



兵庫県東部～大阪府北部，北摂地域の自然界におけるヒ素の存在状態及び濃集機構の解明

高階，義大

(Degree)

博士（理学）

(Date of Degree)

2007-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4009

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004009>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 3 0 9 】

氏 名・（本 籍） 高階 義大 （ 兵庫県 ）

博士の専攻分野の名称 博士（理学）

学 位 記 番 号 博い第348号

学位授与の 要 件 学位規則第5条第1項該当

学位授与の 日 付 平成19年3月25日

【 学位論文題目 】

兵庫県東部～大阪府北部，北摂地域の自然界におけるヒ素の
存在状態及び濃集機構の解明

審 査 委 員

主 査 教 授 田結庄 良昭

教 授 宮田 隆夫

教 授 上地 真一

本論文は自然界におけるヒ素の存在状態及び濃集機構について調査・研究したものである。自然界において、ヒ素は複雑なプロセスで拡散・濃集しているが、自然界に安定に固定されていたヒ素が、時として人為活動により環境中に放出・拡散し大きな環境負荷となる事例が報告されている。我国では、鉱山開発により、鉱床中に固定されていたヒ素が環境中に放出され、周辺住民にヒ素被害を与えている。自然界におけるヒ素供給源は、この他に鉱泉も挙げられる。現在でも、把握されていないヒ素供給源からヒ素が拡散されている事例が、比較的多く存在している可能性がある。また拡散したヒ素は、その存在状態により環境への負荷強度が大きく異なる。即ち、存在状態の安定度が環境負荷に影響する。また一旦拡散したヒ素が再濃集し新たなヒ素供給源となり得る。このように、拡散したヒ素の存在状態及び濃集機構を明らかにすることは、ヒ素による環境負荷を想定する際、重要なデータとなる。自然界におけるヒ素の挙動に関する研究は行われているが、分析電子顕微鏡などによるヒ素の存在状態の直接観察及びこの観察結果に基づくヒ素の濃集機構の解析は行われていない。

本論文では、自然起源のヒ素による環境負荷が予測される、兵庫県東部猪名川水系から大阪府北部にわたる地域において、河川底質のヒ素含有量分布を調査し、新たなヒ素供給源を明らかにし、電界放射型分析電子顕微鏡（以後、FE-SEMと称する）を用いて、これら供給源より拡散されたヒ素の河川底質中での存在形態を明らかにした。更に、蛍光X線分析装置（以後、XRFと称する）、電子線マイクロアナライザー（以後、EPMAと称する）を用いて、鉱泉からの昇華物（以後トラバーチンと称する）にヒ素が高濃度に含まれていること及びこれらトラバーチン内部のヒ素分布状態を明らかにした。更に、EPMA, FE-SEM, 蛍光顕微鏡による観察、更に高輝度放射光施設(Spring8)によるX線吸収端微細構造（以後、XANESと称する）測定により、微生物によるヒ素濃集現象を明らかにした

第1章「はじめに」

兵庫県東部猪名川において1995年1月に発生した阪神大震災以降、河川水で環境基準を超過するヒ素が検出された。この原因について、猪名川水系に存在する鉱山、及びヒ素含有湧水がヒ素供給源の可能性がある。また北摂地域の大阪府北部にも小規模鉱山が点在しており、これら鉱山から周辺河川にヒ素が拡散している可能性がある。そこで未だ詳細な調査が行われていない大阪府高槻市芥川近傍に存在する芥川鉱山、大阪府池田市石澄川近傍に存在する秦野鉱山について周辺河川底質のヒ素含有量分布を調査し、ヒ素拡散の有無を調査した。また猪名川水系支流の塩川近傍に存在するヒ素含有鉱泉である平野鉱泉の湧出口近傍の河川底質及びトラバーチン中のヒ素存在状態を近代的分析装置であるXRF, EPMA, FE-SEM, 蛍光顕微鏡及び高輝度放射光施設によるXANES測定により詳細に解析し、放出されたヒ素の河川底質における存在状態、及びヒ素濃集機構について検討した。

