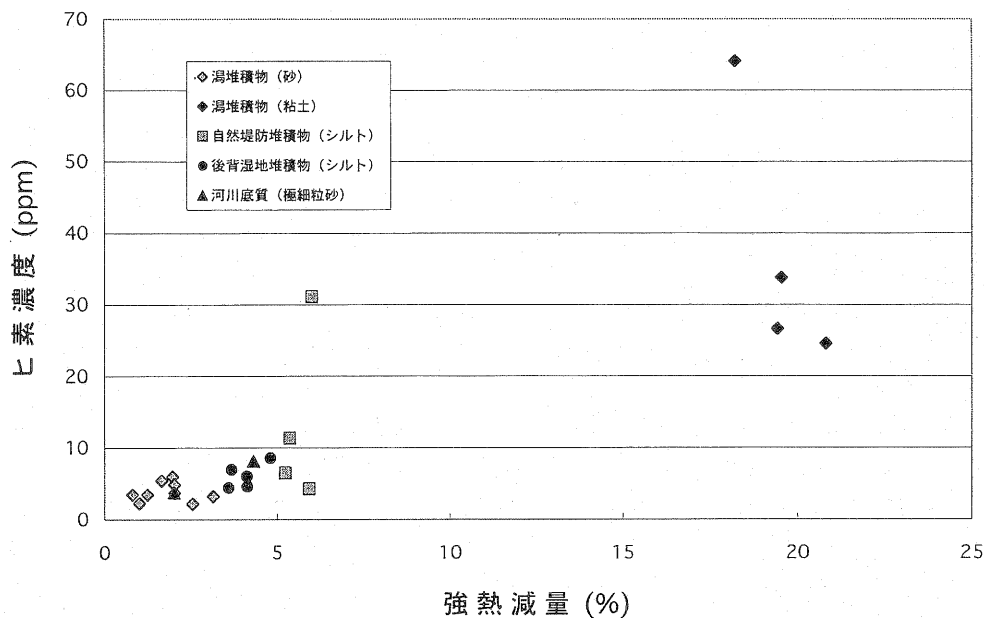
ちなみに、信濃川と阿賀野川によって、後背地から新潟平

野へ供給されるヒ素量を試算すると、大まかには、小雨時で1日0.1トン、強雨時で1日1トン程度と見積もられる***。

*相関係数は信濃川で0.8063, 阿賀野川で0.963.

**相関係数は信濃川で0.4676, 阿賀野川で0.7757.

***信濃川流域および阿賀野川の年平均流量(建設省河川局1998による1992~96年の年平均値)は503m³/sec.(小千谷地点)および403m³/sec.(横越町地点), ヒ素濃度(新潟市水道局1982)は信濃川と阿賀野川の観測記録最高値(1982年9月16日)0.008ppmおよび0.016ppm(第6・7図)と定量限界値0.001ppmをもとに計算.



第4図. 沖積層におけるヒ素濃度と強熱減量との関係

ヒ素の供給源に関する議論と今後の課題

土壌層におけるヒ素の濃集

新潟平野の後背地における地層中のヒ素濃度は、前述のように、層相や地層の形成時代にかかわらず、すべての露頭で下位の弱風化・風化層より上位の土壌層で増加している（第1図）。

渋谷ほか（1975）、Tanaka（1988、第2表）によっても、土壌中の平均ヒ素濃度は新鮮な岩石に比べ総じて高く、土壌化が進むほど2～50倍程度に濃集することが示されている。また、Bowen（1983）は、土壌中の上層にはヒ素のほか、銅、水銀、鉛、アンチモン、亜鉛、銀などの重金属もしばしば付加されるが、その原因については明らかではないと指摘している。ヒ素が土壌層へなぜ濃集するのか。土壌とは、無機物である岩石が風化の過程で植物や動物・微生物などの作用を受け、土壌有機物を含む物質に転化したもの（『土の世界』編集グループ 1990；那須・佐久間 1997）で、生物の働きが不可欠な（久馬 1997）、まさに生物活動の産物である。渋谷ほか（1975）は、土壌中のヒ素含有量の違いについて、気候と土壌の立地条件に加え、植物の関与を指摘している。さらに、土壌中のヒ素は植物遺骸やその分解物だけからなる表層のF層（腐葉層）やH層（腐植層）より、下位のA層（土壌層）やB層（風化層）に多いことを指摘している。このことはほとんど有機物だけからなる層よりも、粘土鉱物など無機物が混在している土壌の方がヒ素を多く含有することを示唆している。

