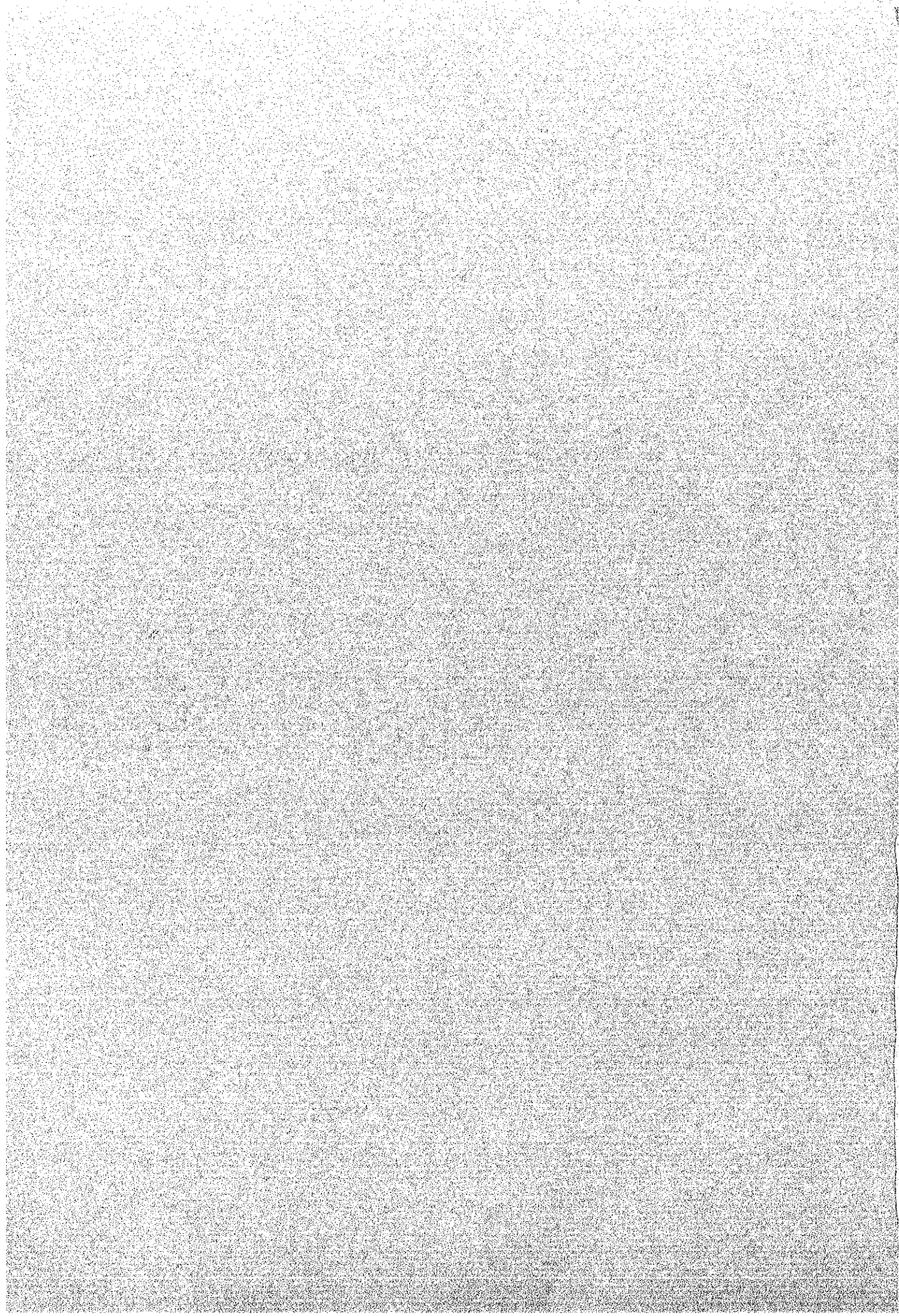


4. 汚染源からのヒ素溶出機構



4. 汚染源からのヒ素溶出機構

ヒ素溶出機構解明の調査フローと結果図面の関係を Fig 4.1 に示す。

4.1 土壌の段階抽出試験とヒ素の地化学相

地層中にヒ素が濃集する場合、人工的な精錬廃棄物などを別にすると、その形態は硫ヒ鉄鉱のような硫化物としてか、あるいは鉄、マンガンの酸化物／水酸化物に取り込まれた形であることが多い。通常の土壌溶出試験では、精錬廃棄物などに含まれる亜ヒ酸は溶出するが、上記の硫化物や鉄、マンガン酸化物／水酸化物中のヒ素は容易に水中に溶出しない。すなわち単なる土壌溶出試験のみでは汚染源を特定できない恐れがあり、また特定できた場合でも、その溶出機構などを解明することは困難である。この観点から本調査では、土壌の段階抽出試験を行い、ヒ素の地化学相を解明して汚染源特定、汚染機構解明に資することとした。本調査では段階抽出は次の5段階で行った。すなわち

- step 1 水溶性相
- step 2 イオン交換相
- step 3 吸着・有機物相
- step 4 硫化物相
- step 5 鉄、マンガン酸化物相

step 1 は溶出試験であり、step 2 以降は次の処理を行った。

- step 2 1 M の ammonium acetate。 pH = 7 で 1 時間振盪。
- step 3 0.1 M の sodium pyrophosphate。 orthophosphoric acid で pH = 7 に調整。
15 時間振盪。
- step 4 1 M の sodium hypochlorite。 6 M の塩酸で pH = 9.5 に調整。
10 時間振盪。繰り返す。1.5 M の塩酸で pH = 3 に調整した蒸留水で洗浄。
- step 5 1 M の Hydroxylamine hydrochloride を sodium citrate で pH = 5 に調整。
1 時間振盪。繰り返す。

なお 段階抽出法は必ずしも 100% 目的の相のみを抽出できるとは限らない。本調査では硫化物相と鉄、マンガン酸化物相に着目しているが、鉄、マンガン酸化物相には更に 2 種類分別が考えられる。すなわち、鉄、マンガンと共沈し、鉄、マンガンの酸化物に完全に取り込まれたヒ素と、鉄、マンガンの酸化物の表層に吸着された形で存在するヒ素である。前者は step 5 で検出されるが、後者の部分のかなりは step 3 で検出されると予想される。

安易な単純化は危険であるが、一応の目安として、溶出相とイオン交換相が高い場合は焙焼による亜ヒ酸など精錬廃棄物の関与を示し、硫化物相が高い場合も選鉱あるいは採鉱ずりの関与を示すと考えることができる。吸着・有機物相と鉄、マンガン酸化物相について

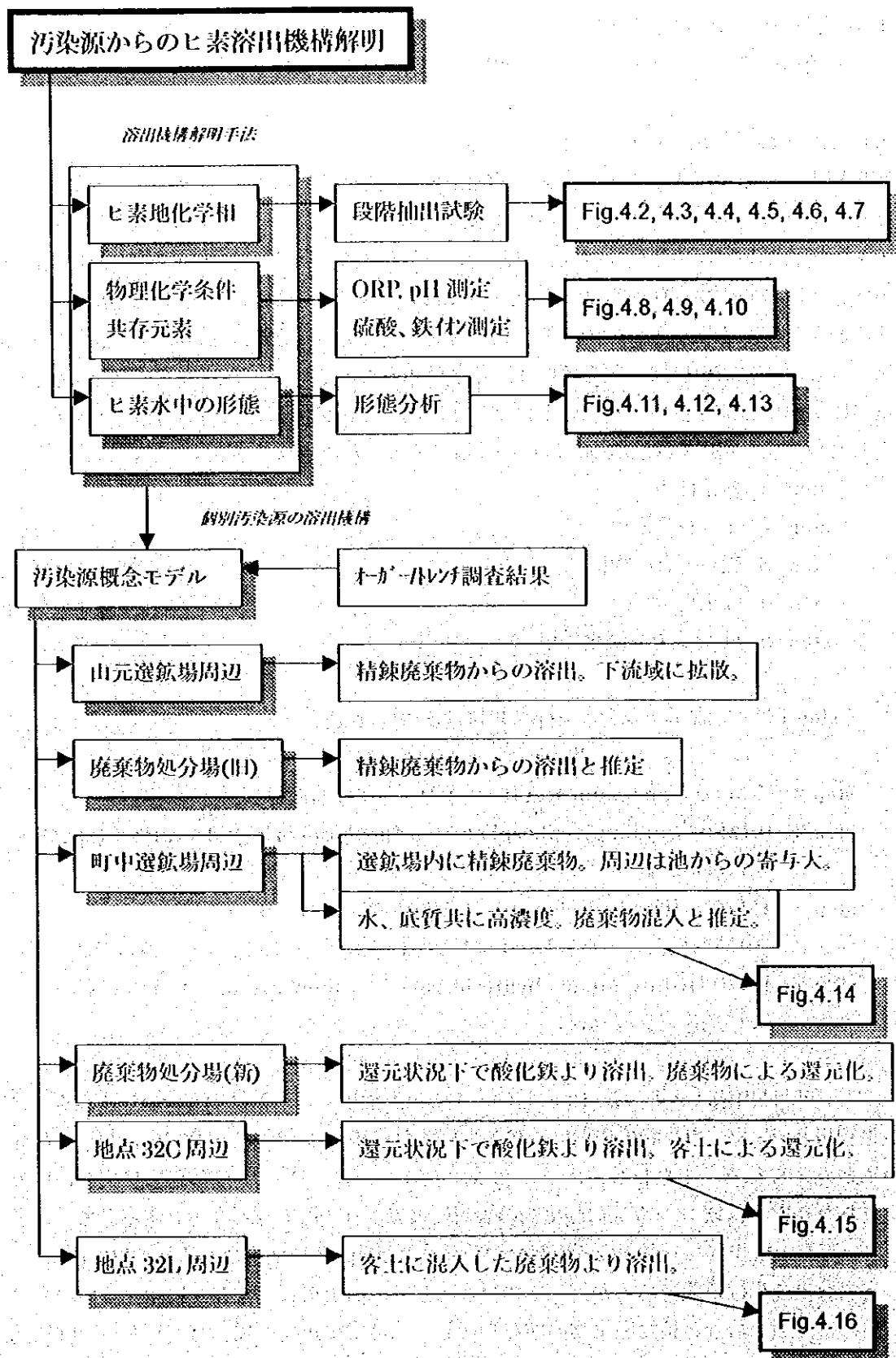


Fig.4.1 Survey Flow of Arsenic Release Mechanism Study

は地層中における自然濃縮の関与と考えられる。なお本段階抽出法については実験室でバラッキ試験を実施しており、個別試料の比較に十分耐えうる精度を有していることが確認されている。従って近傍試料において、その地化学相がかなりバラつく場合は何らかの人為的な作用（選鉱・精錬廃棄物などの混入）があるものと推定できる。

第一次現地調査で土壌溶出試験に供した試料のうち 40 試料について段階抽出試験を行った。それぞれ 30cm 深、100cm 深の試料の段階抽出相の比率をパイグラフにして Fig 4.2 に示す。なおパイグラフ横には各相の濃度をバーグラフにして示す。30cm 深、100cm 深の試料ともに溶出試験によるヒ素は全体の 3%に過ぎず、濃度的にも 1mg/kg 程度であることが判る。一方 step 3 の吸着・有機物相は 30cm 深の場合で 59%、100cm 深の場合 51% と過半を占める。前述のように同相は鉄、マンガン酸化物に対する吸着分が大部分を占めている可能性が高く、step 5 の鉄、マンガン酸化物相と合わせると、鉄、マンガン酸化物の寄与は 30cm 深では 70%、100cm 深では 63%に達する。溶出分との比較では、20 倍以上に達する。このことから、土壌からのヒ素汚染の可能性を溶出試験だけで判断することは危険である。硫化物相は 30cm 深では 24%、100cm 深では 31%である。

第三次現地調査における個別の汚染源から採取した試料の段階抽出試験の代表的な例を Fig 4.3、4.4、4.5、4.6 に示す。またこれらの試料の採取位置を Fig 4.7 に示す。

山元選鉱場裏で行ったトレンチの試料 T-1-7 では 90%のヒ素が溶出相とイオン交換相であり、焙焼による精錬廃棄物であることが推定された。また両相の合計濃度は 1180mg/kg と高濃度であった。また同じく T-1-10 では吸着・有機物相が 98%を占め、かつ 35000mg/kg という極めて高濃度なヒ素が検出された。これら地化学相が異なり、かつ高濃度のヒ素が検出されたことは各種の精錬廃棄物が混合されて地下廃棄されていたことを示唆している。また選鉱場前のトレンチの試料 T-2-2 と T-2-4 においても同様の結果が見られた。下流域のトレンチの試料 T-3-6 では吸着・有機物相と鉄、マンガン酸化物相が 90%を占め、かつ両相で約 1000mg/kg と高濃度である。これは精錬廃棄物からの高濃度ヒ素が拡散してきたものと考えられる。