第2章「調査地域概要」

本地域は、多くが中・古生層の超丹波帯・丹波帯の堆積岩と中生代白亜紀の火山岩類である有馬層群や花崗岩及び岩脈からなる。これらの岩脈に伴い、多くの熱水性銅・銀鉱床、即ち岩脈を形成したマグマ残液中の熱水に銅などの金属が濃集し、これが基盤岩の割れ目に貫入して形成されて形成された鉱脈鉱床が存在する。これらの鉱床は鉱山として稼行されており、その代表例は多田鉱山である。

大阪府高槻市芥川は流路延長19.3 kmの河川であり、中流部の溪谷部（通称摂津峡）近傍に鉱山（芥川鉱山：仮称）が存在する。この鉱山は中、古生層中に存在する熱水性鉱床中の銅鉱石を採掘対象としていた。大阪府池田市石澄川は流路延長2.3 kmの小規模河川であり、上流部の五月山山中に秦野鉱山が存在する。この鉱山は中・古生層中にレンズ状に存在する小規模な石灰岩体が花崗岩の貫入により形成されたスカルン鉱床中の銅鉱石を採掘対象としていた。兵庫県川西市の平野鉱泉は、周辺に多田銀銅山をはじめ、多くの小規模鉱山が存在する鉱床地帯に湧出している。これらの鉱山は、有馬層群中に貫入している花崗斑脈に伴う熱水性鉱床を採掘対象としている。平野鉱泉は、明治初期に飲料用炭酸水として鉱泉水採取が開始され、大規模な工場が建設されたが、現在では工場は閉鎖されている。しかし採取用井戸からの鉱泉水湧出は現在も続いており、湧出水は塩川に放出されている。また付近一帯の河川床、河川底より鉱泉の自然湧出が確認できる。

第3章「河川底質のヒ素分布調査によるヒ素拡散把握」

大阪府高槻市芥川、大阪府池田市石澄川、兵庫県川西市塩川の河川底質ヒ素含有量分布を調査し、ヒ素の拡散の有無及び供給源特定を行った。芥川の河川底質のヒ素含有量分布は鉱山近傍で特に高い値は検出されなかったが、一部の支流においてやや高い値が検出された。この支流近傍には、60 mg/kgのヒ素含有量を示す小規模な花崗岩質岩脈が存在することが判明した。石澄川の河川底質のヒ素含有量は鉱床酸化帯近傍で高い値が検出された。塩川については、平野鉱泉流入ポイントの河川底質のヒ素含有量が1600 mg/kgと非常に高濃度であり、河川水のヒ素含有量も、流入ポイントから猪名川合流ポイントまでの範囲で、環境基準を超過していることが明らかとなった。

第4章「河川底質におけるヒ素存在状態」

第3章において、平野鉱泉流入ポイントの底質において高いヒ素含有量が検出された。この底質についてエネルギー分散型分析走査電子顕微鏡（FESEM-EDX）を用いて、ヒ素存在状態の解析を行った。その結果、ヒ素は鉄化合物粒子に含有されていることが判明した。この鉄化合物は、しばしば直径10 μm 、長さ100 μm 程度の柱状を示す。また、芥川の比較的高い底質ヒ素含有量を示した支流において、底質のヒ素と鉄の含有量に相関が見られる。これらのことより、河川底質において、ヒ素は鉄と共存していることが判明した。

第5章「平野鉱泉トラバーチンにおけるヒ素濃集機構」

第4章で、ヒ素は河川底質中の鉄化合物粒子に濃集していることが判明した。そこで鉄化合物中におけるヒ素の濃集機構を詳細に検討するため、平野鉱泉放出口に形成されているトラバーチン中におけるヒ素濃集機構を検討した。平野鉱泉放出口には、方解石より構成される白色トラバーチン、非晶質鉄化合物より構成される赤褐色トラバーチンと、2種類のトラバーチンが形成されている。特に赤褐色トラバーチンのヒ素含有量が高く、その濃度は約3 wt%に達する。そこで赤褐色トラバーチン中の元素分布についてEPMAによる解析を行い、ヒ素は鉄化合物中にリンと相関をもって濃集していることが明らかとなった。この箇所でのヒ素濃度は約9 wt%に達する。またヒ素濃集部はチューブ状物質が集合している特徴的な形態を示す。そこで、チューブ状物質が微生物起源であるか、蛍光顕微鏡により