今後は土壌層へのヒ素の濃集要因について、植物や微生物

などの生物作用との関連、ヒ素以外の成分の土壌層からの溶脱、地下水・表流水によるヒ素の流入などを考慮していく必要がある。

泥質層・有機質層におけるヒ素の濃集

新潟平野の後背地および沖積層のヒ素濃度は、火成岩相および砂質相の1～6 ppmに対し、泥質相では10～60 ppmと高い値を示す（第1図）。また、強熱減量や粘土含有量（泥質分含有量）が高い地層は概してヒ素濃度も高い（第3・4・5図）。さらに、河川水の濁度の上昇に伴い、ヒ素・鉄濃度も顕著に増加している（第6・7図）。

Yang（1983）およびShenほか（1983）は、土壌中のヒ素濃度は砂粒子との相関はなく、0.01mm未満の粘土粒子との間に顕著な正の相関があること、また、Wu（1990）は、草原土壌中のヒ素濃度と粘土鉱物含有量および有機物含有量の三者の間に顕著な正の相関があることを報告している。土壌は岩石片や一次鉱物のほか、粘土鉱物、土壌有機物（腐植）、アロフェンなどから構成されており（那須・佐久間 1997）、ヒ酸、亜ヒ酸はこれらの酸化鉱物やアロフェンに吸着されやすい（和田 1997）。

ヒ素の存在形態は、これまでの研究により、黄鉄鉱中に含有（Mandal et al. 1996）、酸化鉄への吸着（山県 1977；殿界・三田村 1998；島田 1998）などが知られているが、泥質層・有機質層の高濃度ヒ素の要因として、土壌を構成する粘土鉱物、土壌有機物（腐植）、アロフェンなどへの吸着態も今後検討される必要がある。

湖沼成有機質粘土と高濃度ヒ素

新潟平野の自然堤防・後背湿地堆積物のヒ素濃度が後背地

の各地層のヒ素濃度と調和的で2~14ppmを示すこと(第1図)は、それらが洪水流出堆積物であることと一致している。しかし、佐潟(潟, 砂丘湖)の底質からは24~64ppmと、きわだって高いヒ素濃度が検出されている(第1図)。この底質は有機質(泥炭質)粘土で、強熱減量も20%前後を示し、他に比べきわだって高い(第4図)。佐潟は新潟平野北西縁に位置し、周囲を標高約10-50mの砂丘に挟まれる狭長な砂丘湖(0.5×2km, 水面標高8m)で、流入河川はなく、周囲の砂丘砂以外に浸透水を想定することは難しい。バックランドとして周囲の砂丘砂のヒ素濃度を測定したが、2~6ppmと平均的な値であった(第5表)。また、ヒ素含有農薬による汚染の影響を考慮し、同砂丘の畑の砂を測定したが、2~5ppm程度で大差なかった。このような有機質泥層にヒ素が高濃度に濃集されている例は、バングラデ

シュにおいても報告されており、有機質泥層で50ppmを越えるものがあり、ピート層では262ppmに達する(応用地質研究会とヒ素汚染研究グループほか 2000; 山崎ほか 2000)。

佐潟の底質(有機質粘土)になぜヒ素が高濃度に濃集しているのか。一般に海水中のヒ素濃度は0.002ppmと極微量であるにもかかわらず、そこに棲む魚介類や海草類のなかには、体内に数~数10ppmのヒ素が含まれている例が知られている。これは人為による汚染ではなく、海水中の微量ヒ素が海産生物中に濃縮されたものである(貝瀬ほか 1998)。佐潟は湖沼成植物の多い、かつては漁で生活していたほど淡水魚の豊富な潟である。生物とヒ素の濃集との関係、それらの死後、堆積物として沈着した後のヒ素の変化・移動など、今後明らかにしていく必要がある。