廃棄物処分場（旧）の試料 34 と町中選鉱場の試料 36 は比較的高い溶出相およびイオン交換相のヒ素を有している。これは精錬廃棄物が関与している可能性を示唆している。

ドレヅジ池の試料 PS-5 では吸着・有機物相と鉄、マンガン酸化物相が約 40%、硫化物相が約 60%を占め、他の土壌試料とやや異なる。またそれらの相の濃度も数百 mg/kg を超え、かなり高い。ここでドレヅジ池の底質 6 試料の段階抽出試験による結果を第一次現地調査で得られたオーガー土壌試料の平均値と比べてみると Table 4.1 に示すとおりである。このことから精錬廃棄物がドレヅジ池に廃棄された可能性が推定される。

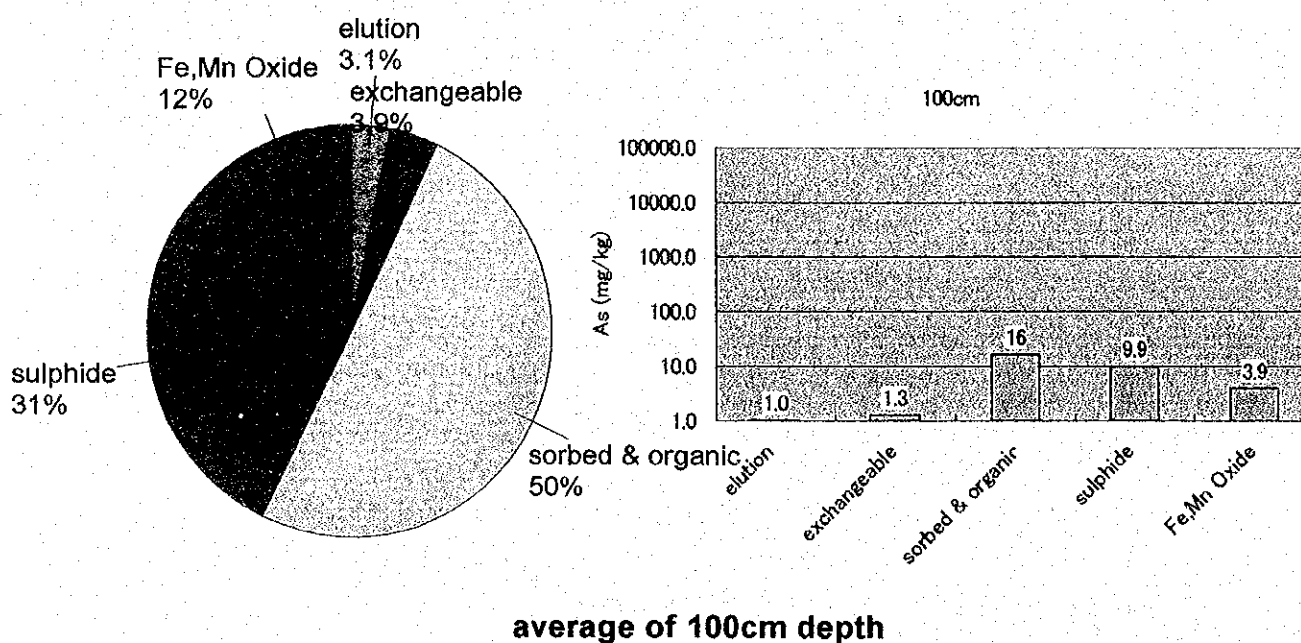
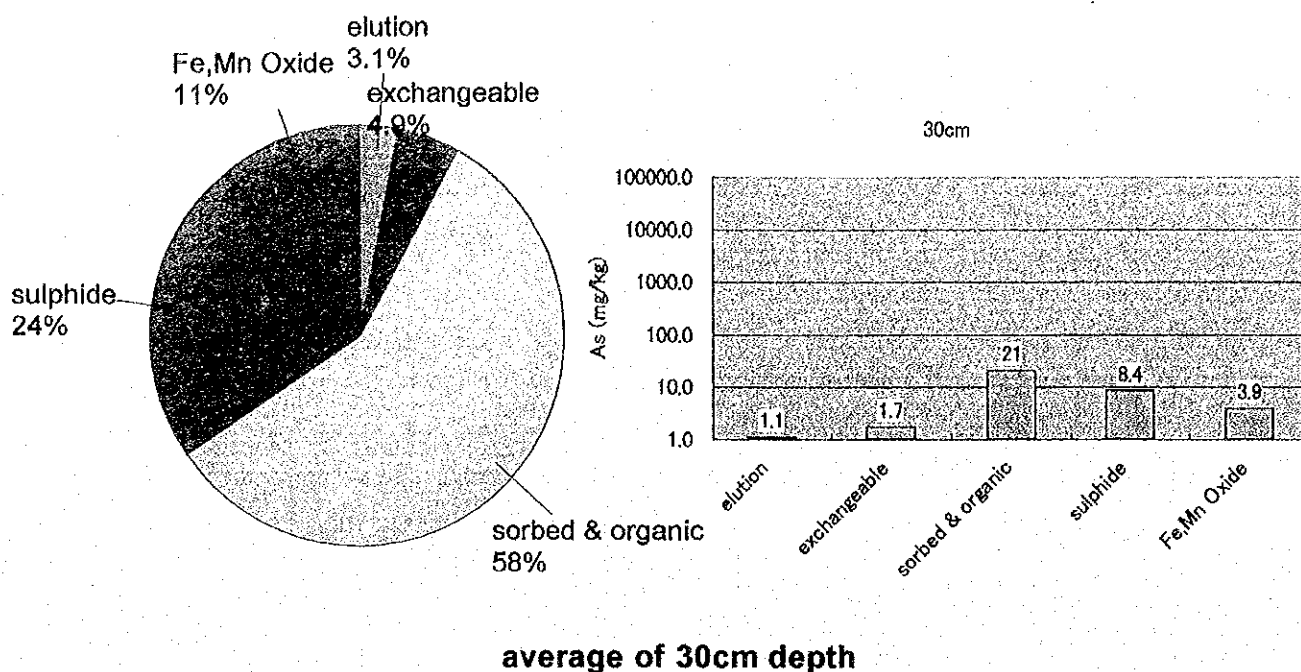


Fig 4.2 Geochemical Phase of Soil Samples (1998)

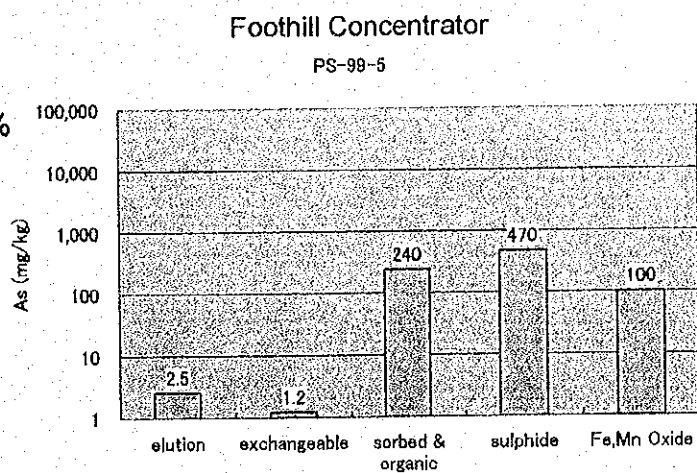
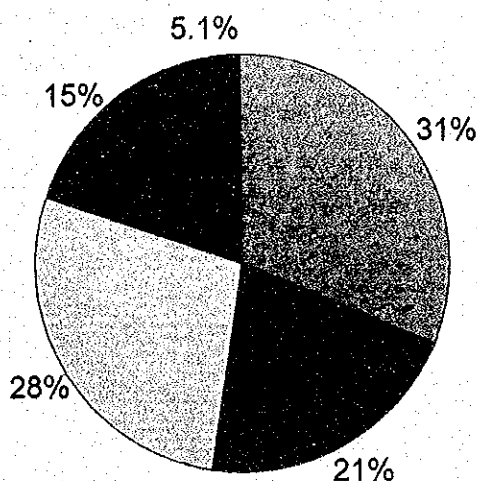
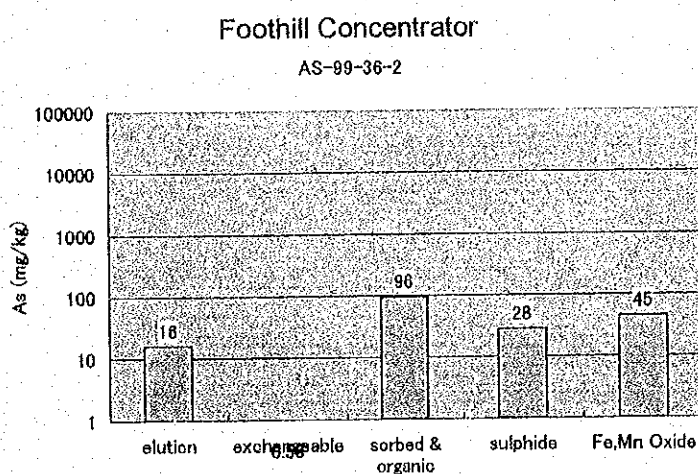
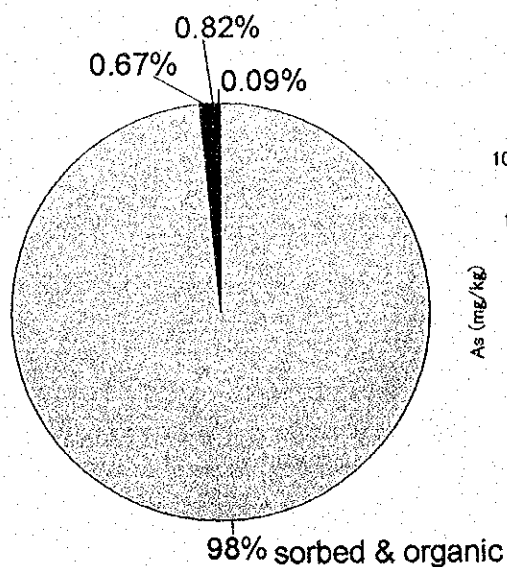
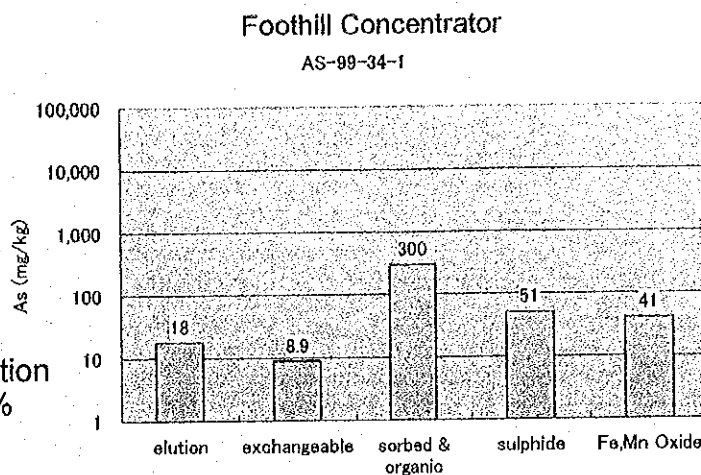
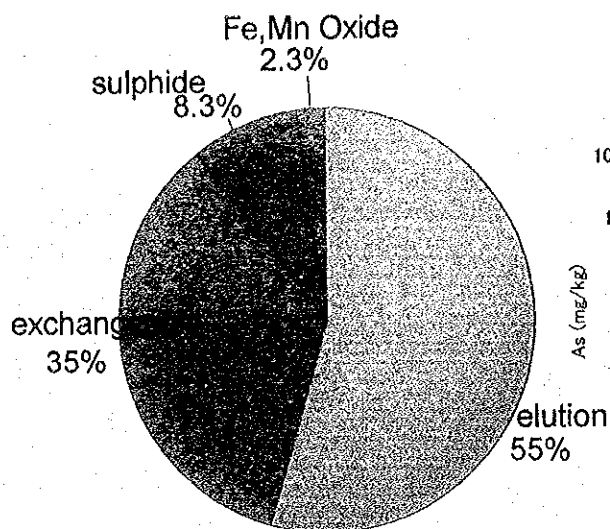


Fig 4.3 Geochemical Phase of Soil at Source Sites (1)

