

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 in groundwater, viewed in sulfur isotopic ratio and related elements

大野 雅子[1]; 益田 晴恵[1]; 日下部 実[2]

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

[1] 大市大・理・地球; [2] 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いない。試料採取は 2001 年 10 月～2003 年 6 月に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。井戸内に停滞した地下水を得るために、通常地下水採取時に行う井戸水の一定量排水は行っていない。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。ろ過を施していない試料中の鉄濃度を、全鉄濃度、ろ過を施した試料中の鉄濃度を溶存鉄濃度とし、これらの差分を懸濁態鉄とした。またヒ素も鉄と同様に、全ヒ素、溶存ヒ素、懸濁態ヒ素、として、これらの濃度変化について検討した。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、硫黄同位体比を測定した。

結果

井戸水の水温は、夏に水面付近では 26.9℃ まで上昇し、水深 2.5m 付近で 22.6℃ まで低下するが、それ以深では水温変化は小さく、水深 15.7m 付近では 21.7℃ であった。秋から冬にかけてこの差は徐々に小さくなり、水温の最も低下する時期には、13.7～14.4℃ となって井戸内の水温は一様となる。夏季には温度と同様に水質も 2.5m 付近まで成層していることが観察されたため、上記の三つの深度の水質変化を中心に述べる。

井戸水には高濃度の鉄が含まれる。全ヒ素濃度と全鉄濃度の変動のパターンは一致している。春～秋季にかけて水面付近から水深 2.5m 付近では、全ヒ素濃度は 5～14ppb、全鉄濃度は 15～37ppm で変動するが、冬季には水面付近～水深 2.5m 付近で、全ヒ素濃度が 2～5ppb、全鉄濃度が 3～13ppm まで低下する。一方、水深 15.7m 付近では春～秋季にかけては、それぞれ 7～16ppb と 27～38ppm 程度であり、冬季にも 12～13ppb と 33～42ppm 程度の値を示し、上部の水に比べて変動は小さい。

水面付近から水深 2.5m 付近では、冬季には全鉄濃度の 71～100% が、全ヒ素の 64～100% が懸濁態であった。水深 15.7m 付近では調査期間を通じて、溶存鉄及び溶存ヒ素の濃度はそれぞれ 30～35ppm と 7～11ppb で安定しているが、懸濁態物質は、上位の水でそれらが増加する時期より少し遅れて増加する。また水深 15.7m 付近では、溶存鉄と硫酸イオンの増加の比に 1:2 の正の相関がみられた。

酸化還元電位は、調査期間の大半で -50～-110mv 程度であるが、冬季には水深 2.5m 付近までで、+32～+227mv の値を示す。一方で水深 15.7m 付近では、調査期間を通じて -59～-107mv 程度の値である。

硫黄同位体比(‰, CDT)は、春～秋季にかけては水面付近から水深 2.5m 付近で +35～+39.8‰ であった。冬季にはいずれの深度においても同位体比は +15.8～+24.1‰ 程度に低下した。水深 15.7m 付近では、調査期間を通じて +16～+42‰ の間で変動が起こっており、冬季だけでなく 2002 年 9 月にも、同位体比が 20‰ まで低下した。硫黄同位体比と硫酸イオン濃度には負の相関があり、硫酸イオン濃度が高い場合の硫黄同位体比の変動は、硫酸イオン濃度が低い場合よりも、変動がやや小さい。

考察とまとめ

懸濁態鉄と懸濁態ヒ素には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と判断される。ヒ素は酸水酸化鉄に吸着されることで水中から取り除かれるが、還元的環境で酸水酸化鉄が分解するとヒ素も溶出する。また、水深 15.7m において懸濁態物質の増加が遅れて現れるのは、井戸内で形成された成層構造の影響によって、物質の移動が妨げられた結果であろう。

春～秋季の浅い井戸水の大きな硫黄同位体比は、地下水中の微生物活動による硫酸還元反応が起こっていることを示している。一方で冬季には、採水深度のすべての場所で黄鉄鉱の酸化分解が起こっていると推定される。黄

鉄鉱の分解では、同位体分別作用は起こらないため、硫酸イオン濃度は増加するが、同位体比は変化しない。

本研究の結果は、この井戸水のヒ素濃度は、水中の微生物活動による鉄の酸化還元反応に伴う黄鉄鉱と酸水酸化鉄の沈殿、溶解反応により規制されていることを明らかにした。