千葉県下総層群に賦存する地下水の地球化学特性*

村松容一**・福田桃子***

Geochemistry of groundwater in the Shimousa Group, Chiba Prefecture *

Yoichi MURAMATSU ** and Momoko FUKUDA ***

Abstract

We investigated chemical compositions of twenty-two groundwater samples from aquifers in the Shimousa Group and alteration mineral assemblage of middle to upper Pleistocene sediments and shell fossil obtained by drilling of a test well (bottom of 44 m depth) at the Noda city, northwestern part of Chiba Prefecture. Moreover, we discussed water-rock interactions conducted to the chemical composition of the groundwaters. There are four aquifers (the first surface, second, third and fourth aquifers in descending order) which are predominantly Ca-HCO₃ type. Ca²⁺ and HCO₃⁻ concentrations and pH in the groundwaters gradually increase with depth. The groundwater changes gradually to be saturated with aragonite and calcite with depth. Quartz and plagioclase as primary minerals, and kaolinite and montmorillonite as secondary minerals are found in the first aquifer. Based on these data and presence of shell fossils in the Kioroshi and Kami-iwahashi Formations, the increases of Ca²⁺ and HCO₃⁻ concentrations in the groundwaters with depth are interpreted by the following two mechanisms: (1) dissolutions of aragonite and calcite as the shell fossils, and (2) formations of kaolinite and Ca-montmorillonite by weathering of plagioclase.

Key Words: groundwater, Shimousa Group, saturation index, water-rock interaction, aragonite, calcite, kaolinite, Ca-montmorillonite.

要 旨

千葉県野田市の下総層群には、第一～第四帯水層が胚胎する。今回、これらの帯水層から採取した地下水の化学分析を実施するとともに、地盤調査井（孔底深度44m）掘削時に回収されたカッティングスを用いて、中部～上部更新世の堆積物および貝化石を構成する鉱物種を明らかにした。さらに、水質形成機構を地下水-鉱物相互作用の化学平衡論によって検討した。第一帯水層には斜長石・石英などの初生鉱物およびカオリナイト・モンモリロナイトなどの二次鉱物が確認され、貝化石は方解石とあられ石からなることが明らかとなった。地下水はCa-HCO₃型に卓越し、深部に向けて次第

* 本論文は2005年地球惑星科学関連学会合同大会（2005年5月）にて発表

** 東京理科大学理工学部教養科（ ）

Department of Liberal Arts, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science

*** 東京理科大学理工学部化学科

Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokyo University of Science

にあられ石と方解石に不飽和から飽和状態に近づく。また、 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系相平衡図で、地下水と平衡関係にある鉱物種はカオリナイトから Ca モンモリロナイトへと深部へ向けて変化する。したがって、 Ca^{2+} と HCO_3^- の深部へ向けた高濃度化は、貝化石の溶解反応、および斜長石の風化反応によるカオリナイトや Ca モンモリロナイトの生成に起因する。

キーワード：地下水、下総層群、飽和指数、水-岩石相互作用、あられ石、方解石、カオリナイト、Ca モンモリロナイト

1. はじめに

ある地域で飲料水に利用されている地下水が砒素や硝酸性窒素などの有害物質に汚染された場合、汚染源の特定、拡散の防止と対策は急を要するため、水質汚染が発生する前に、帯水層別の水質特性とともに水質形成機構の詳細を明らかにしておく必要がある。水質形成機構の解明は、地下水を農業に利用する場合に水質の良否を診断する上でも不可欠である。この水質形成機構の解析では、地下水-鉱物相互作用の化学平衡論による考察がしばしば行われるが（例えば、奥田・吉岡、1973；金子、1994；笹本ほか、1996；東田ほか、2001）、その考察は帯水層や周辺地層を構成する鉱物によって充分裏付けられたものでなければならない。

千葉県北西端に位置する野田市は、①下総層群がほぼ水平に堆積しており地質構造および水理構造が複雑でない②非火山性地域であり地下構成鉱物の成因が理解しやすいなどの理由から、地下水の水質形成機構を水-鉱物相互作用の化学平衡論によって研究する最適地といえる。これまでに、野田市を含む千葉県全域における地下水の水質を、溶解平衡関係および鉱物の安定度図によって検討した研究はあるが（金子、1994）、農業用地下水に限定され、帯水層別の詳細な検討および地下構成鉱物による検証は行われていない。

本論では、生活用水、工業用水、農業用水に利用されている深度200mまでの下総層群に胚胎する野田市全域の帯水層を対象に、井戸水の化学分析を実施するとともに、水質形成機構を地下水-鉱物相互作用の化学平衡論によって考察した。さらに、東京理科大学野田キャンパスで2004年に地盤調査井の掘削時に回収された堆積物と貝化石を構成する鉱物種の詳細を明らかにして、化学平衡

