

バングラデシュ・シヨナルガオにおけるヒ素汚染地下水帯水層堆積物中のヒ素の化学形態 Chemical forms of arsenic in the arsenic polluted groundwater aquifer sediment in Sonargaon, Bangladesh

岡林 克樹¹, 益田 晴恵^{1*}, 三田村 宗樹¹, 前田 俊介¹

OKABAYASHI, Katsuki¹, MASUDA, Harue^{1*}, Mitamura Muneki¹, Maeda Shunsuke¹

¹ 大阪市立大学大学院理学研究科

¹ Graduate School of Science Osaka City University

1990年代に出現が報告されたヒ素汚染地下水による健康被害はアジアを中心に世界各国で今も深刻である。ヒ素汚染地下水の形成機構に関して最も受け入れられている仮説は次のようなものである。堆積物の源岩中にあるヒ素を含む硫化物が表層環境で溶解し、同時に形成された酸化鉄や酸水酸化鉄に表面吸着し、下流に運搬されて帯水層堆積物に固定される。その後、地下の生物化学的作用により地下水が還元になり、それに伴い酸化鉄や酸水酸化鉄が分解し、担体を失ったヒ素が地下水に溶出する。しかし、この定説で説明できない多くの例外が報告されている。最近の研究では、黄鉄鉱、黒雲母や緑泥石などが化学的風化作用によって分解されることでヒ素が溶出するという提案もされている。ヒ素汚染地下水の被害対策には、ヒ素汚染地下水の形成メカニズムを明らかにすることが本質的課題である。本研究では、ヒ素汚染地下水の帯水層堆積物でヒ素の担体を特定し、深度に伴う担体の変化を観察した。

本研究対象地域は世界で最大の被害が知られているガンジスデルタに位置するバングラディッシュのシヨナルガオ地域である。ここは古ブラマプトラ川流域で、赤色の更新世砂質堆積物からなる台地と、完新世の氾濫原堆積物の境界に位置している。ヒ素汚染地下水は完新世堆積物から成る帯水層中に形成され、下位の更新世粘土層を不透水層としてその下位にある台地と同じ堆積物から成る更新世の地下水にはヒ素汚染は見られない。本研究では、この地域で最高のヒ素濃度を示した井戸の直近で2010年に約38mのボーリング掘削を行い、試料を採取した。この地点では粘土層が欠如しており、地下水帯水層である2つの砂層が直接接している。また、地下水環境は好氣的であり、涵養が活発であることがわかっている。ボーリングで採取した堆積物試料は、すぐに脱酸素剤と一緒に袋に詰めて減圧し日本に持ち帰り、研究室で凍結乾燥を行い保管した。乾燥後の試料について、粉末X線回折(XRD)で主要鉱物組成、蛍光X線分析(XRF)により主成分と微量成分の化学組成を分析した。また堆積物中のヒ素の担体を特定し、深度ごとの変化をとらえるために、アルカリ融解法で堆積物に含まれる総ヒ素濃度を水素化物発生原子吸光分光光度計(HG-AAS)で測定した後、最も標準的な逐次段階抽出法であるBCR法により、炭酸塩鉱物や砕屑性鉱物粒子の表面にある酸可溶性態、酸化鉄や酸水酸化鉄の分解に伴って溶出する還元形態、有機物態、珪酸塩鉱物や硫化物の内部にある難溶性態のヒ素と他の金属元素を抽出して誘導結合プラズマ質量分析装置(ICP-MS)により定量した。また卒業研究(岡林, 2010)に示した2004年に採取した試料のX線吸収微細構造(XAFS)の結果を本研究の比較に用いた。

堆積物は最上位4mの埋土の下はほぼ全体が粗粒から細粒の砂質堆積物であり、石英、長石を主成分として、黒雲母、角閃石、緑泥石、針鉄鉱、方解石を含んでいる。また主成分化学組成は、SiO₂が60-80wt%、Al₂O₃が10wt%、Fe₂O₃が2-5wt%、Na₂Oが2-5wt%、K₂Oが2-4wt%、CaOが1-3wt%であった。埋土を除けば、深度によらず、鉱物組成や化学組成に大きな変化は見られなかったが、深度10-15mでのみ主要元素のFe₂O₃やMgOと微量元素のCoやNiのwt%が高くなっていた。アルカリ融解による堆積物に含まれる総ヒ素濃度はほとんどの深度で数-10mg/kgであったが、6m, 14m, 24m, 35mで20mg/kgの高い濃度が測定された。逐次段階抽出法で得られた各段階のヒ素の量は、0.1-1.0 mg/kg, 0.2-1.1 mg/kg, 0.5-0.9 mg/kg, 数-20 mg/kgであり、ほとんどのヒ素が難溶性として存在していた。第一段階と第三段階ではどの深度でもあまり変わらない濃度であったが、第二段階では3.8mと35mで4.3 mg/kgや6.9 mg/kgと、わずかに高い濃度のものがあつた。前者は地下水位が季節変動する深度、後者は下位の帯水層との接触部近傍である。これらの深度では酸化的環境が出現しやすいために、酸化物に伴ってヒ素濃度が高くなると推定される。有機物態に分類される第三段階溶出液には、緑泥石に由来すると考えられるMg, FeとAlの溶出に緩やかな正の相関が見られる。したがって、ここで溶出するヒ素は有機物の分解によるものではなく、緑泥石がわずかに分解することによって溶出していると推定される。以前に行ったμ-XRFとXAFSの結果から緑泥石がヒ素の担体であることが示されているが、本研究の結果はそれと整合的である。

以上の結果から、調査地域のヒ素汚染地下水帯水層の堆積物においては、大部分のヒ素は難溶性である緑泥石に存在しており、緑泥石の分解によってヒ素が溶出することが裏付けられた。

キーワード: ヒ素, 緑泥石, 逐次段階抽出

Keywords: arsenic, chlorite, speciation