

宮城県西部秋保湯元地区で行われた深層ボーリングコア中のヒ素 及びカドミウムの PIXE 分析

藤巻宏和¹⁾、金原悠祐¹⁾、世良耕一郎²⁾、二ツ川章二³⁾

¹⁾東北大学大学院理学研究科
980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

²⁾岩手医大サイクロトロンセンター
020-0173 岩手県岩手郡滝沢村滝沢字留が森 348-58

³⁾ (社) 日本アイソトープ協会アイソトープ部
113-8941 東京都文京区本駒込 2-28-45

1 はじめに

近年、ヒ素による地下水汚染が世界中で報告されている。代表的な例として、バングラディッシュの地下水ヒ素汚染が挙げられる^{1), 2), 3), 4)}。ヒ素を多く含む地下水の長期にわたる飲用は、皮膚がんをはじめ肺、腎臓、肝臓の発がんリスクを高めるとともに、心臓血管障害や糖尿病のリスクを高める可能性がある。日本においても、環境問題に対する意識の高まりとともに、1992年の改定によりヒ素の排水基準は旧基準値の0.5mg/lから0.1mg/lに改正された。その結果、ヒ素による地下水汚染が各地で報告されるようになってきている。

日本の場合、世界有数の火山国であり、自然由来のヒ素を多く含む温泉が非常に多い。多くの温泉では、ヒ素を含む温泉排水を河川にそのまま排出している。ヒ素についての排水基準は、水質汚濁防止法施行令及び廃棄物の処理及び清掃に関する法律施行令の一部を改正する政令（昭和49年政令第363号）の施行の際、現に湧出している温泉（温泉法（昭和23年法律第125号）第2条第1項に規定するものをいう。以下同じ。）を利用する旅館業に属する事業場に係る排水については当分の間適用しないとされており、今現在もある程度のヒ素を含む温泉水が環境中に排出されていることになる。新しく掘られた温泉に関しては、法に従い高濃度の場合はヒ素を除去しなければ排水できないことになっている。

温泉水に限らず、地下水に関しても、ヒ素の原因はその土地の地質に関係していると言われている。つまり、地層中に含まれていたヒ素が何らかの要因により地下水、温泉水中に溶出し、高濃度のヒ素を含有するようになったと考えられている^{5), 6)}。

本研究の調査地域である宮城県仙台市西部の秋保温泉では、温泉水中にヒ素を極微量含む温泉として知られており、実際に排水前にヒ素の除去を行っている温泉ホテル/旅館もある。それらのホテルや旅館ではヒ素を含む温泉水を利用していたり、深部ボーリングによって汲み上げたりしている。多くの場合ヒ素濃度は極めて低くそのまま河川に排出されている。排出されると同時に何万倍にも希釈されるので、事実状無視できる。

本実験の結果は非常に極端な方法でヒ素やカドミウムを試料から強制的に取り出して行ったもので、現実

に湧出している温泉水のヒ素やカドミウムの量とは全く無縁のものである。宮城県内の温泉水の調査報告でもきわめて低濃度のヒ素しか含まれていないことが示されており、逆に動物がヒ素を全く摂取しないと成長障害、生殖障害を引き起こすことから、極微量のヒ素は人体にとっても必要な元素であることをここで強調しておく。

本研究では、平成 16 年初頭に秋保温泉湯元地区にて行われた温泉用の深層ボーリングによって得られた地下 1000m までの試料を解析し、秋保温泉地区の地下の層序がどのような岩石または堆積物から構成されているのかを明らかにし、また調査・研究の間に岩石や堆積物中に含まれているヒ素、カドミウムの含有量を分析した。その結果から、どの地層中にヒ素やカドミウムが濃集されているか、また地層とヒ素との関連性を明らかにすることを目的とした。

2 研究地域の地形と地質

本研究の調査地域は宮城県仙台市西部に位置する秋保温泉の湯元地区である。当地区は奥羽山系と阿武隈山系に挟まれた隆起性扇状地帯である。地質概略図と地質総括図をそれぞれ図 1、図 2 に示す^{7), 8)}。