論で得られた鉱物の安定性に対する検証を行った。野田市は筆者らの所属する東京理科大学の野田キャンパスの所在地であり、地下水の採取に広範な地元住民の協力が得られる利点がある。村松ほか（2003）は本地域南部の東京理科大学周辺を研究対象地域に選び、深度100m以浅の下総層群上部に胚胎する各帯水層について、水質組成を明らかにするとともに、その化学組成をもたらしした要因を予察したが、孔井地質調査に基づく地下の構成鉱物種による確証を得るにいたっていない。なお、本論文で呼称する野田市は旧野田市であり、旧関宿町を含んでいない。

2. 土地利用状況・地質・帯水層の概要

図1に示すように、本研究の対象となった下総台地北西端に位置する千葉県野田市は、最北端部で利根川と江戸川が分流し、東を利根川、西を江戸川、南を利根運河に囲まれた標高約10~20mの低い台地にある。土地形状は東西約6km、南北約12kmの北西-南東方向に延びた概ね長方形を有しており、水運を活かして古くから醤油醸造の町として発展してきた。野田市では上水道に使用されている水の供給源は江戸川表流水を主体としており、地下水の利用は現在5%である。他方、野田市の公共下水道の汚水処理は昭和62年度から開始され、平成17年4月現在の下水道普及率は約48.45%となっている。

野田市の土地利用として、市域を南北に縦断する国道16号より西側の台地には、市街地が野田市中央部をほぼ北西-南東方向に走る東武野田線の沿線を中心に広がる。この市街地は土地利用上の特性から北部、中央及び南部の3地区に区分され、北部地区と南部地区は土地区画整理事業などにより計画的に開発・整備された住宅地が広がっ

ている。中部地区は古くからの醤油工場の集積を中心に工業地、商業地および住宅地が形成されており、経済、文化、商業、生活の中心的地域となっている。一方、国道16号より東側の台地は、主に枝豆やほうれん草などの野菜類を作付けする畑地およびゴルフ場に利用されている。利根川および江戸川・利根運河に近接する低地は水田に利用されている。

下総台地北西部の地質は、千葉県地学のガイド編集委員会 (1995)、三谷ほか (1996)、千葉県史料研究財団 (1998) などによって報告されている。それらによれば、本地域の地下に広く分布する下総層群は中部更新統の上岩橋層と上部更新統の木下層からなり、木下層の上位には整合的に常総粘土層が重なり、これを関東ローム層 (武蔵野ローム層および立川ローム層) が不整合に覆う。これらの地層はほぼ水平に近いが、全体として北西方向に緩傾斜している。上岩橋層は砂層および泥層からなり、貝化石を含む。木下層は下末吉海進期の海成層で泥層および泥質砂層からなり、貝化石を多量に含んでいる。木下層の基底には砂礫層が

分布し、下位の上岩橋層とは不整合関係にある。海退期の沼沢地性堆積物である常総粘土層は火山灰質粘土で構成される。上岩橋層より下位の地層の詳細は不明である。

野田市内の地質層序および帯水層の概念図を図2に示す。本地域の井戸は、深度200mより浅い下総層群中の帯水層を対象に掘削されている。図

図1 野田市における地下水の採取位置図
☆印は東京理科大学野田キャンパス構内に掘削された地盤調査井の位置。
Fig. 1 Sample location of the groundwater in Noda city.
Open star shows a drilling site of test well.

図2 野田市における地質層序および帯水層の概念図

1 : ローム層、2 : 泥層、3 : 砂層、4 : 砂礫層、5 : 帯水層、6 : 貝化石。Lm : 関東ローム層、Jc : 常総粘土層。地下水は帯水層を異にする4タイプの井戸 (Well-1,2,3,4) から採取した。

Fig. 2 Schematic model of lithology and aquifer in Noda city.

1: Loam, 2: Mud, 3: Sand, 4: Sand and gravel, 5: Aquifer, 6: Shell fossils. Lm: Kanto Loam, Jc: Joso clay Bed. Groundwater was obtained from four kinds of wells (Well-1,2,3 and 4) which have a different aquifer.

中、地質柱状図はそのうち十数本の井戸および地盤調査井（後述）を掘削した時に得られたカッティングスの地質調査をもとに作製し、また帯水層区分はそれらの井戸のスクリーン位置と深度、および電気検層結果を加味して作製した。千葉県環境部が地下水位観測井の掘削時に実施した孔井地質調査によれば（千葉県企画部、1989）、野田市内の3本の観測井における下総層群の最下位に分布する泉谷泥層の深度は約147~175mであることから、図2で深度168~178mに出現する泥層が泉谷泥層に相当すると考えられる。したがって、下総層群は深度約170~180mより上位に、またその下位には上総層群が分布すると推定される。

野田地域は北の猿島相馬丘陵と筑波稲敷丘陵、西の大宮丘陵方面から流動する地下水の滞留域付近に位置づけられる（新藤、1992）。このような関東地下水盆における広域地下水流動系において、地盤沈下観測井および地下水位観測井を用いた1982~87年の水位モニタリング観測によれば、地下水は地域内を下総層群の傾斜方向である北西ないし西方向へ流動する特徴を示している（古野、1988；千葉県企画部、1989）。

