

自然由来重金属等による地下水・土壌汚染問題の本質：ヒ素

島田允堯

The Essence of Problems on Groundwater and Soil Pollutions Caused by Naturally Occurring Heavy Metals and Harmful Elements : Arsenic

Nobutaka SHIMADA

Abstract

Abundance of arsenic in the upper crust of the Japanese Island Arc is 6.5 - 7.1 mg/kg, whose values are two to three times higher than that in the continental crust composed mainly of Precambrian shields. The average arsenic content varies from 1 to 10 mg/kg in volcanic ash, sand, gravel, and non-marine silt-clay sediments, while from 10 to 25 mg/kg in non-marine reddish brown colored gravel and marine silt-clay sediments. Sandstone contains 5 mg/kg, and mudstone and shale range from 8 to 18 mg/kg. Any igneous and metamorphic rocks generally include arsenic from 1 to 5 mg/kg. In these sediments and rocks, arsenic exists in either sulfide (pyrite) or iron hydroxide (ferrihydrite, goethite, and lepidocrocite).

In hydrosphere, arsenic concentrations show the average value of 0.0016 mg/L in rain, river and sea waters, and also in groundwater. However, they attain to the extremely high value as 130 mg/L in some hot springs and geothermal waters.

Arsenic contaminations reported previously in several river waters have resulted from flux of acid mine drainage or hot spring waters. Meanwhile, arsenic contaminations in groundwater have been detected relatively wide areas in several limited districts in Japan. The mechanism of arsenic release in groundwater is explained as 1) aqueous oxidation of pyrite, 2) decomposition of iron hydroxide in strongly reducing conditions at near neutral pH, and 3) desorption of arsenic from such materials as iron hydroxide and clay minerals due to competition at adsorbed sites.

Although the rock wastes produced by the tunnel construction have been examined in advance by the tentative analytical method based on the Soil Contamination Countermeasure Law, the obtained analytical results do not always reflect the natural environmental condition. Here, fundamental problems on the analytical method are discussed, especially from the view points of sample preparation, water-rock ratio, and filtration of colloidal arsenic compounds.

Keywords: arsenic, abundance, arsenic pollution, pyrite, iron hydroxide, rock waste.

(要 旨)

ヒ素全含有量は、日本列島の地殻上部では6.5～7.1 mg/kgであり、主に楕状地からなる大陸地殻にくらべて2～3倍高いという特徴がある。地質別に見ると、火山灰、砂、砂礫、淡水成のシルトや粘土で1～10 mg/kgであるが、陸成の茶褐色砂礫や海成のシルトや粘土は一ケタ高く10～25 mg/kgを示す。岩石の場合、砂岩は平均5 mg/kg、泥岩や頁岩は平均8～18 mg/kgを示す。火成岩や変成岩はいずれも1～5 mg/kgで岩種による差はほとんどない。一般の岩石（地層）中では、ヒ素は硫化物態（主に黄鉄鉱）または吸着態（吸着媒体は水酸化物、粘土鉱物等）として存在する。

水圏におけるヒ素の濃度は、雨水、河川水、海水ともほぼ同様に0.0016 mg/L程度を示す。地下水も類似した値を示すが、温泉や地熱水は一般的にヒ素濃度が高く、平均0.3 mg/L、最大130 mg/Lに達するものもある。一方、河川水に環境基準を超えてヒ素が含まれている例があるが、それはヒ素濃度の高い温泉水や鉱山廃水の混入による特殊な場合で

ある。地下水のヒ素汚染事例は、特定の地域で比較的広域に認められてきた。その溶出機構は、黄鉄鉱の酸化分解による場合、吸着媒体である水酸化鉄の還元分解による場合、または吸着媒体からのヒ素の脱着による場合のいずれかで説明される。

土壌調査のみならず山岳トンネル掘削ずりについて、公定法によるヒ素の溶出量試験・含有量試験が行われているが、得られた分析値は自然状態を反映したものと言えない場合が少なくない。その原因について、試験法における試料調整、重量・体積比、ろ過メンブランフィルターの孔径に関して問題提起を行った。

キーワード：ヒ素，存在度，ヒ素汚染，黄鉄鉱，水酸化鉄，掘削ずり

目 次*

- | | |
|--------------------|----------------------------|
| 1. まえがき | 7.2 豊平川の例 |
| 2. ヒ素及びヒ素化合物の性質 | 7.3 猪名川水系の例 |
| 2.1 ヒ素の物性 | 8. 地下水のヒ素汚染事例 |
| 2.2 ヒ素化合物 | 8.1 仙台市の地下水ヒ素汚染 |
| 2.3 ヒ素の毒性 | 8.2 熊本市南部の地下水ヒ素汚染 |
| 2.4 主なヒ素鉱物 | 8.3 福岡県南地域地下水ヒ素汚染 |
| 2.5 ヒ素の用途 | 8.4 大阪府北摂地域地下水ヒ素汚染 |
| 3. 地圏におけるヒ素の存在度 | 8.5 千葉県の地下水ヒ素汚染 |
| 3.1 地殻におけるヒ素の存在度 | 8.6 濃尾平野の地下水ヒ素汚染 |
| 3.2 堆積物のヒ素全含有量 | 9. 地下水におけるヒ素溶出のメカニズム |
| 3.3 石炭・石油のヒ素全含有量 | 9.1 黄鉄鉱からのヒ素溶出 |
| 3.4 火成岩のヒ素全含有量 | 9.1.1 黄鉄鉱中のヒ素濃度 |
| 3.5 変成岩のヒ素全含有量 | 9.1.2 泥質堆積物における黄鉄鉱の再結晶作用 |
| 3.6 地球化学図におけるヒ素の分布 | 9.1.3 黄鉄鉱の酸化分解 |
| 4. 水圏におけるヒ素の存在度 | 9.2 水酸化鉄からの溶出 |
| 4.1 雨水のヒ素濃度 | 9.2.1 水酸化鉄還元分解型 |
| 4.2 河川水のヒ素濃度 | 9.2.2 水酸化鉄脱着型 |
| 4.3 海水のヒ素濃度 | 9.3 粘土鉱物からのヒ素溶出 |
| 4.4 地下水のヒ素濃度 | 10. ヒ素についての土壌試験上の問題点 |
| 4.5 温泉水のヒ素濃度 | 10.1 公定法によるヒ素含有量・溶出量試験の問題点 |
| 4.6 地熱水のヒ素濃度 | 10.1.1 含有量試験 |
| 5. 水圏におけるヒ素の化学種 | 10.1.2 溶出量試験 |
| 5.1 ヒ素を含む水の場合 | 10.1.3 コロイド問題 |
| 5.2 ヒ素・鉄・硫黄を含む水の場合 | 10.2 海洋汚染防止法のヒ素溶出量試験の問題点 |
| 6. 亜硫酸製造による公害 | 11 山岳トンネル掘削ずりのヒ素溶出量試験の問題点 |
| 6.1 土呂久鉱山地域 | 12 まとめと今後の課題 |
| 6.2 松尾鉱山地域 | 12.1 改正土壌汚染対策法 |
| 6.3 笹ヶ谷鉱山地域 | 12.2 掘削ずりの酸性化は現実的か？ |
| 6.4 遠ヶ根鉱山地域 | 12.3 黄鉄鉱含有岩石の酸性化の抑制について |
| 7. 河川水のヒ素汚染とその原因 | 12.4 地下水のヒ素濃度のモニタリング基準 |
| 7.1 北上川上流の例 | 参考文献 |

*全体の章立てが多いため、分りやすくするために本総説では目次をもうけた。

1. まえがき

重金属とは本来、密度が比較的大きい金属で4.0g/cm³以上のものをさす¹⁾。しかし、土壌汚染対策法(以下、土対法)ではカドミウム、六価クロム、シアン、水銀、セレン、鉛、ヒ素、フッ素、ホウ素及びそれらの化合物を第二種特定有害物質と定め、これらの項目を重金属等と総称しているため、ここでもその意味で用いる。

重金属等による汚染問題を取り扱ったニュースは、今や日常的であるといっても過言ではない。たとえば「国内重金属関連ニュース」²⁾を見ると、水質汚濁防止法や土対法に関連したと思われる報道だけでも、2008年は244件にのぼる。その中には、茨城県神栖市の有機ヒ素汚染問題のように調査の進展によって何度も取り上げられたものも少なくないが、そのような重複を除いても数の多さに驚かされる。244件の内訳を見ると、鉛74、ヒ素71、フッ素30、水銀26、六価クロム22、ホウ素12、カドミウム8、セレン1である。これらは、地下水の水質分析や土壌中の重金属含有量・溶出量試験結果が環境省から公表された直後の報道であるため、汚染原因はその時点では特定されていない。いいかえると汚染が自然的原因によるものなのか、それとも人為的なものか、あるいは両方が重複した事象なのか、もちろんわからない。

一方、環境省³⁾によると、土対法施行日以降、平成19年度末までに重金属等で土壌溶出量基準を超過したために指定区域になった件数は、累計286件となっている。その内訳は六価クロム78件、フッ素56件、鉛46件、ホウ素36件、シアン25件、ヒ素23件、総水銀14件、カドミウム5件、セレン3件である。また、平成19年度地下水質測定結果⁴⁾によると、全国で実施された調査井戸数3,591本のうち基準値を超過した汚染井戸数は、重金属等ではヒ素が73本と最も多く、ついでフッ素41、鉛12、ホウ素6、総水銀5、六価クロム1となっている。ヒ素の場合、平成5年度以降は40～60本/年であったが、近年はやや増加する傾向にある(図-1)。この調査では、各自治体が地下水の水質状況を把握するために区域内を数kmのメッシュに分け、各区画1地点ずつ、毎年数区画単位で実施している調査であって、概況調査と呼ばれている。したがって、汚染井戸の本数は汚染された地域数と読み替えることができる。汚染が見つければ、直ちに汚染範囲を確認するための詳細調査あるいは定期的モニタリング調査が行なわれるが、汚染原因を特定するためには多大の労力と時間、そして専門的な知識・判断が求められる。

これらの調査結果の中で、重金属等による地下水汚染が明らかに自然的原因によるといえるのはどのような場合であろうか。ここでは特に地下水汚染に多いヒ素(水質基準では0.01mg/L以下)について、身近な地質環境下での存在度ならびに溶出量とその機構を既存資料についてレビューし、現状分析を行う。さらに土壌汚染や地質汚染、トンネル等の建設発生土や岩石掘

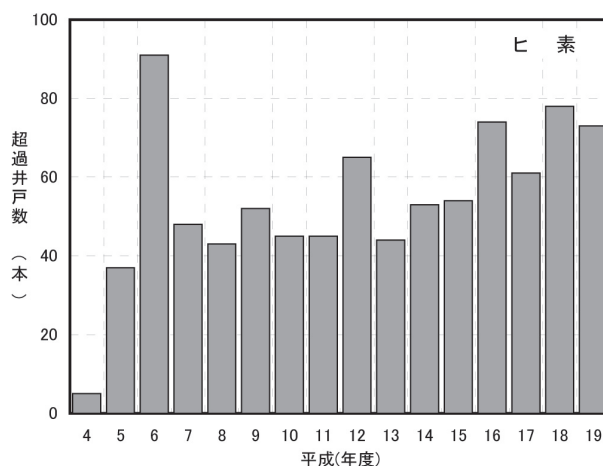


図-1 地下水のヒ素濃度(概況調査)の基準値超過件数経年変化
Fig. 1 Year-to-year change of the number of wells whose water exceeds the water quality standard of arsenic.

削りからのヒ素溶出に関して、特に公定法による試験方法自体の問題点について言及する。

なお、ここでは「溶出量」を平成15年環境省告示第18号の溶出量試験による値、「含有量」を平成15年環境省告示第19号の含有量試験による値として用いる。また、「全含有量」は底質調査法(昭和63年環水管第127号、強酸による分解法)や蛍光X線分析法によって得られた値であり、「存在度」は地殻とか大陸、島弧等における全含有量を意味する。これらの含有量や溶出量、溶液の濃度の単位は、できる限りmg/kg, mg/Lに換算して表記した。

2. ヒ素及びヒ素化合物の種類と性質

2.1 ヒ素の物性

ヒ素(砒素)は周期律表15族に属する元素(半金属)であり、英語名(arsenic)は石黄(または雄黄, orpiment)という鉱物のギリシャ語に由来する⁵⁾。元素記号As, 原子番号33, 原子量74.92であり、安定同位体は⁷⁵Asのみである。放射性同位体は⁷²As, ⁷³As, ⁷⁶As, ⁷⁷Asなどが知られている。原子炉中性子照射で生成する⁷⁶Asはとくに重要で、ヒ素の放射化分析に利用される⁶⁾。原子価は-3, -1, 0, +3, +5をとる。同素体としては、灰色ヒ素(grey form, 三方晶系), 黄色ヒ素(yellow form, 等軸晶系), 黒色ヒ素(black form, 無定形)の3種類がある^{1), 7)}。化学的性質はリンに類似する。常温の空気中では変化しない。400℃で燃え、酸化ヒ素(亜ヒ酸, ヒ酸)となる¹⁾。

2.2 ヒ素化合物

ヒ素無機化合物としては、アルシン, 亜ヒ酸, ヒ酸がよく知られている。アルシン(AsH₃)はヒ化水素または水素化ヒ素ともいい、常温では無色の気体であり、猛毒である。空気より重たく、引火・爆発しやすい。亜ヒ酸は本来H₃AsO₃であるが、最近では白色、無臭の粉末

である三酸化二ヒ素 (As_2O_3) を指すことの方が多。ヒ酸も同様で H_3AsO_4 であるが、白色粉末で潮解性を示す五酸化二ヒ素 (As_2O_5) を指す¹⁾。自然界では無機ヒ素化合物のメチル化が生じ、モノメチルアルソン酸、ジメチルアルシン酸、アルセノベタイン等の有機ヒ素化合物が存在する。

2.3 ヒ素の毒性

ヒ素の毒性はその化学形態 (スペシエーション) によって異なる。無機ヒ素化合物では、亜ヒ酸 (三価のヒ素) の方がヒ酸 (五価のヒ素) よりも毒性が強く、また有機ヒ素化合物は無機ヒ素化合物に比べはるかに毒性が低い (表-1)⁸⁾。

後述のように、河川水には場所によって局所的に高濃度のヒ素が検出される場合がある。ところが、水中のヒ素 (無機ヒ素) はそこに生息する藻類によって取り込まれてジメチル体ヒ素に変換され、さらにアユやヤマメなどの動物に取り込まれ、体内でトリメチル体ヒ素となる⁹⁾。このような生態系による無機ヒ素から有機ヒ素への食物連鎖による変換 (メチル化) は、海洋生態系では古くからよく知られていたが¹⁰⁾、淡水生態系でも同様に起こっていることが最近判明した^{9), 11)}。ヒトをはじめ哺乳動物も摂取した無機ヒ素をある程度生体内でメチル化し、毒性の低い有機ヒ素化合物に代謝後、排出することから、無機ヒ素のメチル化は一種の解毒作用と考えられてきた¹²⁾。しかし、最近の研究では、無機ヒ素のメチル化によって生じる代謝中間体に強い毒性を示すものが見つかり、メチル化は毒性発現

機構そのものという見方にかわりつつある¹³⁾。

日本産乾物のヒジキについて、2004年7月に英国食品企画庁が警告を出した。無機ヒ素を含むので食べると発ガンリスクが高くなるので、食べないようにという内容であった¹⁴⁾。これに対して、日本の厚生労働省は急遽見解を発表した¹⁵⁾。それによると、ヒジキに含まれるヒ素の大部分は有機ヒ素であり、食べてもそのまま体外へ排出されること、含まれる無機ヒ素の濃度は、英国食品規格庁によると最大で 22.7 mg/kg であって、仮にこのヒジキを毎週 33 g 以上継続的に摂取しない限り、ヒ素の WHO 暫定耐容週間摂取量をこえることはないこと、さらにヒジキによる健康被害例は今までにない、というものであった¹⁵⁾。

2.4 主なヒ素鉱物

ヒ素のような人類にとって有用な元素が地殻中に異常に濃集したところを鉱床と呼ぶが、ヒ素を含んだ無機化合物 (ヒ素鉱物) が単独で産することはなく、一般に金銀あるいは銅、錫を含む鉱石とともに産する。金属元素の濃集程度 (品位) が高く、量が十分あれば鉱山によって採掘される。現在、ヒ素を含む鉱物は 500 種以上¹⁶⁾ 知られているが、比較的多く産出するヒ素鉱物は表-2のとおりである。これらの鉱物の標本写真は、たとえば九州大学総合博物館のホームページ¹⁷⁾で見ることができる。これらは金属鉱床かその近傍の鉱化変質帯のような特殊な場所に産するのであって、身近な地層・岩石から見いだされることはない。

硫ヒ鉄鉱は、ヒ素の主要な鉱石鉱物であり、現在も世

表-1 ヒ素化合物の毒性比較

Table 1 Toxicity comparison among arsenic compounds.

分類	化合物名	化学式	ヒ素の価数	相対毒性
無機ヒ素化合物	亜ヒ酸	As_2O_3	+3	96
	ヒ酸	As_2O_5	+5	5.8
有機ヒ素化合物	モノメチルアルソン酸	CH_3AsO_3	+5	0.18
	ジメチルアルシン酸	$\text{C}_2\text{H}_7\text{AsO}_2$	+5	1
	アルセノベタイン	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{AsO}_2$	+5	<0.01

表-2 主なヒ素鉱物

Table 2 Representative arsenic minerals.

分類	鉱物名	化学式	ヒ素含有量 (wt%)	
硫化鉱物	硫ヒ鉄鉱	arsenopyrite	FeAsS	46.0
	ヒ鉄鉱	löllingite	FeAs_2	72.8
	鶏冠石	realgar	As_4S_4	70.0
	パラ鶏冠石	pararealgar	As_4S_4	70.0
	石黄 (雄黄)	orpiment	As_2S_3	60.9
	ルソン銅鉱	luzonite	Cu_3AsS_4	19.0
	硫ヒ銅鉱	enargite	Cu_3AsS_4	19.0
	紅ヒニッケル鉱	niccolite	NiAs	56.1
	硫ヒニッケル鉱	gersdorffite	NiAsS	45.2
	輝コバルト鉱	cobaltite	CoAsS	45.2
酸化鉱物	方ヒ素鉱	arsenolite	As_2O_3	75.7
	スコロド石	scorodite	$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	32.5
	ヒ藍鉄鉱	symplectite	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	25.4
	パラヒ藍鉄鉱	parasymplectite	$\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	25.4
	鉄ヒ藍鉄鉱	ferrisymplesite	$\text{Fe}^{3+}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25.5
元素鉱物	自然ヒ素	native arsenic	As	100

界中で有用鉱石とともに副産物として採掘され、精錬過程を経て亜硫酸として回収され、さらに金属ヒ素として精製されている。ハンマーでたたくとニンニク臭がする。大分県尾平（オビラ）鉱山の硫ヒ鉄鉱は特にその長く伸びた柱状結晶（径数mmで長さ10cm）で有名である¹⁸⁾。

ヒ鉄鉱は、新木浦・土呂久（トロク）鉱山などの錫鉱床の一部に、硫ヒ鉄鉱とともに産出した^{19), 20), 21)}。

スコロド石は、鉱床の露頭部で硫ヒ鉄鉱が酸化されて二次的に生成される。新木浦鉱山賦積形尾（ダツガタオ）産のスコロド石は、暗緑色、半透明、ガラス光沢がある美しい自形結晶（径1cm）であり、褐鉄鉱やパラヒ藍鉄鉱とともに産したことで有名である^{17), 22)}。しかし、このような例は極めて稀で、一般には鍾乳石状や皮膜状、粉末状の形態で産することが多い。特に、喜茂別鉱山（北海道）の第四紀沈殿鉱床である褐鉄鉱鉱床中に脈状に多産したが、この場合も淡灰緑色で鍾乳石状ないし皮膜状であった⁷⁾。

2.5 ヒ素の用途

ヒ素は、従来から木材防腐剤（銅、クロム、ヒ素化合物でCCAと略称）、医薬品、シロアリ防除剤、農薬（殺虫剤）などに広く使われてきたが、近年では有毒性を理由にこれらの用途への使用はほとんどなくなった²³⁾。最近では半導体であるガリウムヒ素（GaAs）に使われ、太陽電池、発光ダイオード、レーザーダイオードとして製品化されているほか、コピー機感光体の半導体ガラスなどにも用いられている。

このようにヒ素は人類にとって有用な元素であり、同時に生物が正常な発育と生命活動をしていくうえで欠かせない元素（微量必須元素²⁴⁾）のひとつである。いかにいえば、毒にも薬にもなる化学物質の代表的なものといえる。

3. 地圏におけるヒ素の存在度

3.1 地殻におけるヒ素の存在度

地球の表層、すなわち地殻または上部大陸地殻には、平均して1～5 mg/kgのヒ素が含まれている（表-3）^{25), 26), 27), 28), 29), 30), 31), 32)}。これらの数字（全含有

表-3 地殻におけるヒ素の存在度
Table 3 Crustal abundance of arsenic.