観察したところ、ヒ素濃集部に繊維状微生物が存在することが判明した。更に、鉱泉水の培養試験においても、ヒ素含有赤褐色トラバーチンと化学組成が類似した鉱物を形成する繊維状微生物が存在することが判明した。次に、鉄化合物へのヒ素吸着機構を検討するため、財団法人高輝度光科学センターSpring8にてX線吸収端構造（XANES）を測定し、解析を行った。この結果、赤褐色トラバーチン中のヒ素は5価であることが明らかになった。これは、鉱泉水中では3価の状態 で存在していたヒ素が、3価に酸化されて鉄化合物に吸着した事を示している。また、非晶質鉄化合物のヒ素濃集部と非濃集部のヒ素K α のXANESスペクトルを見ると、ヒ素濃集部のピーク位置が若干高エネルギー側にシフトしており、ヒ素濃集部と非濃集部で、非晶質鉄化合物のヒ素の吸着機構が異なっていた可能性を示唆する。

第6章「考察」

芥川においては鉱山廃坑からのヒ素拡散は低く、鉱山からのヒ素拡散は考えられない。一方、ヒ素含有花崗岩質岩脈近傍の河川底質のヒ素含有量は高く、この岩脈よりヒ素が拡散されていることが判明した。このヒ素含有花崗岩は微細な黄鉄鉱を多く含んでおり、この黄鉄鉱にヒ素が副成分として含まれ、黄鉄鉱が風化作用により分解されヒ素が溶出し、河川に拡散したと考えられる。石澄川においては、鉱床酸化帯付近で河川底質のヒ素含有量が高く、鉱床酸化帯よりヒ素が拡散していることが判明した。鉱床が風化作用を受けた際、含有されていたヒ素が溶出し、河川に拡散したと考えられる。塩川においては平野鉱泉の流入により、河川底質及び河川水に多量のヒ素が含有されており、特に鉱泉入部の河川底質には多量のヒ素含有鉄化合物粒子が存在している。芥川においても河川底質の鉄とヒ素の含有量の関係から、ヒ素が鉄化合物に含まれている可能性が示唆された。以上のことからヒ素は、鉱床及び岩石等ヒ素含有地質体より風化作用により溶出、河川に供給され、河川底質中では鉄化合物に含まれていることが明らかとなった。なお、河川底質では一部微生物起源と思われる柱状ヒ素含有鉄化合物が見出されており、微生物の寄与により、鉄と共にヒ素が濃集した可能性を示唆する。微生物によるヒ素濃集については、平野鉱泉放出口に形成されるトラバーチンで詳細に検討した。FESEM、EPMA、蛍光顕微鏡を用いた解析により、赤褐色トラバーチン中で、ヒ素は繊維状微生物により濃集していることが判明した。またX線吸収端構造（XANES）解析により、非晶質鉄化合物中のヒ素は5価であることが判明した。一方、鉱泉水中のヒ素は3価である。このことは、微生物により、鉱泉水中のヒ素の3価から5価への酸化が促進され、鉄化合物への吸着量を増大させたことを示す。また非晶質鉄化合物のヒ素濃集部では、リン含有量も高い。これは鉄化合物に結合していたリンを置換することによりヒ素が結合したことを示し、これらから、ヒ素は微生物の活動により鉄化合物への濃集が促進されたと言える。そこで、これらを実証するために、鉱泉水中の微生物の簡易培養実験を行った。その結果、鉄を濃集する繊維状微生物の増殖が確認された。そこでこの微生物により形成された鉱物についてFESEM-EDXにより解析を行った結果、化学組成が赤褐色トラバーチンと類似しており、赤褐色トラバーチン中におけるヒ素は微生物により濃集されたことが明らかとなった。