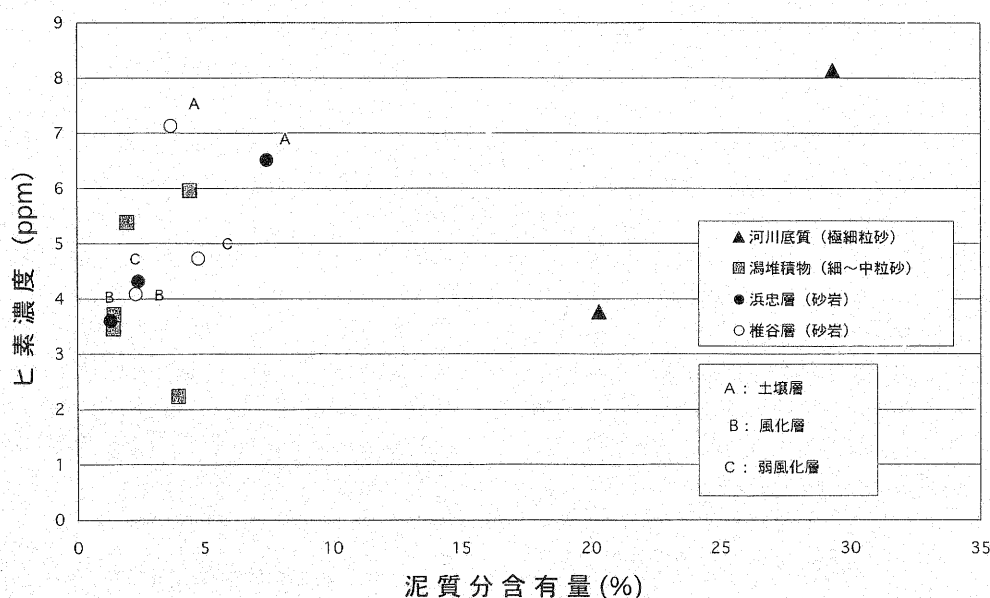
ま と め

本稿は地下水ヒ素汚染問題におけるヒ素の供給源について考察するため、新潟平野の後背地に分布する先第三紀花崗岩、中期中新統(海成)~前期更新統(海成)および中期更新統(陸成)において、各露頭の弱風化層、風化層、土壌層のヒ素濃度を測定し、土壌層位におけるヒ素濃度変化を検討した。また、新潟平野内部に分布する沖積層のヒ素濃度、信濃川および阿賀野川の河川水中の濁度とヒ素・鉄濃度、各地層のヒ素濃度と強熱減量および泥質分含有量も併せて測定した。結論は以下のようにまとめられる。