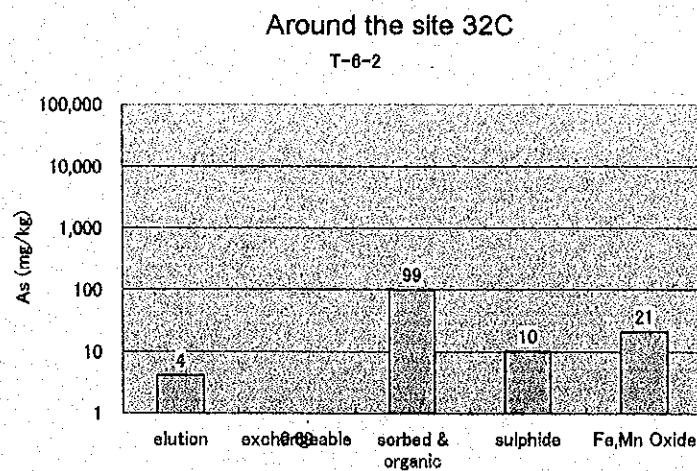
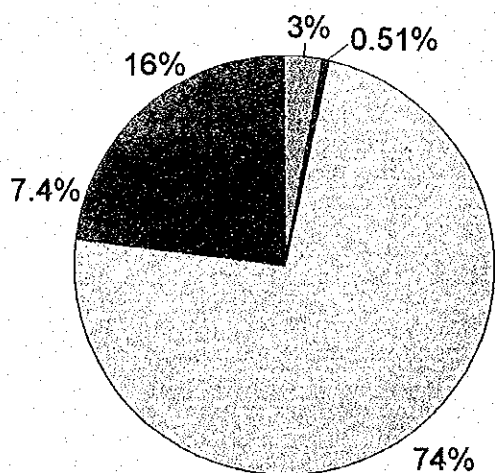
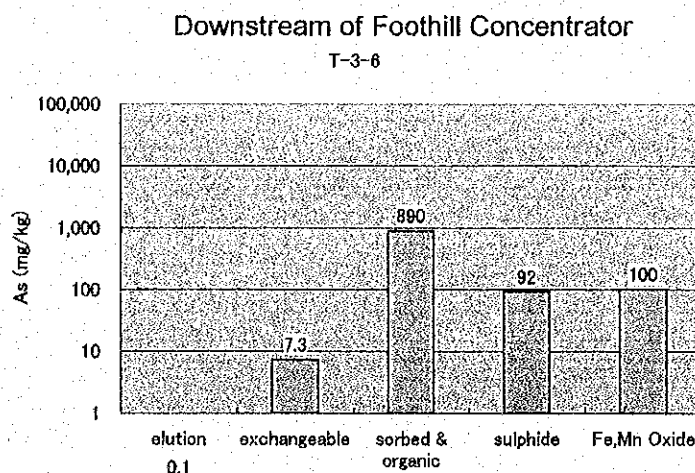
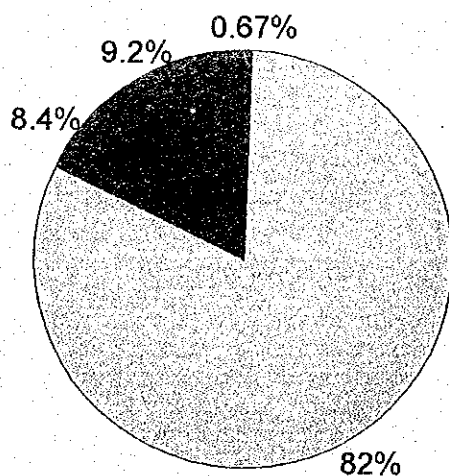
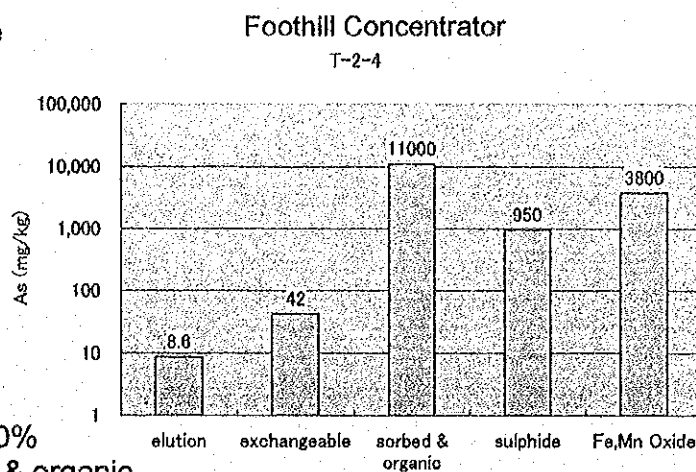
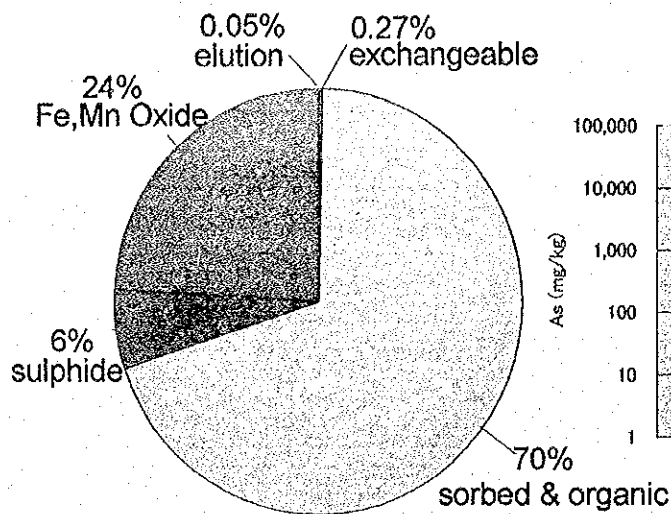


Fig 4.4 Geochemical Phase of Soil at Source Sites (2)

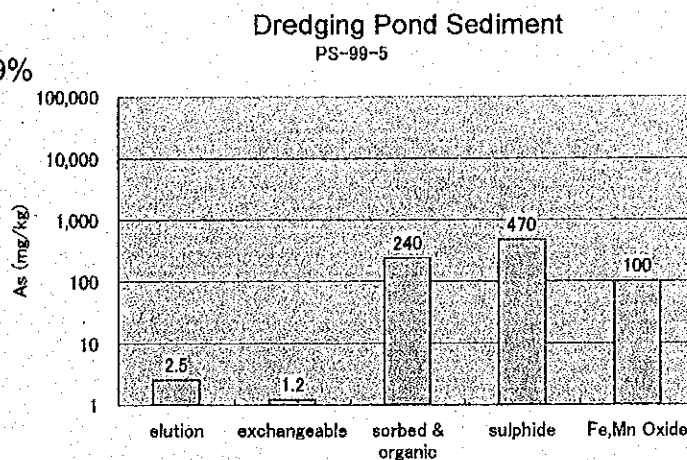
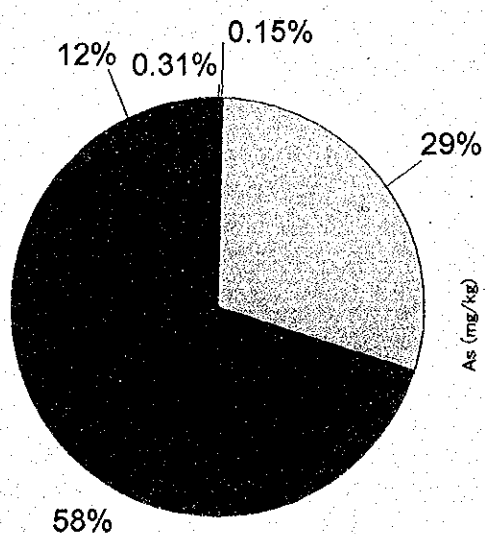
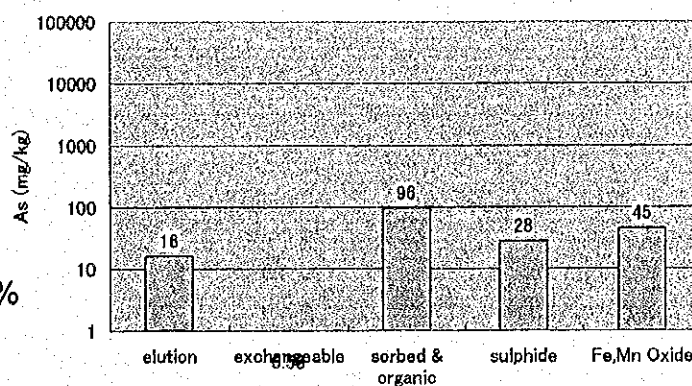
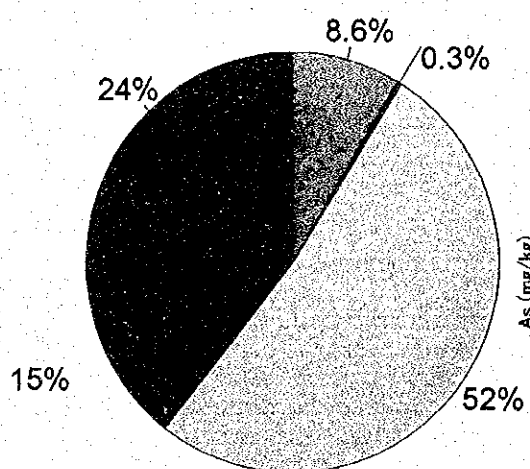
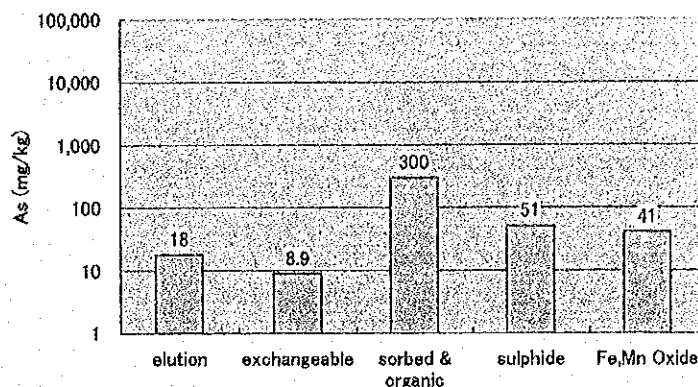
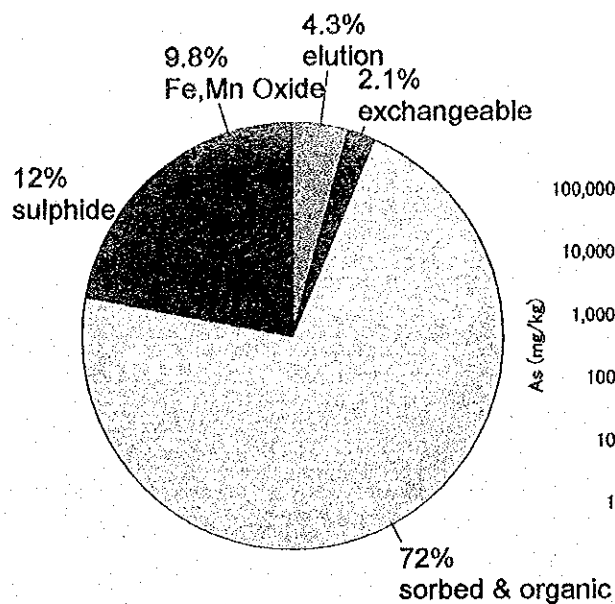


Fig 4.5 Geochemical Phase of Soil at Source Sites (3)

