

大阪北摂地域における岩石・土壌中のヒ素の化学形態と地下水中への溶出過程

The chemical forms of arsenic in rocks and soils and the formation process of arsenic polluted groundwater

益田 晴恵 [1], # 伊藤 浩子 [2]

Harue Masuda [1], # Hiroko Itoh [1]

[1] 阪市大・理・地, [2] 阪市大・理・地球

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

大阪北摂地域の溪流に湧出するヒ素汚染水と、その近傍の岩石・土壌中のヒ素の化学形態および存在量を明らかにした。

地下水中のヒ素はほとんど全てがヒ酸の形で存在している。本地域では夏よりも冬の方が地下水のpHが高い傾向にあり、pHの上昇に伴ってヒ素濃度も増加する。岩石中に含まれるヒ素は、酸化物態・有機態・難溶態として存在するものがほぼ等量である。土壌中のヒ素はほとんど全てが有機態もしくは難溶態として存在している。土壌中の有機態ヒ素濃度は、生体濃集元素であるZnやPbとの間に正の相関を示すことから、土壌中の生物活動により水中の溶存ヒ素が除去され、土壌中に固定されている可能性のあることが示唆される。

大阪北摂地域では、以前からヒ素含有水が知られていた。この地域で見られるヒ素汚染は人為的な原因によるものではなく、湧出母岩となる堆積岩に固定されているヒ素が酸化的地下水の流入により溶出するという、自然的な原因に起因していることが、伊吹(1997)で既に報告されている。本研究では更に詳しくヒ素循環メカニズムを考察するために、水・岩石・土壌中のヒ素の化学形態と存在量を明らかにし、水中への溶出と、除去される過程を考察した。

研究地域は大阪府箕面市の止々呂美地区と池田市伏尾で簡易水道源となっている溪流の一部である。付近の山地には、古生代から中生代にかけ深海底に堆積した丹波層群が広がっている。

本地域の地下水中のヒ素は、ほとんど全てが5価の酸化物であるヒ酸の形で存在しており、水のpHの上昇とともに溶存濃度が増加する傾向がある。また夏よりも冬のほうが地下水のpHが高い傾向にあり、それに伴ってヒ素濃度も夏より冬の方が高くなっていることが確認された。

本地域のように後背地にヒ素含有鉱床の存在しない地域では、岩石中に含まれるヒ素が、起源物質として重要であると考えられる。硫化物は一般に還元的環境におけるヒ素の固定物質として重要であるが、岩石中に固定されているヒ素は硫化鉄鉱物に限らず、止々呂美地区では有機態ヒ素が約43%、酸化物態が約20~30%程度存在しており、有機態の割合が難溶態よりも大きいことが明らかになった。伏尾の泥岩では酸化物態が50%以上を占め、難溶態は約14%ほどであった。これは、堆積した有機態ヒ素や酸化物態ヒ素が、続成過程で完全に難溶態（主として硫化物）に還元されないまま、岩石中に固定された結果であると考えられる。一般に鉄はヒ素と挙動が似ており、両者の間には相関関係があるといわれている。しかし、本地域の岩石・土壌間では、ヒ素は必ずしも鉄と挙動を共にするというわけではない。これは、地下水が酸化的でかつアルカリ性であるために、水酸化鉄の形成は起こるがヒ素の吸着が妨げられるためであろうと考えられる。

土壌中のヒ素は、50%程度が有機態、40%程度が難溶態として存在しているが、場所によっては難溶態の方がわずかに多い。そして、残りの約10%程度が酸化物態もしくは炭酸塩態ヒ素である。土壌中の有機態ヒ素濃度は、生体濃集元素である有機態のZnやPbとの間に正の相関を示す。このことは、土壌中に固定されているヒ素は、その形成過程において何らかの生物活動の影響を受けていることを示唆している。バクテリアはその体内にヒ素濃集することが知られており、例えば赤井(1997)では温泉の沈澱物中にバクテリアが関与して生成した非晶質のFe,As鉱物の存在が報告されている。研究地域である止々呂美地区では、土壌中のヒ素濃度が高く水中のヒ素濃度が低い、あるいは逆に、土壌中のヒ素濃度が低く水中のヒ素濃度が高いという場所が確認された。この現象は、土壌中の生物活動により水中の溶存ヒ素が除去され、土壌中に固定されている可能性のあることを示唆している。また土壌中の難溶態ヒ素は、主に岩石中で鉄硫化物中に固定されていたものが、風化の過程で分解されることなく土壌中に濃集したものである。