野田市内には4層の帯水層が存在する。本論文では、自由地下水面（深度約15~22m）直下に胚胎する第一帯水層から採取した地下水を第一地下水（First groundwater：図2のWell-1からの採水）、深度約40~50mに分布する第二帯水層から採取した地下水を第二地下水（Second groundwater：同図Well-2からの採水）、同約60~100mに分布する2層の第三帯水層から採取した地下水を第三地下水（Third groundwater：同Well-3からの採水）、同約130~170mに分布する第四帯水層から採取した地下水を第四地下水（Fourth groundwater：同図Well-4からの採水）とそれぞれ呼ぶことにする。なお、第一帯水層は木下層、第二帯水層は上岩橋層、第三帯水層は上岩橋層より下位の地層中に胚胎する。第四帯水層は下総層群下部に分布する。貝化石は木下層および上岩橋層に分布するほか、これらよりも下位の泥層や砂層にも散在する。

図2からわかるように、これら4層の帯水層のうち、下位3層は上下位を難透水性の泥層によって挟まれている。本地域に流入する地下水の上流

側である南東部には、柏市が位置する。三谷ほか（1996）は、地表および孔井地質データをもとに、野田市-柏市間の地質断面図を作製した。それによれば、木下層下部の基底の形状は、波食台状の平坦な不整合面と、これを刻み込む深さ10m前後の谷状の不整合面からなり、後者はしばしば暗青灰色で難透水性の塊状泥層によって埋積されている。野田地域ではこの塊状泥層が厚く分布しているが、南東部ではこの泥層を欠くことがある。第二帯水層より下位にある複数の難透水層に関する水平方向の連続性は明らかになっていない。

3. 試料採取および分析方法

水中ポンプによって井戸から採取した地下水は、野田市内で一般家庭の生活用水、工業用水、農業用水として広く利用されている。本研究では、孔底深度が判明している井戸22地点について、2004年7月14日~24日に採水を実施した（図1）。現地で地下水の水温、pH、電気伝導度を測定した後、500mLのポリエチレン瓶に採水して持ち帰り、実験室で各種溶存化学成分を分析した。なお、SiとFe分析用試料は、50mLポリエチレン瓶に分取し、濃硝酸1mLを加えて酸性に保って持ち帰った。井戸を掘削した時に得られた地質柱状図と孔内電気検層、および聞き取り調査によれば、これらの井戸からの採水は、第一地下水が8地点、第二地下水が3地点、第三地下水が5地点、第四地下水が6地点であった。これらのうち、数本の井戸で測定された地下水位は深度約15~22mであった。

地下水の分析項目と方法は次の通りである。水温、pH、電気伝導度はカスニー ACT pH メータ（堀場製作所（株）製 D-24）を用いた。HCO₃⁻は容量法によって総アルカリ度として算出し、HCO₃⁻濃度に換算した。その際、アルカリ度はpH4.8酸消費量として、MR-BCG混合溶液指示薬で硫酸標準溶液による滴定法で決定した。NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻、NO₂⁻はイオンクロマトグラフ（島津製作所（株）製 LC-VP）を用いた。また、SiとFeは試料を0.2μmのフィルターで濾過し、プラズマ発光分析装置（（株）リガク製 CIROS Mark II）で分析した。

東京理科大学野田キャンパスにおいて、学生会館の建設に先立ち、地盤強度を知る目的で地盤調査井（孔底深度44m）が2004年に掘削され（図1）、その際1m毎にカッティングスガ回収された。この試料を用いて、地層を構成する堆積物を肉眼観察するとともに、粉末X線回折法（（株）リガク製 MiniFlex）によって原則2m間隔で構成鉱物を同定した。さらに、貝化石が混在する試料では、貝化石の殻を構成する鉱物も同定した。なお、微量で確認できる利点から、磁鉄鉱の同定は磁石を利用した。

4. 結果

4.1 地下水の化学組成

各井戸から採取した地下水の化学分析結果とキーマイナグラムを表1および図3にそれぞれ示す。第一地下水の井戸の多くはアルカリ土類非炭酸塩型（Ca-Cl型）に、また第二～第四地下水の殆どと第一地下水の一部の井戸はアルカリ土類炭酸塩型（Ca-HCO₃型）に分類される（図3）。

pHは第一地下水でほぼ中性（7.0～7.3）を示

し、深部へ向けて次第に上昇して第四地下水では弱アルカリ性（7.7～8.0）となる（表1）。Ca²⁺とHCO₃⁻の濃度は第一地下水（それぞれ約6～23mg/L、約18～67mg/L）よりも第二～第四地下水で高くなる（No.10とNo.13を除けば、それぞれ約19～40mg/L、約117～204mg/L；図4）。なお、No.13地点の井戸では、HCO₃⁻濃度が32.0mg/Lと低く第一地下水の濃度範囲にあり、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻などの陰イオンも第一地下水の濃度を示している。野田地域の下総層群はほぼ水平に堆積していることを考慮すると、この井戸の管尻やスクリーンの位置は不明であるが、地下水は第一帯水層から採取している可能性が高い。同様に、管尻やスクリーンの位置が明らかでないNo.10地点の井戸も、地下水は第二帯水層ではなく第一帯水層から採取しているのであろう。

NO₃⁻濃度は第一地下水の井戸では約15～119mg/L含まれるのに対して、第二地下水では最大でも13.0mg/L（No.10を除外）に過ぎず、第三および第四地下水の殆どは検出限界値以下である（No.13を除外；図5）。地点別にみると、NO₃⁻濃度は利根川寄りの田畑地帯の井戸（No.1、13）で

表1 野田市における地下水の化学分析結果

Table 1 Chemical composition of the groundwaters from Noda city.