第7章「まとめ」

兵庫県東部落名川水系から大阪府北部における詳細な調査により、自然界におけるヒ素存在状態及びヒ素濃集機構について以下の結論を得た。

1. 本研究の調査地域である芥川、石澄川では各々ヒ素含有岩脈、鉱床酸化帯より風化作用によりヒ素が溶出し河川に供給され、塩川においては平野鉱泉の影響により、河川底質ヒ素含有量が非常に高い値を示した。
2. 河川底質において、ヒ素は鉄化合物に吸着された状態で存在する。またこのヒ素吸着に微生物が関与している可能性がある。
3. 平野鉱泉に形成される赤褐色トラバーチン中には、ヒ素がリンと相関をもって濃集している。このヒ素濃集部は、繊維状微生物が鉱泉中の3価ヒ素の5価ヒ素への酸化を促進させ、更に鉄化合物へのヒ素結合状態が変化したことにより鉄化合物へのヒ素吸着量が増大したことにより形成された。

以上

24

氏名	高階 義大		
論文 題目	兵庫県東部～大阪府北部地域の自然界におけるヒ素の存在状態及び濃集機構の解明		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	田結庄 良昭
	副 査	教授	宮田 隆夫
	副 査	教授	上地 真一
	副 査		
	副 査		
要 旨			
本論文は自然起源のヒ素による環境負荷が予測される兵庫県東部～大阪府北部地域を調査地域として選定し、河川底質のヒ素含有量を調査し、ヒ素供給源を明らかにするとともに、その濃集機構を明らかにすることを目的としている。さらに、鉱泉からの昇華物であるトラバーチンがヒ素を高濃度に含んでいることが明らかとなり、これらトラバーチン中のヒ素分布状態を明らかにするため電界放射型分析電子顕微鏡を用いて、微生物によるヒ素濃集機構を明らかにするなど、独創的な研究成果を得ている。 第1章では猪名川流域のヒ素についてのこれまでの研究とヒ素研究の目的が述べられている。猪名川流域に存在する鉱山及びヒ素含有湧水がヒ素供給源の可能性としてあげられる。そこで未調査地域である高槻市の芥川鉱山、池田市の榮野鉱山について周辺河川底質のヒ素含有量分布を調査し、ヒ素拡散の有無の調査を行った。平野鉱泉のトラバーチン中のヒ素の存在状態を、近代的分析機器を用いて詳細に解析し、河川底質やトラバーチン中でのヒ素の存在状態について検討し、ヒ素濃集機構を明らかにすることを目的としている。 第2章では地質及び河川の概要が述べられている。調査地域には多くの岩脈が存在し、この岩脈に伴って、小規模な多くの熱水性銅や銀鉱床が存在する。高槻市芥川鉱山は中・古生層中に存在する熱水性鉱床中の銅鉱石を採掘対象としている。池田市榮野鉱山は中・古生層中にレンズ状に存在する小規模石灰岩体が、花崗岩の貫入により接触交代作用を受け形成されたスカルン鉱床中の銅鉱石を採掘対象としている。川西市平野鉱泉は、多くの小規模鉱山が存在する鉱床地帯に存在する。平野鉱泉は現在では閉鎖されているが、採取用井戸からの鉱泉水湧出は現在も続いており、湧出水は塩川に放出されている。 第3章では、河川底質のヒ素含有量が述べられている。芥川の河川底質のヒ素含有量は鉱山近傍でも特に高い値は検出されなかったが、一部の支流においてやや高い値が検出された。この支流近傍には60.0mg/kgのヒ素含有量を示す小規模な花崗岩質岩脈が存在することが判明した。石澄川の河川底質のヒ素含有量は鉱床酸化帯近傍で高い値が検出された。塩川については平野鉱泉流入ポイントの河川底質のヒ素含有量が1600mg/kgと非常に高濃度であり、河川水のヒ素含有量についても、流入ポイントから猪名川合流ポイントまでの範囲で環境基準を超過している。 第4章では平野鉱泉流入ポイントの河川底質において高いヒ素含有量の存在を述べている。この河川底質について電界放射型分析走査電子顕微鏡を用いて、ヒ素存在状態の解析を行った。その結果、ヒ素は鉄化合物粒子に含有されていることが判明した。この鉄化合物は、しばしば直径10μm、長さ100μm程度の柱状を示す。また、芥川の河川底質でも河川底質のヒ素と鉄の含有量に顕著な相関が見られる。 第5章ではトラバーチンにおけるヒ素濃集機構について述べている。平野鉱泉放出口には、方解石より構成される白色トラバーチン、非晶質鉄化合物より構成される赤褐色トラバーチンの2種類のトラバーチンが形成されている。特に赤色トラバーチンのヒ素含有量が高く、その濃度は約3wt.%に達する。そこで、赤褐色トラバーチン中の元素分布について、電子線マイクロアナライザーによる解析を行った。その結果、ヒ素は鉄化合物中にリンと相関をもって濃集していることが明らかとなった。この箇所ヒ素濃度は約9wt.%に達する。また、ヒ素濃集部はチューブ状物質が集合している特徴的な形態を有する。そこで、微生物起源かどうか検討するため、蛍光顕微鏡によりヒ素濃集部の観察を行った。その結果、弱く輝く像が得られ、繊維状微生物が存在することが判明した。さらに微生物の存在を確かめるため、鉱泉水の培養試験を行った。その結果ヒ素含有赤褐色トラバーチンと化学組成が類似した繊維状微生物が存在することが判明した。次に、鉄化合物へのヒ素吸着機構について検討するため、Spring8にてX線吸収端構造を測定し、解析を行った。その結果、トラバーチンのヒ素は5価であることが明らかとなった。この事実は鉱			