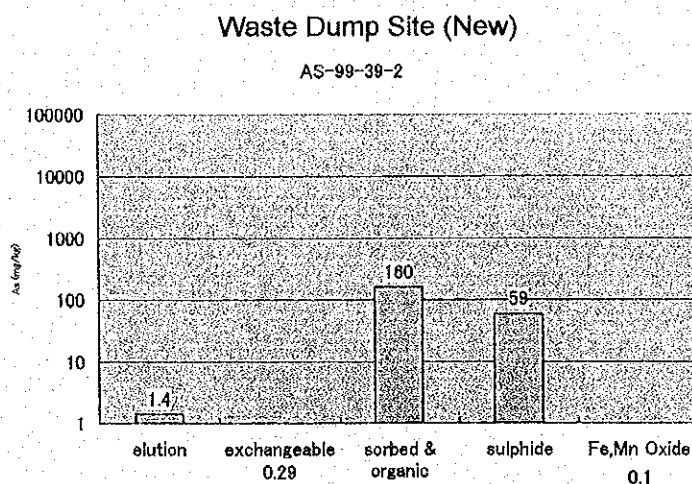
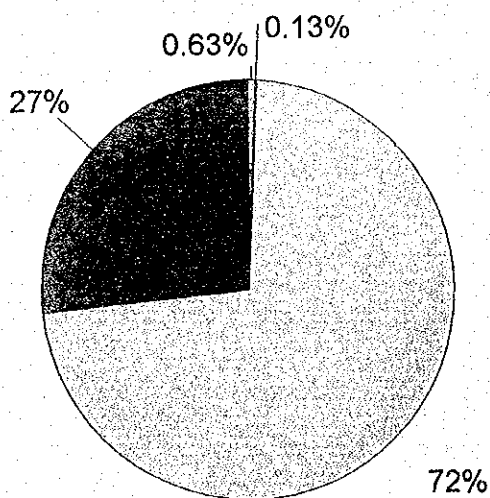
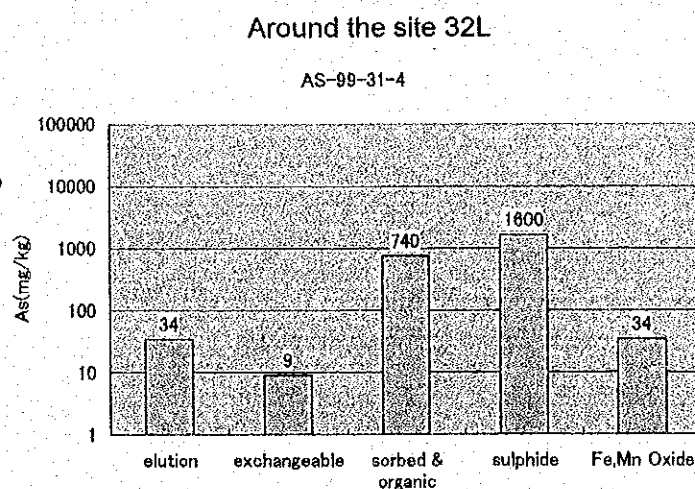
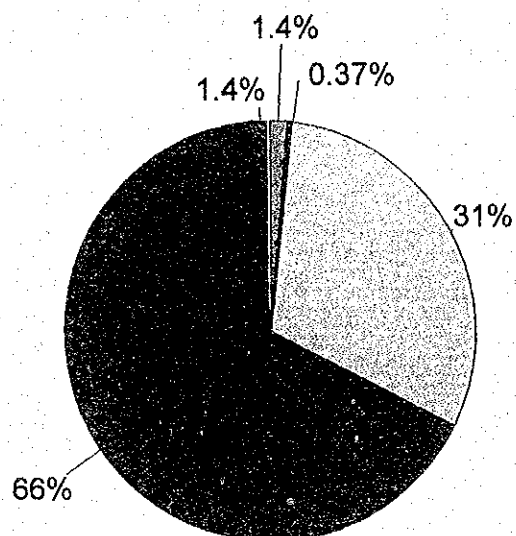
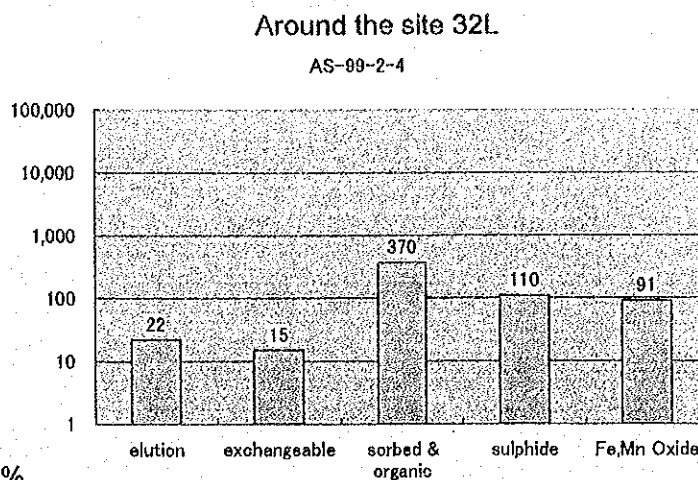
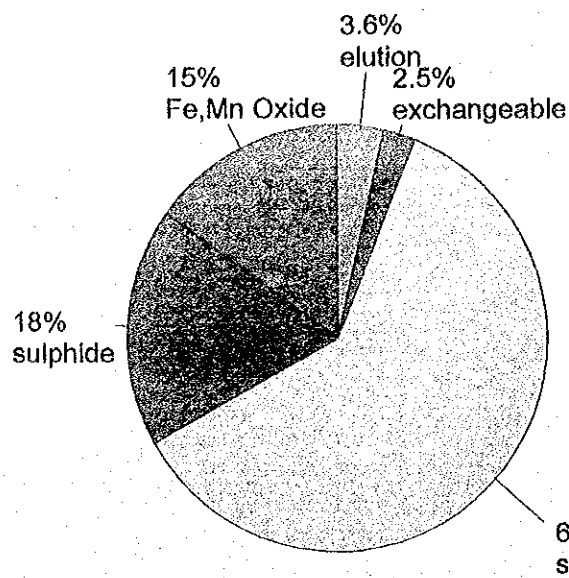


Fig 4.6 Geochemical Phase of Soil at Source Sites (4)

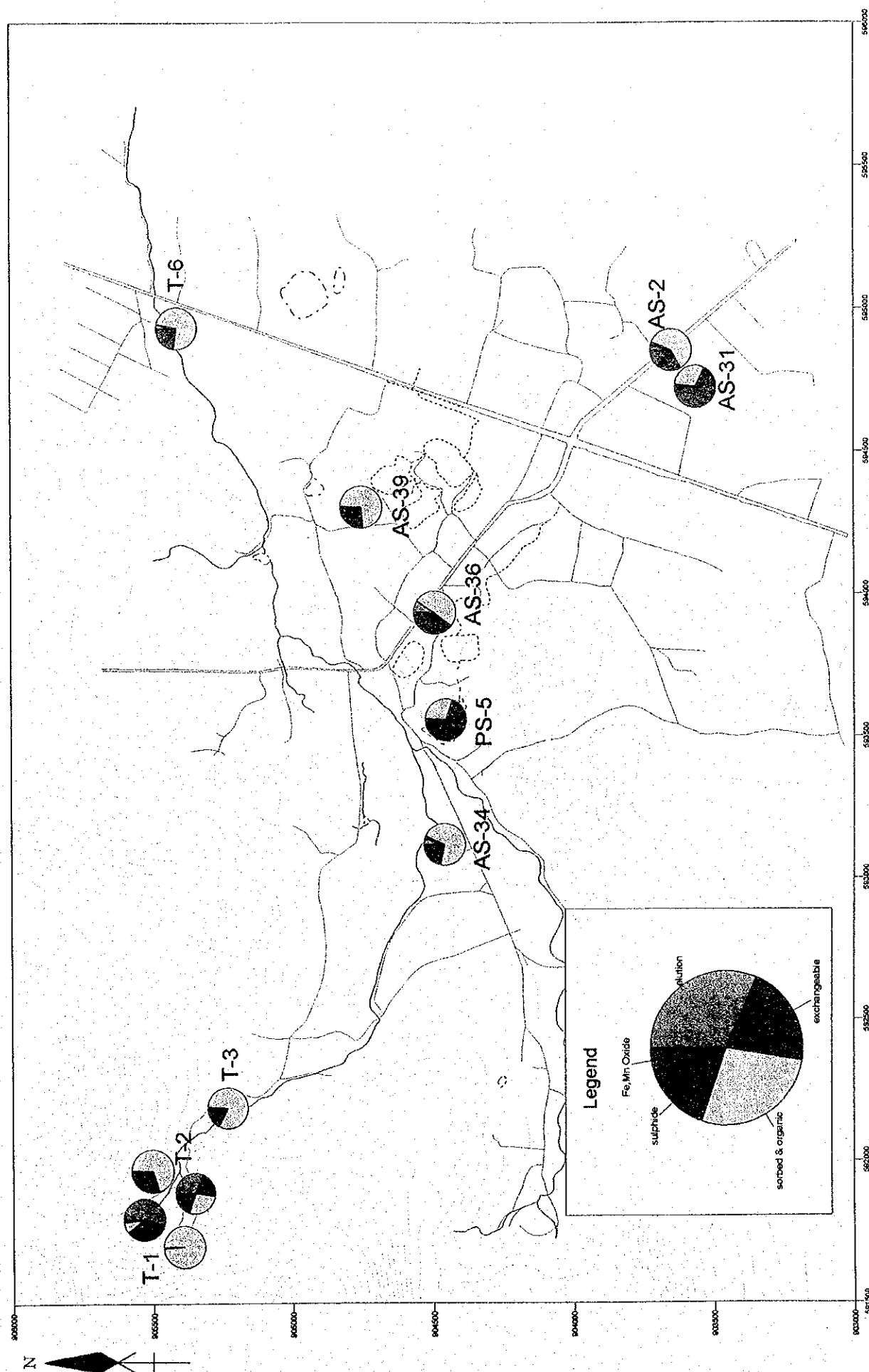


Fig 4.7 Geochemical Phase and Sampling Location

Table 4.1 Comparison of the Pond Sediment and Soil

試料	溶出 As(mg/kg)	イオン交換 As(mg/kg)	吸着/有機物 As(mg/kg)	硫化物 As(mg/kg)	Fe,Mn 酸化物 As(mg/kg)
ドレッジ池底質 平均	13.4	0.92	235	273	77.7
オーガー土壌試料 (30cm) 平均	1.1	1.7	21	8.4	3.9
オーガー土壌試料 (100cm) 平均	1.0	1.3	16	9.9	3.9

廃棄物処分場（新）の試料 39 では吸着・有機物相が 72%で、他はほとんど硫化物相である。地点 32C の試料 T-6 では吸着・有機物相と鉄、マンガン酸化物相が 90%を占める。

地点 32L の試料 2 は組成としては平均的な土壌と似ているがそれぞれの濃度は 10 倍以上である。また近傍の試料 31 では 1600mg/kg と高濃度の硫化物相が検出され、極めて組成がバラついている。このことから何らかの鉱業廃棄物の混入が推定される。

4.2 酸化還元状況とヒ素溶出機構

酸化鉄および水酸化鉄からのヒ素溶出は酸化還元電位が支配している。鉄（II）イオンは水中にヒ素と共存した場合、酸化雰囲気中ではヒ素と共沈し、水酸化鉄を生成する。また水酸化鉄および酸化鉄は酸化雰囲気中ではヒ素を極めて良く吸着する。しかしながら、これらの鉄と共沈して生成した水酸化物中のヒ素、および酸化鉄などの表層に吸着されたヒ素は雰囲気育が還元的になると溶存鉄と共に環境中に放出される。一方、硫化物からのヒ素溶出は硫ヒ鉄鉱などが比較的安定であることから、通常的环境中では高濃度のヒ素溶出をする恐れは小さいものと思われる。

Fig 4.8 にはオーガー水および土壌溶出における水中ヒ素と硫酸イオンの濃度相関図を示す。本調査においては、調査前に一つの汚染源可能性として堆積物中に分布する硫ヒ鉄鉱からのヒ素溶出が想定されていた。もし、硫ヒ鉄鉱が酸化によりヒ素を放出した場合、ヒ素のみでなく、鉄イオンおよび硫酸イオンも環境中に放出される。ただし鉄イオンは硫ヒ鉄鉱の酸化のみでなく、酸化鉄、水酸化鉄の還元によっても環境中に放出される為、硫ヒ鉄鉱の酸化を示す元素としては適当でない。この観点から Fig 4.8 を見ると、ヒ素と硫酸イオンの間には相関は全く認められない。これから硫ヒ鉄鉱からのヒ素溶出が主要な汚染機構である可能性はないと思われる。

Fig 4.9 に第三次現地調査で詳細調査を行った 3 地域毎（町中選鉱場近辺、地点 32C 周辺、地点 32L 周辺）の試料の酸化還元電位（ORP）とオーガー水の全ヒ素濃度関係図を示す。32C の試料は比較的一箇所に試料が集中しており、酸化還元電位と関連した単一の機構によるヒ素の汚染を示唆している。反対に町中選鉱場近辺、地点 32L 周辺はバラついております、ヒ素の溶出と酸化還元電位にあまり関係がないことを示唆している。