Location No.	Date	WT (°C)	pH	EC (μS/cm)	HCO ₃ ⁻ (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Na ⁺ (mg/L)	K ⁺ (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	Si (mg/L)	Fe (mg/L)
First groundwater																
No.1	40717	16.0	7.0	385	42.1	22.4	30.6	118.6	2.6	<0.1	17.9	6.6	22.7	23.3	13.2	<0.01
No.2	40720	17.0	7.3	231	59.2	16.2	1.9	54.1	0.6	<0.1	11.2	0.8	14.9	15.0	16.0	<0.01
No.3	40717	16.5	7.2	308	66.6	27.6	24.8	57.8	2.1	<0.1	30.1	9.8	9.9	12.4	12.9	<0.01
No.4	40719	17.5	7.2	259	42.5	20.2	19.1	55.2	<0.1	<0.1	14.9	1.2	15.5	16.5	17.4	<0.01
No.5	40724	19.0	7.2	225	46.1	16.0	1.5	71.1	0.7	<0.1	15.3	1.0	13.6	11.4	16.1	0.01
No.6	40724	17.0	7.0	128	17.9	18.7	0.4	15.0	<0.1	<0.1	11.0	0.8	6.1	5.6	10.0	<0.01
No.7	40724	18.0	7.2	242	25.6	13.9	7.1	83.5	0.6	<0.1	15.0	1.3	14.8	13.0	13.3	<0.01
Second groundwater																
No.8	40720	15.7	7.5	300	178.9	9.8	0.2	13.0	0.9	<0.1	11.3	2.0	27.5	21.3	28.4	<0.01
No.9	40715	22.2	7.8	244	138.4	6.8	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	11.0	2.9	35.5	5.6	23.4	0.03
No.10	40715	22.2	7.3	421	75.9	39.3	15.9	81.5	0.3	<0.1	78.3	16.9	38.3	18.7	10.5	<0.01
Third groundwater																
No.11	40716	29.9	7.5	208	116.9	2.5	0.5	0.8	<0.1	<0.1	6.4	1.7	20.9	2.3	22.9	0.18
No.12	40715	22.8	7.7	255	149.9	3.4	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	10.1	6.2	40.2	4.4	24.1	0.14
No.13	40717	16.0	6.8	397	32.0	28.5	36.7	121.6	0.6	<0.1	16.2	7.8	19.9	26.3	9.8	<0.01
No.14	40715	18.4	7.9	212	121.0	5.4	<0.1	<0.1	<0.1	0.2	10.3	2.3	33.7	3.8	19.6	0.27
No.15	40714	24.3	7.9	289	141.0	4.9	<0.1	<0.1	<0.1	3.9	25.4	10.6	18.5	7.2	23.1	0.11
No.16	40722	19.6	8.2	254	122.3	2.5	<0.1	<0.1	<0.1	2.9	15.0	6.8	30.6	6.2	15.9	0.13
Fourth groundwater																
No.17	40723	20.2	8.0	339	187.1	2.1	<0.1	<0.1	<0.1	6.1	28.8	12.7	24.8	11.2	22.9	0.25
No.18	40714	26.3	7.7	431	140.4	60.7	<0.1	<0.1	0.3	5.2	41.2	12.2	28.3	9.5	23.2	0.05
No.19	40714	23.6	7.7	360	203.8	14.7	<0.1	<0.1	<0.1	5.7	25.7	14.2	29.5	16.3	23.3	0.07
No.20	40714	23.6	7.7	351	191.4	7.6	<0.1	<0.1	<0.1	5.2	22.8	12.4	26.8	14.3	22.9	0.02
No.21	40714	23.9	7.7	258	139.9	8.0	<0.1	<0.1	<0.1	2.3	10.8	8.1	27.6	9.9	21.8	0.03
No.22	40714	25.8	7.7	351	152.2	20.7	10.7	2.0	<0.1	3.9	22.4	11.2	29.4	12.2	12.8	0.03

WT：水温、EC：電気伝導度。

WT: Water temperature, EC: Electric conductivity.