文 献	As (mg/kg)	備 考
Goldschmidt (1954)	5	氷縞粘土
Taylor (1964)	1.8	大陸地殻
Bowen (1979)	1.5	地殻
Krauskopf (1979)	1.8	地殻
Mason and Moore (1982)	1.8	地殻
Faure (1991)	1	大陸地殻
Taylor and McLennan (1995)	1.5	上部大陸地殻
Wedepohl (1995)	2.0	上部大陸地殻
Ivanov (1996)	1.8	上部地殻
Togashi et al. (2000)	6.7 - 7.1	日本列島上部地殻

表-4 岩石（地層）中のヒ素全含有量

Table 4 Arsenic contents in representative rocks.

地 質	As (mg/kg)
頁岩	13
深海底粘土	13
玄武岩	2.2
花崗岩	1.7
砂岩	1.0
石灰岩	0.8

量）は元素の存在度あるいはクラーク数としてよく使われるが、地殻の構成物質（地質）の量的な見積もりや計算の基礎資料に研究者の間で若干の相違があり、必ずしも一致した数値ではない。したがって、絶対値として取り扱うよりも比較のためのひとつの目安として扱うべきである。

最近、日本列島の上部地殻の構成元素の存在度が富樫ほか³³⁾によって示された。これは、上記の地殻あるいは上部大陸地殻の平均値はカナダ盾状地など古い地質時代の岩石から得られたデータを基にしたもので、若い島弧からなる日本の場合は同じではないだろうとの考えからであった。しかし、結果は予想に反して、大部分の元素は大陸地殻とほとんど同じであった。ところが、ヒ素は6.5～7.1 mg/kgを示し、アンチモンとともに種々の地殻平均値にくらべて明らかに2～3倍も高い値が得られた。この原因については、変成作用を受けて温度が高くなると岩石中のヒ素やアンチモンは流体とともに逸散しやすくなるので、日本の場合は変成度の低い堆積物の寄与が大きいからと考えられた³⁴⁾。

ところで、特定の元素について、ある地域における岩石試料の全含有量の地殻存在度に対する比を濃縮係数というが、この比の大きさを分類する方法（規格化）は、ある地域のバックグラウンドを全含有量の絶対値で分類する方法より理解しやすい。

元素の存在度は、その算出根拠からも明らかのように地質毎に特徴がある。世界中の主な岩石の平均ヒ素全含有量をFaure³⁰⁾の教科書から引用し表-4に示した。この表の数値も地域性と岩石の種類、地質時代によって違いがあるので、以下、変動幅を地質別に検討してみる。

3.2 堆積物のヒ素全含有量

国内に分布する地層（岩石）中のヒ素全含有量を既存の文献から集めて、地質時代別にプロットしたのが図-2^{35), 36)}である。

第四紀沖積層は未固結堆積物からなるが、これらはおおむね2～22 mg/kgを示す。以下、その例を示す。関東平野の土壌中の重金属等の全含有量が寺島ほか³⁵⁾によって系統的に測定された。それによると、ヒ素は火山灰土壌で9.6 mg/kg、沖積土壌で12.5 mg/kgを示している。注目されるのは、ヒ素は鉛やカドミウムと同様に、土壌母材にくらべて沖積土壌の最表層部で高濃度を示す点である。この原因は、

ヒ素全含有量が全炭素量と正の相関を示すことから、人為的な汚染ではなくて生物（植物）による濃集と考えられている^{35), 36)}。

福岡県筑後平野の堆積物（第四紀更新世の淡水成堆積物）のヒ素全含有量³⁷⁾の範囲は図-2に示した通りである。これを平均値を比較すると、低い方から火砕流堆積物（2 mg/kg）、砂（4 mg/kg）、青灰色砂礫（5 mg/kg）、シルト・粘土（10 mg/kg）、茶褐色砂礫（22 mg/kg）の順になる³⁸⁾。茶褐色砂礫は高位段丘を構成する“くさり礫”であって、強度に風化した礫を含み、基質には水酸化鉄が多い。ヒ素の全含有量が高いのはこの水酸化鉄に選択的にヒ素が吸着され、濃集しているからである。

以上のことから、火砕流堆積物や砂、砂礫にくらべてシルト・粘土の方が1ケタ高い傾向が読み取れるが、後者の場合はさらに淡水成か海成かで異なる。たとえば、大阪層群の粘土・シルト層のヒ素全含有量は、淡水成の場合2～10 mg/kgで平均4 mg/kg（n=17）であるのに対し、海成の場合は6～26 mg/kgで平均12 mg/kg（n=56）を示す³⁹⁾。これは、海成の粘性土には後述のように自生の黄鉄鉱が存在するからである。一方、富山湾から新潟沖の沿岸海域における海底泥質堆積物について、寺島ほか⁴⁰⁾はヒ素の全含有量（平均18.2 mg/kg）及び塩酸溶出量を求め、ヒ素は大部分が水酸化鉄に伴い、一部は砂鉄に由来すると結論した。なお、ヒ素は硫黄とは相関しないことから硫化鉱物は重要でないとして述べているが、河川からの碎屑物の供給量が多い沿岸域であり、水酸化鉄が残存するような海底表層部には硫化鉱物は生じていない可能性がある。

淡水成堆積物の代表的なものに琵琶湖の湖底堆積物がある。ボーリングコア及び湖底表層堆積物について

重金属含有量を分析した結果、ヒ素は最表層部（層厚3cm）で全含有量が62～72 mg/kgと高く、深くなるにつれて急激に減少し、下層部ではほぼ一定の含有量を示した⁴¹⁾。種々の酸処理による分別溶出操作の結果から、ヒ素は湖水中で水酸化鉄に吸着されて堆積物中に沈積したが、堆積物内部が還元状態になるにしたがって水酸化鉄が溶解することにより、ヒ素はふたたび遊離して間隙水中に溶け込み、堆積物の内部を上方へ拡散し、堆積物表面のごく薄い酸化層付近で水酸化鉄に再び吸着され濃縮したと考えられた⁴¹⁾。

腐植土（ピート）層や泥炭質堆積物中ではヒ素全含有量がさらに高くなる。たとえば、新潟平野の沖積堆積物中に挟在する泥炭質層（砂丘湖の湖底堆積物）は25～64 mg/kgを示す^{42), 43)}。バングラデシュのガンジスデルタ堆積物のピート層でも40～260 mg/kgの値が報告されている⁴⁴⁾。これは、有機堆積物内では細菌によって還元状態が進行するために、腐植土層の下位にある帯水層中のヒ素を吸着していた水酸化鉄の分解が促進されるためと考えられている⁴⁵⁾。

地質時代の堆積物は、続成作用を受けて固結した堆積岩になっているが、ヒ素全含有量は未固結堆積物と変わらない。たとえば、四国西部域に分布する、四万十層群（古第三紀）の砂岩は5 mg/kg（n=9）、頁岩は12 mg/kg（n=14）、和泉層群（白亜紀）の砂岩は5 mg/kg（n=5）、頁岩は18 mg/kg（n=6）を示している⁴⁶⁾。最近、Reimann et al.⁴⁷⁾によって集約されたフィンランドにおける分析値もよく似ていて、砂岩0.5 mg/kg、頁岩13 mg/kgとなっている。

ところが、古い時代の広域変成作用を受けた堆積岩はヒ素の全含有量が相対的に低い傾向がある。たとえば、秩父層群の砂岩は5 mg/kg（n=3）であるのに対し、

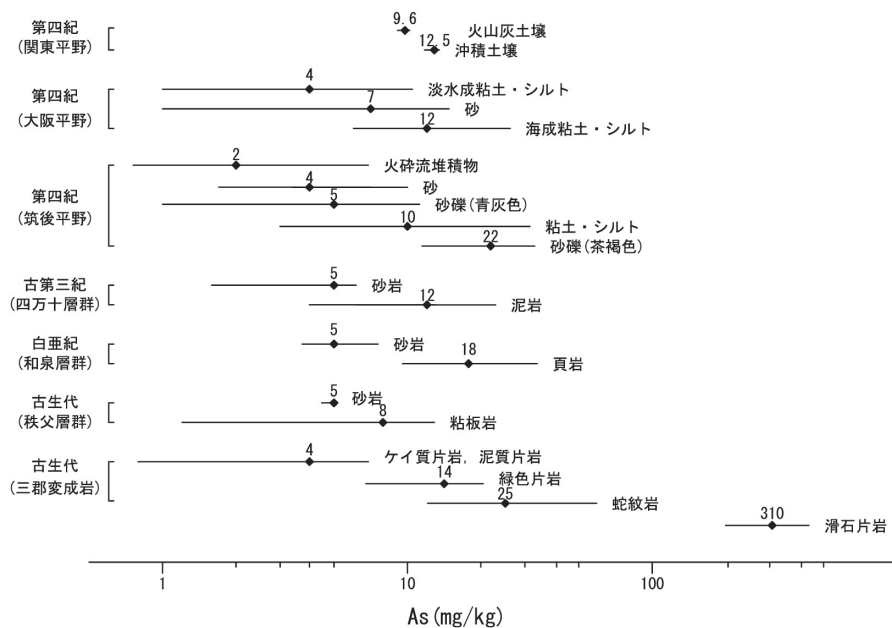


図-2 地質時代毎の岩石（地層）中のヒ素全含有量
Fig. 2 Arsenic contents in rocks of various geological ages.

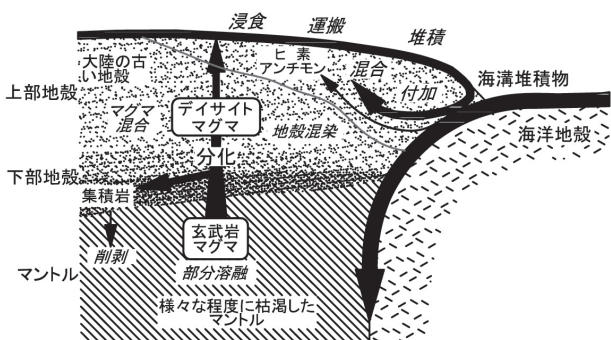


図-3 島弧における地殻形成モデル図 (富樫ほか³³⁾。
Fig. 3 Model for the formation of crust at island arc, proposed by Togashi et al. (2000).

粘板岩は 8 mg/kg (n=6) と低い⁴⁶⁾。これは、Togashi et al.³⁴⁾ が指摘しているように、海底堆積物がサブダクションで潜り込んで温度が高くなると、ヒ素は流体とともに逸散したためと考えられる。図-3 は富樫ほか³³⁾、³⁴⁾ による島弧地殻の形成モデルであるが、そこには付加体内においてヒ素及びアンチモンが逸散する様子が示されている。

3.3 石炭・石油のヒ素全含有量

石炭はヒ素全含有量が比較的高いことで知られている。そのために、燃焼による大気中のヒ素汚染の原因にもなっている。しかし、その量は一様でなく、産地(炭田)によって数 mg/kg から 35,000 mg/kg まで極めて広範囲にわたっている(図-4)⁴²⁾、⁴⁸⁾、⁴⁹⁾、⁵⁰⁾。これは堆積盆地の生成環境、後背地の地質に大きく依存するためである。木村⁴⁹⁾ は日本産の石炭を分析値を検討して、淡水成の石炭でヒ素全含有量が高く(たとえば最上炭 34 mg/kg)、海水の影響を受けて堆積したものは低

い(たとえば三池炭, 6.2 mg/kg) ことを指摘した。

米国の石炭のヒ素全含有量は、ユタ州の白亜紀 Uinta の石炭が平均 0.7 mg/kg で最も低く、南部アパラキアの石炭紀のペンシルバニア石炭が平均 29 mg/kg と最も高い⁴⁷⁾。

中国貴州省の石炭にはヒ素全含有量が高いものがあり、特に安龍(Anlong)炭には最高 35,000 mg/kg⁵⁰⁾ にも達するものがあるが、なぜ異常に高いのかよくわかっていない。

一方、石炭層からヒ素鉱物が同定されたことがある。筑豊炭田(福岡県)では炭層内に火成岩の侵入(“ドン”と呼ばれた)が時折認められたが、そのような場合、石炭は熱変成作用を受けて無煙炭化していた。この無煙炭中に鉱染状に鶏冠石が確認されたのである⁵¹⁾ が、これは石炭中の微量のヒ素が熱変成時に濃集・再結晶したものであると思われる。

石油中のヒ素濃度については、中本ほか⁵²⁾ が産地の異なる代表的な原油 5 種類に対して 0.018 ~ 0.980 mg/L の値を報告した。石炭と同様に石油も産出油田によってヒ素濃度は大きく異なるようである。

火力発電所から出る排出ガスの窒素酸化物(NOx)を除去するのに、最近は尿素選択還元触媒(SCR)方式が使われている。ところが、燃料である石炭や石油にヒ素が含まれていると高価な触媒の効率が悪化するために、ヒ素の含有量は重要な問題になっている⁵³⁾。

3.4 火成岩のヒ素全含有量

火成岩類の平均ヒ素全含有量については、Boyle and Jonasson⁵⁴⁾ によると、超塩基性岩 1.5 mg/kg (n=40)、玄武岩 2.3 mg/kg (n=78)、ハンレイ岩 1.5 mg/kg (n=112)、安山岩 2.7 mg/kg (n=30)、花崗閃緑岩 1.0 mg/kg (n=39)、

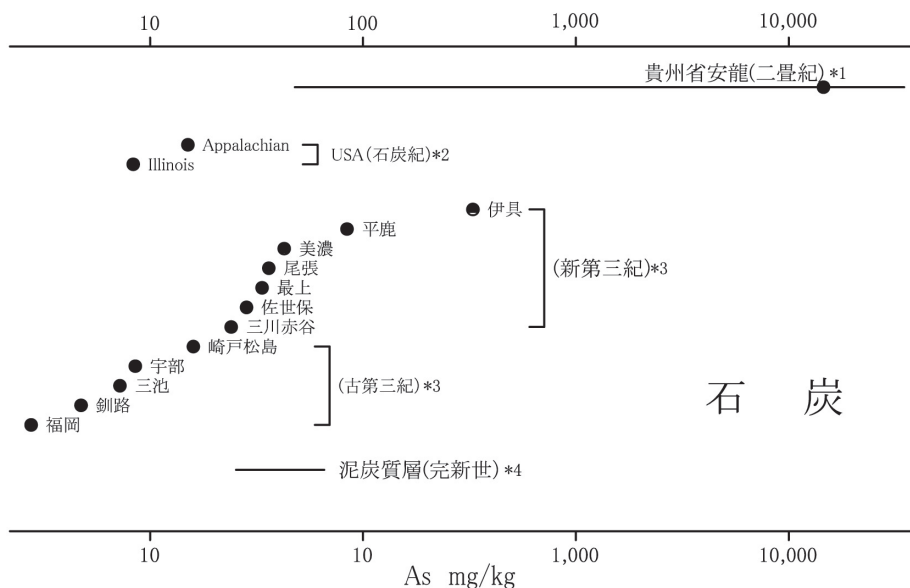


図-4 石炭・泥炭中のヒ素全含有量
1: Ding et al.⁵⁰⁾, 2: Gluskoter et al.⁴⁸⁾, 3: 木村⁴⁹⁾, 4: 久保田ほか⁴²⁾。

Fig. 4 Arsenic contents in coals and peat.
1: Ding et al. (2001), 2: Gluskoter et al. (1977), 3: Kimura (1993), 4: Kubota et al. (2000).

流紋岩 4.3 mg/kg (n=2), 花崗岩 1.3 mg/kg (n=116) である。Turekian and Wedepohl⁵⁵⁾ は超塩基性岩 1.0 mg/kg, 玄武岩 2.0 mg/kg, 高カルシウム花崗岩 1.9 mg/kg, 低カルシウム花崗岩 1.5 mg/kg を平均ヒ素全含有量としている。これらから、いずれの岩石も 1.0 ~ 4.3 mg/kg の範囲にあり、岩種による差はほとんどない。

寺島・石原^{56), 57)} は日本の白亜紀・古第三紀の花崗岩類中の微量元素 (Cu, Pb, Zn, As, S) の濃度を報告した。それによると、平均ヒ素全含有量は北上山地 2.1 mg/kg (n=37), 阿武隈高地 0.6 mg/kg (n=25), 領家帯 0.7 mg/kg (n=45), 山陽帯 2.8 (n=48), 山陰帯 1.3 mg/kg (n=44) であり、花崗岩類についても分布域及び岩相による差はほとんど認められない。

3.5 変成岩のヒ素全含有量

変成岩のヒ素全含有量は火成岩とほぼ同様である。Boyle and Jonasson⁵⁶⁾ によると、緑色岩 6.3 mg/kg (n=45), 片麻岩 1.5 mg/kg (n=7), 片岩 1.1 mg/kg (n=9) 等である。

福岡市内の丘陵地の井戸水から基準値を超えるヒ素が検出され、その原因究明調査として帯水層である三郡変成岩の岩石中のヒ素含有量が測定された (図-2)⁵⁸⁾。それによると、ケイ質片岩や泥質片岩は 4 mg/kg, 緑色片岩 7 mg/kg といずれも一般的な値を示したが、蛇紋岩はやや高く 25 mg/kg, その蛇紋岩体を取り囲むように分布する滑石片岩からは異常に高いヒ素 (180 ~ 440 mg/kg) が検出された。これは、滑石片岩に Co-Ni-As-S 系の鉱物である硫ヒニッケル鉱や輝コバルト鉱が含まれていたためである^{59), 60)}

3.6 地球化学図におけるヒ素の分布

地球化学図⁶¹⁾ が公表されて、日本列島の地殻表層における種々の元素の全含有量分布への理解が急速に深まった。試料は河川堆積物であり、採取地点より上流域に分布する岩石や堆積物、土壌等を河川が流下際に削剥・混合してできたものと考えられる。採取密度は 10 × 10 km に 1 試料である。ヒ素については、< 1 ~ 2,010 mg/kg の範囲を示している。平均 (算術平均値) は 9.3 ± 7.5 mg/kg (n=3,024) が与えられた⁶¹⁾。ここで分析された試料は、河川堆積物のうちで細粒部分 (径 0.18 mm 以下) であり、地質学的粒度区分によれば細粒砂 (1/4 ~ 1/8 mm) 以下の細かな粒子の集合を指すので、上述した沖積層の細砂混じりシルト・粘土とみなすことができる。したがって、地球化学図に示されたヒ素全含有量の平均値は第四紀沖積層のそれと大差はないといえる。

4. 水圏におけるヒ素の存在度

雨水や河川水、海水中のヒ素の濃度を見ると概ね 0.00145 ~ 0.0017 mg/L (表-5) と似通った値をとっている。ヒ素は地圏に限らず水圏においても、どこに

でも存在する“ユービキタス元素”である。その濃度は、環境基準 (< 0.01 mg/L) の 6 分の 1 程度である。

4.1 雨水のヒ素濃度

雨水のヒ素濃度 (表-5) は、Kanamori and Sugawara⁶²⁾ によるもので、1959~1960年にわが国の各地 39カ所で採取された雨の試料 300種の平均値 (0.0016 mg/L) である。この平均値の雨水における塩化物イオン平均値 (1.92 mg/L)⁶²⁾ に対する濃度比 (As/Cl) rain は、海水における濃度比 (As/Cl) sea に比べると 30,000 倍も高い⁶³⁾。この倍率は種々のイオンに対しても同様に求めることができ、濃縮比といわれる指数であって、雨水中の成分が海水以外にも供給源をもつかどうかの判定に有用である。雨水中のヒ素の大きな濃縮比は、ヒ素が海水に比べ雨水中に異常に濃縮していることを意味するので、明らかに人為起源の物質と見なされ、石炭の燃焼、硫化砒の精錬によって大気中に放出されたことを裏付けている⁶³⁾。

Boyle and Jonasson⁵⁴⁾ はカナダの雨水中のヒ素濃度として 0.00144 ± 0.00217 mg/L (n=48) を報告している。極く最近の雨水中のヒ素濃度としては、南西フランスにおける 0.0018 ± 0.0001 mg/L (n=5)⁶⁴⁾ という分析値がある。これらの値は上記の日本における平均値と誤差の範囲で一致している。

4.2 河川水のヒ素濃度

Kanamori and Sugawara⁶⁵⁾ は 1955~1961 年にかけてわが国の代表的な 40 河川について河川水を採取し、ヒ素濃度を分析した。その結果は 0.00025 ~ 0.0077 mg/L の範囲を示し、平均値は 0.0017 mg/L を与えた (表-5)。徳永⁶⁶⁾ は 1980~1982 年度に福岡県内の主要 7 水系、56 地点で河川水中のヒ素濃度を分析し、ほぼ同様な値 (水系別の平均値で 0.0003 ~ 0.0030 mg/L) を報告した。

同一河川についてのヒ素濃度の経年変化については、調査研究例がほとんどない。筑後川のヒ素濃度は Kanamori and Sugawara⁶⁵⁾ によると 1955~1961 年当時は国内で最高 (0.0077 mg/L) であったが、その後の徳永⁶⁶⁾ の調査 (1980~1982 年度) による 8 地点での測定では平均値 0.0011 mg/L で、日本の河川水の平均値よりも低い値であった。一方、筑後川の南側に位置する矢部川水系においては福岡県内で最も高いヒ素濃度 (1980~1982 年度, 8 地点, 平均値 0.0030 mg/L) が徳永⁶⁶⁾ によって報告されたが、その後の近藤ほか⁶⁷⁾ の分析 (1996~1998 年度, 10 地点, 平均 0.0017 mg/L) では日本の河川平均とほぼ同じ濃度に低

表-5 水圏におけるヒ素濃度

Table 5 Arsenic concentrations in hydrosphere.

