

鉱山及び温泉近傍の河川底質に含まれる重金属の特徴

洛菱テクニカ株式会社 高階 義大

要旨: 鉱山及び温泉近傍の河川底質中に重金属が多く含まれる事例が報告されているが、これら重金属を一般環境に放出された初期段階の自然由来重金属と捉え、その特徴を明らかにして自然由来重金属判定の基礎的情報とすることを目的とし、FESEM-EDXを用いて金属鉱床近傍の河川及びAs含有鉱泉が流入する河川底質中でのPb及びAs粒子の形態・化学組成解析を行った。Pbについては、二次的に形成されたMnFe鉱物粒子中に含まれ、特にMn鉱物に濃集しており、このMnFe鉱物形成に微生物が関与した可能性があることを明らかにした。Asについては鉱泉流入部に形成されたFe鉱物粒子中に含有され、このAs含有粒子が安定して河川を移動していることを明らかにし、また河川水中のAsを吸着しながら二次的に形成されたと推定されるMnを含むAs含有Fe鉱物の存在を確認した。

はじめに

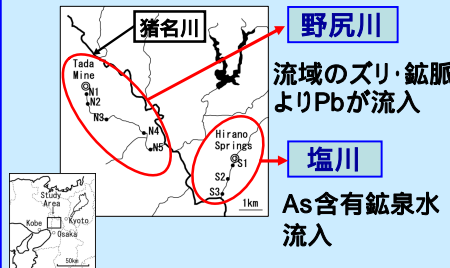
鉱山及び温泉近傍の河川底質に含まれる重金属 → 地表に放出された初期段階の自然由来重金属

河川底質中重金属粒子の形態・化学組成把握及び形成過程の考察。

自然由来重金属判定の基礎データ

調査地域と方法

1. 調査地域: 兵庫県東部猪名川水系



野尻川
流域のズリ・鉱脈よりPbが流入

塩川
As含有鉱泉水流入



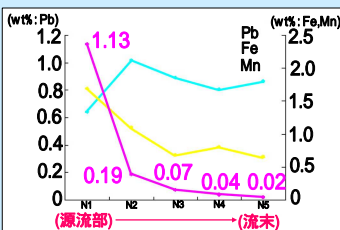
河川底質中にPb及びAsが多く含まれていると推定される。

2. 調査方法

底質重金属濃度 Pb: エネルギー分散型蛍光X線法, As: 水素化物原子吸光法 (検量線法)

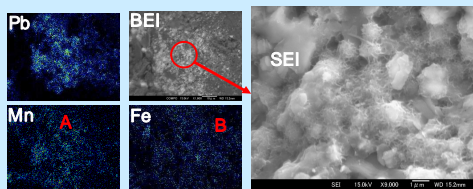
底質中のPb・As粒子形態・化学組成 電界放射型分析電子顕微鏡 (FESEM-EDX)

結果1 野尻川底質重金属濃度

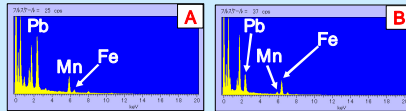


N5地点底質のエネルギー分散型蛍光X線装置によるPbスペクトル (Pb濃度約 200mg/kg)

底質中Pb含有粒子の形態及び化学組成 粒子拡大画像及び元素分布図



富Mn部 (A点), 富Fe部 (B点) EDXスペクトル



底質のPb濃度

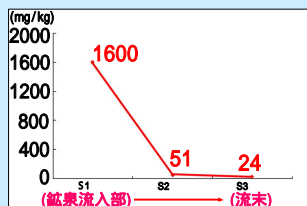
源流部: 1.13wt%
中流域: 0.07 ~ 0.19wt%
流末部: 0.02 ~ 0.04wt%

源流部で高い濃度を示すが、中流域以降では急激に低下するものの比較的高い値を示す。

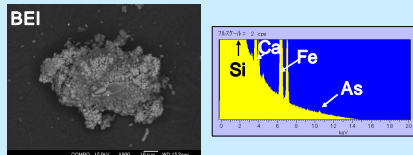
Pb粒子の形態・化学組成

土壌表面に存在する繊維状物質を伴った直径1µm程度のMnFe鉱物粒子に含まれ、特にMn鉱物に濃集している。

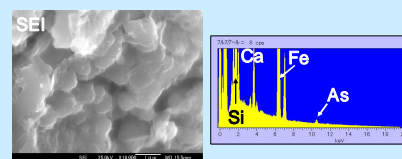
結果2 塩川底質As濃度



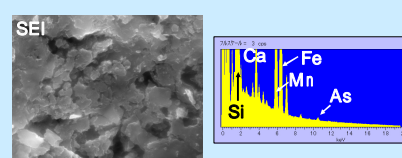
底質As含有粒子の形態及び化学組成 鉱泉流入部 (S1) 粒子 (主成分Fe, Mn, Ca, Si)



地点S2, S3粒子 (主成分Fe, Ca, Si)



地点S2, S3粒子 (主成分Fe, Mn, Ca, Si)



底質のAs濃度

鉱泉流入部では、河川底に赤褐色Fe鉱物堆積物が多量に存在し、このFe鉱物の影響で1600mg/kgと高い値を示す。

鉱泉流入部以降、赤褐色Fe鉱物堆積物は消失し、As濃度は急激に低下する。

As粒子の形態・化学組成

鉱泉流入部ではCa, Siを含む直径3µmのFe鉱物粒子の集合体に含まれている。

下流部 (S2, S3) では、土壌粒子表面に存在する鉱泉流入部とほぼ同じ組成の粒子状Fe鉱物、及びMnを含む樹枝状Fe鉱物に含まれている。

考察とまとめ

野尻川底質中、PbはMnFe鉱物に含有されており特にMn鉱物に濃集している。Mn鉱物は高いPb吸着能を有しており、特にMn鉱物が河川水中のPbを吸着しながら成長していったと推定される。MnFe鉱物は繊維状物質を伴っており、形成に微生物が関与した可能性を有する。

塩川鉱泉流入部のAs含有Fe鉱物は、鉱泉水中のFeが析出する際、鉱泉水中のAsを吸着して形成されたと推定される。

地点S2, S3で確認されたAs含有Fe鉱物は、形態・化学組成より鉱泉流入部のAs含有Fe鉱物が移動してきたものと推定される。

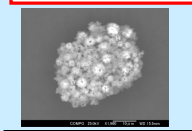
地点S2, S3で確認されたMnを含むAs含有Fe鉱物は二次的に形成され、形成過程で河川水中のAsを吸着した可能性がある。

今後の展開

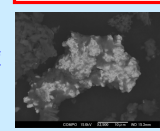
本研究は神戸大学人間発達環境学研究所科専門研究室と洛菱テクニカ株式会社による共同研究「電子顕微鏡による土壌汚染解析」の一部を発表したものである。今後、FESEMを用いて天然土壌中及び汚染土壌中の重金属粒子の知見を集積し、汚染由来解析精度を向上させる。

例: 海成粘土層中のAs含有粒子

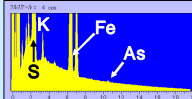
例: 汚染源不明Pb汚染土壌



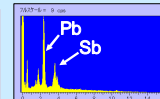
組成・形状よりAs含有フランボイダル黄鉄鉱。



天然に存在する可能性が非常に低い化学組成。



自然由来As判定基準となり得る。



人為由来Pbと推定。