高い(表1)。 NO_2^- 濃度は最大でも2.6mg/Lに過ぎないが、深度に伴う濃度変化は NO_3^- と似た傾向を示す。 NH_4^+ 濃度の深度に伴う変化はこれらの陰イオンと逆の傾向にあり、第四地下水で高く(2.3~6.1mg/L)、第一および第二地下水の井戸では検出限界値以下である。

SO_4^{2-} 濃度は第一地下水の井戸で0.4~30.6mg/L含まれるが、第二~第四地下水では一部の地点を除き、殆どが検出限界値以下である。 SO_4^{2-} 濃度がとくに高いNo.1とNo.13地点は利根川寄りの田畑地帯に位置し、 NO_3^- 濃度も高い特徴が認められる。他方、市街化地域の井戸(No.2、No.5~7)で採取した第一地下水の SO_4^{2-} 濃度は低い(0.4~7.1mg/L)、 NO_3^- 濃度は逆に高い傾向にある。 Cl^- 濃度は第一地下水の

井戸では約14~28mg/L含まれるが、第二および第三地下水では低下する(No.10とNo.13を除外)。第四地下水では、田園地帯の井戸(No.18~22)で Cl^- 濃度は高く(8~61mg/L)、 NH_4^+ も高い傾向にある。

Na^+ 及び K^+ の濃度は第一~第三地下水に比して第四地下水の井戸で高くなる傾向にある。 Mg^{2+} 濃度は第三地下水でやや低いが、深度に伴う規則的变化は認められない。 Si 濃度は水温と正比例し、水温の低い第一地下水に比して水温の高い第二~第三地下水で高くなる傾向にある。 Fe 濃度は、第一~第二地下水の殆どは検出限界値以下であるが、第三および第四地下水には若干含まれる(No.13を除けば、0.02~0.27mg/L)。後者の採取地点は平面的には市街化地域およびその周辺に当たる野田市中央部を南北に延びて分布する。なお、 Fe 濃度は水道水基準(0.3mg/L以下:半谷・小倉, 1995)以下である。

4.2 第一および第二帯水層の鉱物組成

東京理科大学野田キャンパスで地盤調査井を掘削した時に回収したカッティングスの肉眼観察および粉末X線回折により得られた、地下地質およ

図3 地下水のキーダイヤグラム
番号10と13は採水地点。

Fig. 3 Key diagram for the groundwaters.
No.10 and 13: Location numbers.

図4 地下水の Ca^{2+} 濃度と HCO_3^- 濃度の関係
番号10と13は採水地点。

Fig. 4 Relationship between Ca^{2+} and HCO_3^-
concentrations in the groundwaters.
No.10 and 13: Location numbers.

び鉱物組成を表2に示す。関東ローム層は地表から深度6 mまで、常総粘土層は深度6～10m、木下層は深度10～38m、上岩橋層は深度38mから孔底まで分布する。第一帯水層を構成する初生鉱物は斜長石（曹長石～灰長石）と石英を主体とし、微量の磁鉄鉱が深度22mで確認された。また、二

次鉱物としてカオリナイト、モンモリロナイト、ハロイサイトが確認された。第二帯水層上部の初生鉱物は多量の斜長石（曹長石～灰長石）・石英および微量の磁鉄鉱で構成されている。第一帯水層、および第一帯水層と第二帯水層の間の泥層に存在する最大約1 cm のバカガイ、エゾマテガイ、

図5 深度に伴う NO₃⁻濃度の変化
番号10と13は採水地点。

Fig. 5 Change of NO₃⁻ concentrations with depth
No.10 and 13: Location numbers.

サルボウなどの木下層貝化石は、あられ石と方解石で構成されている。

5. 水質形成機構に関する考察

5.1 炭酸塩鉱物の溶解反応

鉱物の飽和指数 (S.I) は次式で定義される。

$$\text{鉱物の飽和指数 (S.I)} = \log(Q/K_{sp})$$

ここで、Q および K_{sp} はそれぞれ活動度積と溶解

表2 地盤調査井の地下地質および鉱物

Table 2 Mineral assemblage of sediment and shell fossil from a test well.

Depth (m)	Formation	Aquifer	Sediment	Primary mineral			Secondary mineral				Shell fossil	
				Quartz	Plagioclase	Magnetite	Goethite	Kaolinite	Montmorillonite	Halloysite	Calcite	Aragonite
1	Soil		Soil	+								
3			Soil	+	++							
5	Loam		Ash	+			+					
7	Joso clay		Clay	+	+++							
9			Clay	+	+++				(+)			
11	Kioroshi F.		Sand	++	++							
12			Sand	++	++							
13			Sand	++	+++							
15			Mud	++	++				(+)			
17			Mud	+++	++			(+)	(+)	(+)		
19		First aquifer	Mud	+++	++			(+)	(+)	(+)		
21			Mud	+++	++			(+)	(+)	(+)		
22			Mud (Shell fossil bearing)	+++	++	(+)						+
23			Mud	+++	++			(+)	(+)			
25			Mud	++	+++			(+)				
27			Mud (Shell fossil bearing)	+++	+++			(+)	(+)	(+)	+	(+)
29			Mud (Shell fossil bearing)	+++	+++			(+)	(+)	(+)	+	(+)
31			Mud	+++	++			(+)	(+)	(+)		
33			Mud	+++	+++			(+)	(+)	(+)		
35			Mud (Shell fossil bearing)	+	+++	(+)		(+)				+
37			Mud	+++	+++							
39	Kamiwa-hashii F.	Second aquifer	Sand	++	+++	(+)						
41			Sand	+++	++	(+)						
43			Sand	++	+++	(+)						