項目	As (mg/L)
雨水	0.0016
河川水	0.0017
海水	0.00145
温泉水	0.3 (max. 130)
地熱水	0.57 (max. 25.7)

下している。

4.3 海水のヒ素濃度

Ishibashi et al. (1960)⁶⁸⁾ は日本近海5カ所において表層海水中のヒ素濃度を測定し、0.003～0.006 mg/L、平均値0.004 mg/Lという値を報告した。また、Boyle and Jonasson⁵⁴⁾ は0.00257 ± 0.00198 mg/L (n=183)を示した。地球化学の教科書では、Mason and Moore²⁹⁾ は0.0026 mg/Lを、Faure³⁰⁾ は0.0017 mg/Lを採用している。最近、Norman⁶⁹⁾ は海水中のヒ素濃度として0.00145 mg/Lを挙げているので、表-5にはこの値を示した。Cutter et al.⁷⁰⁾ は西大西洋において、南米ウルグアイ沖からカリブ海バルバドス沖までの約1.1万kmを調査してヒ素濃度とその化学形態を分析したが、同時に途中4地点では深度5,200 mまでの海水中のヒ素濃度プロファイルをも明らかにした。それによるとアマゾン河沖合では明らかにヒ素濃度は下がっており、それを除くと西大西洋表層海水の平均値は0.00122 ± 0.00016 mg/Lで大部分(85%以上)が五価の無機ヒ素からなる。

4.4 地下水のヒ素濃度

正常な地下水中のヒ素濃度として、Onishi⁷¹⁾ は0.00008～0.022 mg/L、平均値0.00256 mg/L (n=18)を挙げ、Boyle and Jonasson⁵⁴⁾ は0.00001～0.800 mg/L、平均値0.0179 mg/L (n=45)と報告している。Reimann et al.⁴⁷⁾ によると、ノルウェー、エチオピア、スロバキア、ドイツでの最近の分析値は、どこも0.001 mg/L以下となっている。これらのデータは、採水場所や試料数も限られているので、特定地域の地下水のバックグラウンド値としての意味しかない。

一方、日本における状況は1986年に発行された「日本の地下水」⁷²⁾ によく現れていて、「わが国の地下水の水質は一般に非常に良好で、そのまま十分飲用に適しているものが多い。しかし最近になって、飲料用地下水の有機塩素系化合物による汚染が各地で見出され、社会的な問題として注目を集めるようになった。」と書かれている。しかし、その当時までに通常の地下水の水質調査でヒ素が検出されたり、問題視されたりしたことはなかったようである。というのは、1987年に当時の建設省河川局が編集した「地下水水質年表」⁷³⁾ にも、水質分析すべき項目にヒ素は含まれていない。そのため、1980年代までは地下水中のヒ素濃度に関する

全国的な統計資料は見当たらない。ただし、水道原水としての水質試験で地下水から基準(当時は0.05 mg/L)を超える事例がいくつかの地方自治体で知られていた。たとえば宮崎県⁷⁴⁾、佐賀県⁷⁵⁾、岐阜県⁷⁶⁾等がその例である。

ところが、1992年にWHOの勧告を受けて厚生省が水道水質基準を改正し、ヒ素の基準を0.05から0.01 mg/L以下に強化してからは状況が大きく変わった。図-1に明らかなように、1993(平成5)年度からヒ素の基準超過井戸数が急激に増加し、毎年全国で40～50カ所で基準超過井戸が見つかる。これは、全国の各自治体で行われている概況調査結果を環境省が取りまとめたもの⁴⁾で、環境白書にも公表されている。この調査は、地下水の水質状態を把握するために、区域内を1～10 kmのメッシュにわけ、各区画1地点ずつ、毎年数区画単位実施しているものである。したがって、汚染井戸の本数には違いないが、汚染した地区数と読み替えることができる。汚染が見つければ、次に汚染範囲を確認するための詳細調査あるいは定期的モニタリング調査が行われるが、汚染原因を特定するためには多大の労力と時間、そして専門的な知識や判断が求められる。

一方、わが国の水道統計(平成17年度版)⁷⁷⁾を見ると、水道水の原水は日本国内の5,235箇所採取されており、その60%が地下水に頼っている。原水の水質分析値をみると、ヒ素濃度は、採水箇所の0.4%に当たる22箇所水道水質基準(<0.01 mg/L)を超えている。なお、基準以下ではあるがヒ素が検出(>0.00 mg/L)された箇所は12.4%に当たる648箇所ある(表-6)⁷⁷⁾。水道水源のうち深井戸が占める割合が約70%弱と高いことから、深井戸においてヒ素汚染が深刻であるという指摘⁷⁸⁾があるが、これはヒ素の起源を考えるうえで注目すべき点である。

米国全土の地下水中のヒ素について、Welch et al.⁷⁹⁾は包括的な研究をおこなった。それによると、地下水30,000試料の約半分はヒ素濃度が0.001 mg/L以下を示したが、約10%は0.01 mg/Lを超過した。超過は古い地質からなる東部よりも若い地質からなる西部に多い傾向があり、pHやリンイオン濃度との関係から、ヒ素は吸着媒体である水酸化鉄からの溶出の可能性が高いと述べている。

表-6 日本の水道水の原水におけるヒ素濃度(平成19年度)

Table 6 Arsenic concentrations in untreated waters for water supply service in Japan.

項目	原水採取箇所	ヒ素検出箇所	
		0.001～0.010 mg/L	ヒ素基準超過箇所 > 0.010 mg/L
全 体	5,309	637	21
内 訳	表 流 水	1,026	129
	ダム・湖沼水	304	26
	地 下 水	3,194	376
	そ の 他	785	106

4.5 温泉水のヒ素濃度

温泉にはヒ素を含むものがある。昭和23(1948)年に制定された温泉法によると、天然水1kg中にヒドロヒ酸イオン(HAsO_4^{2-})1.3mg以上か、またはメタ亜ヒ酸(HAsO_2)を1mg以上含むものは温泉と認定される。したがって、総ヒ素イオン濃度が0.7mg/kg以上ならばたとえ水温が25℃以下でも温泉になる。

保田⁸⁰⁾によれば、日本の温泉水の平均ヒ素濃度は0.3mg/kg(表-5)であるから、ヒ素を含む温泉は決して珍しくない。環境省による温泉の飲用基準(平成19年10月1日改正)は、1日あたりの飲用の総量(1,000×0.1/A mL, A=当該温泉の1kg中に含まれる総ヒ素量(mg))及び成分の総摂取量(ヒ素の許容量:0.1mg/日)を定めている(表-7)。たとえば、ヒ素0.20mg/kgを含む温泉ならば、飲用総量は1日当たり0.5リットルまでとなる。高い濃度の温泉水の場合、地元の保健所とか保険福祉事務所などにより飲用不可の指示がなされるが、入浴自体には何ら健康上の問題はない。

1950年代までに判明したヒ素濃度の高い温泉のリストが、日本鉱産誌⁸¹⁾にある。上位には豊川温泉(現在の島根県大谷温泉)130mg/kg($\text{HAsO}_4^{2-}=242.9$ mg/kg)、甲斐鉍泉(山梨県)74mg/kg、金磯鉍泉(宮崎県)46mg/kg、城山鉍泉(栃木県)27mg/kg、三石鉍泉(岡山県)19mg/kg等が挙げられている。豊川温泉の値は岩崎(1948)⁸²⁾の引用と思われる。

湯原・瀬野⁸³⁾によれば、別府温泉(大分県)のヒ素濃度の平均値は0.217mg/Lであり、高温の含食塩泉が多い鉄輪温泉で特に高く0.633mg/Lに達する。鉄輪温泉のヒ素はゲルマニウムやカドミウムと正の相関を示すが、金や銀とは相関しない⁸³⁾。

恐山温泉(青森県)からも0.03~39.5mg/kgという高い値が報告⁸⁴⁾されている。近年、この恐山の地下ではヒ素に富む温泉型の金鉍床が現在も盛んに形成されつつあることが明らかになり、熱水におけるヒ素と金との強い親和性が再認識された⁸⁵⁾。

Sakamoto et al.⁸⁶⁾は日本の主要な地熱地帯の温泉水79試料を採取し、ヒ素をはじめアンチモン、水銀の濃

度を報告している。それによると、ヒ素濃度の平均値は1.23mg/Lで、最も高い値は大沼温泉(秋田県)の8.5~9.5mg/L、ついで手洗温泉(鹿児島県)の4.5~7.2mg/Lである。興味深いのは、ヒ素はアンチモンと正の相関を示すが、水銀とは全く相関しない点である。

Tanaka⁸⁷⁾は1980年代末に、日本の火山性地熱地帯の温泉のヒ素濃度を調査した。それによると、七釜・二日市温泉(兵庫県)、法性の湯(群馬県)、中山平温泉(福島県)、トコロ温泉(秋田県)、酸ヶ湯(青森県)において特に濃度が高い。全国30か所の温泉水のヒ素の濃度範囲は0.001~25.71mg/kgであり、平均値は0.57mg/kgとなっている。一般に泉温が高いほど、また泉質がアルカリ性よりも酸性ほどヒ素濃度が高い傾向があること、さらにヒ素は含まれるアンチモンや鉛の濃度と正の相関を示すことを明らかにした。

八甲田山系では近年活発な地熱活動が確認され、新しい温泉が誕生している。それらはヒ素濃度が高く、まんじゅう蒸かし湯温泉は27mg/L、新わたり鳥の湯温泉は20mg/Lに達する⁸⁸⁾。

最近、草津温泉のヒ素の起源に関して非常に興味深い研究成果⁸⁹⁾が示された。それは、草津温泉の4つの源泉の温泉水が過去40年という長期にわたって採水され、保管されてきたが、その全試料水について、ヒ素をはじめ微量成分の濃度が測定され、公表されたからである。その結果、万代鉍源泉に限って1980年代半ばから1990年代半ばにかけてヒ素濃度は急激に増加したが、最近では約10mg/Lで推移していること、ヒ素濃度は溶存鉄イオン、硫酸イオンと同一のモル比で経年変化していることが明らかになった。このことから、ヒ素の起源は硫ヒ鉄鉍(FeAsS)であることが特定されたが、この源泉がもともと硫黄を掘削中、坑道より突如湧出した経過があることから、硫黄鉍床の下部は硫化鉄からなり、特に硫ヒ鉄鉍に富むことが示唆された。

4.6 地熱水のヒ素濃度

従来、わが国では天然蒸気を地熱と呼び、天然蒸気が現れているところを地熱地帯と呼んできた⁸¹⁾。した

表-7 ヒ素についての各種基準一覧

Table 7 Various standards for arsenic.

	ヒ素の基準値	備 考
環境基本法 公共用水域の水質汚濁に係る人の健康の保護 に関する環境基準	0.01 mg/L 以下	昭和46年環境庁告示第59号 基準値は年間平均値
環境基本法 地下水の水質汚濁に係る環境基準	0.01 mg/L 以下	平成9年環境庁告示第10号 基準値は年間平均値
土壌汚染対策法 土壌溶出量基準	0.01 mg/L 以下	平成15年環境省告示第18号 検液のpH 5.8~6.3
水道法 水質基準	0.01 mg/L 以下	平成19年厚生労働省令第135号
食品衛生法 ミネラルウォーター類の原水基準	0.05 mg/L 以下	平成10年3月改正
海洋汚染防止法(水底土砂に係る判定基準) 溶出量基準	0.1 mg/L 以下	検液のpH 7.8~8.3
水質汚濁防止法 排水基準	0.1 mg/L 以下	
温泉の飲用利用基準(許容量) 1日における総摂取量	0.1 mg/日 以下	平成19年環自総発第071001002号

がって、地熱地帯には地下に割れ目があって、マグマによって熱せられた蒸気が上昇している。そのような地熱地帯は、1950年代にはすでに57カ所⁸¹⁾存在することが分かっていたが、そこに地熱井を掘り、蒸気や熱水を回収して実用的な発電事業が始まったのは、1966年の松川地熱発電所(岩手県)が最初である。翌年には大岳地熱発電所(大分県)が稼働し始め、現在、国内では18カ所で地熱発電がおこなわれている。ところが稼働し始めて間もなく、地熱発電所の排水には例外なく、かなりの濃度でヒ素が含まれていることが分かった。たとえば、森(北海道)では4.0~7.9 mg/kg、大沼(北海道)5.2~10.6 mg/kg、葛根田(岩手県)1.8~3.2 mg/kg、澄川(秋田県)13~15 mg/kg、鬼首(宮城県)0.5~3.9 mg/kg、大岳(大分県)0.7~2.1 mg/kg、八丁原(大分県)3.8~4.1 mg/kgなどである^{87), 90), 91)}。Tanaka⁸⁸⁾は地熱水中のヒ素濃度の平均値として0.57 mg/Lを与えている(表-5)。そのため、地熱発電所内に還元井を掘って排水を地下に戻したり、ヒ素除去処理によって排水基準(0.1 mg/L)以下にして放流することが行われている。なお、高橋ほか⁹¹⁾はヒ素の分別定量法を確立し、大岳・八丁原地熱水は2~5 mg/Lのヒ素を含み、その72~100%は三価の無機ヒ素であることを明らかにしている。

地熱水にヒ素を含む事例は世界中でも同様である。たとえば、フィリピン・ミンダナオ島のアポ山には地熱井が30カ所掘削されたため、その下流域の河川水は0.2 mg/L以上の濃度のヒ素に汚染されていて、住民に慢性ヒ素中毒が多発している⁹²⁾。ニュージーランドの深部地熱水についての最近の分析値をみると、Wairakeiでは2.9~3.2 mg/L、Kawerauでは3.1~4.8 mg/Lである⁹³⁾。チリの北部にエル・タチオ(El Tatio)という有名な間欠泉がある。標高4,300 mの高地にあるために約86°Cで沸騰しているNa-Cl質の熱水が、付近一帯80ヶ所で噴き出している。筆者が鉱床調査(1981年)中に立ち寄った時は、間欠泉が高さ6~7 mにも達していた⁹⁴⁾。この熱水(pH=6.5~7.8)は高濃度のヒ素を含むことで知られているが、最近の報告⁹⁵⁾によると平均(n=9)で34 mg/Lを示し、アンチモン(2.7 mg/L)やバナジウム(0.12 mg/L)を伴っている。

5. 水圏におけるヒ素の化学種

5.1 ヒ素を含む水の場合

水の存在下でのヒ素は+5価、+3価及び0価として存在する。これらのヒ素及びヒ素化合物の安定領域は、酸化還元電位(Eh)と水素イオン指数(pH)で表わすと理解しやすい。図-5にヒ素のEh-pH図⁹⁶⁾を示した。ここでは25°C、1気圧下での水の安定領域内のヒ素(As=10⁻⁶ mol/L=0.075 mg/Lのとき)の化学形態が示されている。注目したいのは、ヒ素はその大部分がオキシアニオン(H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, AsO₃³⁻)の形で存在し、陰イオン

ンとして動く点である。これは陽イオンで動く鉛やカドミウムとは基本的に異なる。

5.2 ヒ素・鉄・硫黄を含む水の場合

天然水中にヒ素がある程度高い濃度で認められる場合、As-H₂O系(図-5)よりもAs-Fe-S-H₂O系⁹⁷⁾に近い水質を示すことが多い(図-6)。後者の場合、酸化還元電位が高い(酸素分圧が高い)環境では、ヒ素は鉄と結びついてスコロド石(FeAsO₄·2H₂O)として存在するか、フェリハイドライト(Fe(OH)₃)に吸着されて存在する。また、フェリハイドライトの領域内にシュベルトマナイト(Fe₈O₈(OH)₆(SO₄)·nH₂O)が生じることがある。この鉱物は、低結晶質の準安定相であるため、時間経過とともに脱水してゲーサイト(FeOOH)そして赤鉄鉱(Fe₂O₃)へと変化する⁹⁸⁾。

図-6はヒ素、鉄、硫黄がある濃度(10⁻⁶ mol/L)における常温での安定関係を示したものであるが、かなり複雑で分かりにくい。そこで、酸化環境下でのpH変化によるイオン種の組み合わせ整理してみると、pH<2(Fe³⁺+H₃AsO₄), pH=2~3.5(Fe(OH)²⁺+H₂AsO₄⁻), pH=3.5~5(スコロド石+H₂AsO₄⁻), pH=5~6.5(フェリハイドライト+H₂AsO₄⁻), pH=6.5~10.5(フェリハイドライト+HAsO₄²⁻), pH=10.5~11.5(Fe(OH)₄⁻+HAsO₄²⁻), pH>11.5(Fe(OH)₄⁻+AsO₄³⁻)となる。

6. 亜ヒ酸製造による公害

17世紀に中国で著わされた「天工開物」という技術書には、ヒ素(硫ヒ鉄鉱などの鉱石)を焙焼して白ヒ(亜ヒ酸)をとる方法が挿絵付きで書かれている⁹⁹⁾。その図は、土呂久を記録する会¹⁰⁰⁾が描いた「亜ヒ焼き窯」の復元図と原理的には同じである。筆者は1963年に卒論研究で野外地質調査をしていて、新木浦鉱山の金子坑付近でいくつかの同様な形式の亜ヒ焼き窯跡に遭遇したことがある^{21), 101)}。当時、その窯のある山の斜面は、草木がすべて枯れてはげ山と化し、周りの植林された山とは明らかに違った異様な光景を示していた。

国内でも1920年代から1960年代にかけて、北から遠ヶ根(岐阜県)、檜銀井谷・赤磐(岡山県)、鹿ノ谷・左ノ山・笹ヶ谷(島根県)、金ヶ峠・北平(山口県)、新木浦・三菱尾平(大分県)、土呂久・萱野・見立・松尾(宮崎県)の各鉱山において、錫や銅、あるいはタングステン鉱石とともにヒ素が採掘され、自山で焙焼して亜ヒ酸を製造^{19), 102), 103)}したり、近くの精錬所に送って精錬した¹⁰²⁾。

6.1 土呂久鉱山地域

宮崎県高千穂町にあった土呂久鉱山では、スカルン鉱床内に鉛・亜鉛に富む鉱体と錫・ヒ素に富む鉱体があり、古くは慶長及び元禄年間に盛んに稼行された

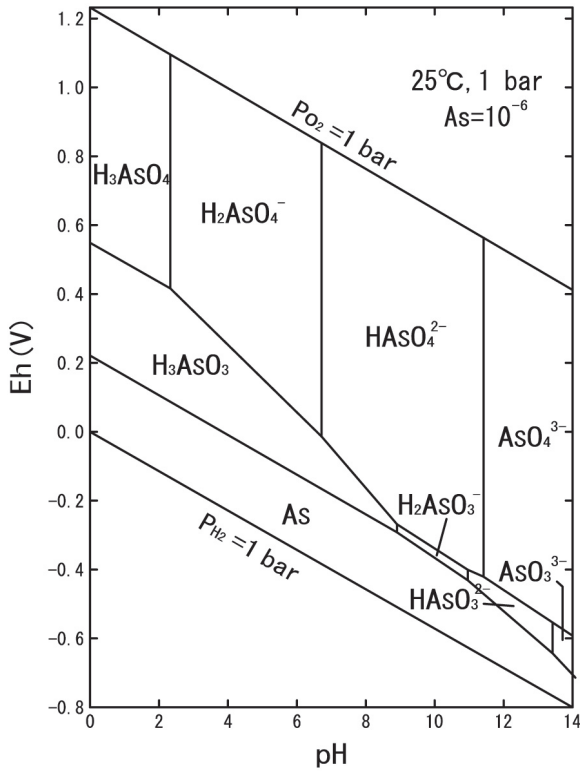


図-5 ヒ素を含む水 (As-H₂O系) の Eh-pH 図
Fig. 5 Eh-pH diagram for the As-H₂O system.