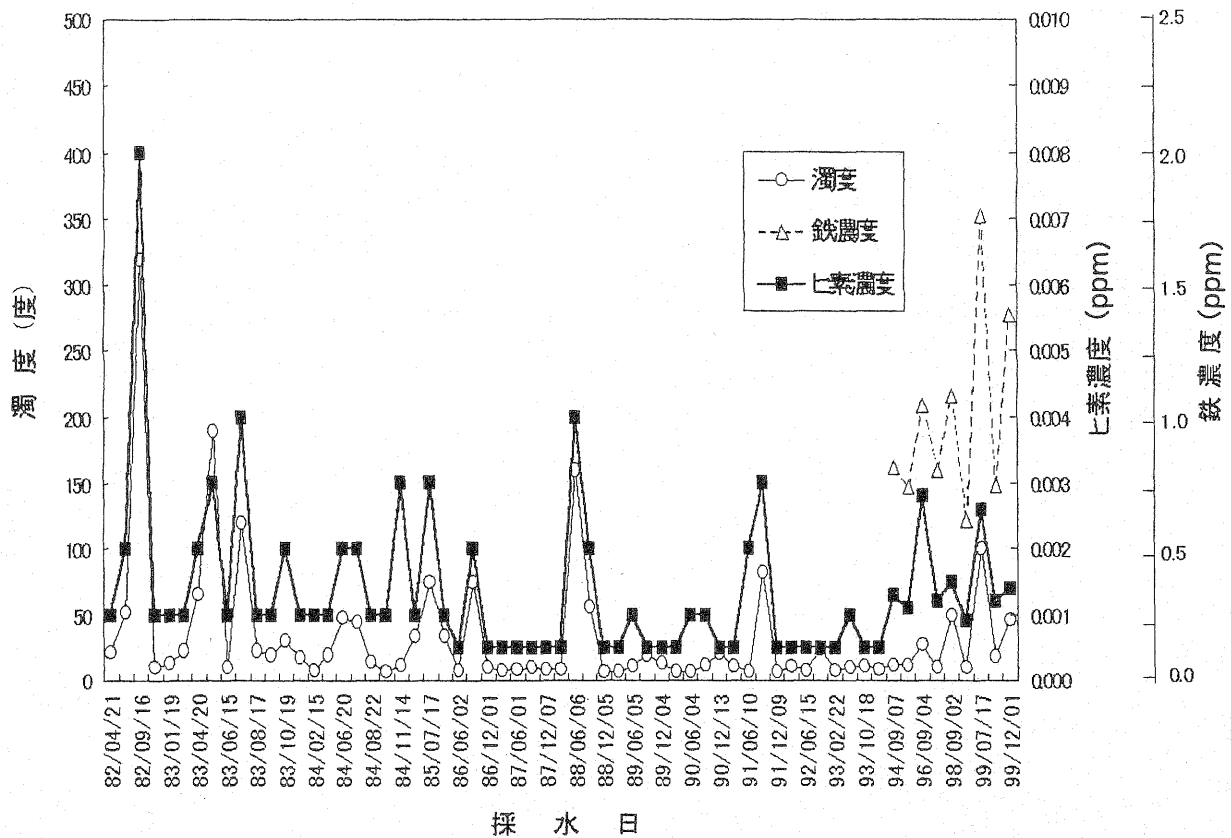
1. 後背地の各岩相(弱風化層)におけるヒ素濃度は、火成岩類では0.1~2ppm、砂質岩では3~5ppm、泥岩では8~12ppmと、泥岩(細粒相)で高い結果となった。土壌層位におけるヒ素濃度は、下位の弱風化~風化層より上位の土壌層で増加しており、泥岩の土壌層では10~18ppmを示