Fig 4.10 に同様の地区毎の試料の ORP-pH 図を示す。図中の記号の大きさはオーガー

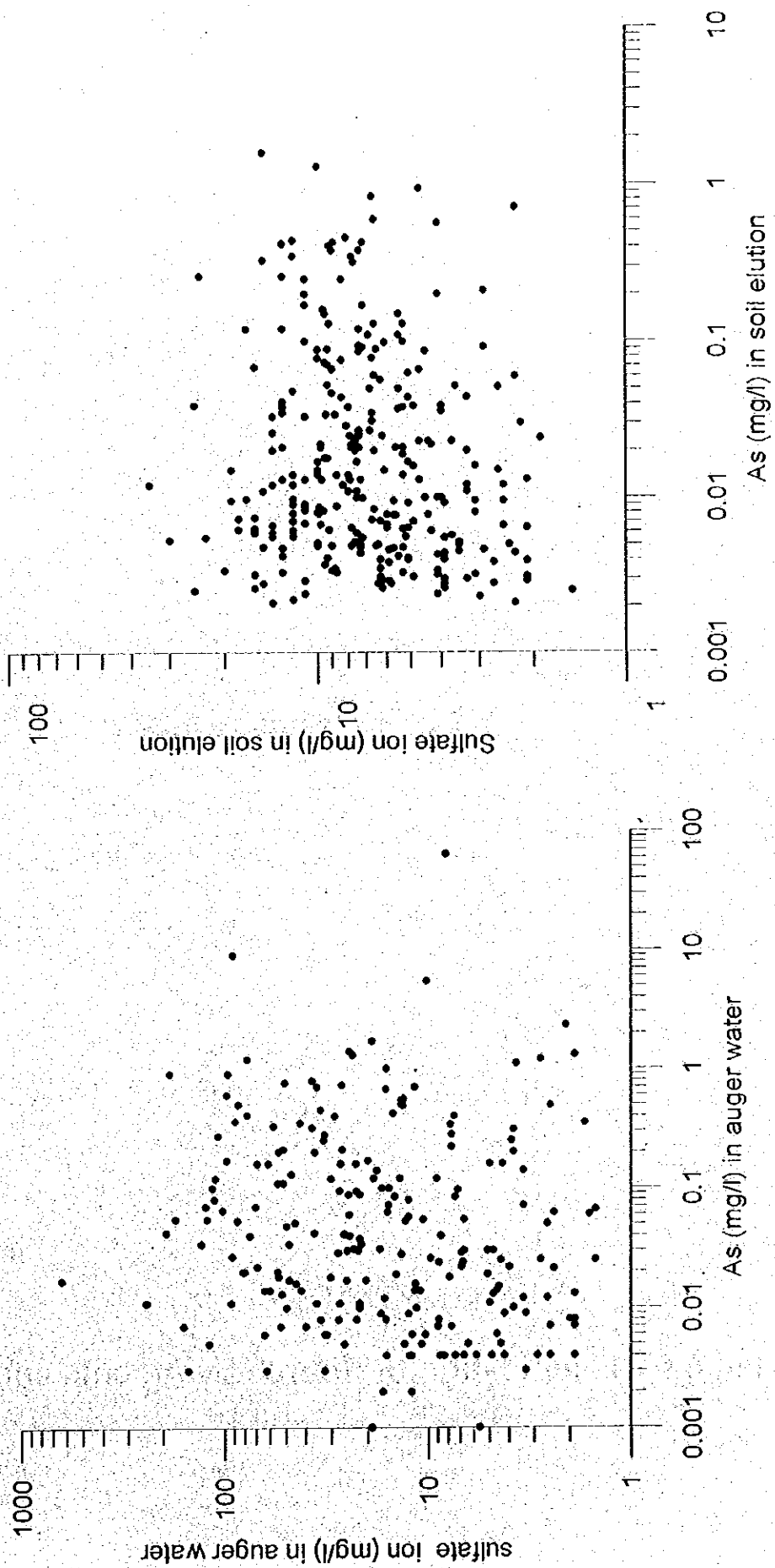


Fig 4.8 Correlation of Arsenic and Sulphate

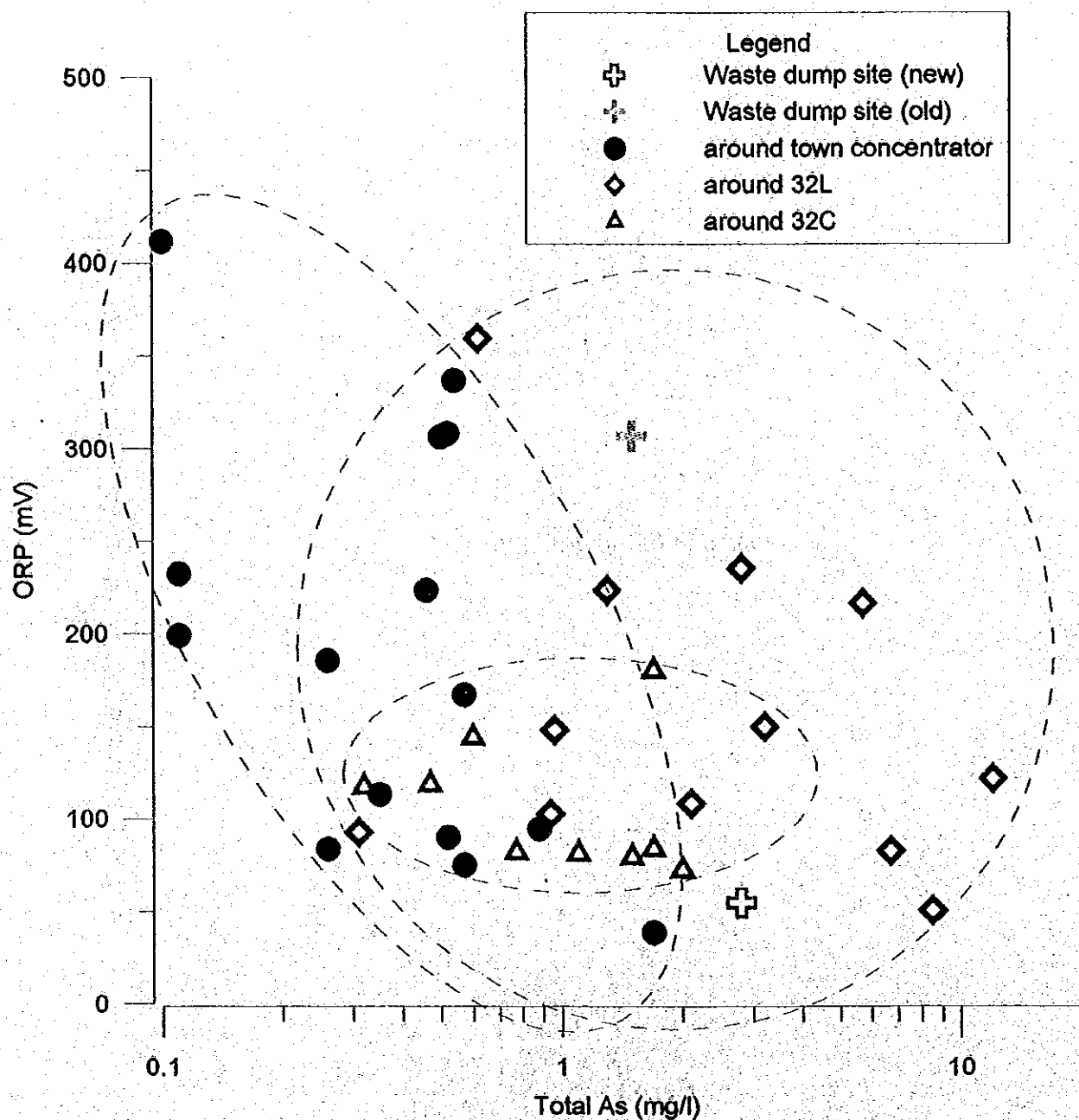


Fig 4.9 Classification of Source by Arsenic and ORP

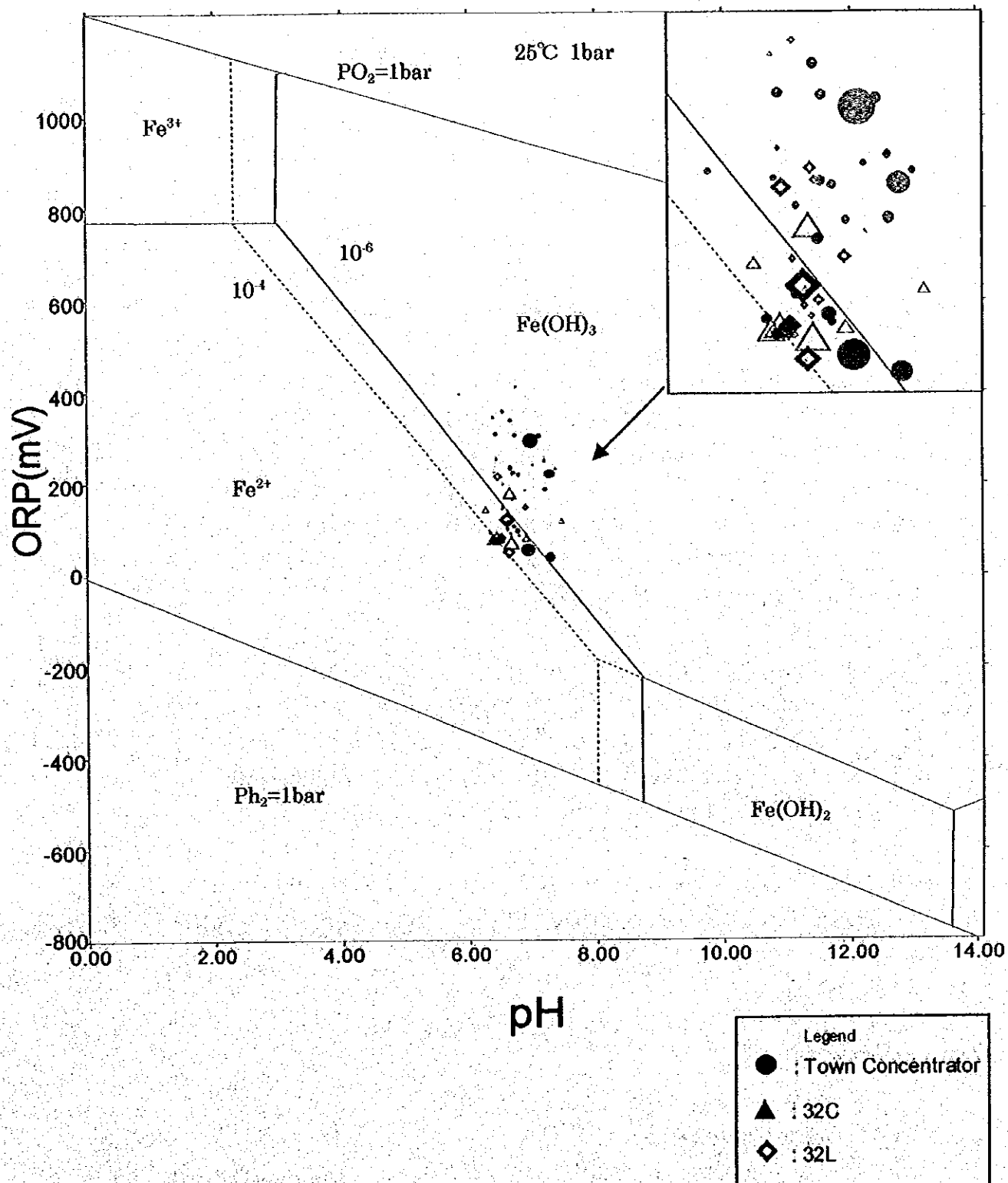


Fig 4.10 ORP-pH Diagram for Fe Hydroxide

水のヒ素濃度に比例しており、大きな記号ほど高濃度であることを示す。この図によると 32C の試料は還元雰囲気中ほど高濃度である。一方町中の選鉱場近辺の試料は酸化還元電位とヒ素濃度の相関関係が弱い。32L は両者の中間的である。このことから 32C 周辺の高濃度ヒ素には酸化鉄などの還元によるヒ素溶出が関与していることが推定される。

第三次現地調査では 32C 地点近傍でトレンチを行ったが、その試料 T-6-2 では吸着・有機物相と鉄、マンガ酸化物相の合計比率が 90% に達している。また両相の合計濃度は 120mg/kg であり、還元状況下で、もし土壌の接触している間隙水中にこれらが全て溶出するとすると極めて高濃度のヒ素汚染となり得る。現実には 32C 周辺の採取試料ではヒ素の高濃度が検出された地点では酸化還元電位が低いことが確認された。新廃棄物処分場の試料 39 も吸着・有機物相と鉄、マンガ酸化物相の比率が 99% と高く、また酸化還元電位が低い。32C と同様の溶出機構である可能性が推定される。

