

大阪府南部地域における堆積物中のヒ素の分布と ヒ素汚染地下水の形成機構

Distribution of arsenic in the groundwaters and hosted Osaka Group sediments in the southern Osaka Prefecture

丹羽 春日[1], 益田 晴恵[2], 伊藤 浩子[3]

Kasuga Niwa[1], Harue Masuda[2], Hiroko Itoh[2]

[1] 阪市大・理・地球, [2] 阪市大・理・地, [3] 阪市大・理・地球

[1] Dept.Geosci.,Osaka City Univ., [2] Dept. Geosci., Osaka City Univ.

大阪府和泉市と泉佐野市に分布するヒ素汚染地下水の水質と帯水層である大阪層群堆積物中のヒ素と関連元素の分析を行い、ヒ素汚染地下水の形成メカニズムを考察した。ヒ素汚染地下水は50m以深の深井戸で3ヶ所、10m以浅の浅井戸で3ヶ所見つかった。ヒ素濃度は数~11ppbで、夏期や秋期には検出されるが、冬期には検出されないか、濃度が減少する。深井戸では、夏期に水質が酸化的に、浅井戸では冬期に酸化になる。また、帯水層である大阪層群の堆積物中では、一次的には硫化物態としてヒ素は固定されている。酸化的地下水の流入に伴って、ヒ素は溶出し、二次的に酸水酸化鉄の溶解度によってヒ素の溶出が規制される。

大阪府にはヒ素汚染地下水が出現することが知られているが、その大部分は第四紀堆積層である大阪層群に分布する。本研究では、大阪府和泉市と泉佐野市のヒ素汚染地下水の水質を分析し、その水質の特徴を明らかにした。また、帯水層である大阪層群ボーリングコア試料のヒ素の分布と化学形態を検討した。その結果に基づいて、本地域のヒ素汚染地下水の形成機構を考察した。

地下水試料は家庭用及び事業場井戸から採取した。7月に和泉市で、10月に泉佐野市で採水を行い、ヒ素が検出された井戸では12月にも採水した。和泉市のヒ素検出井戸は深井戸3ヶ所と浅井戸1ヶ所であった。泉佐野市ではヒ素汚染地下水は浅井戸2地点である。しかし、ヒ素濃度は最大で11ppbであり、数ppbのものが多い。

和泉市では、ヒ素汚染地下水の主成分組成は Na^+ - HCO_3^- 型であることが多い。また、深井戸は50m以上の深さがあるにも関わらず、7月にはわずかであるが NO_3^- -イオンが検出された。S042-も夏期の方が多かった。また、7月採取試料より12月採取試料の方が溶存鉄が多い。このヒ素汚染地下水は、 Ca^{2+} - Na^+ - HCO_3^- 型である。10月採取試料より12月採取試料の方が NO_3^- が減少し、溶存酸素量が増加する。溶存鉄は冬期には検出されない。両方の地区で、 HCO_3^- は冬期に増加し、pHは冬期の方が高い。以上の水質変化から、この地域のヒ素汚染地下水の酸化還元状態は、50m以深の深井戸では冬に還元的に、浅井戸では冬に酸化になることが明らかである。溶存ヒ素は、最も還元的であった和泉市の1試料を除き、冬期には検出されない。また、この井戸でも冬期に減少する。水質変化の原因は、夏期にのみ活発になる好気性バクテリアの作用を考えると説明がしやすい。すなわち、深井戸では、好気性バクテリアが NO_3^- やS042-を生成する。同時に、 CO_2 も生成するが、pHが弱酸性であるために、 HCO_3^- として水中に溶存しない。浅井戸では、溶存酸素が消費されて、 NO_3^- が生成される。わずかではあるが、溶存鉄が検出されることは、 Fe^{2+} が安定な程度には還元的であることを示している。溶存鉄の検出されない冬期にヒ素が検出されないことは、鉄の沈澱に伴って地下水中からヒ素が吸着除去されていることを示唆する。

ボーリングコア試料は和泉市の2ヶ所で掘削された大阪層群の堆積物である。ボーリングコアNo.1井戸の123m以浅では、ヒ素と鉄の深度に対する濃度の変動パターンは類似しているが、硫黄はほとんど含まれていない。すなわち、ヒ素の硫化物固定は少ないが、鉄酸水酸化物として固定されている可能性が高い。それ以深ではヒ素と鉄や硫黄の挙動と調和的である。コアNo.2井戸では、No.1井戸に比べ約150m上に同一地層が現れる。この井戸の試料では、No.1井戸の123m以深と同様にヒ素は鉄・硫黄の挙動と調和的である(図1)。したがって、No.1井戸の123m以深とNo.2井戸では、ヒ素は大部分が硫化物に固定されていると考えられる。

No.2井戸のコアでは、6試料について形態別ヒ素の分析を予察的に行った。その結果、海成粘土層の4試料に着目すると、採取深度が増すにつれて酸化物態ヒ素の割合が増加し、難溶態(硫化物態)ヒ素の割合が減少する傾向が明瞭に見られた。このことは、過去の海進・海退の繰り返しの結果として、陸化して酸化的地下水の流入が起こるのに伴って、部分的に硫化物が酸化されヒ素は酸化物に再固定されたことを反映していると考えられる。古い海成粘土層ほど陸化した蓄積時間が長いので、その結果、酸化物態ヒ素が多いのであろう。また、有機物に富む層にはヒ素が濃集している。このことは、生物化学作用がヒ素濃集になんらかの役割を果たしていると考えられるが、今のところ、詳しいことは分からない。

以上のことから、この地域の地下水中へのヒ素の溶出は大部分が硫化鉄の酸化分解に伴うものであると推定される。しかし、浅井戸では、二次的に水酸化第二鉄の安定性に依存してヒ素の溶出が規制されている。また、ヒ素を溶出させる原因となる硫化物の酸化分解をうながす酸化剤(NO_3^- 、S042-、 O_2)の水中の溶存量は、生物活動と密接に関係している。