

西表島の海岸堆積物中のヒ素の挙動

Arsenic behavior in a modern sediment column from the Iriomote Island

益田 晴恵[1], 岡崎 香生里[2]

Harue Masuda[1], Kaori Okazaki[2]

[1] 阪市大・理・地, [2] 大市大・理・地球

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

<http://www.sci.osaka-cu.ac.jp/geos/geo1/Masuda.html>

堆積物中でのヒ素汚染地下水の形成機構を考察するために、西表島の潮間帯で掘削したボーリングコアを用いて、ヒ素と関連化学成分とを分析した。その結果、ヒ素の挙動に関して以下の反応が起こっていることが明らかになった。透水性の低い層準（地表面下3m）の上約60cmのあたりで、碎屑性粒子に吸着しているヒ素の脱着と酸化物の分解に伴うヒ素の溶出が起こる。約40cm上で、微生物活動による有機物態ヒ素の形成が最大になる。20cm上から硫酸還元バクテリアの活動が活発になり、それに伴って硫化物態にヒ素が固定される。浸透した海水が停滞する深度での生物化学的作用を伴う酸化還元状態の変化がヒ素の挙動の規制要因である。

堆積物中に帯水する地下水のヒ素汚染メカニズムは、原因が不明である場合が多く、堆積物と地下水でのヒ素の挙動についてもよく理解されていない。私たちは、ヒ素汚染地下水が出現している大阪平野の第四紀堆積物中に帯水する地下水へのヒ素溶出メカニズムを検討してきた。ヒ素汚染地下水の形成メカニズムを一般化するためには、清浄な環境下にある堆積物との比較が不可欠である。そのために、人為汚染が少なく、後背地にヒ素を高濃度に含む鉱床などのない西表島の海岸堆積物中のヒ素と関連元素の定量を行った。その結果を報告する。

堆積物は西表島の潮間帯で約4.5mの深度まで掘削されたコアから採取したものである。大部分はSiO₂が90wt%でシルト～細粒砂の粒径の石英が優勢な堆積物である。しかし、深度約2.5mより深い部分ではAl₂O₃の含有量が増加し、最大ピークは深度約4mで7%程度になり、それ以深では減少する傾向がある。Al₂O₃濃度は、含水量のおよその目安となる灼熱減量とよく対応していることから、粘土鉱物の含有量に対応していると推定される。

堆積物中の全ヒ素濃度は表層付近の7ppmから深度を増すにつれ増加し、3.8m付近で最大の13ppmとなる。また、それ以深では濃度は減少する。また、濃度は堆積物の化学組成が異なる2.5m付近で急に増加するように見えることから、堆積物相の変化にヒ素の挙動が影響されていると推定される。段階抽出による形態別分析の結果、硫化物として存在するヒ素が最も多く、上位の堆積物中에서도50%以上を占めるが、2.5m以深では70-80%が硫化物態となる。一方、吸着態と炭酸塩態・酸化物態（主として鉄とマンガン酸化物）のヒ素はいずれも3ppmより少なく、2.4m付近に濃度の最大ピークを持ち、それより深い部分では濃度は減少し、2.7m以深ではどちらも1ppm以下である。有機物態ヒ素は浅層では1ppm以下で深度が増加するとともに濃度が増加し、2.7m付近で2.5ppm程度の最大ピークを示し、それ以深では減少する。この有機物態ヒ素濃度は2.6m以浅では吸着態と炭酸塩態・酸化物態ヒ素濃度より低い、それ以深では高い。また、イオウの含有量が深度約2.7m付近から急激に増加し、3.2m付近で最大ピークを示し、それ以深では減少する。このことは、硫酸還元バクテリアによる海水中の硫酸イオンを硫化物に変える作用がこの深度付近でもっとも活発に起こっていることを示している。吸着態と炭酸塩態・酸化物態ヒ素の最大ピークがこの深度の直上にあり、有機物態ヒ素濃度の最大ピークがイオウの増加し始める深度にあることは、生物活動による間隙水の還元と、有機態ヒ素の合成がこの硫酸イオンが活発に還元される直前の深度でのヒ素の挙動を規制する主要因であることを示している。また、硫酸還元反応が活発になると、硫化物に固定されるヒ素が多くなるために、生物による有機ヒ素の合成は少なくなるか、起こっても卓越した反応とはならないのだと考えられる。

イオウ濃度が増加し始める深度は堆積物の層相が泥質物質を多く含むものに変化する直上にある。これは、この堆積物コア中の間隙水の酸化還元状態が、単に深度だけによるのではなく、粒径の小さい堆積物では透水性が下がることによっているのであろう。すなわち、潮間帯では満潮時に酸化的な海水が下向きに浸透するが、透水性の低い堆積物の上に停滞する。停滞した間隙水中での生物活動に伴って、還元的雰囲気が生じる。ヒ素は最初に碎屑性粒子に吸着されていたものが脱着し、酸化物中に固定されていたものも酸化物の分解に伴い、亜ヒ酸として溶出する。その後、バクテリアの活動により一部は有機物態に変化する。また、イオウが硫化物態に変化すると鉄を主成分とする硫化物中の不純物として固定されるという変遷を経て堆積物中に安定に固定される。

本研究での堆積物コア中の全ヒ素濃度は海成堆積物中で一般的に見られる範囲にある。このような堆積物中では、ヒ素の化学態に急激な変化の起こる“反応前線”での酸化還元状態がヒ素を地下水中に安定に存在させるか、堆積物中に固定して移動しなくするかを決定する因子となるのであろう。また、硫酸還元バクテリアのような微生物の活動は、有機態ヒ素として一次的にヒ素を堆積物中に固定する役割を担うと同時に、酸化還元状態を決定する

点で無機反応をも規制する。