第三次現地調査での 32L 周辺の試料 2-4 と 31-4 では吸着・有機物相と鉄、マンガ酸化物相の比率が高いが、10mg/kg を超える溶出ヒ素も検出された。また試料 31-4 では 66% が硫化物相である。従って 32L 周辺については、酸化鉄からの還元溶出が一部関与しているものの、単純な溶出によるヒ素および高濃度の硫化物の関与などが推定される。

旧廃棄物処分場の試料 34 と町中選鉱場内の試料 36 は共に溶出相がかなり高く、かつ酸化還元電位も低く同様のことが推定される (Fig 4.4)。

第三次現地調査においては現場簡易分析 (バックテスト) にて溶存鉄(II)イオンの測定を行った。これは前述のように酸化鉄、水酸化鉄の還元が起こった場合にはヒ素のみでなく鉄(II)イオンも溶出するからである。その結果、32C 周辺の試料については高濃度のヒ素が検出された地点では高濃度の溶存鉄(II)イオン濃度と低い酸化還元電位が確認され、上述の溶出機構が確認された (Fig 3.19)。また新廃棄物処分場の試料 39 についても高い溶存鉄(II)イオン濃度が確認された (Fig 3.16)。町中選鉱場周辺および 32L 周辺の試料については一部溶存鉄(II)イオンと高濃度ヒ素が一致する地点はあるものの、全体的にはあまり相関が認められなかった。また地点 26M 周辺でも養豚場近傍で高い溶存鉄(II)イオン濃度が検出され、有機排水による還元化とそれによる酸化鉄の溶解とヒ素溶出が推定された (Fig 3.23)。

以上溶存鉄(II)イオンの測定結果は前述の酸化還元電位との関係で推定したヒ素溶出機構を裏付けるものとなった。

4.3 形態分析とヒ素の挙動

ヒ素はその化学形態によって、毒性の異なる元素である。水中の無機態ヒ素と水生生物中の有機態ヒ素ではその毒性が数百倍から数千倍の差がある。また同じ水中の無機態ヒ素でも三価の As(III) と五価の As(V) では毒性に数倍の差があり、As(III) のほうが毒性が強い。また土壌、地下水中の挙動もその形態により大きく異なる。すなわち As(III) は電気

的に殆ど中性に近く、吸着され難いものに対して、As(V)は正の電荷を帯びており、吸着され易い。したがって、ヒ素汚染の調査には、形態分析が重要である。本調査では現場の実験室内にイオンクロマトグラフ-原子吸光分析器を設置し形態分析を実施した。

Table 4.2 As(III) and As(V) distribution

	As(III) mg/l	As(V) mg/l	As(V)/As(III)	ORP(mV)
河川水 n(試料数)=34	0.035	0.125	3.578	340
オーガー水(新) 99年掘削直後測定 n=29	1.706	0.043	0.025	176
オーガー水(旧) 98年掘削一年後測定 n=23	1.005	0.060	0.060	261
井戸水 n=22	0.125	0.344	2.746	325

第三次現地調査で採取測定した地下水・河川水のヒ素形態の平均値分布を上表にまとめる。この表から河川水については As(V)が卓越しており、概ね 80%が As(V)である。また井戸水については概ね 70%が As(V)である。一方オーガー水(新)については、98%が As(III)である。また掘削後一年経過したオーガー水でも As(III)は約 95%を占める。これは河川水が最も大気と接触が多く、オーガー水は大気と遮断された状態にあると考えないと整合性がある。井戸水については所謂掘り抜き井戸では比較的大気との接触が大きいものと考えられる。また掘削後一年経過したオーガー水では、掘削直後に比べてやや As(V)が増加しているもののそれほど大きな変化はない。

As(V)と As(III)の比を酸化還元電位(常用対数値)と比べると、かなり高い相関がある(Fig 4.11)。しかしながら、個別試料について同様の関係をみると Fig 4.12 のようであり相関は必ずしも高くない。これは酸化還元電位の変化によるヒ素の形態変化の反応がす早くなく、個別試料では相関が良くないものと考えられる。

以上をまとめると、大気に長期間接触する水では As(V)が卓越するものの、地下水では、たとえそれが地表下数mの深度であっても As(III)が卓越していることが判明した。また単純に酸化還元電位を測定するだけでは As(III)と As(V)の分布を推定することは危険である。したがって地下水の飲用に関しては、十分大気接触の時間をとることが重要と考えられる。

Fig 4.13 には Huai Ron Na の上流域の河川水のヒ素形態別の変動を示す。図中の左上に地点位置の概略を、図中下部に河川水中の変動を示す。黒色線は全ヒ素、赤色点線は As(III)、青色点線は As(V)の濃度、緑色線は酸化還元電位を示す。河川水は前述のように As(V)が卓越することが多いが、ここでは地点 20 から下流に向かい As(III)の濃度が As(V)よりも高くなってきている。全ヒ素の濃度も 50%以上増加している。興味深い点は同地点

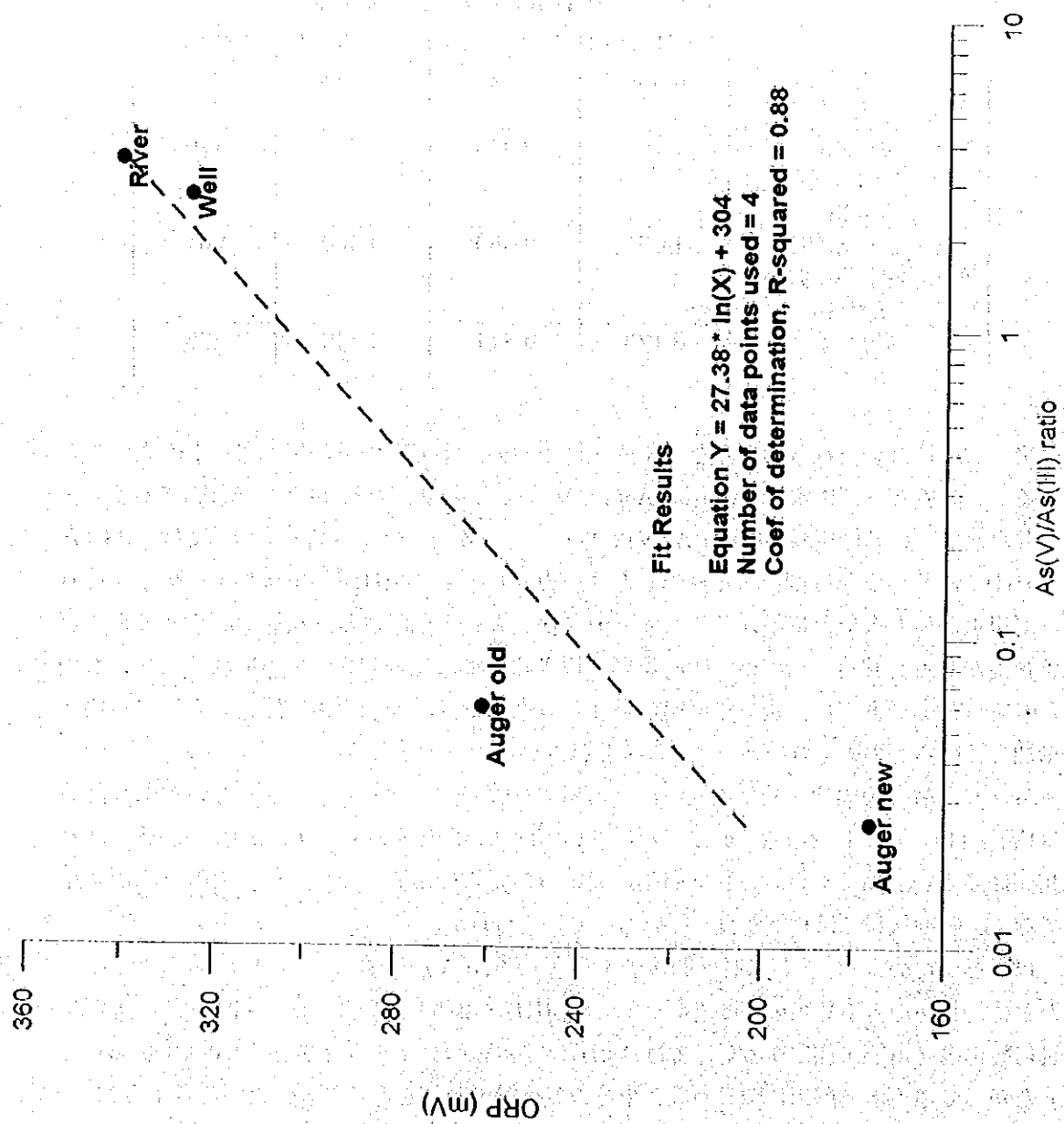


Fig 4.11 As(V)/As(III) Ratio and ORP (1)

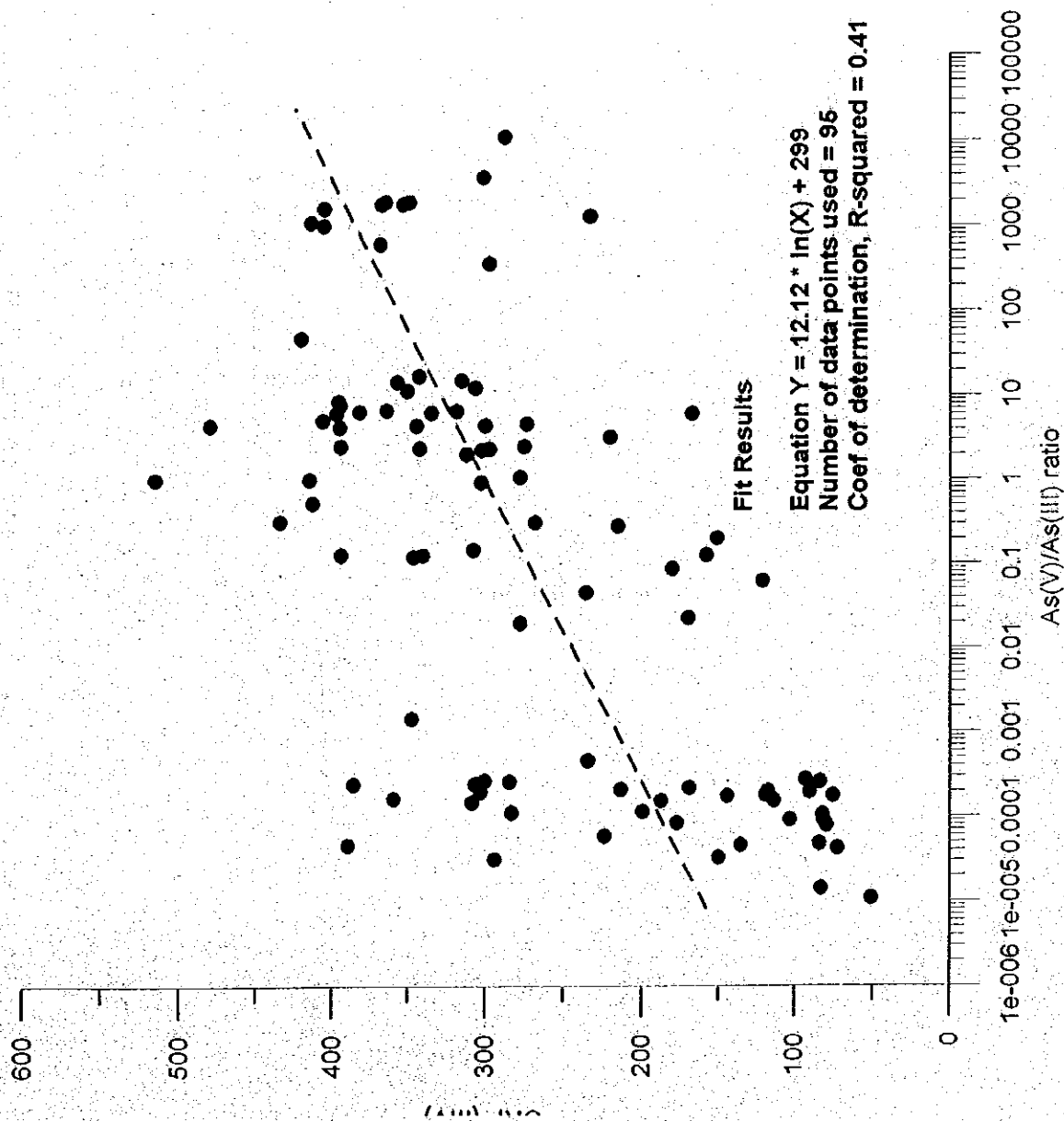


Fig 4.12 As(V)/As(III) Ratio and ORP (2)