+++ 多量、++ 普通、+ 少量、(+) 微量。

+++ Major, ++ Common, + Minor, (+) Trace

度積である。あられ石（炭酸カルシウム）を例にとると、 K_{sp} はあられ石の溶解度積である。また、地下水の活動度積 Q は次式によって計算される。

$$Q = m_{Ca^{2+}} \cdot \gamma_{Ca^{2+}} \cdot m_{CO_3^{2-}} \cdot \gamma_{CO_3^{2-}}$$

ここで、 $m_{Ca^{2+}}$ と $m_{CO_3^{2-}}$ は地下水に含まれる Ca^{2+} と CO_3^{2-} のモル濃度、 $\gamma_{Ca^{2+}}$ と $\gamma_{CO_3^{2-}}$ は Ca^{2+} と CO_3^{2-} の活動度係数である。なお、イオン強度が 0.002 ~ 0.009 の範囲にあることから、活動度係数は Debye-Hückel 式を用いて計算した。本研究では、鉱物の飽和指数の計算には溶液-鉱物平衡計算プログラム「SOLVEQ」(Reed, 1982) を用いた。

すべての井戸水に対する石英の飽和指数は 0.7 ~ 1.2 を示し、過飽和状態にある。木下層の貝化石を構成するあられ石と方解石の飽和指数は図 6 および図 7 にそれぞれ示すとおりである。あられ石の飽和指数をみると、第一地下水が -2.7 ~ -1.3、第二地下水が -0.5 ~ -0.1 (No.10 を除外)、第三および第四地下水が -0.3 ~ -0.1 をそれぞれ示し、深部へ向けて飽和指数は不飽和状態から飽和状態へ近づき、pH も高くなる (図 6)。同様の傾向は方解石についても認められる (図

7)。

今回、地下水は猛暑の夏場に採取したが、地表の温度変化の影響を受けて地下浅部に存在する地下水の温度は年間を通じてかなり変化する (例えば、五藤ほか、2003 : 大谷・内田、2003)。そこで、第一地下水の井戸のなかで Ca^{2+} 濃度がもっとも高い No.1 地点について、あられ石と方解石の飽和指数の温度依存性を検討した。年間の気温変動幅をもとに、温度を 6℃ から 34℃ まで変化させて飽和指数を計算した結果、方解石とあられ石の飽和指数はそれぞれ -1.68 ~ -1.48 および -1.82 ~ -1.61 の範囲で変化する程度であった。このことから、年間を通じた飽和指数の変動幅はたかだか 0.2 程度であって、大勢に影響しない。

以上の結果、および Ca^{2+} と HCO_3^- の濃度が $m_{HCO_3^-} = 2 m_{Ca^{2+}}$ の直線に沿ってほぼ分布する傾向にあることから (図 4)、 Ca^{2+} と HCO_3^- の深度に伴う高濃度化は、次のような貝化石を構成するあられ石と方解石の溶解反応を主因としていることがわかる。

したがって、北西ないし西方向へ流動する広域地下水流動系において (古野、1988 : 千葉県企画

図 6 地下水に対するあられ石の飽和指数と pH の関係
番号 10 と 13 は採水地点。

Fig. 6 Relationship between saturation index and pH in aragonite
No.10 and 13: Location numbers.

図 7 地下水に対する方解石の飽和指数と pH の関係
番号 10 と 13 は採水地点。

Fig. 7 Relationship between saturation index and pH in calcite
No.10 and 13: Location numbers.

部、1989)、第一地下水は木下層の貝化石の溶解反応を経験してきたと考えられる。木下層の模式地である印西市の印旛高校入り口脇で、地表から染み込んだ地下水が木下層の貝化石を溶解してきたことを示唆する続成作用進行中の露頭が観察されており、これを支持する(浅賀、1993)。この第一地下水が木下層を経て上岩橋層を降下する途中で、上岩橋層に含まれる貝化石の溶解反応も経験した結果、第二～第四地下水はあられ石や方解石などの炭酸塩鉱物の溶解平衡に近い状態に達したのであろう。

5.2 斜長石の風化作用

CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系活動度図 (Stumm and Morgan, 1981) により、地下水と平衡関係にある鉱物種を検討した結果を図8に示す。図中、斜長石は灰長石の端成分 (CaAl₂Si₂O₈) としている。第一地下水はカオリナイトと Ca モンモリロナイトの安定領域の境界付近にある。前述したように、野田市内の下総層群に存在する4層の帯水層のなかで、構成物質を明らかにすることができた第一帯水層に、風化生成物としてカオリナイトとモンモリロナイトが確認されており(表2)、これを支持する。図8からわかるように、第二～第四地下水は Ca モンモリロナイトの安定領域にある。なお、今回調査した地盤調査井の孔底深度は44mと浅いので、第二～第四帯水層の構成物質は明らかでなく、この活動度図から得られた結果を地下の構成物質によって検証することはできなかった。