第6表. 砂質層における泥質分含有量とヒ素濃度

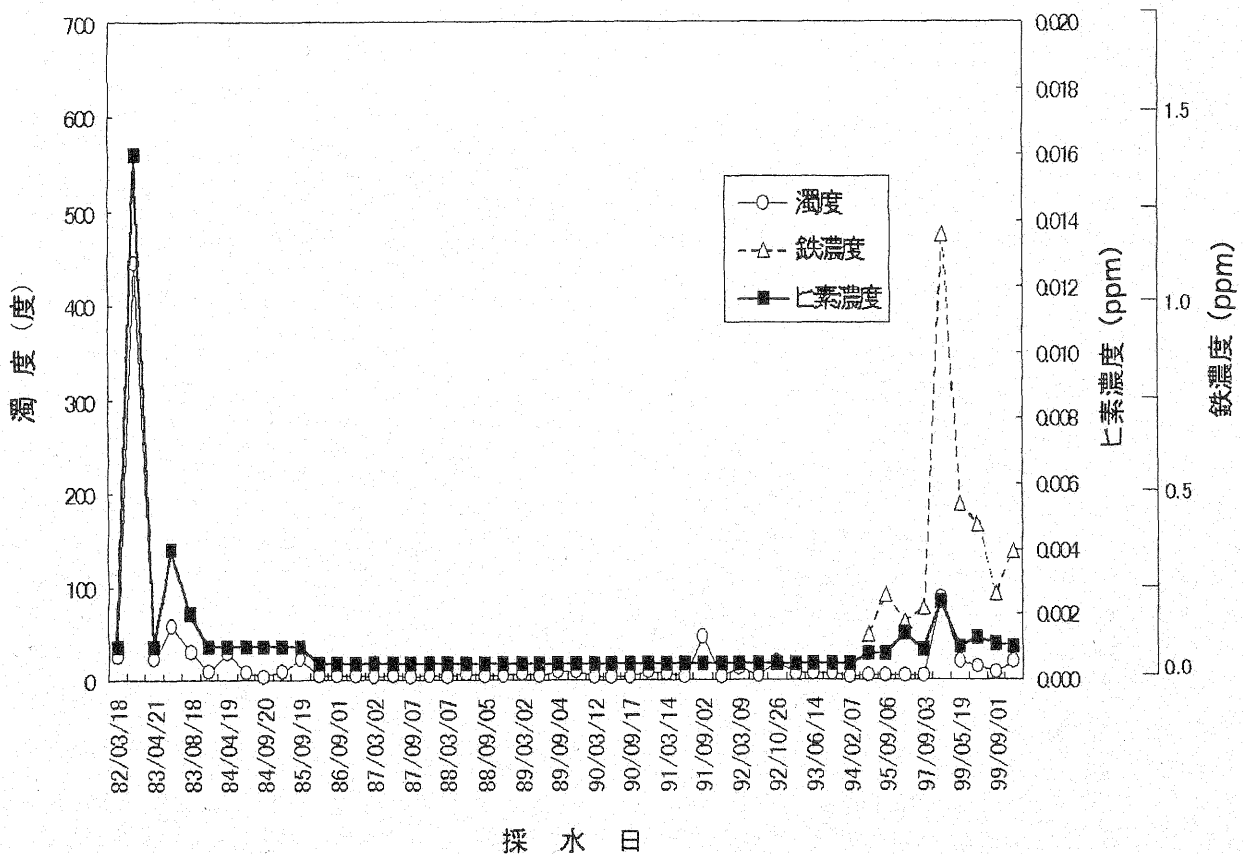
試料名	層相	泥質分含有量(%)	ヒ素濃度(ppm)	試料採取位置
河川底質	シルト質極細粒砂	29.33	8.13	信濃川(新潟市天野)
	シルト質極細粒砂	20.32	3.76	阿賀野川(新潟市本所)
潟底質	細~中粒砂	1.40	3.49	佐潟(新潟市赤塚)
	細~中粒砂	1.95	5.39	
	細~中粒砂	1.41	3.46	
	中粒砂	1.43	3.72	
	細~中粒砂	4.44	5.96	
	細~中粒砂	3.97	2.24	
浜忠層(砂岩)	弱風化層	2.37	4.32	西山丘陵(西山町)
	風化層	1.28	3.61	
	土壌層	7.45	6.52	
椎谷層(砂岩)	弱風化層	4.76	4.47	西山丘陵(刈羽村)
	風化層	2.29	4.09	
	土壌層	3.67	7.14	