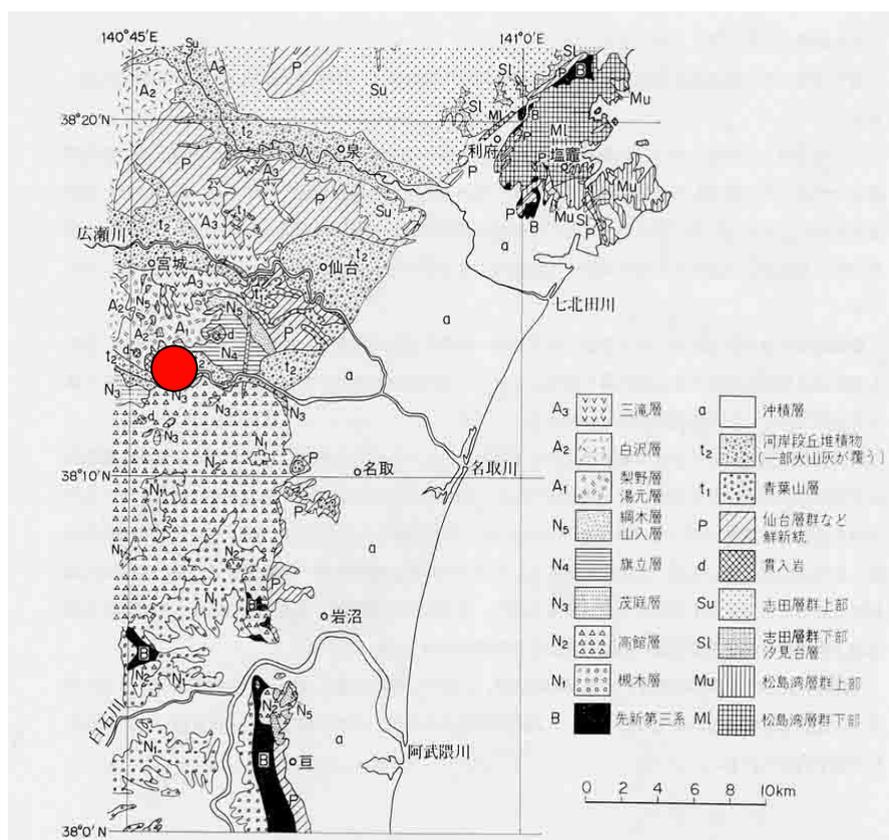


図1 地質概略図^{7), 8)}

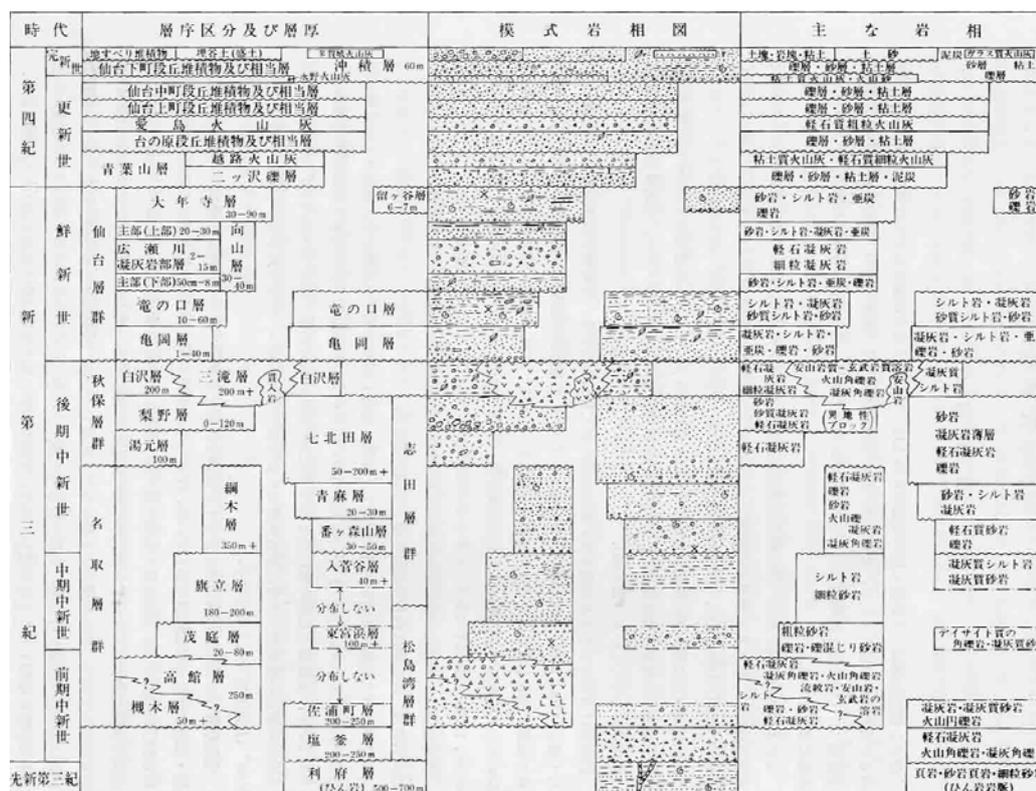


図2 地質総活図^{7),8)}

古いが、これらの調査によると、この地域の地質は、新第三系中新統であり、名取層群の槻木層、高館層、茂庭層、旗立層、綱木層、秋保層群の湯元層に区分される。陸成層（槻木層、高館層）にはじまり、浅海（茂庭層）から、沖合（旗立層）環境を経て再び浅海（綱木層）に至る一つのサイクルをなす。槻木層は陸成層で、下部は基底礫岩と砂岩、上部は泥岩の多い泥岩、礫岩、砂岩、垂炭などからなる互層である。上部の中から上部に凝灰岩をはさむ。高館層は、流紋岩、安山岩、玄武岩の溶岩および火山角礫岩、凝灰角礫岩、軽石凝灰岩からなる。量的には流紋岩質のものよりも安山岩質、玄武岩質のものの方が圧倒的に多い。溶岩の SiO₂ は 49~72% であり、ソレアイト岩系、高アルミナ岩系、カルクアルカリ岩系が混在し、規則的变化はみとめられない。K-Ar 年代は 12.6~22.0Ma である。槻木層を整合に覆い、一部指交関係がある。茂庭層は、主に礫岩、礫混じり砂岩、粗粒砂岩からなり、一部は石灰質となっている。高館層を整合、一部不整合に覆う。旗立層は、主に細粒凝灰岩、シルト岩からなり、茂庭層を整合に覆う。綱木層は、主に中粒砂岩からなり、安山岩質角礫凝灰岩、流紋岩質軽石凝灰岩、細粒凝灰岩、礫岩などをはさむ。旗立層を整合に覆う。秋保層群の湯元層は、陸成層であり、無層理で塊状の軽石凝灰岩からなり、一部溶結して火山岩片を含み、綱木層を不整合に覆う。



図3 ボーリング試料採取地点

3 試料

3.1 ボーリング試料

ボーリング試料は、宮城県仙台市秋保温泉湯元地区にて行われた温泉ボーリングで採取された地下 1000m までの 29 個の粉砕試料である。

ボーリング試料は、コアではなく粉砕された試料であり、試料の採取深度は、15m、30m、100m、110m、190m、205m、220m、235m、240m、255m、280m、295m、350m、400m、450m、500m、540m、580m、600m、655m、708m、750m、800m、840m、905m、935m、950m、970m、1000m であった。それぞれの深度で粒径が異なっており、さらに、試料を採取する際に上位の層の試料が混合していたため、2mm、1mm、0.5mm、0.25mmのメッシュの篩を用いて篩別した。その中でも、最も体積が多く、上位の層が混合していないと思われる粒径の試料を用いて実験に利用した。用いた試料の粒径を表1に示す。

表 1 実験に用いた試料のおよその粒径

深度 (m)	分析に用いた試料の粒径	深度 (m)	分析に用いた試料の粒径
15	2mm 以上	500	0.5mm~1mm
30	2mm 以上	540	0.25mm~0.5mm
100	0.25mm~0.5mm	580	0.25mm~0.5mm
110	2mm 以上	600	0.25mm~0.5mm
190	2mm 以上	650	0.25mm~0.5mm
205	2mm 以上	708	0.25mm~0.5mm
220	1mm~2mm	750	0.25mm~0.5mm
235	0.25mm~0.5mm	800	0.25mm~0.5mm
240	0.25mm~0.5mm	840	0.25mm~0.5mm
255	0.25mm~0.5mm	905	0.25mm~0.5mm
280	0.25mm~0.5mm	935	0.25mm~0.5mm
295	2mm 以上	950	0.25mm~0.5mm
350	0.25mm~0.5mm	970	0.25mm~0.5mm
400	0.25mm~0.5mm	1000	0.25mm~0.5mm
450	0.5mm~1mm		