野田市内の下総層群中には斜長石が普遍的に分布しており(表2)、本地域の地下水は地表付近ではこの斜長石と反応してカオリナイトを生成するが、さらに深部へ浸透するにつれて Ca モンモリロナイトが生成するようになったと判断される。このような深度に伴う粘土鉱物種の変化は、六甲山地(鶴巻、1973)や布引山地(三木・吉沢、1977)のトンネル湧水などで報告されている。今回、野田市内に産する斜長石の化学組成を明らかにすることはできなかったが、斜長石中の Ca²⁺ と Al³⁺ は Na⁺ と Si⁴⁺ で一部置換されているのが一般的である。したがって、図4に見られた深度に伴う Ca²⁺ と HCO₃⁻ の高濃度化には、例えば、次

のような斜長石の風化に伴うカオリナイトと Ca モンモリロナイトの生成が現実には関与しているのであろう(北野、1973)。

図8 CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O 系の活動度図 (25°C、1 気圧: Stumm and Morgan, 1981) 番号10と13は採水地点。

Fig. 8 Stability field of kaolinite, gibbsite, anorthite and Ca-montmorillonite as a function of $\log(a_{\text{Ca}^{2+}}/a_{\text{H}^{+2}})$ and $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ at 25°C and 1 atmosphere: Stumm and Morgan, 1981).

No.10 and 13: Location numbers.

5.3 人間活動

人間活動による硝酸性窒素、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンなどの地下水汚染物質のなかで、硝酸性窒素の環境基準超過率が近年圧倒的に高くなっている（平田、2002）。本研究によって、野田市内の地下に存在する窒素イオン種には、明瞭な帯水層規制があることが明らかとなった。すなわち、 NO_3^- による地下水汚染は地表に近い第一帯水層に限定され（図5）、深部の第三および第四帯水層まで及んでいない。また、 NO_2^- は第一および第二地下水を採取した井戸の多くで少量（最大2.6mg/L）検出されるに過ぎず、硝化過程はほぼ NO_3^- まで進行している。

野田市内の畑地では、栽培種によって異なる肥料が投与されている。そのうち、野田市の主要作物である枝豆の栽培では、初期から収穫まで肥効を持続させる目的で、無機肥料の硫酸アンモニウム（硫安）3割と有機肥料（菜種粕や魚粉など）7割からなる有機配合肥料が用いられている。この畑への投与は、毎年3月～7月に実施しており、この時期は今回の採水時期の直前4ヶ月以内

にあたる。この有機配合肥料を使用した場合、植物への NH_4^+ の補給は硫安の分解、および細菌による有機肥料の分解（有機態N → NH_4^+ + OH^- + CO_2 ）によって行われる。このうち、前者は土壤中中で次のように進行する（平田、2004）。

図9は SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度の関係を示したものであり、第一地下水では両陰イオン間に正の関係が認められる。この事実は、第一地下水における SO_4^{2-} の高濃度化は、過剰に投与された硫安の分解で生じた SO_4^{2-} が第一地下水に混入したことを示唆する。例えば、第一地下水を採取した井戸のうち、利根川寄りの田畑地帯から採水したNo.1およびNo.13地点（前述のとおり、第一地下水を主に採取していると判断できた）では、 SO_4^{2-} 濃度がもっとも高く、 NO_3^- も高濃度を示す。

しかしながら、(3)式の反応では1当量ずつの SO_4^{2-} と NO_3^- が生成するが、図9をみると、地下水は $2\text{m}_{\text{SO}_4^{2-}} = \text{m}_{\text{NO}_3^-}$ の直線よりもかなり NO_3^- 過剰側（最大で約80mg/Lの過剰）に分布し

図9 地下水の SO_4^{2-} 濃度と NO_3^- 濃度の関係
番号1、10、13は採水地点。

Fig. 9 Relationship between SO_4^{2-} and NO_3^- concentrations in the groundwaters
No.1, 10 and 13: Location numbers.

ており、 NO_3^- の高濃度化には硫酸以外の要因も考えなければならない。 NO_3^- が過剰な試料は第一地下水を採取したものである(No.10とNo.13を含む)。表1からわかるように、これらの第一地下水は Cl^- 濃度も高い傾向にあるので、 NO_3^- の高濃度化には、野田市内で水田に投与した塩安系化学肥料が一因となっている可能性がある。

NH_4^+ 濃度は第四地下水を採取したすべての井戸で若干高い傾向が認められた(表1)。これらの採取地点は南西部の水田地帯に加えて北部にも分布することから、 NH_4^+ 濃度のやや高い第四地下水は広範に存在すると予想されるが、その理由は明らかでなく、今後の検討課題である。

6. まとめ

千葉県野田市内で地下水を採取している深度200m以浅の下総層群を対象に、堆積物と貝化石の構成鉱物、および地下水の帯水層別水質組成を明らかにするとともに、水質組成をもたらしした要因を地下水-鉱物相互作用の化学平衡論によって考察した。