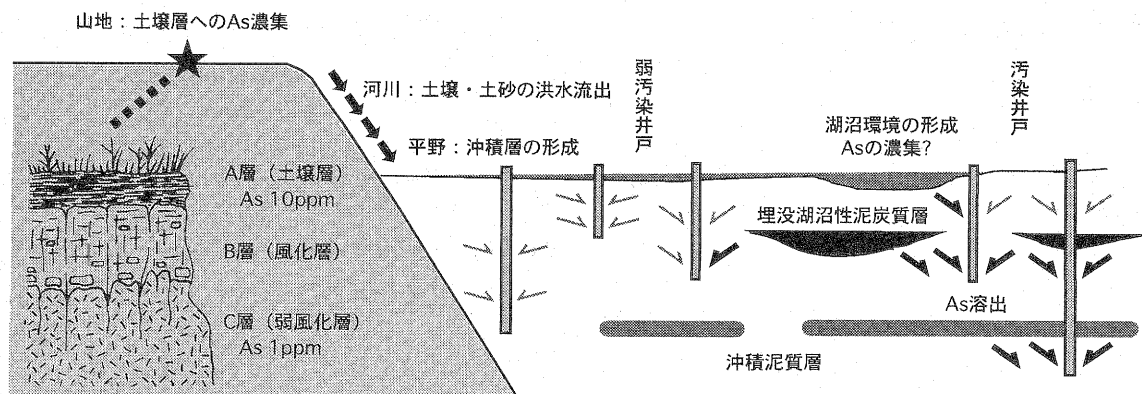
第5図. 砂質層における泥質分含有量とヒ素濃度との関係



第6図. 信濃川下流域におけるヒ素濃度と濁度の経時変化 新潟市水道局（1982-1999）から作成。



第7図. 阿賀野川下流域におけるヒ素濃度と濁度の経時変化 新潟市水道局（1982-1999）から作成。



第8図. 地下水ヒ素汚染におけるヒ素の由来と汚染原因層概念図

網部: 後背山地, 白地部: 沖積平野, 黒色太矢印: 高濃度ヒ素溶出地下水 (絞出し, 漏水), 灰色細矢印: 低濃度ヒ素溶出地下水 (絞出し, 漏水).

した.

2. 自然堤防・後背湿地堆積物のヒ素濃度は, 後背地の各地層のヒ素濃度と調和的で2~14ppmを示した. このことは, それらが洪水流出堆積物であることと一致する. しかし, 御山層の泥炭層, 佐潟の有機質粘土層, 自然堤防シルト堆積物の一部, すなわち, 湖沼環境の有機質泥層からは25~64ppmと極端に高いヒ素濃度が検出された.

3. 地層中のヒ素濃度は, 新第三系, 更新統, 完新統とも, 強熱減量と泥質分含有量に正の相関が認められた. 河川水中のヒ素・鉄濃度と濁度には正の相関が認められ, 河川水中の濁度の増加に伴い, ヒ素・鉄の濃度も顕著に増加していることが認められた.

4. 今後は, 土壌有機物 (腐植, フルボ酸等), 粘土鉱物および河川水中の懸濁物におけるヒ素の存在形態を明らかにするなかで, 土壌層へのヒ素の濃集, 河川懸濁物によるヒ素の運搬, 沖積泥質・有機質層および湖沼成有機質泥層と高濃度ヒ素との関係について具体的に検討していきたい.

沖積層のヒ素含有量がその後背地の地層および土壌と調和的であることは, 平野へのヒ素の供給は後背地に鉱山・鉱化帯やヒ素含有鉱物の集積などの特殊な現象を必要とせず, 沖積層の形成に普遍的に付随する地域を限定しない一般的な現象の可能性もある. また, 佐潟などの例のように, 有機質泥層に高濃度のヒ素が濃集するとなると, 平野下に埋没している泥質層に加えて, 湖沼成有機質泥層も地下水ヒ素汚染の主要な汚染源になり得る可能性があり (第8図), ヒ素濃集のメカニズムを解明するうえでも, また, 安全な水みちを探索するうえでも, 今後の重要な検討課題となろう.

謝辞 内蒙古地下水ヒ素汚染研究グループ, 応用地質研究会地下水ヒ素汚染研究グループ, 宮崎大学地下水ヒ素汚染研究グループ, アジアヒ素ネットワークの諸氏には常日頃から御討論いただいている. 元北海道大学工学部教授 田中 威氏からは貴重な文献の提供とご助言をいただいた. 新潟市水道

局の川瀬悦郎氏からは河川水質報告書を提供していただいたほか, 水質分析に関わる貴重な御助言をいただいた. 新潟大学理学部 石塚紀夫教授からは化学分野に関して有益な御助言をいただいた. 三田村宗樹会員はじめ, 査読者の方からは厳密な査読と御指摘をいただいた. 英文要旨は新潟大学大学院自然科学研究科の Tad James Choi 氏に校閲いただいた. 分析機器は新潟大学災害研究センター所有の原子吸光分析装置を使用させていただいた. 以上の方々に, ここに記して感謝する次第である.