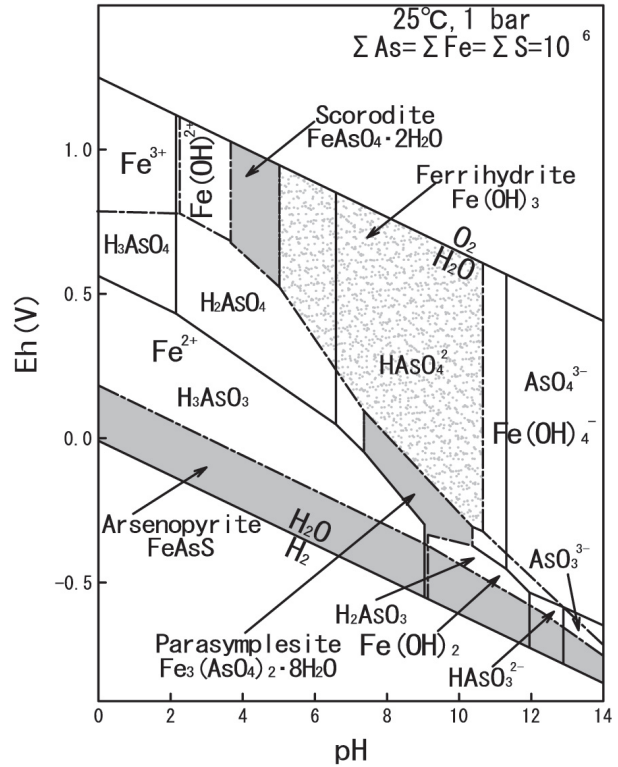


図-6 ヒ素・鉄・硫黄を含む水 (As-Fe-S-H₂O系) の Eh-pH 図
Fig. 6 Eh-pH diagram for the As-Fe-S-H₂O system.

104)。明治中期（1890年代）になって、錫鉱石とともに多産した硫ヒ鉄鉱から亜ヒ酸が地元ではじまり、第二次大戦前後の休止期を経て、1954～1962年の閉山まで続いた。製造法は、まず硫ヒ鉄鉱を金づちで碎き、水を加えて足で踏み、次に素手でこねて団子状にして窯の中の鉄板の上に並べ、薪で焼いたという¹⁰⁵⁾。亜ヒ焼き窯は最盛期には7基あり、それらから逸散するガスも多量で、長年にわたって住民の身体を蝕んだ¹⁰⁵⁾。また、亜ヒ焼き窯の焼き殻は長年集落を貫く河川（土呂久川）に捨てられていたため、飲料水や農業用水をも汚染した¹⁰⁰⁾。そのため、住民の中に慢性ヒ素中毒患者が見つかり、1972年になって環境庁は土呂久の慢性ヒ素中毒症を第4の公害病に指定した。その後の訴訟に関する経過は、「記録・土呂久」¹⁰⁰⁾や「鉱毒・土呂久事件」¹⁰⁵⁾などに詳しい。1990年に最高裁で和解が成立し、土呂久公害認定患者として146人が認定された¹⁰⁰⁾。

6.2 松尾鉱山地域

宮崎県児湯郡木城町にあった松尾鉱山は、自然金を伴う硫ヒ鉄鉱、黄鉄鉱、磁硫鉄鉱、石英からなる鉱脈を採掘し、硫ヒ鉄鉱は1933～1939年の間、自山で焙焼して亜ヒ酸を製造した¹⁰²⁾。1950年代も300トン/月の鉱石（ヒ素品位、7～8%）を生産¹⁰⁶⁾したが、1958年に閉山となった。閉山から20年以上経って、焙焼炉及びずり堆積場の周辺等のヒ素濃厚汚染地に居住していた住民の中に慢性ヒ素中毒、じん肺が顕

在化し、鉱業権者である日本鉱業（現在の新日鉱ホールディングス）に対し損害賠償請求訴訟が行われた。1983年に宮崎地裁で原告が勝訴、被害者は毎年検診を受け、損害金を受け取っていたが、2009年7月になって、会社側との間で被害者26人は賠償金や治療費の将来分の金額を一括して受け取る協定を結んだ¹⁰⁷⁾。

6.3 笹ヶ谷鉱山地域

笹ヶ谷鉱山は鳥根県鹿足郡津和野町に位置し、主に銅・亜鉛鉱からなるスカルン鉱床を稼行した。記録によると発見は古く、弘安年間（1278～1287年）である¹⁰⁸⁾。付随して産出した硫ヒ鉄鉱は、鉱山内に設置された亜ヒ酸製造工場で1920～1948年まで処理がなされた¹⁰⁴⁾。戦後、ヒ鉄の推定埋蔵量は約2万トン（ヒ素品位2.5%）と見積られ、亜ヒ酸の粗鉄を毎月数百トン生産したようである¹⁰²⁾。1960年になって、鳥根県は鉱山周辺地域においてヒ素による環境汚染を確認し、住民健康調査を実施した。その結果、ヒ素濃厚汚染地域に居住する住民の中に慢性ヒ素中毒患者が見出され、公害病として15人が認定された¹⁰⁹⁾。

6.4 遠ヶ根鉱山地域

遠ヶ根鉱山は岐阜県恵那郡蛭川に位置し、石英斑岩及び花崗斑岩中に発達した硫ヒ鉄鉱・鉄マンガン重石・石英脈を1939年から採掘した。硫ヒ鉄鉱については自山で焙焼し亜ヒ酸を製造した¹⁰²⁾。大雨により沈殿池のヘドロが流出し、稲が枯れたことなどにより、

1957年に閉山⁷⁶⁾。1972年、岐阜県は住民健診を行うとともに、沈殿池やずり山、鉦山施設の覆土工事を実施、残存していた亜ヒ酸の粗鉦を回収・処理した⁷⁶⁾。当時、坑内水のヒ素は本坑で0.41 mg/L、二坑で0.23 mg/Lを示したが、流量が極めて少なかったため、和田川のヒ素濃度は0.02 mg/L以下であった¹¹⁰⁾。また、鉦山から9 km下流の和田川の底質には、50～60 mg/kgのヒ素が主に懸濁物質として含まれていた。しかし、鉦山周辺の井戸水、湧水、河川水の水質調査（1972年）の結果では、当時の水質基準（<0.05 mg/L）を超えるヒ素は認められなかった⁷⁶⁾。

7. 河川水のヒ素汚染とその原因

河川水中のヒ素濃度は、平均値0.0017 mg/L（表-5）程度であって、人の健康の保護に関する環境基準（0.01 mg/L以下）を越えることはまずない。このことは、たとえば河川水質年鑑¹¹¹⁾を見てもわかる。2002年における全国河川の水質分析結果では、864地点（4,739検体）のうちで基準を超過したのはわずか2地点であった。

ところが、河川水によっては採水地点にもよるが、異常に高いヒ素濃度の報告事例がいくつか知られている。詳しい調査の結果、それらはかつて鉦山廃水が河川に直接放流されていた場合であったり、ヒ素に富んだ温泉水や湧水が混入している場合であって、比較的特殊なケースである。代表的な例は次のようである。

7.1 北上川上流の例

岩手県北上川上流では、旧松尾鉦山が硫黄及び硫化鉦（黄鉄鉦及び白鉄鉦からなる）¹¹²⁾を採掘（1888～1972年）した際に、坑道から流出した大量の廃水がもとで河川水が赤水化し、しかもそれに高濃度のヒ素が含まれていたため、1920年代から鉦毒水問題として表面化し長期にわたって社会問題となった¹¹³⁾。そのため、岩手県は1982年に国の支援を受けて大規模な中和処理施設を現地に建設したが、その処理事業は現在も独立行政法人石油天然ガス・金属鉦物資源機構（JOGMEC）によって継続されている。坑廃水原水のヒ素濃度は2.84 mg/L（1982年）からやや低下して1.06 mg/L（2003年）にはなったが、坑廃水の水量（17.5 m³/分）には変化がなく、今後も流出が続く限り半永久的に処理事業は継続されることになっている¹¹⁴⁾。

7.2 豊平川の例

札幌市の約98%の水道水をまかなっている豊平川は、場所によってはヒ素を含んでいることが知られていた¹¹⁵⁾。そのヒ素の起源は豊羽鉦山（1914～2006年操業）の鉦山排水と定山溪温泉の二つが当初考えられたが、鉦山排水については現在も処理が行われ、処理水は水道原水取水地点よりも下流に放流されている¹¹⁶⁾ことから、また温泉街よりも上流ではヒ素が検出さ

れなかったことから、ヒ素の起源は温泉によることが特定された¹¹⁷⁾。ヒ素を平均して3.1 mg/L¹¹⁶⁾、¹¹⁸⁾含む温泉は、河床からも湧出しており、また温泉旅館からの温泉排水が豊平川に混入している。定山溪温泉のヒ素の形態は、三価のヒ素が70%、五価のヒ素が30%という報告がある¹¹⁹⁾。三価のヒ素は下流に行くにしたがって五価に酸化され、濃度も減少している¹¹⁶⁾。これら温泉水やホテルや旅館からの排水は下水処理場で処理されて放流されおり、また下流では支流の合流によって自然希釈¹¹⁶⁾され、さらに札幌市の浄水場におけるろ過処理によりヒ素の大部分は除去されている¹¹⁶⁾。辰巳ほか¹²⁰⁾は、豊平川の本流及び支流について多くの地点でヒ素濃度を、また底質についてはヒ素含有量、溶出量及び形態別抽出量を報告した。さらに豊平川扇状地内の底質や土壌では、ヒ素含有量は最高200 mg/kg（底質茨戸湖）を示し、鉄含有量と正の相関を示すことを明らかにした。

7.3 猪名川水系の例

猪名川は兵庫県の東南部を流下する流路長43 kmの河川であり、支流は延べ218 kmに及び¹²¹⁾、尼崎市内で淀川水系に流入している。この猪名川本流の中流域に位置する水質観測点で、1995年1月17日に発生した兵庫県南部地震の直後に、環境基準を超えるヒ素が検出された¹²²⁾。猪名川中流域には、かつて多田銀山などの多くの小鉦山が開発されたため、無数の旧坑が存在することから、ヒ素のみならず他の重金属による汚染が懸念された。そのために水質や底質調査、汚染源に関する研究が行われた¹²¹⁾、¹²³⁾、¹²⁴⁾。その結果、猪名川の三つの支流（野尻川、塩川、矢間川）に限ってヒ素濃度が0.011～0.032 mg/Lと高いことが分かり、さらにこれらの流域には高濃度のヒ素を含んだ湧水（最大0.62 mg/L）の存在が確認された。一方、田結庄ほか¹²⁴⁾は、多田銀山旧坑の酸化銅鉦石から二次鉦物としてオリブ鉦（Cu₂(AsO₄)(OH)）を見出し、湧水中のヒ素はオリブ鉦のような水溶性ヒ素鉦物に由来すると推定している。

8. 地下水のヒ素汚染事例

水道水質基準が改定され0.05 mg/Lから0.01 mg/Lに強化された1993年12月以降、自治体による地下水概況調査にヒ素の項目が必ず加えられるようになって、汚染事例が急増した。このことは、概況調査結果の全国集計⁴⁾でも明らかである（図-1）。

地下水からのヒ素の検出を発端に地球化学的な研究や自治体による組織的な原因究明調査が各地で行われた結果、ヒ素の起源と汚染機構に関する知見が急速に進展した。そのもととなった代表的な汚染調査・研究事例を以下に述べる。

8.1 仙台市の地下水ヒ素汚染

基準改定前の代表的な調査研究例として「仙台市における地下水中のヒ素濃度」¹²⁵⁾がある。これは1978年1～5月に井戸水40例について測定したもので、ヒ素は $<0.001 \sim 0.035$ mg/L (平均 0.0073 mg/L)を示したが、すべて当時の水道水質基準(<0.05 mg/L)を満たしていた。金子¹²⁵⁾はヒ素濃度の比較的高い水がpHが7.0以上を示すことに注目し、さらに室内実験で水酸化鉄からのヒ素の脱着・溶出がアルカリ性で起こることを検証して、ヒ素は堆積物起源と考え、地下水が流動するにしたがって起こる水質変化もヒ素の溶出を支配する要因の一つであると結論した。この考えは今でも広く支持されていて、地下水の化学進化による水質変化・pH上昇による吸着媒体である水酸化鉄からのヒ素の溶出説につながっている。

最近の地下水水質調査結果は、仙台市役所ホームページの公害関係資料集(平成16～19年度)¹²⁶⁾によって公表されている。それによると、概況調査が毎年約30箇所で行われているが、ヒ素が基準超過した件数は年に1～0件で、濃度は最大 0.031 mg/Lであり、上記30年前の測定結果¹²⁵⁾とほとんど変化はないようである。このことから、同市のごく一部で検出される地下水ヒ素汚染は、自然的原因によるといえる。

8.2 熊本市南部の地下水ヒ素汚染

熊本市南部の緑川中・下流域にあたる沖積平野から、広範囲(東西20 km, 南北10 km)にわたってヒ素が井戸水から検出された¹²⁷⁾。濃度は $<0.005 \sim 0.066$ mg/Lである。ヒ素が検出された井戸の深度は30～50 mに集中しており、その帯水層は更新統の島原海湾層で、海成の有明粘土層によって覆われているために被圧された停滞型の地下水を伴っている。水質はNa-HCO₃型を示し、還元性であるため、水酸化鉄からのヒ素の溶出が生じていると考えられた¹²⁷⁾。最近、宇城地域の地下水についてヒ素の三価と五価の分別分析がなされた。その結果、基準を超えるヒ素はその88～99%が五価であることが判明している¹²⁸⁾。

8.3 福岡県南地域の地下水ヒ素汚染

福岡県大川市で水質分析した井戸水12件のうち10件からヒ素が基準を超えて検出され、その事実はただちに公表された(1994年3月)。工場等は皆無の広大な田園地帯である筑後平野の一角での検出であり、水道水質の新基準が施行(1993年12月)された直後でもあったので、地元では大きな社会問題になった¹²⁹⁾。それは井戸水の検査・分析件数の多さからも理解される。自治体による検査数は752件、住民による自主検査数は10,921件にも達した。その結果、総数11,673件のうち2,635件(22.6%)の井戸水が基準を超えていて、汚染範囲は東西5 km, 南北15 kmの広域に及ぶことが、わずか数か月の間に判明した。この調査経緯は絶えず一般に周知されたので、結果的にはヒ素汚染が広域過ぎ

て、人為的ではありえないことを多くの人が理解する礎になった¹²⁹⁾。健康診断とともに汚染原因調査が進められ、特にボーリングによる帯水層毎の水質調査が大きな問題解決の決め手になったといえる³⁸⁾。調査結果は、①高いヒ素濃度を示す地下水は深度40 m以深に分布する更新統の帯水層中にある、②その地下水は弱アルカリ性でNa-HCO₃型の水質からなり停滞性で還元性である、③帯水層の水酸化鉄(褐鉄鉱)に吸着していたヒ素が溶出している、と結論した³⁸⁾。

8.4 大阪府北摂地域の地下水ヒ素汚染

大阪府北部の北摂地域では1990年代からヒ素含有地下水の存在が知られているが、大きく二種類のものがある。第1は大阪層群を帯水層にする場合であり、第2は丹波層群を帯水層としている場合である。

第1のケースは、高槻市北部の水道水源用井戸のうち7本の井戸から基準を超えてヒ素が検出された¹³⁰⁾、¹³¹⁾、¹³²⁾。ヒ素濃度は $0.016 \sim 0.060$ mg/Lで、ストレーナーの位置が深度60～80 m程度の井戸から検出され、それよりも浅くても深くてもヒ素は検出されない¹³³⁾。弱酸性(pH 5.9～6.8)で、水質はCa-HCO₃型で硫酸イオンと二価鉄イオンを含むが、硝酸イオンに乏しい。地下水の帯水層は大阪層群の砂礫層や砂層であるが、それに挟在する海成粘土層のヒ素含有量はMa-6層が188～364 mg/kg, Ma-5層が386 mg/kgと高いことから、またストレーナー深度と地下水の硫酸イオン濃度とが負の相関を示すことから、海成粘土中の硫化物が地下水中の溶存酸素や硝酸イオンを消費することで酸化分解され、その中に含まれるヒ素が溶出してきたと説明された¹³⁰⁾、¹³⁴⁾。

第2のケースは、箕面市止々呂美(とどろみ)や池田市伏尾(ふしお)を北西方向にほぼ平行に流れる余野川の3本の支流においてである。そこには多くの地下水の湧水地点があつて、簡易水道源となっているが、その一部から基準を超えるヒ素($0.0107 \sim 0.0243$ mg/L)が検出された¹³⁴⁾。ヒ素はpHが7.3よりも高い地下水に含まれており、pHが高くなると濃度も高くなる傾向を示す。ヒ素濃度はアルカリ度や硫酸イオンと良い正の相関を持っており、丹波層群の堆積岩中の硫化物(黄鉄鉱)が酸化分解され、そこに含まれていたヒ素が溶出していると考えられた¹³⁴⁾。なお、アルカリ性で酸化的な水質環境であるため、水酸化鉄や粘土鉱物などによる吸着をのがれ、地下水中のヒ素は五価の状態で見出されていると推定されている¹³⁴⁾。

8.5 千葉県地下水ヒ素汚染

千葉県は「地下水砒素濃度分布図」¹³⁵⁾を公表している。これには平成元(1989)年度～平成10(1998)年度までに千葉県内で実施した地下水調査の結果をメッシュ(2×2 km)毎にヒ素濃度の最高値によって色分けされた地図である。分布図の見方については丁寧な説明文が添付されている。注目されるのは、汚染が自然

要因によるものであるとした根拠を分かりやすく解説している点である。それを要約すると次のようである。

①基準を超える井戸の大半が沖積低地に位置する。②その帯水層は沖積層や下総層群であり、ヒ素含有量は1~54 mg/kgで特に高い値ではない。③ヒ素を含む地下水は硬度が低く、ややアルカリ性で、鉄濃度と正の相関をもつ。なお、これらの記述は東関東圏有害地質調査チームによる詳しい調査報告¹³⁶⁾がもとになっている。

8.6 濃尾平野の地下水ヒ素汚染

濃尾平野は愛知県北西部(尾張)から岐阜県南西部(美濃)にかけて広がる沖積平野であり、木曾川、長良川、揖斐川によって形成された広大な平野である。当地域の地下水の層準は、浅い方から第一帯水層(G1層)、第二帯水層(G2層)、第三帯水層(G3層)に分けられていて、いずれも更新統の砂礫層からなる¹³⁷⁾。これらの第四系は、濃尾傾動地塊運動により西側に傾斜した沈降盆地に堆積したものであり、同一帯水層でも西側ほど深い位置にある¹³⁷⁾。

地下水質については、昭和30年代、50年代、60年代毎にデータが蓄積されていて、それぞれについて詳しい解析がなされている¹³⁸⁾。これらは、自然状態の地下水質に関する貴重なデータベースであって、将来の水質変化を予測したり、人為汚染の影響を監視するうえで大きな役割を果たしている。宇野ほか¹³⁸⁾は昭和60年代の水質データを解析し、次のような分布特性を明らかにした。

水質は、①Ca-HCO₃型、②弱いNa-HCO₃型、③Na-HCO₃型、④Na-Cl型に区分される。水質の変化は、地下水の流れに沿って北から南へ漸移的・系統的に変化していて、水質①は岐阜・大垣地域、水質②は長良川・揖斐川の中流域、水質③は濃尾平野の中流域、水質④は沿岸域にそれぞれ分布している。興味深いのは、帯水層G1、G2、G3層ともに水質分布の地理的特性がほぼ同じ傾向を示す点である。

最近、地下水概況調査を総括によって、基準を越す濃度のヒ素を含む地下水が、愛知県北西部に集中して検出されることが判明した^{139)、140)}。その地下水は深度30~50mのG1層のもので、pH6.2~8.5を示す。pHが高いほどヒ素濃度は高く、最大0.028 mg/Lである。ヒ素はすべて無機態で三価が90%以上を占め還元的である。

岐阜県内でも、1968~1972年の水質検査結果が総括⁷⁶⁾されていて、同じG1層が広がる岐阜県南西部の井戸水からヒ素が検出されていた。しかし、当時のヒ素の水質基準(0.05 mg/L)を超えるものはなく、羽島市で0.03 mg/L以下、養老郡で0.006 mg/L以下、海津郡(現在の海津市)で0.03 mg/L以下であった。

濃尾平野の第一帯水層に由来するヒ素含有地下水は、停滞性のNa-HCO₃型の水質を示し、鉄やマンガン、フッ素等のイオンを伴うという特徴がある^{139)、140)、141)}。