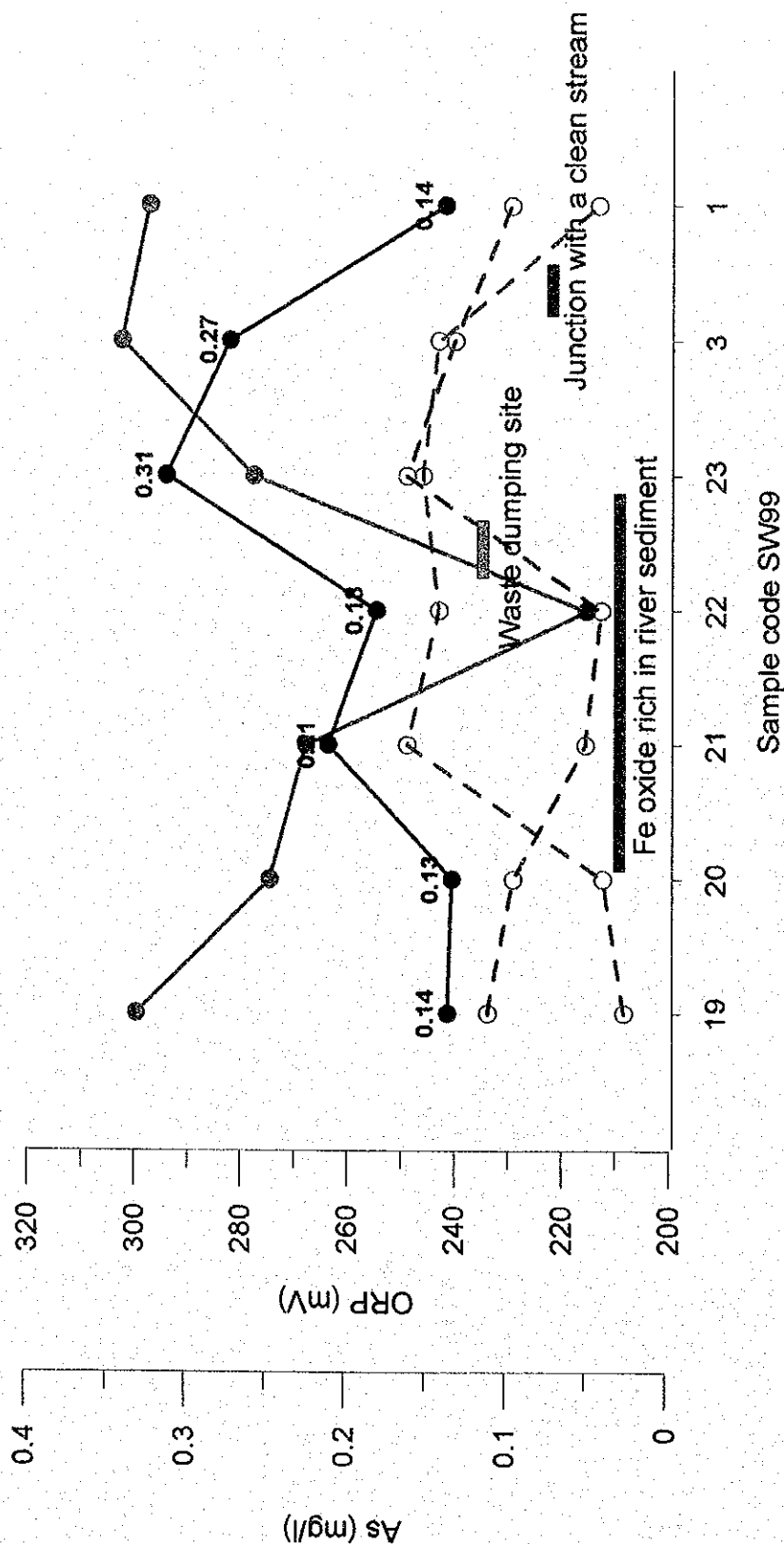
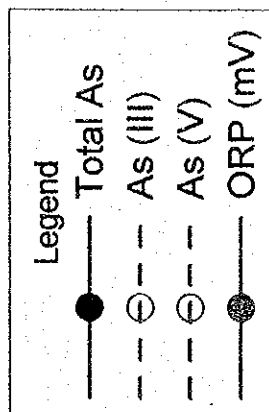
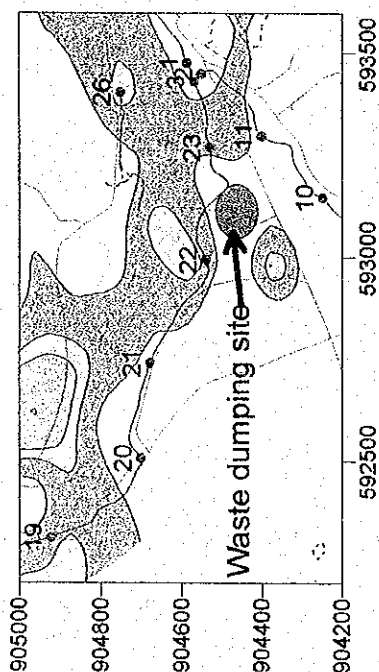


Fig 4.13 Arsenic Species and ORP in Surface Water

から下流域にむかって河川床上に酸化鉄が見られ赤色化しており、酸化還元電位が下がっていることである。これらを整合的に説明する為には、As(III)に卓越する地下水(かつ鉄(II)イオンを含む)が同地点周辺から河川中に流入していると考えなければならない。この解釈は第一次調査で得られたオーガー調査のヒ素濃度分布とも整合的である(左上図中の等濃度線)。またこれは As(III)および鉄(II)イオンが同じ様に地下水から河川水に流出した場合、鉄(II)イオンは直ちに酸化され酸化鉄として沈殿するのに対して、As(III)は直ぐには As(V)に変化せず、そのまま下流に移動していることを意味する。以上はヒ素の環境中の挙動を理解するうえでも貴重な知見である。

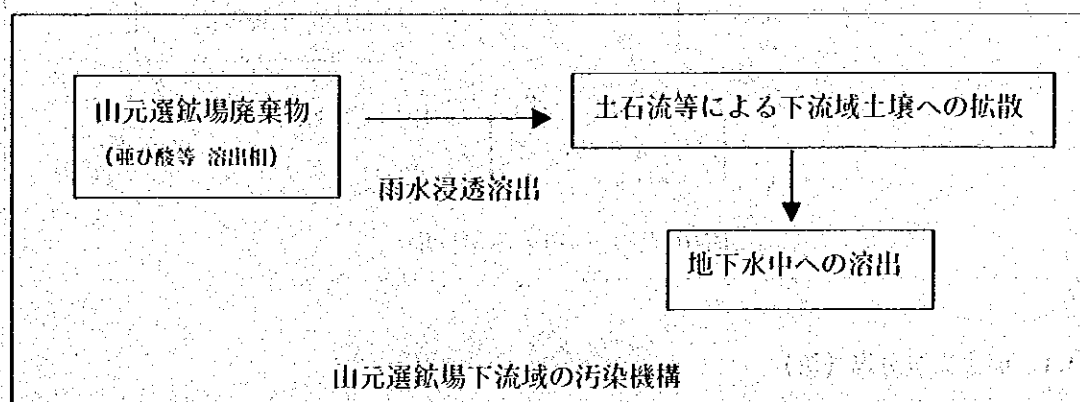
また同図では地点 22 から 23 に至る区間で全ヒ素濃度および As(V)の顕著な増加が認められる。As(III)濃度は一定である。また酸化還元電位も大きく上昇している。これを説明するには As(V)に富む高濃度汚染水が流入していると考えることが必要である。同区間の南岸側には旧廃棄物処分場が位置しており、そこからのヒ素溶出が懸念された。それを確認するためのオーガー調査を廃棄物処分場で実施したところ、前述のように 1.7mg/l と高濃度の As(V)が検出された。また同地点の土壌からは 1.8mg/l と極めて高濃度の溶出試験結果が得られた。これは精錬廃棄物などが同処分場に廃棄された可能性を示唆している。なお廃棄物処分場では通常の土壌に比べて通気性が良い為、As(V)が卓越していたものと推定される。

4.4 汚染源概念モデル

4.4.1 山元選鉱場

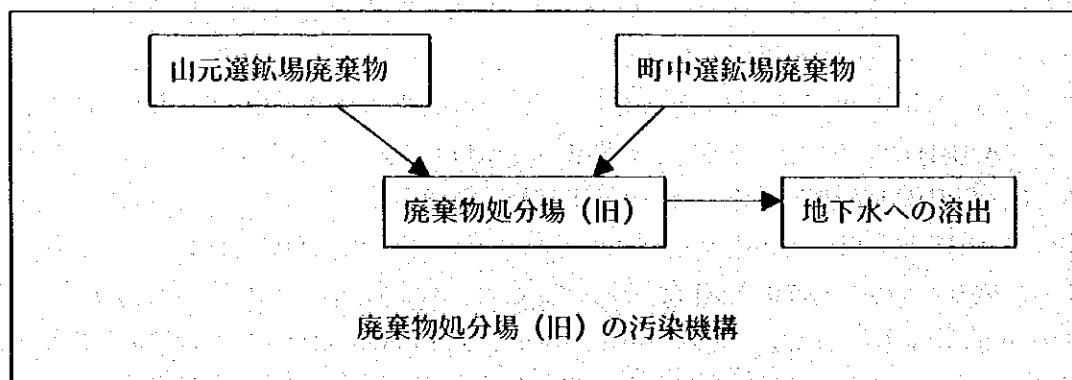
トレンチ調査により選鉱精錬廃棄物が地中に埋設廃棄されていたことが目視で確認された。また土壌溶出試験では 100mg/l を超える高濃度土壌も検出された。土壌段階抽出試験では高い溶出相とイオン交換相をもつ土壌や硫化物相をもつ土壌などの混在が認められた。これらがヒ素汚染源であることは明らかである。また下流域の地点の土壌にもやや高いヒ素が土壌に検出され、上述のヒ素が拡散しつつあることが認められた。

この汚染機構を模式的にまとめると次のようである。



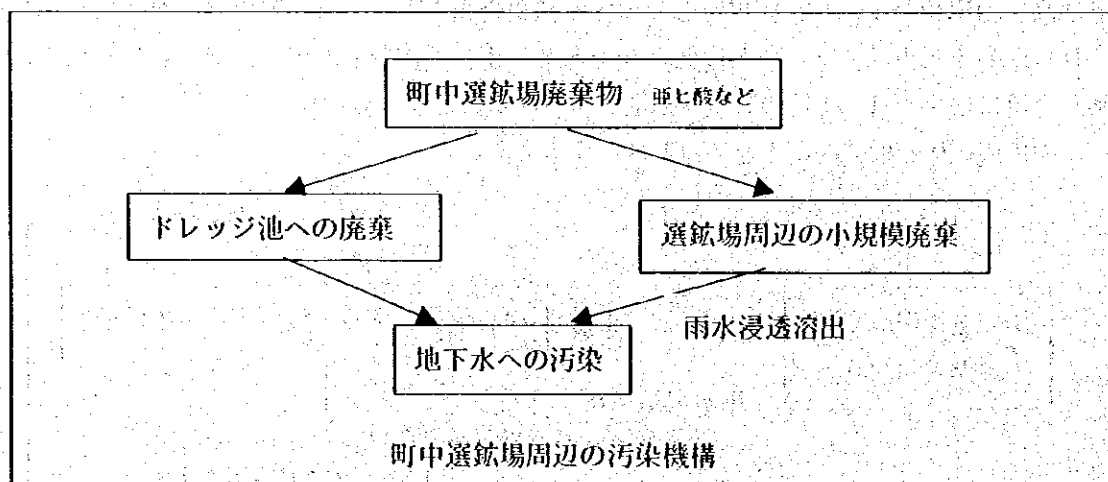
4.4.2 廃棄物処分場（旧）

旧廃棄物処分場の試料 34 は土壌溶出ヒ素濃度が 1.8mg/l とかなり高い。また前述のように酸化状態で As(V)に卓越している。すなわち堆積物中に酸化鉄に吸着され自然濃縮したヒ素が溶出したものとは考えられない。このことから同処分場には山元あるいは町中の選鉱場の廃棄物が一部混入しているものと推定され、これが雨水浸透により溶出しているものと思われる。



4.4.3 町中選鉱場とドレヅ池

Fig 4.14 に町中選鉱場周辺域の地質断面図を示す。断面位置は Fig 3.16 に点線で示す。また断面線上のオーガー調査地点の水中ヒ素濃度のグラフをあわせて示す。ドレヅ池の高濃度ヒ素汚染水が地下水流動と共に町中に拡散し、更に下流域に流れていると推察することができる。部分的にヒ素濃度の低い地点もあるが、これは地下水流動の関係と局所的な酸化還元電位および地中の酸化鉄分布の関係でヒ素がトラップされているものと解釈できる。