ボーリング業者によって示された地質概要では、0~4.1m は礫混じり粘土、4.1m~10.5m は玉石混じりの砂礫、10.5~20.0m は砂質凝灰岩、20.0~51.0m は凝灰角礫岩、51.0~105.0m は凝灰質砂岩、105.0~112.0m は頁岩、112.0~200.0m は凝灰質頁岩、200.0~220.0m は凝灰角礫岩、220.0~288.0m は頁岩、砂質凝灰岩、凝灰岩互層、288.0~332.0m は凝灰質頁岩、332.0~380.0m は凝灰岩、380.0~480.0m は角礫凝灰岩、凝灰岩、凝灰質頁岩互層、480.0~585.0m は角礫凝灰岩、585.0~733.0m は凝灰岩、733.0~785.0m は凝灰質安山岩、785.0~828.0m は角礫凝灰岩、830~855m までは角礫凝灰岩で 950m 程度までほとんど同様の岩層が続く。970m 程度の深さから変質の進んだデイサイトに変わり、1000m に達するあたりで玄武岩質の岩片となる。また、ボーリングの際に行われた孔内電気検層の結果、帯水層は 200~230m 間、380~420m 間、580~650m 間、820~880m 間、950~980m 間であり、200~230m 以外の帯水層にストレーナー管が挿入されている。

3.2 表層から採取した試料

ボーリング試料が表層のどの層に対比される可能性があるかを推定するために、北村他^{7),8)}による地質図に従い、図 1 に示した地点から湯元層、高館層と考えられる試料を採取した。湯元層の試料は白色の凝灰岩で軽石を多く含み、石英も見られた。高館層の試料は安山岩質の溶岩を採取した。

4 実験方法

ボーリング試料は乾燥させ、双眼実体顕微鏡観察を行った。また、試料を乾燥させた後、鉄乳鉢、めのう乳鉢にて細かく粉砕し粉末試料とし、分析を行った。粉末試料は蛍光X線分析装置(XRF)を用いてガラスビード法で化学組成を分析した。また、粉末X線回折装置(XRD)を用いて鉱物学的記載を行った。更に、硝酸による溶出を行いPIXEを用いてヒ素、カドミウムの溶出量を定量した。一部マトリックスの組成変化が偏っておりPIXE分析が不可能なものがあつた。妨害となつた元素はFeであり、これらの試料について可能な限り分離を試み、ICP-MSによる分析を試みたがAsもCdも共沈している可能性があり正確な定量分析はできていないと判断して、参考値として表示した。

フィールドから採取した表層の試料は、ボーリング試料と同様に、乾燥させ、鉄乳鉢、めのう乳鉢にて細かく粉砕し粉末試料とした。粉末試料は蛍光X線分析装置を用いてガラスビード法で化学組成を分析した。

4.1 双眼実体顕微鏡観察

双眼実体顕微鏡により、試料がどのような岩石から構成されているかを観察し、記載した。

4.2 蛍光X線分析による化学組成分析

ボーリング試料、現地にて採取した表層の試料中に含まれる主成分元素 10 種類 (Si、Ti、Al、Fe、Mn、Mg、Ca、Na、K、P) および微量元素 9 種類 (V、Cr、Ni、Rb、Sr、Ba、Y、Zr、Nb) の定量分析を行った⁹⁾、¹⁰⁾。分析には東北大学理学研究科の蛍光X線分析装置(理学電機製 RIX2000)を用いて、ガラスビード法にて行った。管球はRh/WデュアルX線管球で、管電圧は50kV、管電流は50mAとした。試料は、粉末試料を110°Cで6時間乾燥させ、吸着水を除去した後、硫化物が含まれている可能性があるため、硫化物を燃焼させるためにマッフル炉中で1000°Cにて、約3時間加熱し、強熱減量(LOI)の測定および、硫化物を燃焼させた。ここで、硫化物を燃焼させるのは、ガラスビードを作成する際に、白金るつぼと硫黄が反応してしまうからである。このようにして得られた粉末試料 1.000 g に四ホウ酸リチウムを 5.000 g 配合し、白金るつぼを用いて1150°Cで熔融、冷却し、ガラスビードを作成した。

4.3 粉末X線回折分析による鉱物同定

ボーリング試料中に含まれる鉱物の同定を行うために、東北大学理学研究科の粉末X線回折装置(理学電機製 Geiger flex、管球はCu、加速電圧35kV、管電流15mA、走査速度は1°/min)を用い粉末X線回折分析を行った。粉末試料を不定方位試料とし、回折角度は、2~70°までの範囲で分析を行った。また、粘土鉱物の同定のために、定方位試料を作成し、エチレングリコール処理、加熱処理(700°Cにて1時間加熱)を行い、回折角度は2~20°までの範囲で分析を行った。

4.4 PIXE分析によるヒ素、カドミウムの定量

ボーリング試料に含まれるヒ素、カドミウムの溶出量分析を行った^{11)、12)}。試料は粉末試料 10mg に6M濃度の硝酸 100mlを加えて容器を6時間振とうさせ、0.45μmのメッシュのフィルターを通した後乾固した。それに超純水 10mlを加えて実験用の溶液とした。標準試料には 10ppmのインジウムを用いた。なお、溶出をさせたものの強酸を用いており環境省の基準と比較し、含有量と呼んだほうが適当であると判断して、本報告中では以下含有量と呼ぶ。

5 結果

5.1 ボーリング試料の層区分

実体顕微鏡により、それぞれの試料を観察した結果は表2の1と2のとおりである。地下10.5m~51.0mは軽石質凝灰岩層である。51.0m~200mは砂岩、礫岩の堆積岩層であり、200m~288mは軽石質凝灰岩層である。288m~785mは溶岩の層であり、785m~961mは凝灰岩の層である。961m~1000mは溶岩である。全体的に凝灰岩の層が多く見られ、288m~785m間には、同一の溶岩が約500m分布している。ボーリングする際に破碎されているため、もとの岩石を判断しがたい試料もあつた。

表2-1 ボーリング試料の実体顕微鏡観察結果

深 度	特 徴
15	軽石質凝灰岩の破片が圧倒的に多く、石英の粒子や、デイサイト質の岩片から構成される。
30	軽石質凝灰岩の破片が圧倒的に多く、石英の粒子や、デイサイト質の岩片から構成される。
100	石英、斜長石の多い中粒砂、火山岩の破片からなる。
110	比較的均質で、デイサイト質の角礫からなる。
190	比較的均質であり、円磨された粒子も含まれ、まれにパイライトが含まれる。
205	角礫が多く、安山岩の岩片が多い。
220	角礫が多く、安山岩の岩片が多い。
235	安山岩の岩片を多く含み、石英の粒子も見られる。
240	軽石質凝灰岩片と安山岩、デイサイトの岩片からなり、パイライトを含む岩片も見られる。
255	比較的均質で、軽石質凝灰岩片が多い。
280	軽石質凝灰岩片と火山岩片からなる。
295	全体的に均質であり、流紋岩質の岩片からなる。
350	同上。
400	同上。
450	同上。