9. 地下水におけるヒ素溶出のメカニズム

上述の地下水汚染事例でも明らかなように、地下水中のヒ素の起源及び溶出機構に関していくつかの異なった考え方が提起されている。それらは黄鉄鉱酸化分解型、水酸化鉄還元分解型、水酸化鉄・粘土鉱物脱着型に分けることができる。以下、各タイプ別に最近の知見の概要を述べる。

9.1 黄鉄鉱からのヒ素溶出

9.1.1 黄鉄鉱中のヒ素濃度

黄鉄鉱にヒ素が含まれることは、1900年にイギリス西部で起きたビールによるヒ素中毒事件以来よく知られるようになった¹⁴²⁾。その当時、黄鉄鉱を原料にして鉛室法で硫酸が製造されはじめたが、その硫酸に不純物のヒ素が残留し、これがブドウ糖を汚染し、さらにこれを用いて醸造したビールにまでヒ素が混入していたのである¹⁴³⁾。ビール中のヒ素濃度は15 mg/Lと高濃度で、6千人が中毒にかかり、70人が死亡している¹⁴³⁾。

一方、鉱物学的には、黄鉄鉱はほぼ純粋な組成であり、微量成分としてニッケルやコバルトを含むものがあると理解されていた¹⁴⁴⁾。したがって、黄鉄鉱からヒ素が検出されるのは、微粒子として結晶内部に包有されている他のヒ素含有鉱物のせいだと見なされた。ヒ素が黄鉄鉱の結晶構造中に入り得ることをはじめて立証したのはNeuhaus¹⁴⁵⁾である。彼は5.0wt%のヒ素を含む黄鉄鉱の格子定数が5.441Åと純粋な黄鉄鉱よりも大きいことから、このヒ素は固溶体として存在すると結論した^{145)、146)}。

瀧本ほか¹⁴⁷⁾は、国内の3つの金属鉱山から採取した黄鉄鉱39試料について、微量成分(As, Co, Ni, Mn)を分析した。その結果、最大値としてAs:0.53 wt%(5,300 mg/kg)、Co:0.020 wt%、Ni:0.011 wt%、Mn:0.21 wt%を得た。同時に格子定数を測定し、 $Z = 5.41752 + 0.0634X + 0.0025Y$ という回帰式を導いた。ここで、Zは格子定数(Å)、X=Co%、Y=As%である。このことから、黄鉄鉱中のヒ素は結晶構造中に存在し、ヒ素の全含有量の増加によって結晶格子は大きくなることがより明確になった。

1970年代になって、X線マイクロアナライザ(または電子プローブマイクロアナライザ:EPMA)という微小領域の非破壊表面分析装置が普及するにしたがって、鉱物の主成分ならびに微量成分の定量分析は格段に向上したが、この装置による黄鉄鉱についての微量成分の研究は、日本では皆無に等しかった。

(1) 熱水性金属鉱床中の黄鉄鉱

2000年代になって、島田¹⁴⁸⁾は菱刈鉱山の含金石英脈中の鉱石鉱物をEPMAを用いて研究中に、黄鉄鉱(径1mm以下の微細な結晶)には、ヒ素を含むものと含まないものがあることに気づいた。定量分析の結果、ヒ素は黄鉄鉱の硫黄を置換して最大103,700 mg/kg

(10.37 wt%) をも含有されていた (図-7)¹⁴⁹⁾。この鉱床の生成温度は、流体包有物の研究から 150~250℃ といわれているので¹⁵⁰⁾、黄鉄鉱もほぼ同様の温度で生成したと思われる。同程度のヒ素を含む黄鉄鉱は、たとえば米国コロラド州、Creede 鉱山地域の Bulldog Mountain 鉱脈 (最大ヒ素濃度 99,700 mg/kg) から報告されている¹⁵¹⁾。

一方、比較的低い温度で生成するものにコロフォーム黄鉄鉱があるが、これにはヒ素が 1,000~7,000 mg/kg 含まれている例がある¹⁵²⁾。この種のコロフォーム黄鉄鉱は黒鉱鉱床¹⁵³⁾ やキースラーガー鉱床の一部¹⁵⁴⁾ にしばしば観察される。上北 (青森県) 鉱山の黒鉱鉱床に産したコロフォーム黄鉄鉱を EPMA 分析したところ、同心円状の縞の一部に最大 30,600 mg/kg のヒ素が検出された (図-7)¹⁵⁵⁾。

以上のことから、黄鉄鉱中のヒ素の量は熱水鉱床の場合に多く、しかも生成温度が高いほど含まれるヒ素の量は多い。

(2) 熱水変質岩中の黄鉄鉱

熱水変質を受けた火山岩には黄鉄鉱を伴う場合が少なくない。たとえば、大分県内に広く分布する宇佐層群の変質安山岩 (プロピライト) は変質鉱物としては緑泥石、イライト、方解石、黄鉄鉱 (径 1 mm 程度) を含む。このプロピライト中の黄鉄鉱のヒ素濃度は最大 23,300 mg/kg であった¹⁵⁶⁾ (図-7)。

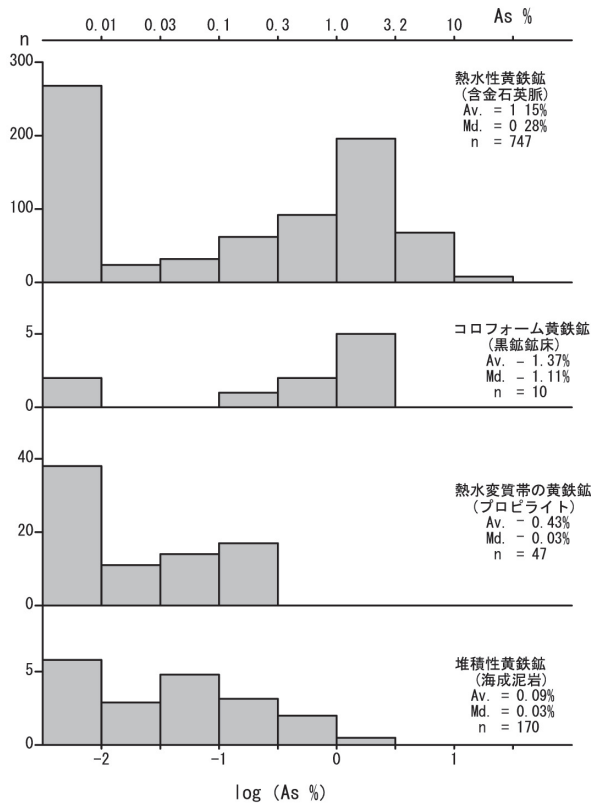


図-7 黄鉄鉱中のヒ素濃度ヒストグラム
Fig. 7 Histogram of arsenic concentrations in pyrites from various localities.

(3) 泥質岩中の黄鉄鉱
海成の泥質岩 (頁岩, 泥岩, 粘板岩) は硫黄を 0.2~3% 含むが¹⁵⁷⁾、その硫黄は黄鉄鉱として存在する。形

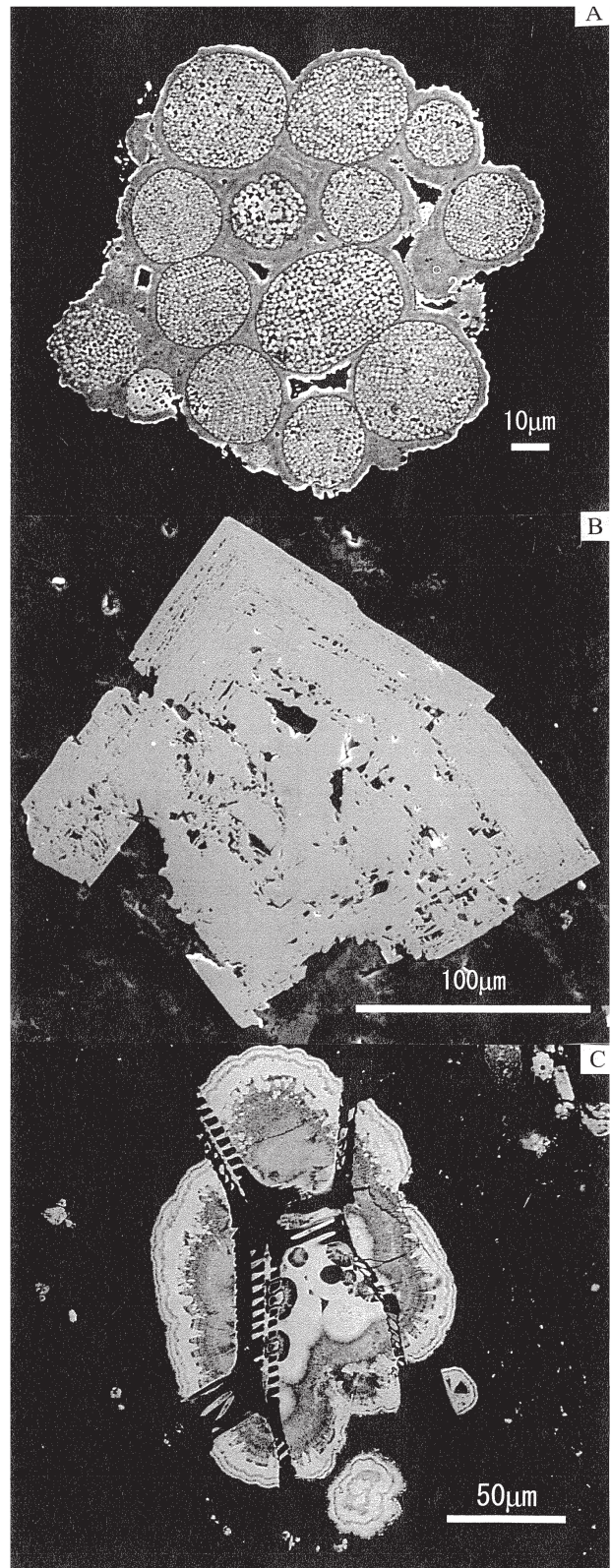


図-8 ジュラ紀泥質岩中の黄鉄鉱の組成像写真。A: フランボイダル黄鉄鉱, B: 塊状黄鉄鉱, C: 藻類 (?) を置換したフランボイダル黄鉄鉱
Fig. 8 Back-scattered electron images of pyrites from Jurassic pelitic rocks. A: Framboidal pyrite, B: Massive pyrite, C: Framboidal pyrite replacing algae.

態的には、顕微鏡下でしか観察できないフランボイダル黄鉄鉱と肉眼でも認められる大きさの塊状黄鉄鉱の2種類がある(図-8)。フランボイダル黄鉄鉱は木イチゴ状の特異な形態を示し、径10~50 μmの球形(フランボイド)からなり、さらにその内部は1 μm以下の等粒状の黄鉄鉱の自形結晶(マイクロクリスタル)によって充填されている¹⁵⁸⁾。一方、塊状黄鉄鉱は径数mm以下の自形結晶(立方体、八面体、五角十二面体)ないし半自形結晶で泥質岩中に点在して産するが、ヘアークラックに沿って薄膜状に認められる場合も少なくない。

ジュラ紀の海成泥質岩中の黄鉄鉱についての分析値がある¹⁵⁹⁾。それによると、最大ヒ素濃度は17,000 mg/kg、平均値900 mg/kg (n=170)、中央値300 mg/kgを示した(図-7)。これを黄鉄鉱の形態別にプロットしたところ興味深い結果が得られた(図-9)。ヒ素濃度を中央値と比較すると、フランボイダル黄鉄鉱で600 mg/kg、塊状黄鉄鉱で200 mg/kgとなり前者の方が明らかに高い。産状ならびに顕微鏡による形態観察から判断すると、塊状黄鉄鉱は、地層の続成過程でフランボイダル黄鉄鉱が溶解し、再結晶したものと考えられる。再結晶する際にヒ素やコバルト、ニッケルなどの微量成分は、間隙水中に溶出・移動したのであろう。事実、泥質岩中には微細なFe-Ni-Co-As鉱物として、輝コバルト鉱(CoAsS)、ペントランド鉱((Ni, Fe)₉S₈)、紫ニッケル鉱(Ni₂FeS₄)が見出されることがある。その量は超微量であって、泥質岩のほとんどの試料に黄鉄鉱は観察されるが、Fe-Ni-Co-As鉱物は泥質岩研磨片100個に1個程度の割合でしか観察されない¹⁵⁹⁾。

広域変成作用を受けたキースラーガー鉱床の鉱石中に、稀にコバルト鉱物(輝コバルト鉱やカーロール鉱(CuCo₂S₄))が見つかることがあるが、これも初成の黄鉄鉱中に含まれていた微量のコバルト成分が、変成作用の過程でコバルト鉱物として析出したものと考えられている¹⁶⁰⁾。

なお、黄鉄鉱中ではヒ素は硫黄を置換していると述

べたが、その理由ならびにヒ素の原子価は次のとおりである。黄鉄鉱のEPMA分析値から、構成元素の原子比を合計が3.0になるように求めると、Fe + Ni + Co = 1.0、S + As = 2.0のようにどの分析値も同じ比(1:2)になる。このことから、ヒ素は硫黄を置き換えていることがわかる。また、黄鉄鉱の結晶構造中では、硫黄原子2個が垂鈴(ダンベル)様に結合して、硫黄2個でマイナス二価(S₂²⁻)を示し、鉄二価(Fe²⁺)と電荷のバランスを保っている。したがって、ヒ素は硫黄を置換すると(S,As)₂²⁻となる。ここでヒ素は見かけ上マイナス一価(As⁻)と見なすことができる。硫黄と鉄と輝コバルトも同様であって、このように陰イオン同士が結合した鉱物をポリアニオン性硫化鉱物という¹⁶¹⁾。

9.1.2 泥質堆積物における黄鉄鉱の再結晶作用

海底堆積物中で形成された自生の黄鉄鉱はフランボイダル黄鉄鉱が一般的である。これには生成時からヒ素が選択的に取り込まれる。フランボイダル黄鉄鉱は海水中のヒ素のシンク(吸い込み)であり、スカベンジャー(捕捉材)ともいわれる由縁である。ところが、地層が次第に埋没され、続成作用を受けると、地温勾配が上昇し、構成鉱物の再結晶が始まり、固結度が上がっていく。そうすると、フランボイダル黄鉄鉱は再結晶作用を受け、塊状黄鉄鉱へと形を変えていくが、その際微量成分として存在していたヒ素は温度上昇とともに間隙水へと分配されて、移動し、逸散するため、出来上がった塊状黄鉄鉱は理想式に近い化学組成を有し、ヒ素をほとんど含まない。さらに、プレートの沈み込みに伴って付加体へと移行するにつれ、温度・圧力は上昇し、広域変成作用を受ける。そうすると残存していたフランボイダル黄鉄鉱は完全に消え、塊状黄鉄鉱はより等粒状の結晶へと変わるため、ヒ素含有量はさらに減少する。このことは、ヒ素含有量が若い堆積物で高く、古い時代の変成岩で低くなるという傾向と整合的である。なお、堆積岩が花崗岩類の貫入による熱変成を受けると、黄鉄鉱は磁硫鉄鉱(単斜型磁流鉄鉱Fe₇S₈)に変わるが、その時黄鉄鉱中のヒ素をはじめとする微量成分も流体相へと移動し・逸散するため、出来上がったホルンフェルス中のヒ素含有量も少なくなっている。

9.1.3 黄鉄鉱の酸化分解

黄鉄鉱が常温下で分解すると、そこに含まれていたヒ素もリリースするので、どういう条件で黄鉄鉱は分解するのかが問題になる。これについては多くの研究があり^{162), 163)}、常温における黄鉄鉱の酸化分解反応は次のように説明されている。

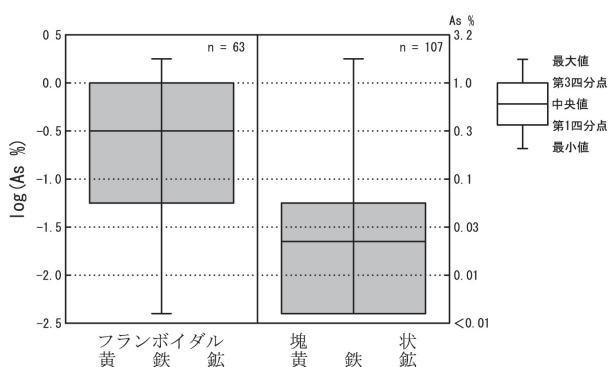
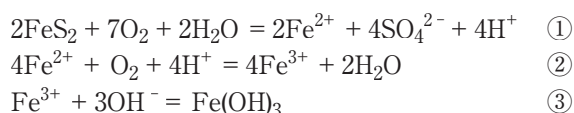
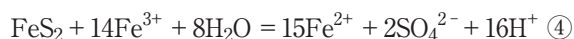


図-9 フランボイダル黄鉄鉱と塊状黄鉄鉱のヒ素濃度分布を示す箱ひげ図

Fig. 9 Box-whisker plot showing the distribution of arsenic concentrations between framboidal and massive pyrites.



式①から明らかなように、黄鉄鉱は酸素と水と反応し酸化分解（溶解）され、二価鉄イオンと硫酸イオンを生じる。二価鉄イオンは式②の反応により三価鉄イオンになる。三価鉄イオンは水酸イオンと反応して水酸化鉄第二鉄として沈殿する（式③）。一方、式②で生じた三価鉄イオンは、式④のように黄鉄鉱を酸化分解する。言いかえると、水中に三価鉄イオンが存在すると黄鉄鉱は直接酸化分解されるのである。

ここで注目すべきことは、式②の反応速度は極めて遅いことから、式②がすべての反応を律速している点である¹⁶³⁾。ところが、この反応に鉄酸化細菌 (*Thiobacillus ferrooxidans*) が関与すると、式②の反応速度は数十万倍に加速される¹⁶⁴⁾。このような理由から、上述の松尾（岩手県）鉱山跡に設置された中和反応施設では、坑内排水中の二価鉄イオンの酸化反応にこの鉄酸化細菌を用いている。

現在、日本では15以上の浄水場で「鉄バク法」の装置が稼働しているが、これも鉄酸化細菌などのバクテリアを利用して地下水中に含まれている溶解性の二価鉄イオンやマンガニオンを酸化除去する方法にほかならない¹⁶⁵⁾。

9.2 水酸化鉄からのヒ素溶出

岩石（地層）に普通に含まれている微量のヒ素（図-2）は、風化侵食される段階で水に溶けてイオン化し、河川によって運ばれる。ところが、pHが中性付近で酸化環境（ $\text{Eh} \geq 0.2 \text{ V}$ ）にある通常の河川水中では、ヒ素は水中に浮遊または底質に沈殿している水酸化鉄（フェリハイドライトやゲーサイト、レピドクロサイト）の粒子や、場合によっては粘土鉱物の微粒子に選択的に吸着され、再度固定される。

鈴木ほか¹⁶⁶⁾は、ヒ素が岩石中の水酸化鉄粒子（粘土鉱物を伴う）に高濃度（ $\text{As} = 0.37 \text{ wt}\%$ ）で含有（吸着）されていることをエネルギー分散型X線分光分析（EDS）によって明らかにした。

沼鉄鉱床は、沼沢地や鉱泉の中に沈殿した水酸化鉄が、圧密・脱水して褐鉄鉱の濃集体化したものである。北海道の喜茂別鉱山はかつてこの沼鉄鉱床を鉄鉱石資源として稼行したが、この鉱石にはヒ素が平均で3~5%含まれていた⁷⁾。これも水酸化鉄にヒ素が吸着された一つの例である。

このようなヒ素吸着機構は次のように説明される。すなわち、ヒ素は地表水や浅層地下水のような水環境では陰イオン（オキシアニオン： H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} ）として挙動する（図-5、図-6）。そこに微粒子（コロイド）状態の水酸化鉄鉱物が混入すると、その粒子表面は通常正に帯電しているため、静電引力によってヒ素イオンは引き寄せられ、吸着されるのである。このように化学的に吸着されたヒ素イオンは見かけ上固定化され、比較的長い間その状態とどまる。しかし、

水質が大きく変化するとヒ素は陰イオンとして水中に溶け出すことになる。その溶出の仕方に酸化還元電位（ Eh ）の大幅な低下によって起こる水酸化鉄還元分解型とpHの上昇によって起こるヒ素イオン脱着型の二つのケースがある。

9.2.1 水酸化鉄還元分解型

これは停滞した深層地下水において典型的に認められる現象であり、水中の酸素が有機物により消費され次第に Eh が低下（pHが中性付近では0.2V以下）し、極度の還元状態になる場合である。そうすると、もはや水酸化鉄鉱物は安定に存在しえなくなり、分解して二価鉄イオンが優勢になるので、吸着・束縛されていたヒ素イオンの方も必然的に水中にリリースされる。