文 献

- 赤井純治 (1997) バクテリアも関わる鉄・ヒ素からなる温泉沈殿物—地下水ヒ素汚染機構への一視点—. 地学教育と科学運動特別号, 地学団体研究会, 60-69.
- 安藤正典・眞柄泰基 (1997) インド・西ベンガル州に起きた世界最悪のヒ素汚染—ヒ素の健康影響と西ベンガル州における地下水汚染—. 資源環境対策, 33: 113-122.
- Bowen HJM (1983) Environmental chemistry of the elements (環境無機化学 浅見輝男・茅野充男訳). 博友社, 東京, 271p.
- 地学団体研究会 (1997) アジア地下水ヒ素汚染問題を考える. 地学教育と科学運動特別号, 122p.
- Horn MK and Adams JAS (1966) Computer-derived geochemical balances and element abundances. Geochim. Cosmochim. Acta 30: 279-297.
- 貝瀬利一・櫻井照明・片瀬隆雄 (1998) 水圏生態系におけるヒ素の動態. ヒ素をめぐる環境問題, 日本地質学会環境地質研究委員会編, 東海大学出版会, 27-46.
- 環境庁 (1998) 底質調査方法とその解説. 日本環境測定分析協会, 丸善, 東京, 175p.
- 建設省河川局 (1998) 1996日本河川水質年鑑. 社団法人日本河川協会編, 370-381.
- 高 存栄・応用地質研究会内モンゴル地下水調査班 (1999) 内モンゴル河套平野における地下水ヒ素汚染. 地球科学, 53: 434-451.
- 小林巖雄・立石雅昭・吉岡敏和・島津光男 (1991) 長岡地域の地質. 地域地質研究報告 5万分の1地質図幅, 地質調査所, 132p.

- 小林巖雄・立石雅昭 (1992) 新潟地域における新第三系の層序と新第三紀古地理. 地質学論集, 37: 53-70.
- 久保田喜裕 (1997) ヒ素の地質的分布. 地学教育と科学運動特別号, 地学団体研究会, 53-59.
- 久馬一剛 (1997) 最新土壌学. 久馬一剛編, 朝倉書店, 1-9.
- Mandal BK, Chowdhury TR, Samanta G, Basu GK, Chowdhury PP, Chanda CR, Lodh D, Karan NK, Dhar RK, Tamili DK, Saha KC, Chakraborti D. (1996) Arsenic in ground water in seven district of West Bengal, India -The biggest arsenic calamity in the world-. Current Science, 70: 976-986.
- 湊 秀雄 (1998) 地殻上部におけるヒ素の分布と形態—ヒ素の輪廻—. 砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版会, 1-26.
- 森岡泰裕 (1998) 有害物質による水質汚濁への行政的対応. 砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版会, 155-170.
- 那須椒子・佐久間敏雄 (1997) 土と環境. 地球環境サイエンスシリーズ5, 三共出版, 東京, 106p.
- 日本地質学会環境地質研究委員会 (1998) 砒素をめぐる環境問題. 湊 秀雄監修, 東海大学出版会, 東京, 201p.
- 新潟県 (1989) 1/20万新潟県地質図および説明書. 新潟, 128p.
- 新潟市水道局 (1982-1999) 水質年報 (第6-22集). 新潟市.
- Onishi H (1969) Arsenic minerals and phase equilibria. Hand book of geochemistry, Arsenic 33-D-II, Wedepohl KH (ed), Springer Verlag, Berlin.
- 応用地質研究会ヒ素汚染研究グループ・宮崎大学地下水ヒ素汚染研究グループ (2000) バングラデシュ西部シャムタ村における地下水ヒ素汚染と水文地質地質的背景. 地球科学, 54: 105-126.
- Shen BZ, Chen LG and Zhao ZD (1983) Correlation between the content of some elements and mechanical composition of the soils in Tianjin Region. Turang Xuebao, 20: 440-444.
- 渋谷政夫・山本文雄・尾形 保・能勢和夫 (1975) 環境汚染と農業 種類・影響・検定・対策, 137-144, 博友社.
- 島田允堯 (1998) 砒素含有地下水の地質環境. 砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版会, 95-116.
- 塩見一雄 (1985) 魚介類のヒ素化合物. ヒ素—化学・代謝・毒性—, 恒星社厚生閣, 45-58.
- Tanaka T (1988) Distribution of arsenic in the natural environment with emphasis on rocks and soils. Applied Organometallic Chemistry, 2: 283-295.
- Tanaka T (1990) Arsenic in the natural environment, Part II: Arsenic concentrations in the thermal waters from Japan. Applied Organometallic Chemistry, 4: 197-203.
- 戸田昭三 (1992) ヒ素は生物体内でどう変わっていくか. 嫌われ元素は働き者, 日本化学会編, 大日本図書, 1-14.
- 殿界和夫・三田村宗樹 (1998) 湧水・地下水中のヒ素と地質影響. 砒素をめぐる環境問題, 東海大学出版会, 63-94.
- 「土の世界」編集グループ (1990) 土の世界 大地からのメッセージ. 朝倉書店, 東京, 159p.
- 和田信一郎 (1997) 最新土壌学. 久馬一剛編, 朝倉書店, 73-94.
- Wu YY (1990) Element background levels in soil of Liaohe River Plain. Jour Environ Sci, 2: 55-73.
- 山県 登 (1977) 微量元素—環境科学特論—. 産業図書, 123-133.
- 山崎 昶 (1992) ヒ素と人間の歴史. 嫌われ元素は働き者, 日本化学会編, 大日本図書, 15-38.
- 山崎 静子・石賀裕明・道前香緒里・東 直子・Faruque Ahmed・三瓶良和・Ms. Hamidur Rhaman・Md. Badrul Islam (2000) バングラデシュ, ガンジスデルタ堆積物の元素組成—ヒ素はピートから溶出する?—. 地球科学, 54: 81-93.
- Yang GZ (1983) Cluster analysis of some elements in soils of Tainjin area. Acta Sci. Circumstantiae 3: 207-212.