表2-2 ボーリング試料の実体顕微鏡観察結果

深 度	特 徴
500	全体的に均質であり、流紋岩質の岩片からなる。
540	同上。
580	同上。
600	同上。
655	同上。
708	同上。
750	同上。
800	安山岩の岩片が多く、凝灰岩片も含む。変質していて、酸化鉄を多く含む。
840	安山岩の岩片が多く、凝灰岩片も含む。変質していて、パイライト、酸化鉄を多く含む。
905	同上。
935	同上。
950	同上。
970	デイサイトの岩片からなり、カルサイト、パイライトの単結晶を多く含み、変質が進行している。
1000	同上。

5.2 全岩化学組成

ボーリング試料の主要元素組成の数字及び、微量元素組成の数字は本報告では省略し図示することと定める。現地で採取した表層の試料の主要元素組成、微量元素もについても同様である。ボーリング試料に関しては、横軸に主要元素組成 (wt%) (Si, Ti, Al, Fe, Mn,)、縦軸に深度 (m) をとったグラフを図 4 に示す。ボーリング試料のうち、火山性の岩石では、SiO₂ 組成から、10.5~51m はデイサイト質から流紋岩質であり、200~288m は安山岩質からデイサイト質であった。288~785m は流紋岩質であった。785~961m は安山岩質からデイサイト質、961~1000m では玄武岩組成を示した。現地にて採取した表層の試料は、湯元層は流紋岩質であり、高館層は安山岩質であった。同一であろうと推測された試料中の主要元素は互いに近い値を示した。

横軸にいくつかの微量元素(ppm) (V, Rb, Sr)、縦軸に深度(m)をとったグラフを図 5 に示す。図 5 からわかるように、微量元素に関しては、ばらつきが大きかった。

現地から採取した地表の試料とボーリング試料の砂岩、礫岩以外の試料の化学組成を比較すると、高館層と地下 785~961m の凝灰岩の試料は、非常に良く似た組成を示す傾向がある。また、湯元層と地下 288~785m の溶岩は比較的近い化学組成を示していることがわかる。

5.3 構成鉱物

実体顕微鏡観察により、同一の層であると考えられた試料のうちのいくつかの試料に関して、粉末 X 線回折分析装置を用いて分析した。分析したのは、採取深度 30m、100m、190m、240m、280m、295m、400m、800m、950m、970m、1000m の 11 試料である。分析結果を表 6 に示す。どの試料でも主に石英、長石類のピークが強かった。採取深度 800m までの試料中には輝石が含まれていた。マグネタイトは採取深度 950m までの試料中で見られた。カルサイトは 100m、190m 以外の試料中に含まれていた。パイライトが見られたのは採取深度 190m、800m、950m、970m、1000m の試料であった。ローモンタイトは採取深度 800m の試料中に見られた。クライノタイロライトは採取深度 30m、100m の試料中に見られた。スメクタイトは採取深度 240m までの試料中に含まれていた。雲母鉱物は 295m より深い深度で採取された試料中に見られた。緑泥石は採取深度 100m、295m、400m 以外の試料に見られた。粘土鉱物に関しては、エチレングリコール処理、加熱処理のみしか行っていないため、これ以上詳しく同定することはできなかった。

5.4 ヒ素とカドミウムの(溶出量)含有量

P I X Eにより分析したヒ素とカドミウムの結果を表 4 に示す。★印は Fe を除去した後 ICP-MS で行った分析であり、本報告からは除外した。ボーリング試料中のヒ素の含有量と深度の関係を表すグラフをそれぞれ図 6 に示す。図 6 からわかるように、高いヒ素含有量を示した試料は採取深度 190m、280m、970m の試料であった。これらの深度は層境界付近である。最も高いヒ素含有量を示したのは、採取深度 970m の溶岩の層で 19.3ppm であった。最も低いヒ素含有量を示したのは、採取深度 30m の軽石質凝灰岩層であり、0.2ppm であった。全ボーリング試料中のヒ素含有量の平均値は 5.2ppm であった。288~785m の溶岩の層では、平均濃度の 5.2ppm を下回る試料が多かった。凝灰岩の層ではヒ素含有量にかなりのばらつきがあった。砂岩、礫岩層でもヒ素含有量にかなりのばらつきがあった。

ボーリング試料中のカドミウムの含有量と深度との関係を表すグラフを図 8 に示す。図 8 からわかるように、最も高いカドミウム含有量を示したのは、採取深度 1000m の試料で、0.338ppm であり、次に高い含有量を示したのは採取深度 970m の試料で 0.281ppm であった。全ボーリング試料のカドミウム含有量の平均値は 0.048ppm であった。カドミウムと他の元素との相関は見られなかった。

ヒ素は鉄、カルシウム、マグネシウム、LOI と正の相関をもっているようにみえる。ナトリウムに関しては、最もヒ素の含有量の多い採取深度 970m の試料では、他の試料と比べ、1 点だけ突出している。