9.2.2 水酸化鉄脱着型

酸化環境下で、水質が中性から弱アルカリ性に変化すると起こるタイプである。有機物や方解石（カルサイト）が帯水層にある場合、それらの分解に地下水中の水素イオンが消費されるので、pHが次第に上昇し水質が弱アルカリ性化する。そうすると水酸化鉄鉱物の表面電荷（プラス）は次第に弱くなり、等電点（または荷電ゼロ点、Point of zero charge: PZC）を経て、逆にマイナスに帯電するようになる。その結果、固定されていたヒ素イオンは吸着から脱着に転じるために、結果的に水中のヒ素濃度は急激に上昇することになる。水酸化鉄の等電位点はpH7.9~8.2付近にある¹⁶⁷⁾。

9.3 粘土鉱物からのヒ素溶出

粘土は、 $5 \mu\text{m}$ 以下（地盤工学分野）ないし $4 \mu\text{m}$ （ $=1/256 \text{ mm}$ 、地質学分野）以下の粒子をいう。したがって、コロイド粒子（ $1 \mu\text{m}$ 以下）のものも含まれている。粘土はそのほとんどが結晶構造をもつ粘土鉱物からなるが、結晶構造の内部にも水などが出入りするので、外表面と内表面を合わせた、単位質量あたりの表面積（比表面積）が非常に大きいのが特徴である。粘土鉱物の表面は負または正の電荷をもっており、反対符号の電荷をもったイオンを引きつける働きをする¹⁶⁸⁾。粘土鉱物の表面電荷は、水酸化鉄と同様で、接触している溶液のpHによって変化し、酸性ないし中性溶液では正の電荷をもつが、アルカリ性溶液になると負の電荷をもつ¹⁶⁸⁾。このような性質はすべての粘土鉱物に多少とも存在する。

カオリナイトの等電位点はpH3付近¹⁶⁹⁾、アロフェンやイモゴライト、ハロイサイトはpH6付近¹⁷⁰⁾、¹⁷¹⁾、モンモリロナイト（ワイオミング産）はpH6.5付近¹⁷²⁾、イライトはpH8付近¹⁷³⁾にある。したがって、粘土鉱物も水酸化鉄と同様に、溶液のpHによってヒ素イオンの吸着・脱着に影響を及ぼすことになる。これがpHの上昇による粘土鉱物脱着型のヒ素溶出である。しかし、粘土鉱物の表面電荷の強さは水酸化鉄に比べると約1%程度とかなり弱い¹⁷⁴⁾。

10. ヒ素についての土壌試験上の問題点

10.1 公定法によるヒ素含有量・溶出量試験の問題点

前述したように身近な地質環境では、ヒ素は硫化物態（主に黄鉄鉱）、あるいは吸着態（水酸化物、粘土鉱物等）として存在する。しかし、地質試料よって存在度は多様であり、また地質時代や地域によっても変動する。一方、水圏におけるヒ素イオンは主に硫化物態から酸化溶解するか、吸着態との間で吸着・脱着を繰り返すかであり、それらの挙動はEhやpHの変化によって敏感に変化する。このような理解にたつと、土対法で定められているヒ素の含有量・溶出量は、はたして自然現象を反映したもののかという疑問がわき、公定法による試験方法自体を再検討し、見直す必要性を感じる。

10.1.1 含有量試験

ヒ素の含有量試験は環境省告示第19号によるもので、1規定塩酸による溶出量試験といえる。2mmのフルイを通過した試料から6g以上を分取して使う。ところが、結果が指定基準を超過した場合、自然由来かどうかの判断をするにはさらに全量分析という別の分析方法による値（全含有量）が必要とされる。これは底質調査方法（昭和63年環水管第127号）によるもので、ヒ素の場合は約2gの試料についての硝酸、硫酸、過塩素酸による溶出試験である。どちらの試験も極めて少量の試料でもよいことから、試料の均質性、特に粒度による影響が大きい。その点、蛍光X線分析（XRF）はマトリックス効果を小さくするために、均質化した粉末試料（75 μm 程度以下）を使うので、分析値のバラツキがより小さくなること、非破壊分析であり繰り返し分析や試料の保存が可能などから見て、全量分析法としては優れている。XRF携帯型装置ならば、費用が安い分、オンサイト分析によって状況判断をしながら分析試料数を増やすことができ、またヒ素等の重金属類分布の偏在性の有無が迅速にわかる¹⁷⁵⁾。XRFによる試料調整法や分析法についても細かな手順を定める必要があるので、試験マニュアルや標準物質を早急に定めることが望ましい。

10.1.2 溶出量試験

これは環境省告示第18号による試験である。この試験の結果、ヒ素の溶出量が指定基準（ $<0.01\text{mg/L}$ ）を超えると、たとえ溶出の原因が自然由来と結論されても、健康への影響があるとの理由から、土地取引上はなかなか理解が得られない。そのような場合、行政は先ず環境基準（水道水質基準も同じ）の定められた根拠を示すべきであろう。これについては、厚生労働省の見解¹⁷⁶⁾があり、基準は毎日2リットルを生涯にわたって連続的に飲み続けても人の健康に影響を及ぼさない水準を基にしているのであって、一時的に基準をある程度超えても直ちに健康上の問題に結びつくものではない、というものである。

溶出量試験の方法についての疑問は、ある土地の土壌試料の溶出量が指定基準を超えても、その敷地内にある既存の井戸からはヒ素が検出されないことが多いことである。この理由は、地質的要因が考えられなくても、それよりも公定法の試験自体が自然現象を反映していない可能性の方が大きい。このような事例を集めて総合的に検証するとともに、現行の溶出量試験の方法を水・土壌（岩石）相互作用に基づいた基礎的実験によって見直すことを主張したい。特に問題にしたいのは、重量体積比1:10がはたして自然現象を再現する妥当な比率かである。その根拠は、使う溶媒のpHを5.8～6.3に調整して振とう試験を行っても、得られた検液のpHは強酸性（4以下）あるいはアルカリ性（8以上）を示すことが少なくないからである。このような検液からヒ素をはじめ重金属類が検出されるのは当然あり得るが、通常の飲用地下水（pH6～7.5）ではあり得ない水質だからである。公定法による溶出量試験は、地下における土壌と水の相互作用を反映していないという、筆者と同じような指摘は丸茂¹⁷⁷⁾によってもなされている。

10.1.3 コロイド問題

含有量・溶出量試験におけるろ過の操作では、0.45 μm のメンブランフィルターを用いて検液を得るが、この検液中にコロイド状の水酸化鉄や粘土鉱物に吸着したヒ素が含まれている可能性がある。もしそうならば、現行の試験方法は自然現象を反映していないことになる。したがって、0.45 μm を通過したろ液にヒ素が検出された場合、さらに細かいフィルター（たとえば0.2 μm ）でろ過し、そのろ液についてヒ素濃度を分析する基礎的な実験（多段階ろ過実験）を提案したい。天然水中でもヒ素を吸着した非常に微細なコロイド粒子は存在し得るが、それは地下水のような極めてゆっくりと移動するか、ほとんど停滞している地下水の中では当然沈降しているの、現行の溶出量試験は自然状態からかけ離れた分析値を生み出している可能性があるからである。

濱井ほか¹⁷⁸⁾は、河川水中のヒ素濃度は夏場に比べて冬場には1/3～1/8に下がること、またヒ素は河川の底質に水酸化鉄やアルミニウム質のコロイド粒子に吸着して存在することを指摘している。ヒ素吸着コロイド体はEh-pH条件のみならず、水温の変化によっても化学形態が変わる可能性があり、その変動様式は今後の課題といえる。

10.2 海洋汚染防止法のヒ素溶出量試験の問題点

10数年前から博多湾内の一角に広大な埋立地が建設されている。その工事の最中に、事業者は情報公開請求を受けてヒ素等32項目の海洋汚染防止法（以下、海防法）に基づく試験結果を公表した。それには溶出量分析値とともに、海防法と土対法の両方の指定基準が付記されていた¹⁷⁹⁾。

試験結果を見ると、海防法の水底土砂に係わる判定基準（溶出量基準）はすべてクリアしていたが、一部の試料で水銀、鉛、ヒ素の項目が土対法の指定基準を超過していた。事業者は海防法に基づいて事前調査・分析し埋立工事を行ってきたと主張したが、「人工島土砂に有害物質」という報道がなされ社会問題化した。

この騒ぎの発端は、海防法と土対法の溶出量基準値が異なっていて、海防法にくらべて土対法の値は10倍強化された値になっているからである（表-7）。ただし、二つの法律による溶出量には、試験法にも違いがあって厳密には比べられない。

海防法はその名の通り海水中における有害物質の溶出を規制するために定められたものであり、これによる溶出量試験は、粒径5mm以下の風乾試料と溶媒（純水に苛性ソーダを加えpHが7.8～8.3となるようにしたもの）を重量体積比1:10の割合で混合し、その混合液が500mL以上になるようにする。一方、土対法での溶出量試験は粒径2mm以下の風乾試料と溶媒（純水に塩酸を加えpHが5.8～6.3に調整したもの）とを、同じく重量体積比1:10の割合で混合し、その混合液が500mL以上になるようにする。このように調整された試料液について定められた方法により分析した濃度（mg/L）を、どちらも溶出量と呼んでいる。

両試験法での大きな違いは溶媒のpHであり、もちろん、それぞれが海水と地下水のpHをもとにしている。地下水のpHは、降水起源の表流水が土壌と反応した値になっている。現在、わが国における降水の平均値は、環境省が実施した酸性雨対策調査（2003～2007年度）によると、地点別の全平均値はpH4.68である¹⁸⁰⁾。したがって、日本中いつでもどこでも酸性雨（pH<5.7）が降っている。しかし、土壌にしみ込む過程ですぐに鉱物との反応で緩衝されるし、天然水は炭酸水素イオンによる酸緩衝能を持つので、井戸水や河川水は通常pH7付近の値を示している。それから見ると、土対法の溶出量試験はより安全側の値といえる。

ここで述べた海面埋立地の土壌からのヒ素溶出量については、現在の法律はどのように対処しようとしているのであろうか。環境省は「土壌汚染対策法の施行について」（平成15年環水土第20号）という通知を出しているが、その第5の2(2)①には、「専ら自然的原因により高濃度の特定有害物質を含む土壌又は水底土砂が、同様の土壌又は水底土砂の存在する周辺の地域において盛土や海面埋立等により土地の造成に用いられた場合には、造成された土地は自然的原因により指定基準に適合しないものと解する」と述べている。

そこで、上記埋立地では、第三者委員会のもとで土対法に基づく試験を新たに実施したところ、重金属等の含有量は基準以下だったが、ヒ素の溶出量だけ一部の試料で基準を超過した。そのためにさらに、土砂の供給元である採石場を調査し、ヒ素は黄鉄鉱を含む緑色岩の風化土のものであることを突き止め、ヒ素は自然由来であると結論づけた。

しかし、自然由来のヒ素なら法の適用を受けないといくら説明しても、それだけではこの地にすでに居住している住民の納得は得られない。では、このような場合どう対応すればよいだろうか。答えは根本的なところにあった。海面埋立地を掘削すればどこでも海水が出るので、そこに飲用を目的にした井戸を掘ることは将来ともに考えられない。したがって、地下水を飲用することによる健康被害を問題にする必要はないという説明である。また、埋立地は舗装並びに客土層によって、埋立土砂とは遮断されるため経口リスクの心配もないとの説明が付け加えられた。

ここでの問題は、海面埋立地の土砂に複数の溶出量の基準が適用されている法律上の矛盾である。また、地下水を飲用することはありえない場所での土対法による意味のない溶出量基準の適用である。

11. 山岳トンネル掘削ずりのヒ素溶出量試験の問題点

トンネル、特に山岳トンネルの場合、掘削によって発生する土石（掘削ずり）にヒ素が含まれていることは珍しくない。これは、場所から見ても自然的原因によると判断されるので、全く法の適用対象にはならない。しかし、上記の通知（環水土第20号）の別紙1の2項には、「自然的原因によるものと判断され、法の適用対象にはならない場合にも、指定基準に適合しない土壌が当該土地の外に搬出され、不適切に処分等されることは適当ではなく、都道府県と相談して適切に措置がなされるよう指導することとされたし」とある。

したがって、トンネル掘削ずりの処分の仕方が検討課題になり、事前地質調査の段階から掘削ずりについての土対法に準拠した試験（溶出量、含有量）が実施されてきた。その事例は、例えば青森県八甲田トンネル¹⁸¹⁾、¹⁸²⁾や福島県甲子トンネル¹⁸³⁾、秋田県雪沢第二トンネル¹⁸⁴⁾の工事で実施された詳細な調査の報告に見ることが出来る。これらは、計画ルートが鉱化変質帯を通ることから、掘削ずりから硫酸酸性水が生じる可能性が指摘されていたのであり、その検討と対策のための前例のない調査が行われた。そして、地域地質特性を把握しながらの掘削ずりからの短期・長期にわたる重金属等溶出の可能性評価と対策工の検討は非常に入念に行われた。その後、これらの調査事例が、全国の同様な建設工事に伴う掘削ずりの調査・対策の手本となっている。

しかし、すでに貫通した八甲田トンネルでは、土捨て場浸出水のモニタリング結果から、掘削ずりからの酸性水溶出に関する判定法は十分安全側であったとの評価¹⁸⁵⁾がなされ、今後はより経済的な処理方法の基礎的な検討が求められている。

土壌汚染対策法における重金属等の含有量・溶出量試験は、上述のように、採取した土壌を風乾し、中小礫を、木片等を除き、土塊、団粒を粗砕石した後、非金属製の2mmの目のふるいを通過させて得た土壌を十分混

合する、というものである。

ところが、トンネルの場合は一般に堅硬な岩盤を掘削し、そこから掘削ずり（岩屑）が搬出される。この土壌とは全く異質なものについて土対法に準拠して試験を行おうとしても、試料の採取の仕方や前処理の方法を定めたものは何もない。試験用試料をどういう基準で、どういう場所から、どれ位選べば、膨大な量の掘削ずり全体を評価できるかという差し迫った問題が生じるし、粉碎方法、粒度調整等の方法論も現場ごとに模索しながら、地質状況に合ったと思われる方法が試行錯誤で実施されている。そのため、結果的にはより安全側の判定がなされてきたといえよう。

この基本的な問題については、すでに土木研究所は民間5社と共同研究を行っていて、最近5年間の研究成果を暫定版として公表した¹⁸⁶⁾。その内容は建設現場において試行されている数多くの事例から、調査・判定法、試験法を網羅したもので、重要な知見を集約・整理する形となっている。さらに、掘削ずりのタイプ分けに長期リスク試験を取り入れようとしていて、この点は評価できる。だが、総括して新しい指針を提案するまでには至っていない。早急に対応マニュアルが完成することを期待したい。

現実問題として、掘削ずり試験の事例では、ボーリングコアから代表的なものを適量取り出し、2mmのフルイを通過するまで全部の試料を砕く例が多い。しかしながら、粉碎の装置・道具、粉碎時間等はさまざまになるので、得られた試料の粒度分布に再現性が期待できないし、さらに粉碎物から分析用試料を抜き取る時にも恣意的になりやすい。

これに関して一つの例を示そう。あるトンネル予定地で実施したオールコアボーリングの花崗岩試料について、土対法に基づく溶出量を分析専門会社（A社）に依頼した。そのとき、A社では岩石を粉碎する装置がないというので、事前に、大きなビニール袋内でハンマーを用いて数mm以下に砕いた試料（1試料は約500g）を現場で用意し、A社に送付した。その結果、ヒ素溶出量はすべて指定基準を超過していた。花崗岩でヒ素が溶出する例は珍しいと思えたので、分析会社を訪問して環境計量士に色々と尋ねてみた。そこで判ったことは、受け取った試料をさらに粉碎する道具も時間もなかったのも、見掛け上最も細かい部分（シルトサイズ以下）のみを選別して試験に供したということであった。もちろん、粒度についても試料の選別法についても何も規定はないのだから、そのやり方が間違っている訳ではないが、これで果たして試料を代表する値が得られたかは疑問であった。そこでクロスチェックのために、ほぼ同じ深度のボーリングのコア数個（各30cm長）を別の分析会社（B社）に送って試験した。その際、B社には専用の岩石粉碎室があるので、コアすべてを2mm以下に粉碎し、よく混合してから試料を選び、試験するよう指示した。その結果、ヒ素溶出量はすべて定量限界以下であった。

この例は、岩石試料の場合、試料の前処理の仕方、特に粒度によって結果が大きく変わることを示している。先に述べたように、ヒ素は岩石中に均質に分布する訳ではなく、微細な鉱物に硫化物態として、あるいは吸着態として含まれているからである。したがって、砕く試料の量（コア長）はどうするか、どの程度の粒度にまで粉末にするかは重要な問題であり、どの方法がもっとも掘削ずりの状態に近くなるかという判断につながる。

ところで、土対法ではppbオーダーまでの精密な分析をするのであるから、破碎やフルイを行う際に生じる粉末試料の相互混入や粉塵によるコンタミを防ぐためには、特に試料の前処理の段階で最善の注意が必要である。ヒ素の場合は特に試料の粉末部に偏在するからなおさらである。したがって、前処理はコア全部をジョークラッシャー等で粉碎する場合も、試料毎に装置内のクリーニングには十分な配慮が必要で、さらに試料間のコンタミを防ぐために「とも洗い」は不可欠である。しかし、粉碎作業は現場近くの特設ラボ等で行う場合、そこまでの理解が十分得られているケースは決して多くはないようである。

12. まとめと今後の課題

12.1 改正土壌汚染対策法

現行の土壌汚染対策法については、2009年4月の国会で一部を改正する法律が成立した。目下、来年4月までの施行に向けて法定パブリックコメントなどの手続きが進行中であり、それによって詳細な施行細目が定められる予定と聞く。現行法の実施上の問題点は多くの人々によって提起されてきたが、筆者も地質学、地球化学的立場から見た問題点の指摘をいくつかの機会に行ってきた^{59), 101), 187), 188)}。このレビューでは、自然由来のヒ素に関する基礎的なデータを整理・総括し、そのうえでの自然由来ヒ素による地下水・土壌汚染に関して、調査・解析・評価をする上での問題点を改めて提起した。

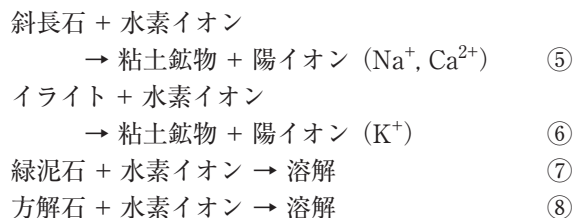
12.2 掘削ずりの酸性化は現実的か？

今まで述べてきたことから、ヒ素の地下水・土壌汚染の起源物質は、その大部分が黄鉄鉱と水酸化鉄であることが明らかになった。黄鉄鉱が酸化分解してヒ素が強酸性の地下水にリリースされると、ただちにヒ素はスコロド石に取り込まれて沈殿するし、さらに地下水が中性に近くなると水酸化鉄（フェリハイドレート、ゲーサイト、レピドクロサイト）に吸着されるので、大気に接する地下水や河川水では、ヒ素濃度は高くない。水中に三価鉄イオンや硫酸イオン以外にカリウムイオンがある程度含まれていると、鉄ミョウバン石（jarosite）や毒ヒ鉄鉱（pharmacosiderite）などが沈殿する。したがって、上述のように通常の河川水や地下水に高い濃度のヒ素が含まれることはない。

例外は、温泉や鉱山廃水の混入のような特殊なケースである。この場合は、雨水-地下水-地熱による加熱、または長大に掘削された坑道内での硫化物との反応であって、ヒ素汚染水は循環系の中での定常的な流れと見なされるし、長い時間にわたって流出し続ける性質のものである。たとえば、旧日産戸井鉱山の場合、酸性坑内水の流量変化は降水量の変化とよい一致を示している¹⁸⁹⁾。

だからといって、山岳トンネル等の掘削ずりを山積み・雨ざらした場合、金属鉱山の坑内水と同様な酸性浸出水が生じるといえるのだろうか。結論は、生じないである。なぜなら、たとえ酸性化しても岩石が持つ緩衝作用によって急速に中性化が起こるので、酸性浸出水は生じないのである。岩石自身による緩衝作用については、五十嵐ほか¹⁹⁰⁾、斎藤ほか¹⁹¹⁾、太田¹⁹²⁾や奥村ほか¹⁹³⁾も述べている。

海成泥質岩の場合で考えて見よう。この岩石は一般に石英、斜長石、イライト、緑泥石からなり、黄鉄鉱と方解石を伴う。したがって、含まれている黄鉄鉱が酸化分解すると、たしかに硫酸酸性水が間隙水中に発生するが、直ちに次のような反応が起こって水素イオンは消費される。言い替えると、水素イオン濃度を下げる作用、すなわち緩衝作用が構成鉱物との反応によって生じるのである。



