

河川底質中における自然由来鉛及び砒素の化学的特徴

洛菱テクニカ株式会社 高階 義大

目的

自然由来重金属判定の基礎データ収集

鉱山及び温泉近傍の河川底質に存在するPb、As粒子

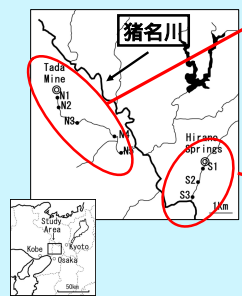
地表に放出された初期段階の自然由来重金属

地球化学的手法を用いてPb及びAs粒子の形態・化学的特徴を明らかにする

- 形態観察及び組成分析 分析走査電子顕微鏡(SEM) 電子線マイクロアナライザー(EPMA)
- 底質・河川水のPb・As濃度 蛍光X線装置、原子吸光度計
- 結晶構造解析 透過電子顕微鏡(TEM)、粉末X線回折装置
- 元素個数解析 Spring 8

調査地域

調査地域: 兵庫県東部猪名川水系



野尻川

源流部に大規模な廃石捨て場(ズリ)が多量に存在、河川への重金属流入可能性が大きい。



塩川

As含有鉱泉水が河川に直接放流されている。

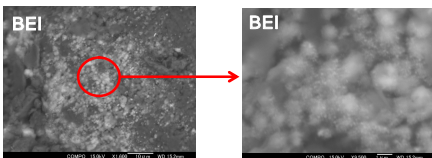


結果1: 野尻川

底質及び河川水のPb濃度

	N-1	N-2	N-3	N-4	N-5
底質(mg/kg)	11339	1861	725	393	194
河川水(μg/l)	354	6	4	3	>1

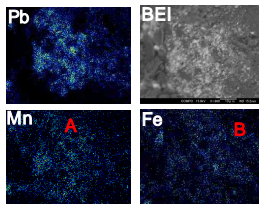
底質中のPb含有粒子



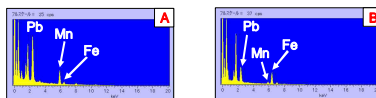
直径1μm程度の粒子として土壌表面上に付着している。一部に繊維状物質が集合して形成されたような産状を呈する。

Pb含有粒子の化学組成

Pb含有粒子の元素分布



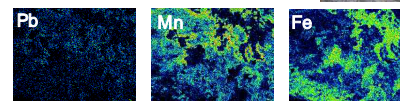
富Mn部(A点)、富Fe部(B点)EDXSスペクトル



主成分はMn及びFeであり、PbはMn濃度の高い部分に濃集

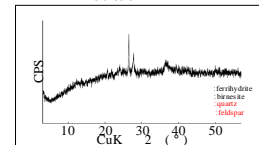
河川床に形成されたMnFe鉱物

元素分布



Mn、Feが主成分、PbはMn濃度の高い部分に濃集。河川底質中のPb含有MnFe粒子と特徴が類似。

X線回折スペクトル



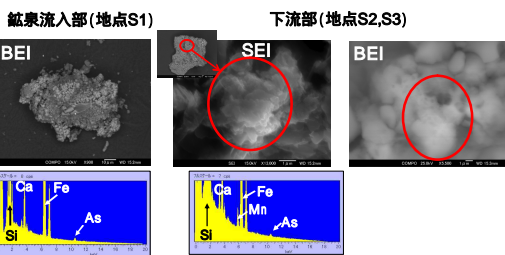
河川底質で、Pbは土壌表面上に存在する直径1μm程度のMnFe鉱物に含まれる形で存在する。Pbは、MnFe鉱物中、特にMn濃度の高い部分に濃集している。これらMnFe鉱物について、Mn鉱物はパーネサイト、Fe鉱物はフェリハイドライトと推定される。MnFe鉱物形成に繊維状物質が関与している可能性がある。

結果2: 塩川

底質及び河川水のAs濃度

	S-1	S-2	S-3
底質(mg/kg)	1600	51	24
河川水(μg/l)	38	20	19

底質中のAs含有粒子

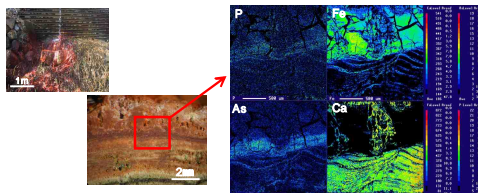


AsはFe、Ca、Siを主成分とする粒子に含まれている。鉱泉流入部では直径3μmの粒子の集合体として単独で存在する。下流部では1~3μmの不定形粒子として土壌表面上に付着している。一部には繊維状物質を伴う粒子も見られる。

鉱泉放出部に形成された鉱物集合体(トラパーチン)

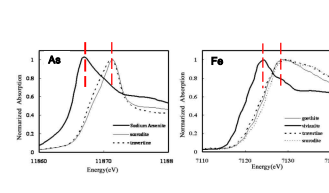
トラパーチン外観及び断面

元素分布(EPMA像)



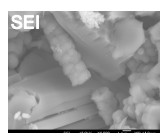
Fe、Ca、Siが主成分でFe濃集部にAsを含有 河川底質のAs含有粒子と類似。Fe濃集部のCa濃集部境界線に沿って厚さ200μmのAs、P濃集部が存在する。Asは5個、Feは3個である。

X線吸収端微細構造(XANES)解析

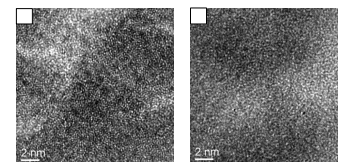


トラパーチンAs濃集部

電子顕微鏡像(SEM像)



透過電子顕微鏡像(TEM像)



中心に微細な空隙を伴った、直径0.1~3μmのチューブ状物質が多量に存在する。原子配列については、チューブ状物質周辺では規則的配列が確認されるが、離れるにしたがい不規則になる。

河川底質で、Asは直径1μm程度のCa、Si、Feを主成分とする鉱物に含まれる形で存在する。トラパーチンを形成する鉱物はTEM及びXANESの解析結果より低結晶性Fe鉱物であると推定され、化学組成の類似した河川底質中のAs含有鉱物も低結晶性Fe鉱物と推定される。トラパーチン及び河川底質のAs含有鉱物の形成、As濃集過程に繊維状物質が関与している可能性がある。

結論

河川底質中でPb、As共に鉱物に含まれ、比較的安定した状態で存在していると推定される。

(Pb パーネサイト、フェリハイドライト、As 低結晶性Fe鉱物)

形成される鉱物種若しくは鉱物の結晶構造がPb、Asの濃集過程に関与している。

鉱物粒子に伴っている繊維状物質の形成過程に微生物関与の可能性がうかがわれる。

即ちPb、Asの河川底質への固定過程に微生物が関与している可能性がある。

* (トラパーチン中のFe鉱物では、微生物により結晶化が促進された部分にAsが濃集したと推定される。)

今後は沖積層中の自然由来と思われるPb、As粒子を対象として解析を行う。

例 : 海成粘土層中のAs含有粒子 (フランボイダル黄鉄鉱)