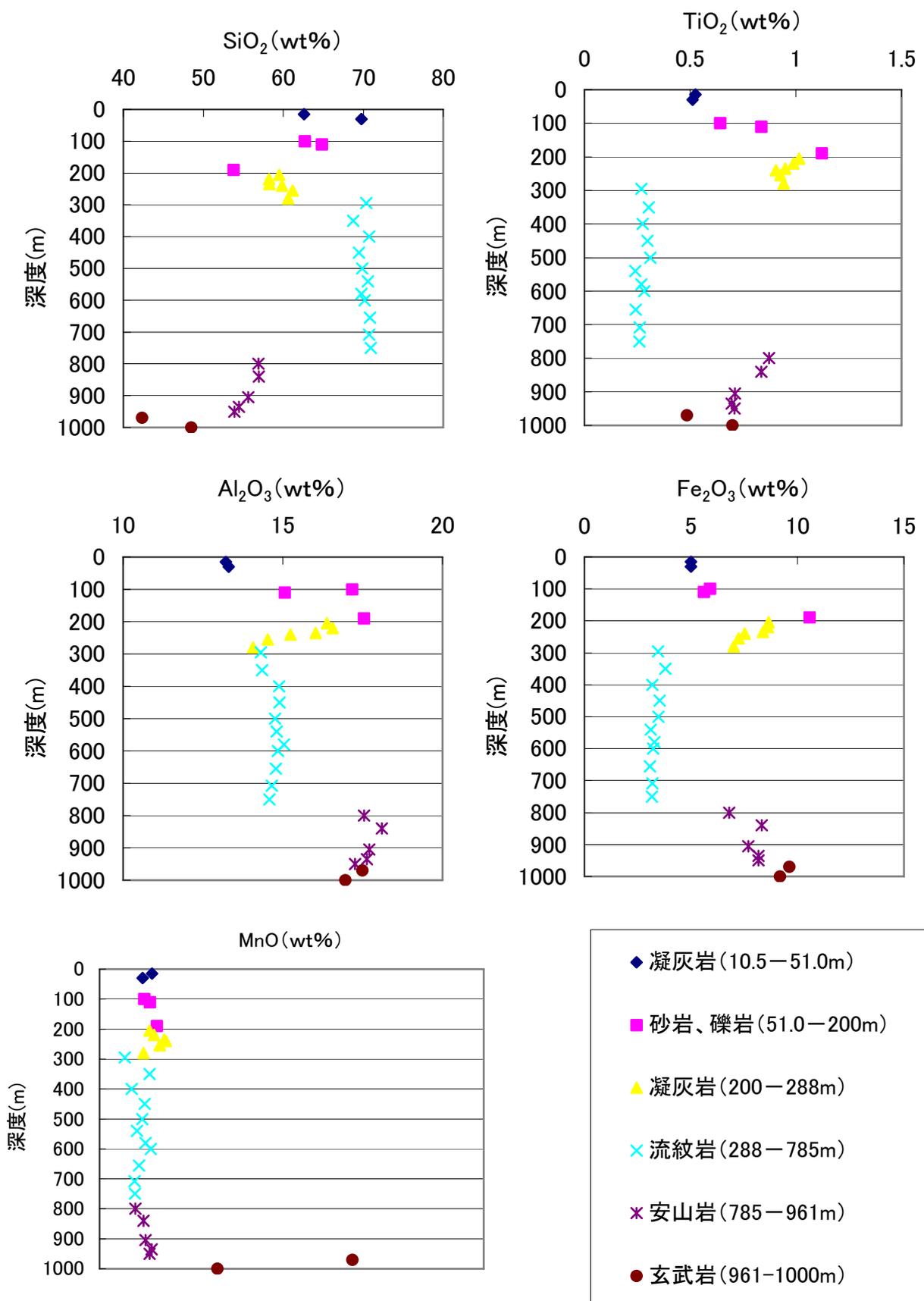


図 4 深度の増加に伴う岩石の主要化学組成の変化

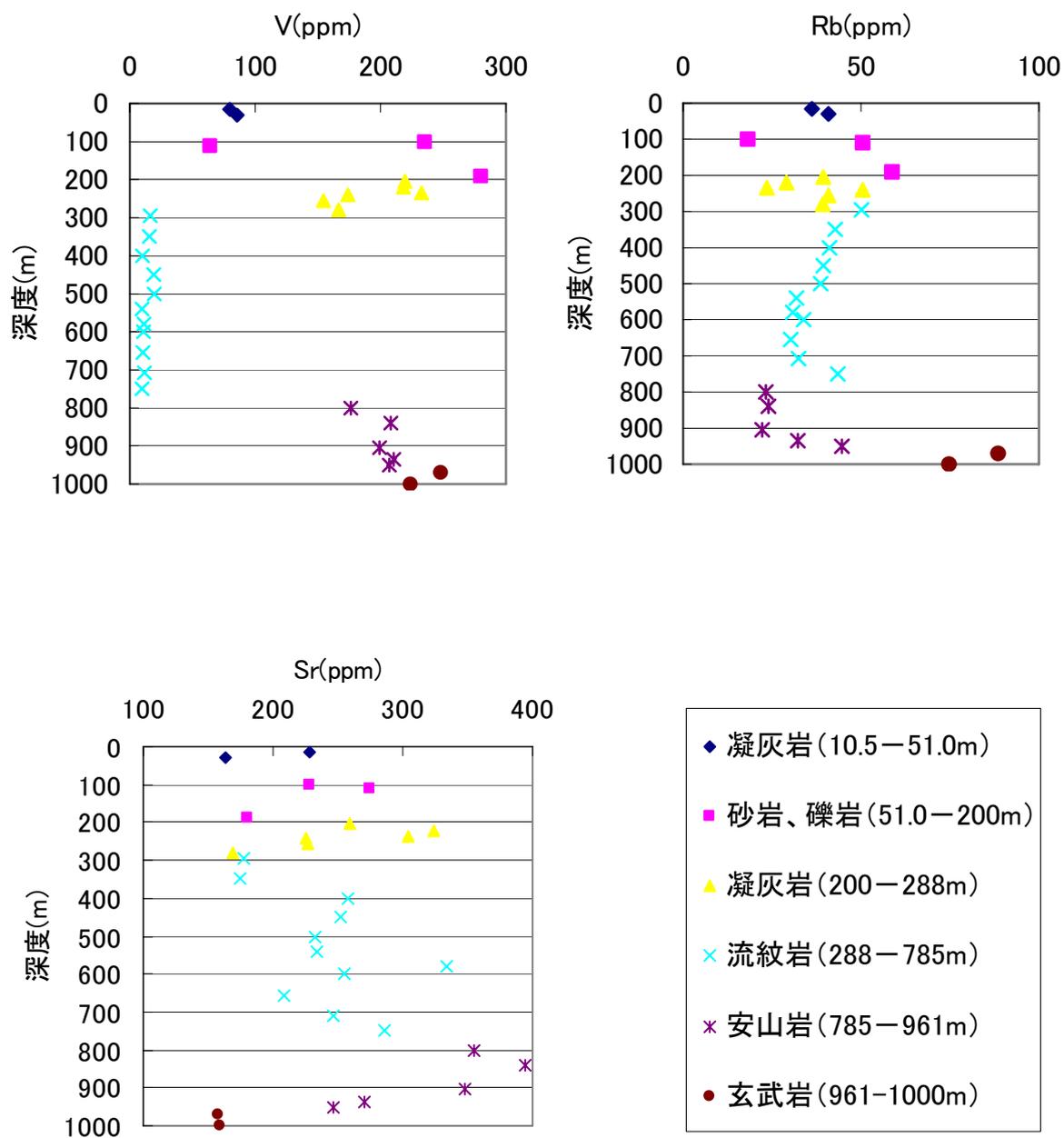


図5 深度変化に伴うV、Sr、Rbの含有量変化

表 3 鉱物同定結果

深 度 (m)	石 英	長 石	輝 石	カ ル サ イ ト	マ グ ネ タ イ ト	パ イ ラ イ ト	イ ト	ロ ー モ ン タ イ ト	ロ ラ イ ト	ク ラ イ ノ タ イ ト	ス メ ク タ イ ト	雲 母 鉱 物	緑 泥 石
30m	○	○	○	○	○					○	○		○
100m	○	○	○		○					○	○		
190m	○	○	○		○	○					○		○
240m	○	○	○	○	○						○		○
280m	○	○	○	○	○							○	○
295m	○	○	○	○	○							○	
400m	○	○	○	○	○							○	
800m	○	○	○	○	○	○		○				○	○
950m	○	○		○	○	○						○	○
970m	○	○		◎								○	○
1000m	○	○		◎								○	○

