

電子顕微鏡で見る汚染土壌中の重金属粒子

洛菱テクニカ株式会社 高階 義大

要旨: 自然由来重金属による土壌汚染判定の重要性が増しているが、その判断材料として自然由来重金属に関する知見の集積は非常に重要である。そこで自然由来重金属の中で検出頻度の高いヒ素及び鉛を対象とし、電界放射型分析走査電子顕微鏡を用いて鉱山近傍河川の底質中及び沖積平野の地層中に存在する**ヒ素及び鉛粒子の形態・化学組成解析**を行った。また前述の試料に加え、エネルギー分散型蛍光X線装置を用いて汚染土壌の化学組成分析を行い、産業技術総合研究所より公開されている**地球化学図と比較することにより、土対法規制対象外の元素濃度**について解析を行った。

河川運流部のズリ



ヒ素含有鉄泉流入部

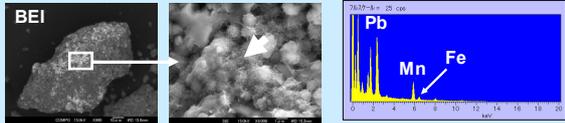


調査方法

- ① 土壌中のヒ素・鉛粒子の形態・化学組成解析 → **電界放射型分析電子顕微鏡 (FESEM-EDX)**
- ② 土壌の化学組成分析 → **エネルギー分散型蛍光X線装置 (EDX) (濃度算出法: FP法、Crのみ検量線法)**

結果 1-1 自然由来重金属粒子の形態・化学組成

① 鉱山近傍河川底質中の鉛含有マンガン・鉄鉱物粒子



② 温泉が流入する河川底質中のヒ素含有鉄鉱物粒子

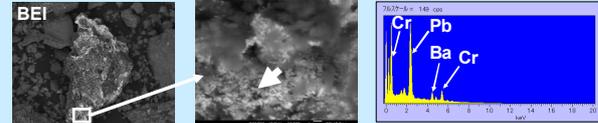


③ 海成粘土中のヒ素含有硫化鉄鉱物粒子 (フロンボイダル黄鉄鉱)

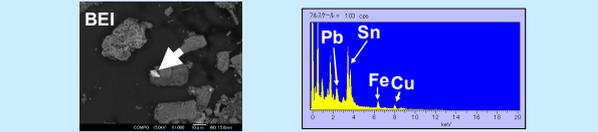


結果 1-2 人為汚染土壌中重金属粒子の形態・化学組成

① クロム、バリウム及び鉛を主成分とする粒子 → 顔料材料?



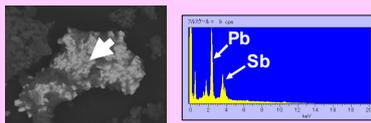
② 鉄、銅、スズ及び鉛を主成分とする粒子 → 金属材料?



- ① 自然由来のヒ素及び鉛は、マンガン及び鉄鉱物結晶に吸着された状態で存在している。
- ② 人為汚染土壌中の鉛粒子は、自然界に存在する可能性が極めて低いクロム、スズ等との化合物として存在している。
- ③ 人為汚染土壌中の鉛粒子は、特定の形状(結晶)を示さない場合が多い(単なる破片?)。

汚染源不明土壌中の重金属粒子

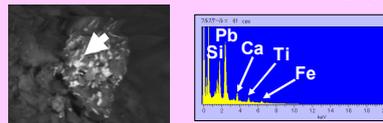
土壌①: 公定法鉛含有濃度 3000mg/kg



鉛とアンチモンの化合物。
(自然界に存在する可能性の低い化合物。)