久保田喜裕・石山 豊・横田大樹. 2000. 新潟平野における表層地質中のヒ素濃度分布—地下水ヒ素汚染問題におけるヒ素の供給源の検討—その1—. 地球科学, 54, 369-379.

Yoshihiro Kubota, Yutaka Ishiyama and Daiki Yokota. 2000. Arsenic distribution in the surface geology of the Niigata Plain, central Japan. —Source supply of arsenic in arsenic contaminated ground water problem, Part 1—. Earth Science (Chikyu Kagaku), 54, 369-379.

要 旨

地下水ヒ素汚染におけるヒ素の供給源を考察するため, 沖積層の形成過程の視点から, 新潟平野の表層地質中のヒ素濃度分布を検討した. 結論は以下のようにまとめられる.

1) 表層地質のヒ素濃度は, 火成岩では0.1~2 ppm, 砂質岩では3~5 ppm, 泥岩では8~12ppmと, 泥質相(細粒相)で最も高い. 土壌層位におけるヒ素濃度は, 下位の弱風化~風化層より上位の土壌層で増加し, 泥岩の土壌層では10~18ppmを示した. 2) 自然堤防・後背湿地堆積物のヒ素濃度は, 後背地の各地層のヒ素濃度と調和的で2~14ppmを示した. 湖沼(潟)成の有機質粘土層から25~64ppmと, 調査地域の中では極端に高いヒ素濃度が検出された. 3) 地層中のヒ素濃度は, 新第三系, 更新統, 完新統とも, 強熱減量と泥質分含有量に正の相関が認められた. また, 河川水中のヒ素・鉄濃度と濁度には正の相関が認められ, 河川水中の濁度の増加に伴い, ヒ素・鉄濃度も顕著に増加している. 沖積層のヒ素含有量がその後背地の地層および土壌と調和的であることは, 平野へのヒ素供給は沖積層の形成に普遍的に付随する一般的な現象の可能性がある. 高濃度のヒ素を含有する湖沼成の有機質泥層は, ヒ素濃集のメカニズムを解明するうえでも, また, 今後の安全な水みちを探索するうえでも重要な検討課題となろう.