表4 AsとCdのPIXE分析結果

深度 (m)	As(ppm)	Cd(ppm)	深度 (m)	As(ppm)	Cd(ppm)
15	5.184	0.088	500	3.485	0.016
30	0.2	★	540	2.627	0.02
100	4.354	0.047	580	3.852	0.012
110	3.022	0.044	600	2.859	0.008
190	11.677	0.012	655	1.824	★
205	6.605	0.016	708	2.147	0.018
220	0.79	0.005	750	3.197	0.014
235	3.385	0.02	800	6.399	0.085
240	3.219	0.01	840	3.983	0.048
255	4.028	0.005	905	5.767	0.024
280	15.979	0.001	935	5.736	0.007
295	5.032	0.042	950	6.971	0.014
350	1.966	0.036	970	19.305	0.281
400	7.478	0.024	1000	3.853	0.338
450	4.544	0.151			

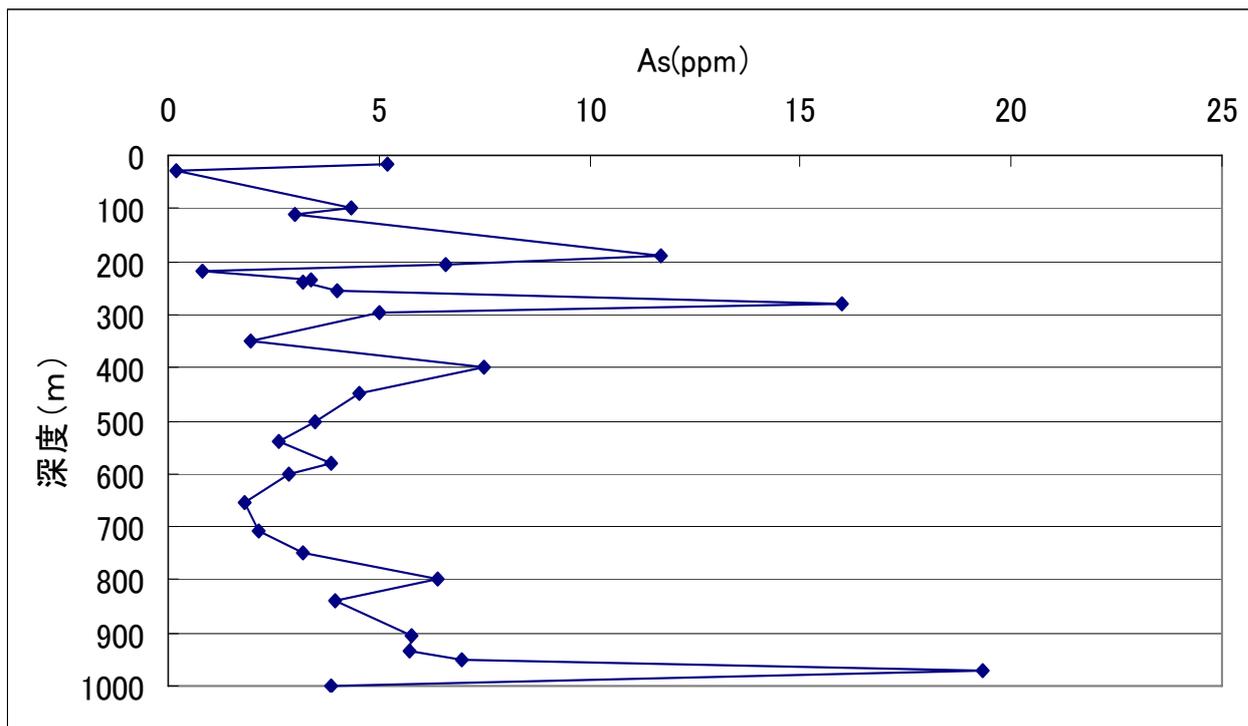


図7 ヒ素含有量と深度の関係

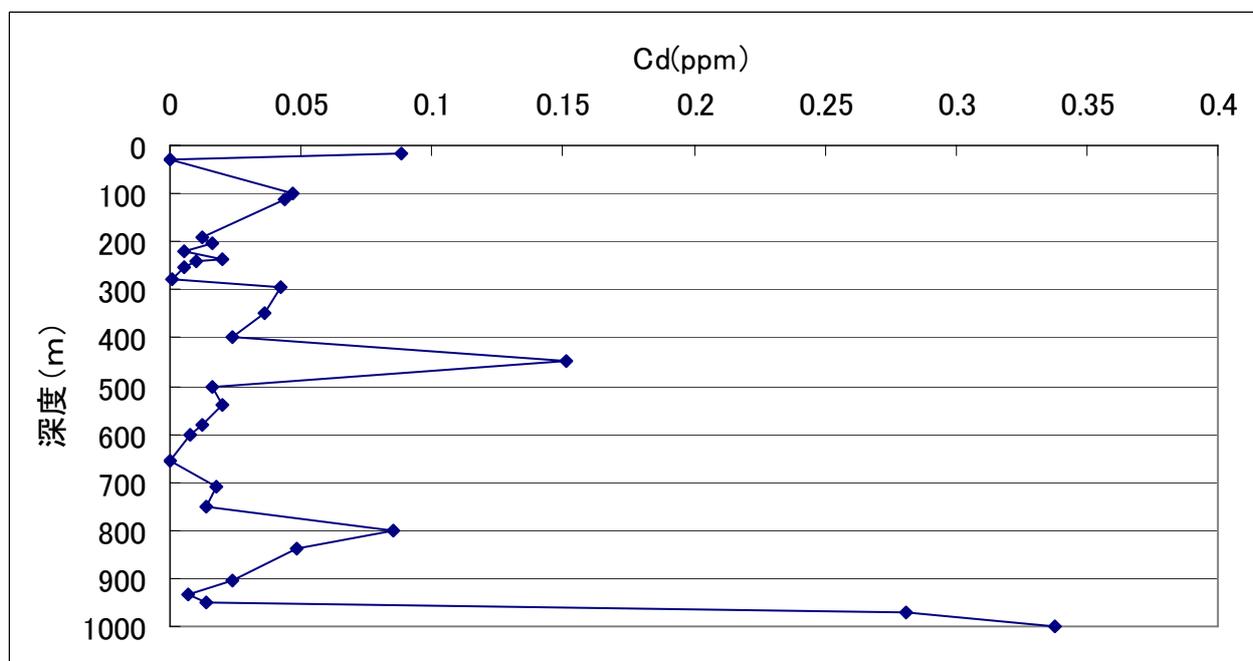


図8 カドミウム含有量と深度の関係

6 議論

6.1 地層の特徴と地下層序

実体顕微鏡観察、粉末 X 線回折による構成鉱物同定、蛍光 X 線分析による化学組成分析の結果から、深度 10.5~51m はデイサイト質~流紋岩質の凝灰岩であった。深度 51~200m は砂岩、礫岩であり、比較的化学分析値はばらつきがあり、構成鉱物に関しても、表 5 のように、異なる点が多かった。深度 200~288m は安山岩質~デイサイト質の凝灰岩であり、実体顕微鏡下でパイライトが見られる層もあった。深度 288~785m は流紋岩であり、約 500m も同一の岩石が分布し、かなり均質である。深度 785~961m は安山岩であり、この付近から緑泥石、パイライト、カルサイト、酸化鉄が増加しており、変質作用がおこっている。深度 961~1000m は玄武岩であり、パイライトやカルサイトが多く、酸化鉄なども多く含んでいて、変質が進んでいる。785m 以深では、パイライトやカルサイト、酸化鉄、緑泥石などが多く見られ、変質が進んでいることから、鉱化帯となっている可能性が示唆される。288~785m の流紋岩質の溶岩の層は、ほとんどの元素でまとまっているが、 Na_2O 、 K_2O の量ではばらつきが大きく、採取深度 655m の試料で最も高い値を示している。これは、動きやすい元素であり、変質などで増減したためと考えられる。蛍光 X 線分析、粉末 X 線回折、双眼実体顕微鏡観察の結果から予想される柱状図を作成すると図 9 のようになる。

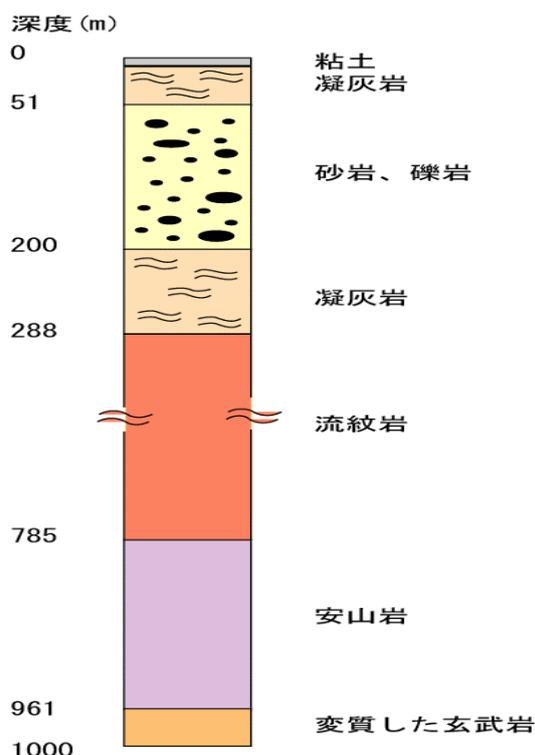