人為汚染と同定される。

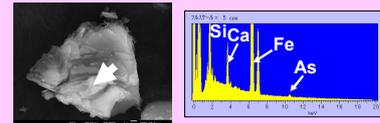
土壌②: 公定法鉛含有濃度 150mg/kg



カルシウムを主成分とする粒子中に鉛の柱状粒子が含まれる特異な産状を呈する。

人為汚染の可能性がある。

土壌③: 公定法ヒ素含有濃度 30mg/kg



① 鉄、カルシウム、シリカを主成分とするヒ素含有粒子 → 自然由来ヒ素粒子と類似。
② 特定の結晶形態を示さない。

判別困難。

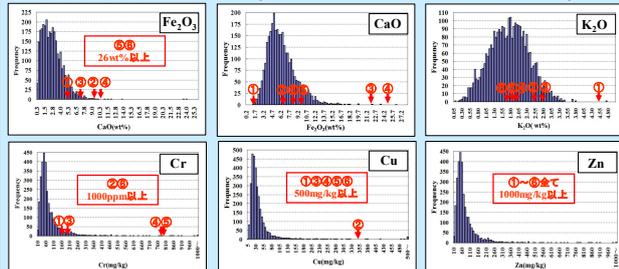
結果 2 汚染土壌の化学組成 (地球化学図との比較)

① 汚染土壌の化学組成表 (試料名欄の鉛濃度はEDXによる測定値)

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO*	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	SO ₄	Cr	Cu	Zn
① 鉱山近傍河川底質 (Pb 371mg/kg)	70.16	0.54	16.57	5.20	0.11	1.48	1.42	4.51	nd	154	2485	6589
② 約染源不明土壌 (Pb 3000mg/kg)	56.80	1.31	20.31	9.15	0.04	2.73	6.48	2.51	0.58	1188	352	2365
③ 約染源不明土壌 (Pb 635mg/kg)	58.33	1.40	13.28	7.04	0.09	2.40	22.07	2.79	0.57	180	965	1642
④ 人為汚染土壌 (Pb 2362mg/kg)	45.44	0.80	12.07	10.26	0.12	1.94	25.05	1.97	2.33	778	816	2287
⑤ 人為汚染土壌 (Pb 4562mg/kg)	31.06	1.18	9.76	43.36	0.05	1.34	9.65	1.85	1.75	819	13630	16589
⑥ 人為汚染土壌 (Cr 47739mg/kg)	38.31	0.85	12.00	31.88	nd	1.86	8.44	1.70	4.96	2322	6883	22115
地球化学図平均濃度	67.0	10.86	6.13	6.13	2.82	2.52	1.73	65	31	110		
地球化学図標準偏差	0.32	2.43	2.35	0.86	1.42	1.58	0.59	45	17	46		
地球化学図最大濃度	4.94	27.99	26.11	2.38	16.12	23.82	4.71	1941	6723	11144		

(単位: SiO₂~SO₄は wt%, Cr~Znは mg/kg)

② 地球化学図ヒストグラム (図中番号は上表試料の濃度を表す)



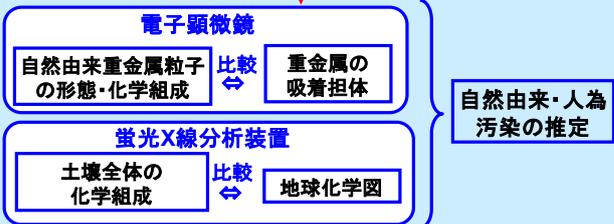
(* 産業技術総合研究所公開データを用いて作成。)

- ① 人為汚染土壌の重金属類(鉄、クロム、銅、亜鉛)が高い濃度を示す。
- ② 鉱山近傍の河川底質では銅、亜鉛が非常に高い値を示す。

汚染土壌は一部の元素(特に重金属類)で地球化学図データ(日本のバックグラウンド)より高い濃度を示す。また鉱山近傍など重金属を元々多く含む地質環境下の土壌においても地球化学図データと比較し高い重金属濃度を示す。

考察とまとめ

- マンガン及び鉄化合物はヒ素及び鉛吸着能を有しており、自然界においてヒ素及び鉛は、マンガン及び鉄鉱物に吸着された状態で存在していると推定される。従って自然由来のヒ素及び鉛粒子の化学組成は、その吸着担体の化学組成に規制されるものと推定される。
- 人為汚染土壌中の鉛は自然界に存在する確立が低い化合物として存在する機会が多いと推定される。
- 土対法規制対象外元素(特に重金属類)濃度による人為汚染土壌判別の可能性がある。



今後の課題 (= 自然由来重金属の特定)

- ① 自然由来重金属粒子の情報(形態・化学組成)の更なる収集。
- ② 地質環境別の自然由来重金属の把握(地域別)

本研究は神戸大学人間発達環境学研究所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。

海成粘土中の鉛粒子