氏名	高階 義大
泉水中で3価の状態 で存在していたヒ素が、5価に酸化されて鉄化合物に吸着したことを示している。 第6章では考察が行われている。芥川においてヒ素はヒ素含有花崗岩質岩脈近傍で高く、この花崗岩質岩脈よりヒ素が拡散されていることが判明した。このヒ素含有花崗岩質岩脈は微細な黄鉄鉱を多く含んでおり、この黄鉄鉱にヒ素が副成分として含まれ、岩石の風化作用で黄鉄鉱が分解されヒ素が溶出し、河川底質へと拡散したと考えられる。石澄川においては鉱床酸化帯付近で、河川底質のヒ素含有量が大きく、鉱床酸化帯よりヒ素が拡散していることが判明した。芥川においても河川底質のヒ素が鉄化合物に含まれている。これらから、ヒ素はヒ素を含む鉱床酸化帯や岩脈の風化作用により溶出し、河川へと供給され、河川底質中に鉄とともに濃集することが明らかとなった。微生物によるヒ素濃集機構を検討するため、高いヒ素含有量を有する平野鉱泉放出口のトラバーチンで詳細に検討した。分析電子顕微鏡を用いた元素マッピングから、ヒ素は繊維状の微生物中に鉄とともに濃集していることが明らかとなった。またX線吸収端構造解析により、ヒ素は5価で存在する。一方、鉱泉水中のヒ素は3価である。このことは微生物により鉱泉水中の3価のヒ素から5価への酸化を促進され、鉄化合物への吸着量を増大させたことを示す。またヒ素濃集部では鉄とともにリン含有量も高い。これは鉄化合物に結合していたリンを置換することによりヒ素が結合したことを示す。これらから、ヒ素は微生物の活動により鉄化合物への濃集が促進されたと言える。そこで、それを実証するため、鉱泉水での培養実験を行った。その結果、繊維状の微生物が認められた。この微生物を分析電子顕微鏡で分析すると、赤褐色トラバーチンと似た化学組成を有し、トラバーチン中のヒ素が微生物により濃集したことが明らかとなった。 第7章はまとめである。芥川、石澄川ではヒ素含有花崗岩質岩脈や鉱床酸化帯より風化作用によりヒ素が溶出し、河川底質に蓄積した。河川底質において、ヒ素は鉄化合物に吸着された状態で存在する。トラバーチン中では、ヒ素がリンや鉄と相関をもって濃集している。この濃集現象は、微生物の影響により鉱泉水中のヒ素の3価から5価への酸化が促進され、さらに鉄化合物へとヒ素結合状態が変化したことにより鉄化合物へのヒ素吸着量が増大したことによる。 本研究はこれまで未解決であった自然界でのヒ素について、その存在状態や濃集機構を研究したものであり、ヒ素研究の解明について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者の高階義大は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。	