図9 ボーリングから得た地下1000mまでの柱状図

ボーリング試料と地表から採取した高館層、湯元層を化学組成から対比すると、深度 200~288m の安山岩質~デイサイト質の凝灰岩の層と深度 785~961m の安山岩の層は、高館層と似たような組成を示している。このことから、深度 200~288m と 785~961m の層は高館層である可能性が考えられる。

6.2 ヒ素とカドミウムの深度分布

図 7 から、ヒ素の含有量は採取深度 190m、280m、970m の試料で多くなっていることがわかる。深度 190m は砂岩、礫岩の堆積岩層であり、11.68ppm であった。深度 280m は安山岩質~デイサイト質の凝灰岩層であり、16.0ppm であった。また、深度 970m は変質した玄武岩の層であり、19.31ppm で、最も高い含有量を示した。

ヒ素の岩石中の含有量は 2~4ppm とされている(久保田ほか、2000)。この値と比較すると、上記の 3 試料中のヒ素の含有量は非常に多い。それ以外の試料では比較的一般的な値である。ヒ素の含有量は同一層内でもかなりの違いが見られる。ヒ素の含有量が多いのは、採取深度 190m、280m、970m であり、層境界付近で多くヒ素を含有している。これは、普通ある岩相から異なる岩相に変化する場合、透水率が変化する。下位の層の方が上位の層よりも透水率が低い場合、地下水中に溶けていたヒ素が下位の層に移動できずに、層境界付近にヒ素が濃集しやすくなる。そのため、深度 190m、280m、970m 付近にヒ素が濃集したと考えられる。ヒ素の含有量は採取深度 970m の変質した玄武岩の層で最も高くなっている。この層は多くのパイライト、カルサイトを多く含み、石英の粒子も見られ、変質が進んでいる。また、LOI の量も多いことから、硫化物や炭酸塩鉱物が多いと考えられる。一般に、ヒ素はパイライト中に固定されやすく、パイライトはヒ素を多量に含むと言われている。このことから、この層ではヒ素がパイライト中に含まれている可能性が示唆される。採取深度 190m でも、鉄の量が多く、パイライトも含んでいることからこの層でもヒ素がパイライト中に多く含まれている可能性がある。採取深度 280m では、パイライトは多くなく、鉄の量もあまり多いわけではないことから、パイライトとは別の要因が考えられる。

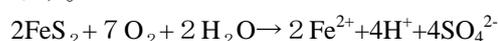
カドミウムに関しては、図 8 からわかるように採取深度 970m と 1000m の玄武岩質の凝灰岩層で他の試料よりも極端に高くなっており、採取深度 1000m では、0.338ppm となっていた。カドミウムは、他の元素とは相関が見られなかった。深度 961~1000m の変質した玄武岩の層は、ヒ素とカドミウムの含有量が特に多く、パイライトが多く存在することなどから鉱化帯となっている可能性がある。そのため、重金属やヒ素などの環境汚染物質が多く含まれていることが示唆される。

