

大阪平野第四紀堆積物中のヒ素の分布

Arsenic behavior in Quaternary sediments in Osaka Plain

佐藤 剛[1]

tsuyoshi satou[1]

[1] 大阪市大・理・地球

[1] Earth Science, Osaka City Univ

大阪平野では第四紀堆積物中に環境基準を超えるヒ素 ($10 \mu\text{g/l}$) を含む地下水が多数帯水することが知られている。これらのヒ素の大部分は天然に由来するものが何らかの理由で地下水に溶出していると考えられている。このため、本地域のヒ素を含む地下水の形成機構を解明するためには、ヒ素の堆積物での濃集と固定のメカニズムを明らかにすることが重要である。本研究では、大阪平野の浅い深度のボーリングコア中のヒ素の分布とその化学形態を明らかにし、堆積物中でのヒ素の挙動について考察した。

分析に用いた試料は大阪市大正区の大正高校で深度 47m まで掘削された。この堆積物コア中には深度 44.2m ~ 47m と深度 15.2m ~ 27.2m に二層の海成粘土層 Ma12 と Ma13 を含んでいる。掘削後の試料の酸化による化学組成の変化を防ぐために、掘削後試料を凍結保存した。その後、酸化の進んでいない中心付近を凍結乾燥させ、0.3mm 以下の細粒部を分析試料とした。

総ヒ素濃度は試料と炭酸ナトリウムを混ぜて溶融させた後、塩酸 (1:1) を加えて溶液にして、還元気化原子吸光法によって総ヒ素濃度を定量した。その後、逐次抽出法を用い、試料に段階的に試薬を加えて、振とう・遠心分離して四つの形態別にヒ素を溶出させた。すなわち、酸可溶性ヒ素 (炭酸塩態ヒ素と弱吸着態ヒ素)、酸化物態ヒ素 (鉄・マンガン酸化物態ヒ素)、有機物態ヒ素、難溶性ヒ素 (主に硫化物態ヒ素と微量のケイ酸塩態ヒ素) である。試薬は酢酸、塩酸ヒドロキシアミン、ピロリン酸ナトリウムと酢酸アンモニウム、濃硝酸と過塩素酸を用いた。

総ヒ素濃度は 1 点を除いて 0 ~ 14.5mg/kg の範囲にある。総ヒ素の平均濃度は、礫層では 2.6mg/kg、砂層では 6.7mg/kg、泥層では 9.9mg/kg で、粒度が細かいほど濃度が高くなる。深度 9m ~ 15.2m のシルト ~ 粗粒砂層では上方粗粒化が観測され、深度が深くなるにつれて粒度は細くなり、総ヒ素濃度は高くなる。深度 15.2m ~ 27.2m の海成粘土層 Ma13 では 6 ~ 14mg/kg のヒ素を含有する。Ma13 の下位は砂層であるが、その上部では Ma13 から連続して高いヒ素濃度 (8 ~ 10mg/kg) を示す。30.2m は粗粒砂層であるが一点だけ 39mg/kg と著しく高い総ヒ素濃度である。これより下位の 30.2m ~ 44.2m は砂・礫層であるが、総ヒ素濃度は海成粘土層に比べて明らかに低い (およそ 0 ~ 5mg/kg)。深度 44.2m の海成粘土層 Ma12 では、上位の砂・礫層と比べて総ヒ素濃度は明らかに高くなる (およそ 8 ~ 14mg/kg)。特に地層境界面で著しく高い値 (14.5mg/kg) を示す。

形態別ヒ素の割合は難溶性ヒ素 (平均 80%) > 有機態ヒ素 (平均 9%) > 酸可溶性ヒ素 (平均 5%) > 鉄・マンガン酸化物態ヒ素 (平均 5%) の順である。難溶性ヒ素濃度は、総ヒ素濃度と明瞭な正の相関がみられる。Ma12, 13 でも酸化物態ヒ素と有機態ヒ素には明らかな正の相関がみられることから、酸化物態ヒ素と有機態ヒ素は似たメカニズムで固定されると推定される。有機態ヒ素は無機的に形成される可能性はあまりないので、このことから酸化物態と有機態ヒ素の固定には鉄酸化バクテリアの活動が関与している可能性がある。

また、海成粘土層 Ma13 では上位との境界面付近で総ヒ素濃度が高く (10 ~ 14mg/kg)、Ma13 の中央付近では低く (6 ~ 8mg/kg)、再び下位との境界面付近で総ヒ素濃度は高くなる (8 ~ 12mg/kg)。同様に、Ma12 とその上位の砂・礫層 (0 ~ 5mg/kg) との地層境界面で 1 点だけ高いヒ素濃度 (14.5mg/kg) が観察された。このような、地層境界付近でヒ素が濃集する原因は、堆積時の環境あるいは堆積後の拡散によるヒ素の移動のいずれかである。淡水から海水に移る汽水域では生物生産量が増えることから、生物濃集元素であるヒ素の濃度が高くなったと考えることができる。しかし、Ma12 の上位境界面は不整合であり、Ma12 を数 m 削はくした後に砂・礫層が堆積したことから、堆積後にヒ素の移動がおこったと可能性が高い。

Ma13 の難溶性ヒ素と総ヒ素濃度は正の相関がみられるが、Ma13 と上位の砂・礫層との地層境界で酸化物態ヒ素と有機態ヒ素の濃度が平均値より高く、難溶性ヒ素の割合が比較的が低い。このことから、地下水の流動速度が比較的大きい砂・礫層に近い部分では、堆積後に、拡散によるヒ素の移動があり、前述のバクテリア活動に伴うヒ素の濃集と再固定が起こった可能性が示唆される。現時点では、どちらがヒ素の濃集により効果的であったかを説明することはできないが、両者の複合的要因によりヒ素の濃集が観察されるのであろう。