

硫黄同位体比と関連元素から見た地下水中のヒ素濃度の季節変化とその原因

Seasonal change of arsenic concentration, sulfur isotopic ratio and related elements in groundwater

大野 雅子[1], 益田 晴恵[2], 日下部 実[3]

Masako Oono[1], Harue Masuda[1], Minoru Kusakabe[2]

[1] 大市大・理・地球, [2] 阪市大・理・地, [3] 岡大・地球研

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

研究目的

新生代堆積物中に帯水する地下水のヒ素汚染は自然由来のヒ素によって引き起こされることがある。このヒ素溶出には、帯水層内での生物化学作用が関与している可能性が高い。本研究では、ヒ素含有地下水の出現する大阪府泉州地域の井戸でヒ素及び主成分組成と硫酸イオンの硫黄同位体比を測定し、微生物活動の水質への影響を検討した。

採取方法

観測を行った井戸は、第四紀堆積物からなる大阪層群に掘削され、深度約 50m で、水位が地表から約 2m 下にある。日常的には使用されておらず、地下水は比較的停滞した状態にある。試料採取は 2001 年 10 月～2003 年 1 月に行った。試料は真空ポンプを用いて六つの深度（水深 0m（水面付近）、1.4m, 2.5m, 7m, 11m, 15.7m 付近）から採取した。試料には現地で必要な処理を施し、実験室で主成分組成とヒ素濃度を分析した。また試水に含まれる硫酸イオンを硫酸バリウムとして固定し、前処理を行った後に、岡山大学固体地球センターで硫黄同位体比を測定した。

結果

この井戸には高濃度の鉄が含まれることが特徴であり、全ヒ素濃度と全鉄濃度の増減は一致している。

01 年 10～11 月には、全ヒ素濃度は水面付近で 2.4～8ppb であるが、それ以深では 7.3～10.6ppb である。また全鉄濃度は水面付近で 3～19.6ppm であるが、それ以深では 30ppm 程度である。しかし 12 月には、水深 0～2.5m 付近でヒ素及び全鉄の濃度がそれぞれ 2ppb, 4.5ppm 程度まで低下するが、深部では変化は小さい。

02 年 1, 3 月になると、全ヒ素は 6ppb 程度、全鉄は 30～35ppm 程度に増加し、深度による濃度の違いも小さくなる。しかし 4, 5 月になると、水面付近で全ヒ素 13ppb、全鉄 39ppm であり、それ以深のそれぞれ、8～11ppb と 30ppm 程度より高濃度になる。6 月には、再び水面付近での濃度は他深度より小さくなり、02 年 6～10 月は 01 年の 10～11 月と同様の濃度分布となる。

試料にろ過を施した溶存鉄濃度と、ろ過をせず酸を加えた、全鉄濃度を比較すると、特に 4 月の水面付近で、全鉄濃度が 10ppm 程度高い。この差は酸水酸化鉄として水中に懸濁している鉄であると考えられる。ろ過を施していない試料の全ヒ素濃度は全鉄濃度と正の相関があることから、ヒ素の大部分は懸濁する酸水酸化鉄に吸着していることがわかる。

酸化還元電位は、水面付近で高く、深度が増加すると小さくなる。調査期間の大半でその値は -50～-110 mV の値を示すが、鉄とヒ素の濃度が急激に低下する 01 年 12 月には水深 2.5m 付近までの値が、+30 前後、2002 年の 12 月も同様に +200 前後まで上昇した。しかし、1 月になると値は -60 mV 程度に下がり、水質が再びより還元的になる。

硫黄同位体比(‰, CDT)は、大きく変動する。01 年 10～11 月には水面付近で +25.9～+29.9‰ の値であるが、それ以深では +26.4～+35.9‰ と、水面付近より高い値を示す。12 月には全深度で +32～+32.5‰ とほぼ一定の値となる。02 年 1 月には、全深度で +12.6～+15.1‰ の値となり、最低値をとるが、4 月になると、硫黄同位体比は再び増加し、+32.6～+32.9‰ となった。

変動の大きい水面付近に注目してみると、硫黄同位体比の低下する 1 月に、硫酸イオン濃度が、通常は約 14ppm 程度であるのが、27.8ppm に急激に増大する。また水面付近での硫黄同位体比と硫酸イオンは負の相関を示す。4 月には全ヒ素、全鉄、硫黄同位体比が最大値を示す。

考察

ヒ素は前述のように酸水酸化鉄に吸着しているものが多い為、それが懸濁している試料ではヒ素濃度が高くなる。水面付近では酸水酸化鉄は沈降してヒ素濃度が低いこともある。より還元的な深部では酸水酸化鉄は分解し、それに伴ってヒ素も溶出する。硫黄同位体比は春～秋季にかけては帶水層中の黄鉄鉱に由来する重い硫黄が硫酸イオンの主な供給源であることを示唆している。1 月に硫酸イオン濃度が増加することは、硫酸還元バクテリアの活動の低下によるのかもしれない。この時期の急激な同位体比の減少は、雨水や肥料などに含まれる人為起源

硫黄の影響を受けているかもしれない。春季から秋季にかけての還元的条件の出現は、停滞する井戸の中での生物活動によると考えられる。