これらの反応は、岩石の風化作用や熱水変質作用における反応と全く同じである。風化作用では、降水中の水素イオン濃度による反応である。降水は、大気中の二酸化炭素 (370 ppm) と平衡時には pH 5.6 の弱酸性を示すが、現実には化石燃料や自動車排気ガスの影響でもっと酸性に偏っていて、上述のように降水の平均値は pH 4.68 である¹⁸⁰⁾。したがって、上記の化学反応は確実に起こっている。一方、熱水変質作用では、この種の反応は文字通り水素 (イオン) 交代作用¹⁹⁴⁾とも称され、特に浅熱水性金鉱床に伴われる酸性熱水変質地帯では普遍的に認められる。

では、長期的にわたって掘削ずりを山積み・雨ざらしたらどうなるであろうか。その典型的な例は、かつて炭鉱近傍に築かれたボタ山に見ることができる。ボタ山とは、石炭を採掘した際に掘り出された掘削ずりを地表に積み上げてできた小高い人工の山であり、中身は、古第三紀層の砂岩、泥岩、凝灰岩の掘削ずりそのものである。鉱山保安法ではこれを捨石集積場 (または硬山) と呼ぶが、一種の産業廃棄物である。九州地方のボタ山の数は昭和51年時点で579箇所¹⁹⁵⁾あり、現

在でも福岡県内には300以上が残存している。しかし、その周辺において酸性浸出水や重金属に汚染された河川水や地下水を生じている事例は、福岡県環境白書を見る限り全く見当たらない。

岩石の酸性化に対する緩衝能力を判定する方法として、長谷川ほか¹⁹⁶⁾や服部ほか¹⁹⁷⁾によって提案されたS/Caモル比による評価法がある。これは上記の反応式④、⑤、⑧に基づいたものであり、緩衝能を定量化するうえでは優れている。ただし、岩石におけるカルシウムと硫黄の全含有量を重量%で小数点2桁まで精度良く求めないと使えないので、現場における蛍光X線分析 (XRF) による迅速分析では不可能であり、高周波誘導プラズマ発光分析 (ICP) 等による精度の高い分析が要求される。

12.3 黄鉄鉱含有岩石の酸性化の抑制について

鉄酸化細菌の働きは、黄鉄鉱の酸化促進にとって重要であることはすでに述べた。それを活用した技術として銅鉱石等のバイオリッチング¹⁹⁸⁾がすでに知られている。しかしながら、鉄酸化細菌の最近の研究には、選択的界面活性作用を利用した硫化鉱物の選鉱に関する研究¹⁹⁹⁾、潜在的酸性硫酸塩土壌における酸性化及び溶存酸素消費の抑制法に関する研究²⁰⁰⁾、トンネル内に発生する鉄バクテリア汚泥抑制剤の開発などがあり、急速に発展しつつある。とくに、黄鉄鉱の天然有機酸 (タンニン酸、木酢酸、フルボ酸、フミン酸) による酸化抑制の研究²⁰¹⁾やギ酸カルシウムによる硫黄酸化細菌の生育阻害に関する研究²⁰²⁾などは、掘削ずり処理に新たな光を与える可能性がある。今後の環境に関する地質・土木工学は、より学際的な研究分野との提携が強く望まれる。

12.4 地下水ヒ素濃度のモニタリング基準

熊本県は地下水が豊富で、水道水源の約80%以上を地下水に依存していることはよく知られている。水質の良さも特長であり、一つの県としては最も多い8箇所が名水に選定されているほどである。そのため地下水の水質保全意識が高く、県条例により独自の地下水水質保全目標値を定め、特にヒ素に対しては環境基準より厳しい0.005 mg/Lを判定基準値としている点は注目に値する²⁰³⁾。これは健康上のリスクレベルの変更ではないことは自明であり、地下水ヒ素汚染の新たな検出と汚染範囲の特定、経年的なモニタリング、さらに汚染源や汚染機構の解明に関して有効な尺度として定められものであり、今後の地下水質の常時監視を含む環境監視に対してより精度の高い貢献が期待される。

参 考 文 献

- 1) 長倉三郎・井口洋夫・江沢 洋・岩村 秀・佐藤文隆・久保亮五(編)(1999): 岩波理化学辞典, 第5版, CD版, 岩波書店.
- 2) 渡部和男(2009): 国内重金属関連ニュース2007-2009, <<http://www.maroon.dti.ne.jp/bandaikw/news/metal/japan/japanmetal.htm>> [accessed April 30, 2009].
- 3) 環境省水・大気環境局(2009): 平成19年度土壌汚染対策法の施行状況及び土壌汚染調査・対策事例等に関する調査結果. 107p., <<http://www.env.go.jp/water/report/h2006/full.pdf>> [accessed April 30, 2009].
- 4) 環境省水・大気環境局(2008): 平成19年度地下水質測定結果. 82p., <<http://www.env.go.jp/water/report/h2003/index.html>> [accessed April 30, 2009].
- 5) Azcue, J. M. and Nriagu, J. O. (1994): Arsenic: Historical perspectives. In *Arsenic in the Environment, Part I: Cycling and Characterization*, J. O. Nriagu ed., 1-15, John Wiley & Sons, Inc.
- 6) 馬淵久夫(編)(1994): 元素の事典. 304p., 朝倉書店.
- 7) 湊 秀雄(1998): 地殻上部における砒素の分布と形態-砒素の輪廻-. 砒素をめぐる環境問題. 1-26, 東海大出版会.
- 8) 環境省: 有機ヒ素化合物の細胞毒性試験の結果について. <http://www.env.go.jp/chemi/gas_inform/pdfs/result-oa_eta.pdf> [accessed July 6, 2009].
- 9) 貝瀬利一・櫻井照明・片瀬隆雄(1998): 水圏生態系における砒素の動態. 砒素をめぐる環境問題, 27-46, 東海大学出版会.
- 10) 田川昭治(1985): 環境からの生体濃縮, 海藻のヒ素化合物. 石西 伸・岡部史郎・菊池武昭(監修): ヒ素-化学・代謝・毒性, 59-73, 恒星社厚生閣.
- 11) 前田 滋(1985): 環境からの生体濃縮, 淡水及び陸生植物によるヒ素の生体濃縮と生体内変換. 石西 伸・岡部史郎・菊池武昭(監修): ヒ素-化学・代謝・毒性, 74-87, 恒星社厚生閣.
- 12) 山内 博(1985): ヒ素の生体への影響, 生体内動態. 石西 伸・岡部史郎・菊池武昭(監修): ヒ素-化学・代謝・毒性, 27-44, 恒星社厚生閣.
- 13) 平野靖史郎(2009): ヒ素の代謝と毒性: 分かったこと未だ解明されていないこと. *Arsenic Letter*, No.13, 6-10, 日本ヒ素研究会.
- 14) Food Standards Agency(2004): Seaweed warning, <<http://www.food.gov.uk/news/newsarchive/2004/jul/hijiki>> [accessed July 22, 2009].
- 15) 厚生労働省医薬食品局食品安全部監視課(2004): ヒジキ中のヒ素に関するQ & A., 厚生労働省ホームページ, <<http://www.mhlw.go.jp/topics/2004/07/tp0730-1.html>> [accessed July 22, 2009].
- 16) Perroud, P. (2009): *Athena Mineralogy*, Department of Mineralogy, Faculty of Earth Science, University of Geneva. <<http://un2sg4.unige.ch/athena/mineral/mineral.html>> [accessed April 30, 2009].
- 17) 九州大学総合研究博物館: 高壮吉鉱物標本Web展示. <<http://www.museum.kyushu-u.ac.jp/specimen/KOUHYOUHON/menu.html>> [accessed July 6, 2009].
- 18) 白水晴雄・桃井 齊・尾崎正陽・渡辺 隆・東正治・勝本憲夫・原田 力(1971): 高壮吉鉱物標本. 九大理研報, 地質学, **11**, 147-208.
- 19) 木下亀城(編)(1961): 日本地方鉱床誌, 九州地方. 695p., 朝倉書店.
- 20) 宮久三千年(1962): 大分県新木浦錫鉱床に伴う金-テルル-蒼鉛-砒鉱石. 鉱山地質, **12**, 317-323.
- 21) 島田允堯(1964): 大分県新木浦鉱山の地質及び鉱床.九州大学理学部地質学科卒論.
- 22) 湊 秀雄(1949): 本邦産スコロド石類の研究-主として産地及び性状について. 地質学雑誌, **55**, 9-14.
- 23) ホーマット・アド金属時評編集部(2002): 新金属データブック2002. 461-471.
- 24) 木村 優(1990): 微量元素の世界. 190p., 裳華房
- 25) Goldschmidt, V. M. (1954): *Geochemistry*, A. Muir (ed.), 730 p., Clarendon Press.
- 26) Taylor, S. and McLennan, S. M. (1995): The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophys.*, **33**, 241-265.
- 27) Bowen, H. J. M. (1979): *Environmental Chemistry of the Elements*. 333p., Acad. Press.
- 28) Krauskopf, K. B. (1979): *Introduction to Geochemistry*, 647p., McGraw-Hill.
- 29) Mason, B. and Moore, C. B. (1982): *Principles of Geochemistry*. 4th ed., 344 p., John Wiley & Sons.
- 30) Faure, G. (1991): *Principles and Applications of Inorganic Geochemistry*. 626 p., MacMillan Pub.
- 31) Wedepohl, K. H. (1995): The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 1217-1232.
- 32) Ivanov, V. V. (1996): In R. Salminen et al., eds., (2004): *Geochemical Atlas of the Eastern*

- Barents Region*. Elsevier, 548p.
- 33) 富樫茂子・今井 登・奥山(楠瀬)康子・田中 剛・岡井貴司・狛 武・村田泰章・青山秀喜(2001):日本列島の“クラーク数”,若い島弧の上部地殻の元素存在度. 地質ニュース, No. 558, 25-33.
- 34) Togashi, S., Imai, N., Okuyama-Kusunose, Y., Tanaka, T., Okai, T., Koma, T. and Murata, Y. (2000) : Young upper crustal chemical composition of the orogenic Japan Arc. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **1**, (11), 1049-1082. <<http://www.agu.org/pubs/crossref/2000/2000GC000083.shtml>> [accessed July 6, 2009].
- 35) 寺島 滋・太田充恒・今井 登・岡井貴司・御子柴真澄・谷口政碩(2002):関東平野の土壤中微量有害元素 (As, Sb, Pb, Cr, Mo, Bi, Cd, Tl) の地球化学的研究. 地調月報, **53**, 749-774.
- 36) 浅見輝男(2001):日本土壌の有害金属汚染. 402p., アグネ技術センター.
- 37) 福岡県南地域地下水汚染原因等検討委員(1995):福岡県南地域地下水汚染原因等調査報告書.106p., 福岡県.
- 38) 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, 95-116, 東海大学出版会.
- 39) 三田村宗樹・益田晴恵(1998):大阪周辺のボーリングコアの砒素濃度. 第8回環境地質シンポジウム論文集, 85-88.
- 40) 寺島 滋・今井 登・片山 肇・中嶋 健・池原研(1989):富山湾~新潟沖海底堆積物におけるヒ素の地球化学的挙動.地調月報, **44**, 669-683.
- 41) 中島 進(1982):琵琶湖柱状堆積物中の重金属元素 (マンガン, 鉄, ヒ素, カドミウム, 鉛, 亜鉛, コバルト, ニッケル) の形態分別. 陸水雑, **43**, 67-80.
- 42) 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.
- 43) 久保田喜裕(2002):汚染地層の人為と自然-鉱床地域と沖積平野を例に-. 第1回人工地層と自然地層の境界=人自不整合問題シンポジウム要旨集, 30-38.
- 44) 山崎静子・石賀裕明・道前香緒里・東 直子・F. Ahmed・三瓶良和・Md. H. Rahman・Md. B. 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.
- 45) 吉村尚久・赤井純治(2001):土壌及び堆積物中のヒ素の挙動と地下水汚染-総説-. 地球科学, **57**, 137-154.
- 46) Ishihara, S., Teraoka, Y., Terashima, S. and Sakamaki, Y. (1985) : Chemical variation of Paleozoic-Cenozoic sandstone and shale across the western Shikoku district, Southwest Japan. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **36**, 85-102.
- 47) Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M. and Salminen, R. (2009) : Arsenic distribution in the environment: The effects of scale. *Applied Geochem.*, **24**, 1147-1167.
- 48) Gluskoter, H. J., Ruch, R. R., Miller, W. G., Cahill, R. A. Dreher, G. B. and Kuhn, J. K. (1977) : Trace elements in coal: Occurrence and distribution. *Illinois State Geol. Surv., Circ.* 499p.
- 49) 木村龍男(1993):石炭中の微量元素の地球化学. 資源地質, **43**, 187-204.
- 50) Ding, Z., Zheng, B. Long, J., Belkin, H. E., Finkel- man, R. B., Chen, C., Zhou, D. and Zhou, Y. (2001) : Geological and geochemical characteristics of high arsenic coals from endemic arsenosis areas in southern Guizhou Province, China. *Applied Geochem.*, **16**, 1353-1360.
- 51) 浅野五郎・由井俊三(1962):筑豊炭田大峰炭礦大焼5尺層の黄鉄鉱石炭球と石炭生成時の植物碎屑物についての一考察. 鉱山地質, **12**, 143-150.
- 52) 中本好一・岩谷尚洋・松崎浩司(2003):酸水素炎燃焼分解/鉄共沈濃縮/黒鉛炉原子吸光法による原油中のテルル及びヒ素の定量. 分析化学, **52**, 513-517.
- 53) West Virginia Geol. Econ. Surv. (2006) : Trace elements in West Virginia coals, Arsenic. <<http://www.wvgs.wvnet.edu/www/datastat/te/index.htm>> [accessed Aug 9, 2009].
- 54) Boyle, R. W. and Jonasson, I. R. (1973) : The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in geochemical prospecting. *J. Geochem. Explor.*, **2**, 251-296.
- 55) Turekian, K. K. and Wedepohl, K. H. (1961) : Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **72**, 175-192.
- 56) 寺島 滋・石原舜三(1983):日本の花崗岩類中の銅, 鉛, 亜鉛, ヒ素と硫黄-(1) 北上山地と阿武隈高地-. 地質調査所月報, **34**, 443-453.
- 57) 寺島 滋・石原舜三(1984):日本の花崗岩類中の銅, 鉛, 亜鉛, ヒ素と硫黄-(2) 西南日本内帯-. 地質調査所月報, **35**, 127-145.
- 58) 福岡市地下水汚染対策検討委員会(1996):福岡市地下水砒素汚染原因究明等調査報告書. 本文 34p, 資料33p.
- 59) 島田允堯(2003):ヒ素に汚染された地下水の起源と問題点. 資源地質, **53**, 161-172.
- 60) Matsumura, M., Shimada, N. and Hironaka, H. (2001) : Solubilization behavior of arsenic from

- talc rocks of the Sangun metamorphic rocks, Nagatani, Fukuoka City. *Abst., 10th Intern. Symp., Natural and Industrial Arsenic Japan*, 113-114.
- 61) 今井 登・寺島 滋・太田充恒・御子柴(氏家) 真澄・岡井貴司・立花好子・富樫茂子・松久幸敬・金井 豊・上岡 晃・谷口政碩(2004):日本の地球化学図. 209p., 産業技術総合研究センター地質調査総合センター.
- 62) Kanamori, S. and Sugawara, K. (1965) : Geochemical study of arsenic in natural waters. I. Arsenic in rain and snow. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **13**, 23-35.
- 63) 一国雅巳(1972):無機地球化学. 148p., 培風館.
- 64) Grosbois, C., Schafer, J., Bril, H., Blanc, G. and Bossy, A. (2009) : Deconvolution of trace element (As, Cr, Mo, Th, U) sources and pathways to surface waters of a gold mining-influenced watershed. *Sci. Total Environ.*, **407**, 2063-2076.
- 65) Kanamori, S. and Sugawara, K. (1965) : Geochemical study of arsenic in natural waters. II. Arsenic in river water. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.*, **13**, 36-45.
- 66) 徳永隆司(1985):福岡県の河川, 海域における水及び底質中のヒ素含有量. 福岡県衛生公害センター年報, **12**, 53-56.
- 67) 近藤絃之・石黒靖尚・大野健治・鳥羽峰樹(1999):ヒ素等有害金属の地下水汚染機構の解明及びその浄化に関する研究. 国立機関公害防止等試験研究費平成8~10年度地域密着型環境研究, 63p., 福岡県保健環境研究所.
- 68) Ishibashi, M., Shigematsu, T., Nishikawa, Y. and Ishibashi, Y. (1960) : Determination of arsenic in sea-water. *Rec. Oceanog. Japan*, **5**, (2), 69-76.
- 69) Norman, N. C. (1998) : *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. 483p., Blackie Academic & Prof.
- 70) Cutter, G. A., Cutter, L. S., Featherstone, A. M. and Lohrenz, S. E. (2001): Antimony and arsenic biogeochemistry in the western Atlantic Ocean. *Deep Sea Res.*, II, **48**, 2895-2915.
- 71) Onishi, H. (1969) : Arsenic minerals and phase equilibrium. In *Arsenic 33-D-II, Handbook of Geochemistry*, Wedepohl, K. H. (ed.), 33D2-33D6.
- 72) 農業用地下水研究グループ・日本の地下水編集委員会(1986):日本の地下水. 1033p., 地球社.
- 73) 建設省河川局(編)(1987):地下水水質年表. 第1回, 昭和60年(1985). 229p., 地下水技術協会.
- 74) 西森義雄・吉富堅一郎(1970):宮崎県における水道原水の調査研究. 宮崎県衛生研究所報, **12**, 20-30.
- 75) 伊藤猛夫・島 潜・松田綾子・野辺 励・執行弘城(1973):一斉調査による佐賀県下の水道原水の水質について. 佐賀県衛生研究所報, **10**, 60-66.
- 76) 北野堅一・森 洋隆・堀部京子・南部敏博・今井準三・白木康一(1973):岐阜県内飲料水水質調査について. 岐阜県衛生研究所報, **18**, 14-22.
- 77) 日本水道協会(編):水道水質データベース. 平成19年度. <<http://www.jwwa.or.jp/mizu/list.html>>
- 78) 相澤貴子・野嶋義教(2001):日本における水道水源のヒ素汚染の実態. 資源環境対策, **37**, 1440-1445.
- 79) Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R. and Wanty, R. B. (2000) : Arsenic in ground water of the United States: Occurrence and geochemistry. *Ground Water*, **38**, 589-604.
- 80) 保田茂次郎(1980):環境のヒ素と海洋生物のヒ素化合物. 生態化学, **3**, 41-44.
- 81) 地質調査所(1957):日本鉱産誌, VI-a 水及び地熱. 本文134p., 温泉・鉱泉別表207p.
- 82) 岩崎岩次(1948):火山の化学. 化学集書, **7**, 河出書房.
- 83) 湯原浩三・瀬野錦蔵(1969):温泉学. 293p., 地人書館.
- 84) 野口喜三雄・中川良三(1970):青森県恐山温泉水及びその沈殿物中のヒ素. 日本化学雑誌, **91**, 127-131.
- 85) 青木正博(1989):恐山の温泉型金鉱床. 地質ニュース, No. 413, 1-5.
- 86) Sakamoto, H., Kamada, M. and Yonehara, N. (1988): The contents and distributions of arsenic, antimony, and mercury in geothermal waters. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 3471-3477.
- 87) Tanaka, T. (1990) : Arsenic in the natural environment. Part II. Arsenic concentrations in thermal waters from Japan. *Applied Organometallic Chem.*, **4**, 197-203.
- 88) 丸茂克美・山村 充・小野木有佳(2008):青森地域における土壌・堆積物, 温泉水, 及び河川水中の重金属. 2008年度日本地球化学会第55回年会講演要旨集.
- 89) 木川田喜一・川井 智・大井隆夫(2006):草津温泉主要源泉における溶存ヒ素濃度経年変化とヒ素負荷量の見積. 地球化学, **40**, 125-136.
- 90) 和嶋隆昌・池上康之(2009):ハイドロタルサイトを用いた地熱水中からの砒素・シリカの同時除去. 応用地質, **50**, 29-34.
- 91) 高橋洋子・小野朋子・横山拓史・樽谷俊和(1987):水素化物発生-原子吸光法による地熱熱水中のヒ素(III, V) の分別定量. 地熱, **24**, 69-75.