6.3 温泉水中のヒ素の原因

地下水のヒ素汚染の原因、発生メカニズムとしては、主にパイライト酸化説と鉄酸化物・水酸化物還元説の 2 つの説が考えられている(益田、2000)。パイライト酸化説は、パイライトなどの硫化鉱物が酸化的な環境で分解され、パイライト中に含まれていたヒ素が放出されるとする説である。鉄酸化物・鉄水酸化物還元説は、鉄酸化物や鉄水酸化物が還元環境で分解や溶解されて、吸着していたヒ素を放出するという説である(13),14),15)。

本研究で用いた試料のうち、最もヒ素を多く含有する採取深度 970m の玄武岩質の溶岩の層では、帯水層があり、熱水変質が進行していて多くのパイライトを含んでいる。さらに、図 9 からこの層ではヒ素と鉄、LOI の量が多いことから、パイライト中にヒ素が固定されていると考えられる。また、ヒ素の含有量の多い試料の中で、帯水層があるとされているのは、採取深度 970m だけであるので、この層が本地域のヒ素の原因層である可能性が高い。これらのことから、本地域の温泉水中に多量に含有されているヒ素の原因としては 2 つあり、

1) 帯水層中の温泉水とパイライトが反応し、酸化分解され、パイライト中に固定されていたヒ素が溶出することで、温泉水中にヒ素が溶出し、ヒ素を多く含むようになったと考えられる。パイライトの酸化分解の式を以下に示す。



2) 温泉水が還元的な状態にあり、パイライトが生成される際に、もともと温泉水中に多量に含まれていたヒ素が、パイライト中に固定・沈殿され、固定しきれなかったヒ素が温泉水中に残っているために、ヒ素が温泉水と共に出てくる、という 2 つの可能性が考えられる。

7 結論

秋保温泉湯元地区の地下 1000m のボーリング試料の分析から、10.5~51m はデイサイト質~流紋岩質の凝灰岩、51~200m は砂岩・礫岩、200~288m は安山岩質~デイサイト質の凝灰岩、288~785m は流紋岩、785~961m は安山岩、961~1000m は変質した玄武岩からなっていることがわかった。

ヒ素の含有量は深度 970m の変質した玄武岩の試料中に最も多く、この付近に帯水層が存在し、パイライトが多く確認されている。このことから、温泉水中のヒ素は、この玄武岩の層に含まれているパイライトが関

与していることが示唆される。また、カドミウムの含有量は深度 970m と 1000m の変質した玄武岩の層で極端に多いことから、地下 961~1000m 付近に顕著な鉱化作用があり、重金属やヒ素などの鉱化作用関連の物質が多く含まれている可能性が示唆される。

謝辞

本研究を進めるにあたり、岩手医科大学サイクロトロンセンターには PIXE 分析についてご指導・ご協力を頂きました。そして、東北大学大学院理学研究科地学専攻の構成員には、試料の採取、分析についてお世話になりました。以上の方々に深く感謝しております。特に本試料を提供していただいた秋保温泉組合の関係者の方々にもお礼申し上げます。なおこの結果は非常に極端な方法でヒ素やカドミウムを試料から取り出して行ったもので、現実に出てきている温泉水のヒ素やカドミウムの量とは全く無縁のものであることを申し添え、宮城県の温泉水の調査報告でもきわめて低濃度のヒ素しか含まれていないことが証明されています。逆に動物がヒ素を全く摂取しないと成長阻害、生殖阻害を引き起こすことから、極微量のヒ素は人体にとっても必要な元素であることを重ねて強調させていただきます。

引用文献

1. Acharyya, S. K., Chkraborty, P., Lahiri, S., Raymahashay, B. C., Guha, S. and Bhowmik, A.: Comment on Nickson et al., (1988), Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater, *Nature*, 401, 454, (1999).
2. Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. Z., Ravenscroft, P. and Rahman, M.: Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater, *Nature*, 395, 338, (1998).
3. Ahmed, K. M., Imam, M. B., Akhter, S. H., Hasan, M. A. and Khan, A. A.: Sedimentology and mineralogy of arsenic contaminated aquifers in the Bengal delta of Bangladesh, in Jaks, G., Bhattacharya, P. and Khan, A. A. (eds.) *Proceedings of KTH-Dhaka University Seminar*, 97-108, (2001).
4. Bhattacharyya, R., Jana, J., Nath, B., Sahu, S. J., Chatterjee, D. and Jakes, G.: Groundwater As mobilization in the Bengal delta plain, the use of ferralite as a possible remedial measure – a case study, *Applied Geochemistry*, 14, 1451-1485, (2003).
5. 益田晴恵、三田村宗樹、殿塚和夫: 大阪府北攝津地域浅層地下水の天然由来ヒ素による汚染メカニズム、*地下水学会誌*, 41, 133-141, (1999).
6. McArthur, J. M., Ravenscroft, P., Safiulla, S. and Thirlwall, M. F.: Arsenic groundwater : Testing pollution mechanism for sedimentary aquifers in Bangladesh, *Water Research*, 37, 109-117, (2001).
7. 北村信、石井武政、寒川旭、中川久夫: 仙台地域の地質、pp. 61, (1986).
8. 北村信(編)、*新生代東北本州弧 地質資料集* 宝文堂出版(1986).
9. 矢島一仁、小野勝、藤巻宏和: XRFによる1:5希釈ガラスビードを用いた全岩主要成分・微量成分の分析精確度および精密度、*岩石鉱物科学*, 30, 28-32 (2001).
10. 後藤晶子、堀江太一郎、大場司、藤巻宏和: 珪酸塩岩から炭酸塩岩までの広範囲の組成における主成分元素および微量成分元素のXRF低希釈率ガラスビード分析、*岩石鉱物科学*, 31, 162-173, (2002).
11. Sera, K and S. Futatsugawa, : A few approaches to remove ambiguous factors in X-ray spectrum analysis, *Int. J. PIXE*, 3, 283-294. (1993).
12. Sera, K. and S. Futatsugawa, : Personal computer aided data handling and analysis for PIXE, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B*, 109-110, 99-104, (1996).
13. Brookins, D. G. : Eh-pH diagrams for geochemistry, pp 177, Springer 出版, (1988).
14. Dzombak, D. A. and Morel, F. M.: Surface complexation modeling: hydrous oxide, pp393, Wiley-Interscience 出版, (1990)
15. Badal Kumar Mandal and Kazuo T. Suzuki.: Arsenic round the world: a review, *Talanta*, 58, 201-235, (2002)