(1) 第一~第四帯水層が胚胎する。このうち、第一帯水層を構成する鉱物として、斜長石・石英・磁鉄鉱の初生鉱物、およびカオリナイト・モンモリロナイト・ハロイサイトの二次鉱物が確認された。木下層と上岩橋層の貝化石はあられ石と方解石で構成される。

(2) 地下水はアルカリ土類炭酸塩型(Ca-HCO_3 型)に卓越し、 Ca^{2+} と HCO_3^- の濃度は深部へ向けて漸移的に高まる。

(3) 地下水は深部へ向けてあられ石と方解石に不飽和から飽和状態に近づく。すなわち、第一地下水は木下層の貝化石の溶解反応を経験してきたと考えられる。この第一地下水が木下層を経て上岩橋層を降下する途中で、上岩橋層に含まれる貝化石の溶解反応も経験した結果、第二~第四地下水はあられ石や方解石などの炭酸塩鉱物の溶解平衡に近い状態に達したと考えられる。

(4) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ 系相平衡図によれば、第一地下水はカオリナイトおよびCaモンモリロナイトの安定領域の境界付近に、また第二~第四地下水はCaモンモリロナイトの安定領域にある。

前者の結果は第一帯水層の鉱物組成によって支持される。

(5) (3)と(4)より、深部へ向けた Ca^{2+} と HCO_3^- の高濃度化は、貝化石の溶解反応を主因とし、斜長石の風化によるカオリナイトやCaモンモリロナイトの生成も関与している。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、オレゴン大学のReed博士には水-鉱物平衡計算プログラムソフトを提供して頂き、浅野さく泉管工(株)には野田市における井戸の分布についてご助言を頂いた。また、石油資源開発株式会社技術研究所鈴木 優氏には水試料のICP分析に際し、多大のご協力を頂いた。さらに、匿名の2名の査読者には原稿の不備を指摘して頂き、原稿を改善することができた。ここに記して各位に深甚なる謝意を表します。

引用文献

- 浅賀正義 (1993) : 新・千葉県地学のガイド, コロナ社、326p.
- 千葉県地学のガイド編集委員会編 (1995) : 続千葉県地学のガイド, コロナ社、290p.
- 千葉県企画部 (1989) : 千葉県地下水理地質図.
- 千葉県史料研究財団 (1998) : 千葉県の自然史, 千葉県、823p.
- 古野邦雄 (1988) : 関東河水盆のモニタリング、地下水資源をめぐって, アーバンクボタ、27、20~26.
- 五藤幸晴・島田直樹・横山卓雄 (2003) : 各務原市の地下水温と電気伝導度の経年変化, 地下水学会2003年秋季講演会講演要旨、110~115.
- 半谷高久・小倉紀雄 (1995) : 水質調査法, 丸善、335p.
- 東田盛善・佐竹 洋・渡久山章 (2001) : 沖縄島の湧水と河川水の化学的特徴と同位体組成, 地球化学、35、27~41.
- 平田健正 (2002) : 地下水・土壌汚染 2. 地下水・土壌汚染の現状と展望, 日本地下水学会誌、44、317~323.
- 平田健正 (2004) : 本シンポジウムの目指すもの, 日本地下水学会2004年秋季熊本大会公開シンポジウム予

- 稿集、1~4.
- 金子文宜 (1994) : 溶解平衡関係および鉱物の安定度図からみた千葉県の地下水水質. 日本土壌肥料学会誌、65、290~296.
- 北野 康 (1973) : 山崩れと水質. 施工技術、6、17~24.
- 三木一美・吉沢 甫 (1977) : トンネル湧水の水質分析によるその発生形態の同定について. 土木学会論文報告集、265、47~60.
- 三谷 豊・下総台地研究グループ (1996) : 下総台地北西部における後期更新世の地殻変動. 地団研専報、45、95~114.
- 村松容一・柴田靖裕・渡邊邦洋・板垣昌幸 (2003) : 下総台地における地下水の水質とその要因—千葉県野田市南部地域の予察例—、日本地下水学会誌、45、429~437.
- 大谷具幸・内田洋平 (2003) : 濃尾平野の地質構造と地下温度. 地熱学会平成15年学術講演会講演要旨集、57.
- 奥田節夫・吉岡龍馬 (1973) : 地すべりと水質. 施工技術、6、25~33.
- 笹本 広・瀬尾俊弘・油井三和・佐々木康雄 (1996) : 釜石鉱山における地下水の地球化学的研究 (I). 動燃公開資料、PNC TN8410 96-203、59p.
- 新藤静夫 (1992) : 関東平野の地下水系. 地球環境の復元、大原 隆・井上厚行・伊藤 慎編、朝倉書店、152~163.
- 鶴巻道二 (1973) : 六甲山地のトンネル湧水表流水の水質. 施工技術、6、35~44.
- Reed, M.H. (1982) : Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases, and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 513~528.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981): *Aquatic Chemistry* (2nd ed.). John Wiley & Sons, 780p.
- (受付: 2005年2月24日、受理: 2006年3月25日)