- 92) 廣中博見(1994): フィリピン・ミンダナオ島のヒ素中毒. 水情報, **14**, 7-9.
- 93) Simmons, S. F. and Brown, K. L.(2007): The flux of gold and related metals through a volcanic arc, Taupo volcanic zone, New Zealand. *Geology*, **35**, 1099-1102.
- 94) Sugaki, A., Ueno, H., Kitakaze, A., Hayashi, K., Shimada, N., Sanjines, O., Velarde, O., Sanchez, O., Villena, H., Frutos, J. and Alfaro, G. (1983): *Geologic investigation on polymetallic hydrothermal ore deposits in Andes area of Bolivia and Chile*. Rep. Oversea Sci. Survey, 253p., Sendai.
- 95) Landrum, J. T. , Bennett, P. C., Engel, A. S., Alsina, M. A. Pastén, P. A. and Milliken, K. (2009): Partitioning geochemistry of arsenic and antimony, El Tatio geyser field, Chile. *Applied Geochem.*, **24**, 664-676.
- 96) Brookins, D. G. (1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. 176p., Springer-V.
- 97) Zhu, Y. and Merkel, B. J. (2001): The dissolution and solubility of scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Evaluation and simulation with PHREEQ2. *Wiss. Mitt. Inst. Geologie, TU Bergakademie, Freiberg, Germany*, **18**, 1-12.
- 98) Yu, J-Y., Park, M. and Kim, J. (2002): Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. Jour.*, **36**, 119-132.
- 99) 平野英男(1998): 砒素と生態影響. 砒素をめぐる環境問題. 131-154, 東海大出版会.
- 100) 土呂久を記録する会(編)(1993): 記録・土呂久. 608p., 本多企画.
- 101) 島田允堯(2006): 地下水からなぜヒ素が検出されるのかーグローバルな環境問題ー. 深田研ライブラリー, No. 87, 45p., 深田地質研究所.
- 102) 地質調査所(1952): 日本鉱産誌. II. 主として化学工業原料・肥料原料となる鉱石.
- 103) 山岡一雄(1959): 宮崎県土呂久鉱山の地質ならびに鉱化作用について. 鉱山地質, **9**, 69-81.
- 104) 日本鉱業協会(1965): 日本の鉱床総覧, 上巻. 561p.
- 105) 田中哲也(1981): 鉱毒・土呂久事件. 三省堂選書, 85, 211p.
- 106) 地質調査所(1955): 日本鉱産誌, I-a. 本文, 253p., 鉱山別の表, 155p.
- 107) 産経新聞(2009): 宮崎の旧鉱山被害で協定 損害金の将来分を一括払い. (2009年7月6日記事).
- 108) 地質調査所(1956): 日本鉱産誌, I-b. 本文, 261p., 鉱山別の表, 395p.
- 109) 環境庁(1975): 昭和50年版環境白書. 第5章第1節.
- 110) 加藤邦夫・高橋 寛・森下有輝・森 仁・梅村正雄・渡辺憲人・早川友那・山田不二造(1973): 休廃止鉱山のひ素による環境汚染ー遠く根鉱山跡の和田川への影響ー. 岐阜公害研究所報, (3), 31-38.
- 111) 社団法人日本河川協会編(2004): 2002日本河川水質年鑑. 838p.
- 112) 鈴木敏明(1952): 松尾硫黄鉱床に伴う黒色硫化鉄鉱体の成因的一考察. 鉱山地質, **4**, 164-169.
- 113) 岩手県: 松尾鉱山. いわたの鉱山史. <http://www.bunka.pref.iwate.jp/rekishu/kouzan/kouzan03_01.html> [accessed July 6, 2009].
- 114) JOGMEC鉱害防止支援業務グループ(2006): 松尾鉱山坑廃水処理における省エネルギー技術開発の成果. 金属資源レポート, 2006年1月号. <http://www.jogmec.go.jp/mric_web/kogyojoho/2006-01/MRv35n5-01.pdf> [accessed July 6, 2009].
- 115) 早川 修(1986): 豊平川底質におけるヒ素の存在形態について. 北海道工業大学研究紀要, **14**, 289-297.
- 116) 佐藤裕子・真柄泰基(2001): 水循環システムにおけるヒ素汚染とリスク評価ー札幌市を例にー. 資源環境対策, **37**, 1446-1450.
- 117) 青木未知子・佐藤裕子・田畑彰久・亀井 翼・真柄泰基(1998): 豊平川水系におけるヒ素の挙動とその環境リスク. 第6回衛生工学シンポジウム論文集, 55-60.
- 118) 佐藤裕子・大野浩一・亀井 翼・真柄泰基(2002): 豊平川におけるヒ素及びホウ素の挙動と水道水質管理への影響. 水道協会雑誌, **71**, 22-30.
- 119) 廣中博見(2005): 市販のミネラルウォーター中の砒素(要旨). 福岡市保健環境研究所平成17年度研究発表会. <<http://www.fch.chuo.fukuoka.jp/1130happyokai/hiso/hiso.htm>> [accessed July 18, 2009].
- 120) 辰巳健一・堀内康光・新井田志穂・橘 治国(2008): 北海道におけるヒ素の分布特性と集積機構. 第17回環境地質シンポジウム論文集, 2008, 125-130.
- 121) 芦田賢一・山本 淳・古武家善成(2001): 猪名川水系におけるヒ素及びその他の重金属の空間的・時間的分布とその要因. 水環境学会誌, **24**, 466-472.
- 122) 山本 淳・古武家善成・古城方和(1995): 兵庫県南部地震後の河川水中ヒ素濃度の上昇. 第7回ヒ素シンポジウム講演集, 34-35.
- 123) 今田耕二・田結庄良昭(2003): 兵庫県東部, 猪名川流域の河川底質の重金属濃度の特徴ー特に多田鉱山との関連についてー. 神戸大学発達科学部研究紀要, **11**, 29-44.
- 124) 田結庄良昭・今田耕二・鍋島彰文・足立光司・金丸龍夫・高階義大(2003): 兵庫県東部, 多田銀

- 山周辺の河川底質中の重金属微粒子と銅鉱石中のヒ素. 第13回環境地質シンポジウム論文集, 185-190.
- 125) 金子恵美子(1979): 仙台市における地下水中のヒ素濃度. 地球化学, **13**, 1-6.
- 126) 仙台市役所ホームページ, 公害関係資料集. <<http://www.city.sendai.jp/kankyoutaisaku/kogai/index.html>> [accessed Oct. 14, 2009].
- 127) 熊本県(1993): 熊本県における砒素検出に係る原因究明. 平成4年度熊本県環境白書, 513-522.
- 128) 山田勝也(2005): 宇城地域における地下水中のヒ素の形態について. 熊本県保健環境科学研究所報, (35), 126-128.
- 129) 山口哲司・島田允堯(1996): 地下水汚染の対応－福岡県南地域地下水汚染原因調査から－. 資源処理技術, **43**, 17-22.
- 130) 殿界和夫・三田村宗樹(1998): 湧水・地下水中の砒素と地質影響. 砒素をめぐる環境問題, 63-94, 東海大学出版会.
- 131) 三田村宗樹・殿界和夫(1995): 高槻地域における地下水の水質と地質－特に含有ヒ素について－. アーバンクボタ, No. 34, 60-63.
- 132) 殿界和夫・鶴巻道二・三田村宗樹・加藤紀代子(1994): 高槻市におけるヒ素含有地下水と浄水処理について. 第3回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会講演要旨集, 135-140.
- 133) 益田晴恵・伊吹祐一(1997): 大阪府北摂地域の地下水のヒ素の岩石からの溶出メカニズム. 第8回ヒ素シンポジウム講演集, 34-35, 日本ヒ素研究会.
- 134) 益田晴恵・伊吹祐一・殿界和夫(1999): 大阪府北摂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**, 133-146.
- 135) 千葉県地下水汚染対策連絡会(2000): 地下水砒素濃度分布図. 20p., 千葉県環境部水質保全課地下水汚染対策室. <www.pref.chiba.lg.jp/syozoku/e_suiho/7_tikasui/pdf/chiba-as.pdf> [accessed July 19, 2009].
- 136) 東関東圏有害地質調査チーム(1998): 古関東海盆における砒素の分布. 砒素をめぐる環境問題, 171-195, 東海大学出版会.
- 137) 桑原 徹(1975): 濃尾傾動盆地と濃尾平野. アーバンクボタ, No.11, 18-25.
- 138) 宇野尚雄・杉井俊夫・棚橋秀行(1993): 濃尾平野の地下水水質の分布特性. 地下水技術, **35**, (11), 33-43.
- 139) 坂井田 稔(2004): 愛知県における地下水中のヒ素の実態(要旨). 平成15年度愛知県環境調査センター研究発表会.
- 140) 坂井田 稔・久米茂行・高田文子・岡田 登・中村建次・田中庸央(2000): 愛知県における地下水中の砒素に関する一考察. 愛知県環境調査センター所報, (28), 43-48.
- 141) 坂井田 稔・久米茂行・高田文子・岡田 登・中村建次・田中庸央(2001): 愛知県における地下水中のふっ素. 愛知県環境センター所報, (29), 115-120.
- 142) ジョン=レニハン・山越幸江(1991): 証人席の微量元素. 258p., 地人書館.
- 143) 渡辺 正・久村典子(訳)(2008): 毒性元素－謎の死を追う(ジョン・エムズリー著). 423p., 丸善.
- 144) Dana, E. S. and Ford, W. E. (1959): *A Textbook of Mineralogy*. 6th ed., 851p., John Wiley & Sons.
- 145) Neuhaus, A. (1942): *Über die Arsenführung der dichten Schwefelkies (Melnikovit-Pyrite, Gelpyrite) von Wiesloch, Baden, und Deutsch-Bleischarley, Oberschleisen*. Metall. u. Erz, **39**, 157-189.
- 146) Fleisher, M. (1955): Minor elements in some sulfide minerals. *Econ. Geol., Fiftieth Anniv. Vol., II*, 970-1024.
- 147) 瀧本 清・港 種雄・広野修一郎(1963): 黄鉄鉱中の微量元素成分と格子常数について. 岩鉱, **50**, 118-131.
- 148) 島田允堯(2003): ヒ素に汚染された地下水. 資源環境資質学, 369-372. 資源地質学会.
- 149) Shimada, N., Nakamura, T., Morinaga, Y. and Shikama, Y. (2005): Invisible gold from the Hishikari epithermal gold deposit, Japan: Implication for gold distribution and deposition. *Resource Geol.*, **55**, 91-100.
- 150) Izawa, E., Urashima, Y., Ibaraki, K., Suzuki, R., Yokoyama, T., Kawasaki, K., Koga, A. and Taguchi, S. (1990): Hishikari gold deposit: High-grade epithermal veins in Quaternary volcanics of southern Kyushu, Japan. *Jour. Geochem. Explor.*, **36**, 1-56.
- 151) Kolker, A. and Nordstrom, D. K. (2001): Occurrence and micro-distribution of arsenic in pyrite. <<http://www.wr.usgs.gov/Arsenic/FinalAbsPDF/kolker.pdf>> [accessed Aug. 20, 2009].
- 152) Tompkins, L. A., Groves, D. I., Windrim, D. P., Jablonski, W. and Griffin, W. L. (1997): Petrology, mineral chemistry, and exploration significance of Fe-sulfides from the metal dispersion halo surrounding the Cadjebut Zn-Pb MVT deposit, Western Australia. *Applied Geochem.*, **12**, 37-54.
- 153) Matsukuma, T. (1989): *Ore microscopy of the Kuroko ores in Japan*. 88p., Inst. Mining Geology, Akita Univ.
- 154) 堀越 叡(1959): 大久喜・根太山両鉱床のコロナフォルム黄鉄鉱. 鉱山地質, **9**, 82-94.

- 155) 島田允堯(2003):ヒ素の地球化学的サイクルにおける黄鉄鉱の役割. 日本ヒ素研究会第11回ヒ素シンポジウム講演要旨集, 59-60.
- 156) 佐藤拓也(2005):大分県鯛生層群プロピライト(広域熱水変質安山岩)中の黄鉄鉱. 九州大学理学部地球惑星科学科卒業論文.
- 157) 狛武・坂本 亨・安藤 厚(1983):茨城県中部地域における上部新生界堆積岩の全硫黄量と堆積環境. 地調月報, **34**, 279-293.
- 158) 大藤弘明・赤井純治(2005):フランボイダルパイライトの20面体ドメイン構造-ミクロスケールにおける粒子の特異な自己組織化の一例-. 地球科学, **59**, 103-110.
- 159) Shimada, N. (2004): unpublished paper.
- 160) Kase, K. and Yamamoto, M. (1988) : Minerals and geochemical characteristics of ores from Besshi-type deposits in the Sambagawa Belt, Japan. *Mining Geol.*, **38**, 203-214.
- 161) 森本信男・砂川一郎・都城秋穂(1975): 鉱物学. 640p., 岩波.
- 162) Singer, P. C. and Stumm, W. (1970) : Acid mine drainage : The rate-determining step. *Science*, **167**, 1121-1123.
- 163) 笹木圭子(1998):黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究. 鉱物雑, **27**, 93-103.
- 164) Lancy, D. T. and Lawson, F. (1970) : Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotech. Bioengineer*, **12**, 29-50.
- 165) 藤川陽子・濱崎竜英・菅原正孝・南 淳志・殿界和夫・鈴木市郎(2008):鉄バクテリア活用の水処理技術-1.鉄バクテリア法の原理-. 水と廃水, **50**, 18-25.
- 166) 鈴木哲也・竹花大介・榊原正幸・板谷利久(2004):重金属を含有する掘削土砂の処理判定と対策. 土と基礎, **52**, 559-561.
- 167) Carrillo, A. and Drever, J.I. (1998) : Adsorption of arsenic by natural aquifer material in the San Antonio El Triunfo mining area, Baja California, Mexico. *Environ. Geol.*, **35**, 251-257.
- 168) 白水晴雄(1988):粘土鉱物学-粘土科学の基礎-. 185p., 朝倉.
- 169) Apple, C., Ma, L. Q., Rhue, R. D. and Kennelley, E. (2003) : Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, **113**, 77-93.
- 170) Theng, B. K. G. and Wells, N. (1995) : The flow characteristics of halloysite suspensions. *Clay Minerals*, **30**, 99-106.
- 171) Tsuchida, H., Ooi, S., Nakanishi, K. and Adachi, Y. (2005) : Effects of pH and ionic strength on electrokinetic properties of imogolite. *Colloids Surf., Physicochem. Eng. Asp.*, **265**, 131-134.
- 172) Tombacz, E. and Szekeres, M. (2004) : Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Sci.*, **27**, 75-94.
- 173) Kriaa, A., Hamdi, N. and Srasra, E. (2009) : Proton adsorption and acid-base properties of Tunisian illites in aqueous solution. *Jour. Struc. Chem.*, **50**, 273-287.
- 174) Goldberg, S. (2002) : Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **66**, 413-421.
- 175) 丸茂克美・氏家亨・小野木有佳(2006):微量重金属分析用蛍光X線分析装置の土壤環境評価への応用. X線分析の進歩, **37**, 75-97.
- 176) 厚生労働省(2002): 現行の水質基準の考え方について, 4.(2)化学物質に係る基準. 第2回厚生科学審議会生活環境水道部会水質管理専門委員会資料. <<http://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/09/s0904-4cl.html>> [accessed Apr. 1, 2009].
- 177) 丸茂克美(2002):自然由来の砒素・鉛汚染のメカニズム. 第1回人工地層と自然地層の境界=人自不整合問題シンポジウム要旨集, 25-29.
- 178) 濱井昂弥・山田亮一・土屋範芳(2008):北鹿地域小坂川のヒ素および重金属濃度の季節変動とその変動素過程. 資源地質学会第58回年会講演会講演要旨集, 102.
- 179) 福岡市(2005): 第1回アイランドシティ土壌調査専門委員会. 資料2-7. <<http://www.city.fukuoka.lg.jp/download/1591053130898.pdf>> [accessed July 18, 2009].
- 180) 環境省(2009):酸性雨長期モニタリング報告書(平成15~19年度). 191p.<<http://www.env.go.jp/earth/acidrain/monitoring/repl/full.pdf>> [accessed Aug. 20, 2009].
- 181) 服部修一・蓼沼慶正・太田岳洋・木谷日出男(2002):八甲田トンネルにおける鉱化変質岩の評価方法の検討. 応用地質学会研究発表会講演論文集, 2002, 45-48.
- 182) 佐々木幹夫・木村裕俊・赤澤正彦・長谷川利晴(2005):八甲田トンネルで発生する鉱化変質岩の環境対策. 土と基礎, **53**, 8-10.
- 183) 岩淵 誠・篠田耕二・原 淳二・新居直人(2006):重金属と突発湧水への対応-国道289号甲子トンネル-. トンネルと地下, **37**, 831-839.
- 184) 細川透男・菅井皇人・山崎 充(2007):自然的原因により重金属等を溶出するトンネル掘削土判定と処理-日本海沿岸東北自動車道大館~小坂雪沢第二トンネル-. 応用地質, **47**, 346-353.

- 185) 服部修一・太田岳洋・菊地良弘(2007): 八甲田トンネルにおける掘削残土の酸性水溶出に関する判定方法の評価. 応用地質, **47**, 323-336.
- 186) 独立法人土木研究所・応用地質(株)・大成建設(株)・三信建設工業(株)・住鋳コンサルタント(株)・日本工営(株)(2007): 建設工事における自然由来の重金属汚染対応マニュアル(暫定版). 岩石に由来する環境汚染に関する共同研究報告書, 整理番号第358号, 91p.
- 187) 島田允堯(2008): 自然界におけるヒ素の存在状態と挙動-土壌・地質・地下水汚染への対応-. 日本応用地質学会平成20年度特別講演及びシンポジウム予稿集, 1-10.
- 188) 島田允堯(2009): 地下水からなぜ重金属が検出されるのか-自然的原因によるヒ素・フッ素汚染-. プレワークショップ「環境リスクと地下水・土壌汚染」講演資料, 15-26, 第15回地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会.
- 189) 黒沢邦彦(1985): 旧日産戸井鋳山の酸性構内水について. 地下資源調査書報告, (57), 1-12.
- 190) 五十嵐敏文・大山隆弘・斉藤典之(2001): 黄鉄鋳を含む堆積岩の溶出水酸性化ポテンシャルに関する実験的検討. 応用地質, **42**, 214-221.
- 191) 斎藤綾祐・五十嵐敏文・朝倉国臣(2003): 黄鉄鋳含有掘削ずり浸出水の酸性化対策-カラム法に基づく溶出水の水質性状-. 応用地質学会研究発表会講演論文集, 2003, 247-250.
- 192) 太田岳洋(2008): 重金属含有残土処分地からの浸出水水質の実態と予測法の提案. 平成20年度特別講演及びシンポジウム予稿集, 34-42, 日本応用地質学会.
- 193) 奥村興平・桜井國幸・門間聖子(2007): 岩石由来の環境汚染に関する調査について. 応用地質技術年報, No. 26, 79-93.
- 194) Hemley, J. J. (1964): Chemical aspects of hydrothermal alteration with emphasis on hydrogen metasomatism. *Econ. Geol.*, **59**, 538-569.
- 195) 土質工学会九州支部(編)(1983): 九州・沖縄の特殊土. 243p., 九州大学出版会.
- 196) 長谷川淳・太田岳洋・木谷日出男・服部修一(2002): 秋田地方第三紀泥岩の岩石学的特徴と酸性化特性. 応用地質学会研究発表会講演論文集, 53-56.
- 197) 服部修一・太田岳洋・木谷日出男(2003): 酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討-鋳山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法-. 応用地質, **43**, 359-371.
- 198) C. L. プライアリー(1982): 微生物による採鋳. サイエンス, 1982-10, 66-79, 日経サイエンス社.
- 199) 長岡 亨(1996): 微生物の選択的界面活性作用を利用した硫化鋳物の選鋳. 研究年報, 1996年版, 電力中央研究所 <<http://criepi.denken.or.jp/pub/annual/1996/96seika50.html>> [accessed Aug. 20, 2009].
- 200) 上野 薫(2007): 大都市河口域に堆積する底泥における酸性化及び溶存酸素消費の抑制技術の開発に関する研究. 平成18年度研究報告書, **9**, 101-109, 財団法人日比科学技術振興財団. <http://www.sangetsu.co.jp/hibizaidan/pdf/hibi_18/ueno.pdf> [accessed Aug. 20, 2009].
- 201) Sasaki, K., Tsunekawa, M., Tanaka, S., Fukushima, M. and Kanno, H. (1999): Inhibiting effect of natural organic acids on microbially mediated dissolution of pyrite in acidic environments. *Shigen-to-Sozai*, **115**, 233-239.
- 202) 山中健正(2004): 微生物が家を破壊する-コンクリートの腐食と宅地の盤膨れ. 119p., 技報堂.
- 203) 熊本県(2008): 熊本地域地下水総合保全管理計画. 38p., <<http://www.pref.kumamoto.jp/soshiki/48/tikasui-kanrikeikaku.html>> [accessed July 19, 2009].