4.4.4 廃棄物処分場（新）

廃棄物処分場（新）ではオーガー水に高いヒ素が検出されたが、土壌溶出試験ではそれ

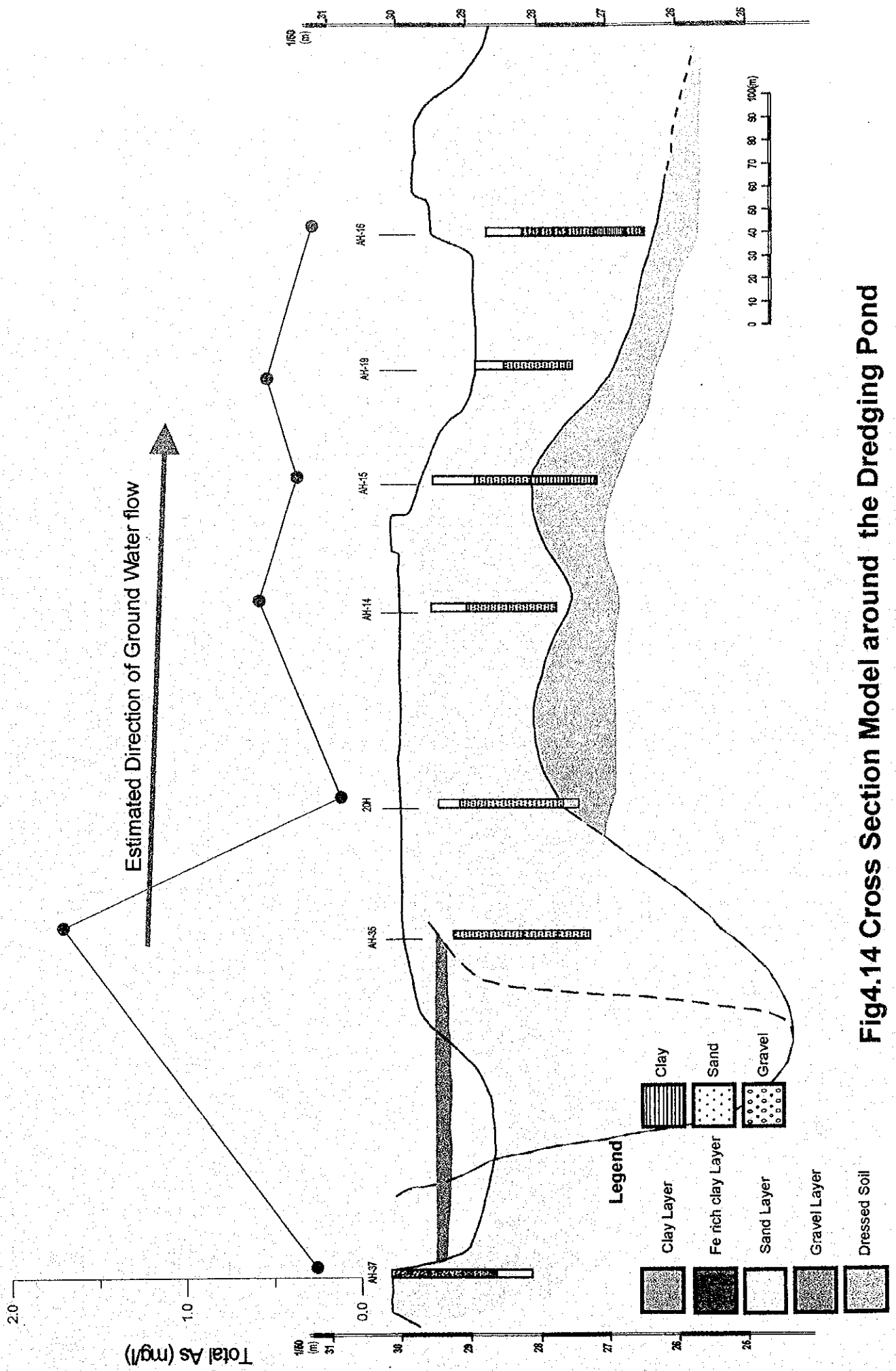
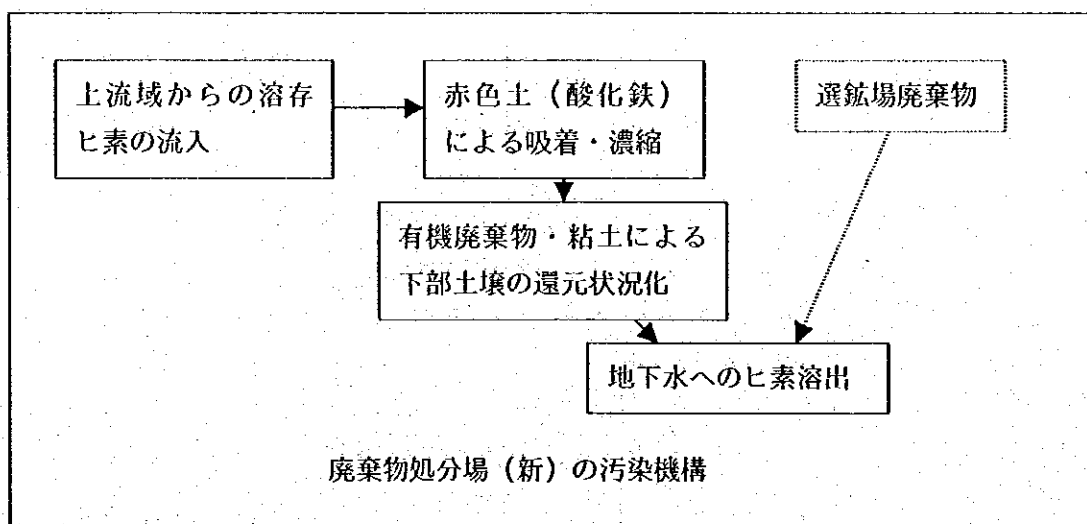


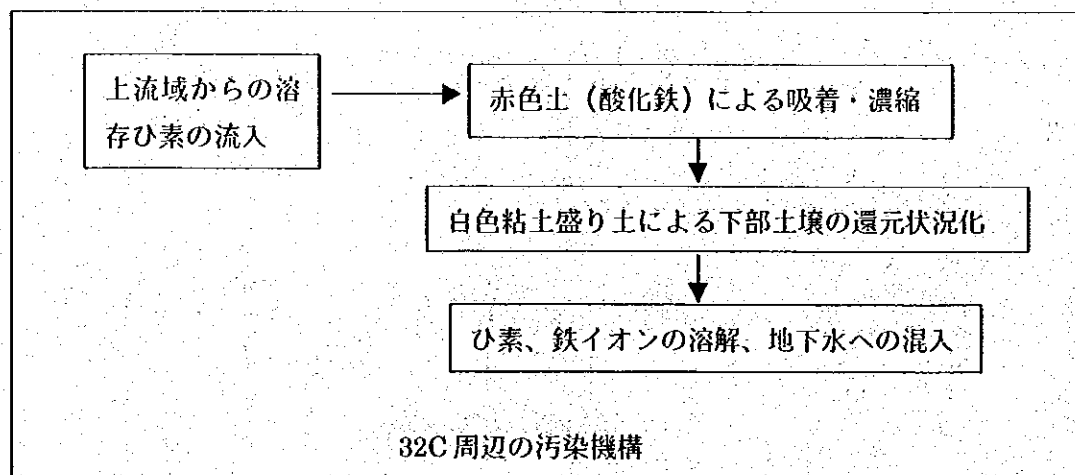
Fig4.14 Cross Section Model around the Dredging Pond

に対応する高濃度のヒ素は検知されなかった。また溶存鉄(II)イオン濃度が高く、酸化還元電位の低いことを重ねると、酸化鉄の還元に伴い吸着されていたヒ素が溶出されたと考えられる。段階抽出試験の結果も吸着・有機物相の割合が高く、これを支持する。ただ廃棄物処分場には選鉱場廃棄物も廃棄されていた疑いもあるので、単一の溶出機構として特定することは危険である。

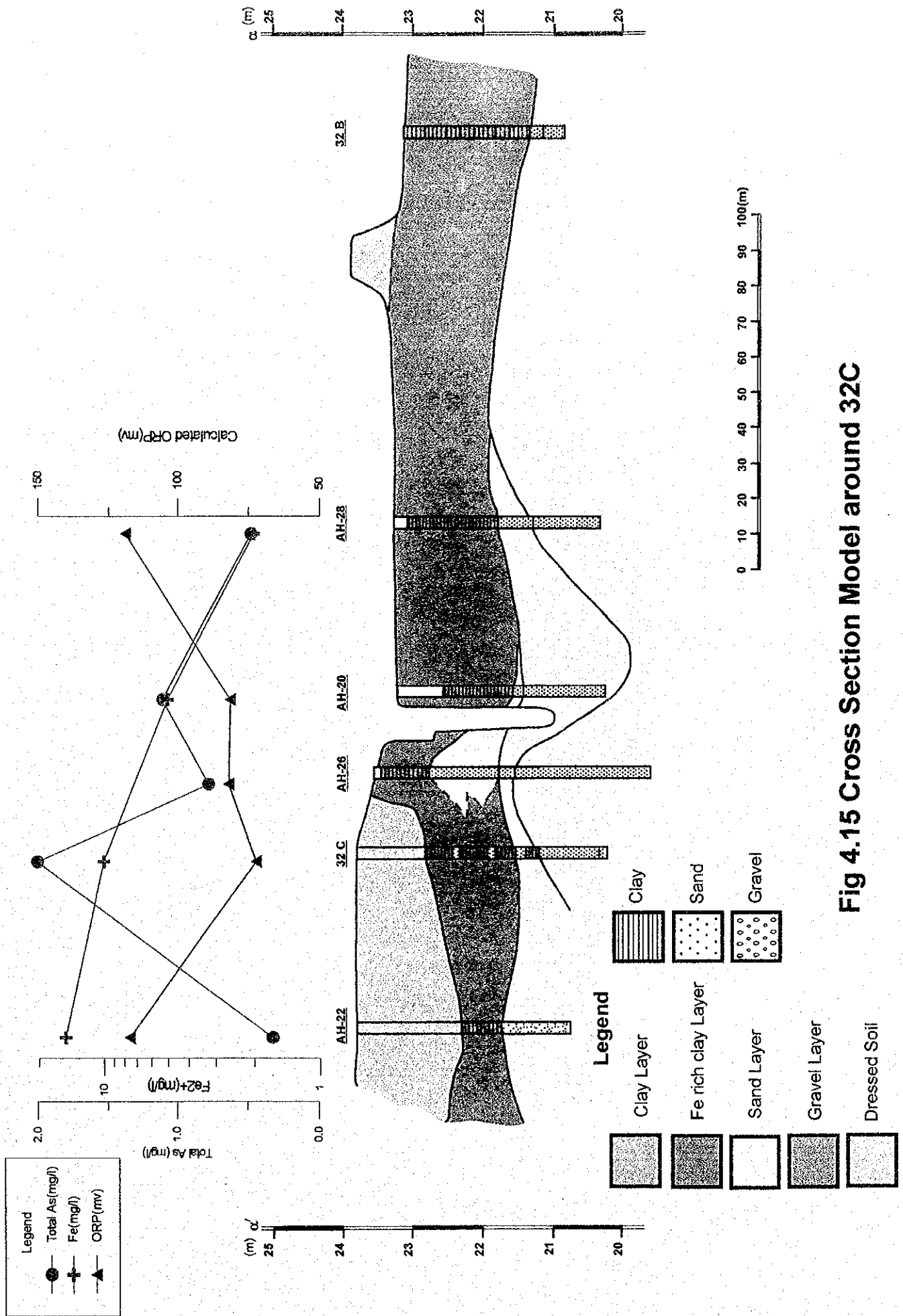


4.4.5 32C 周辺

Fig 4.15 に 32C 周辺の断面図モデルを示す。断面線の位置は前述の Fig 3.19 に示す。合わせてオーガー水のヒ素濃度、溶存鉄(II)イオン濃度、酸化還元電位を示す。ヒ素の最高濃度は客土により還元雰囲気になった地点（32C）であり、酸化還元電位と逆相関している。また河川から離れた地点 22 では溶存鉄(II)イオン濃度は高いものの、ヒ素濃度は低下している。このことからヒ素が河川水より浸透し濃縮された後、客土による還元化で溶出したとのモデルが考えられる。



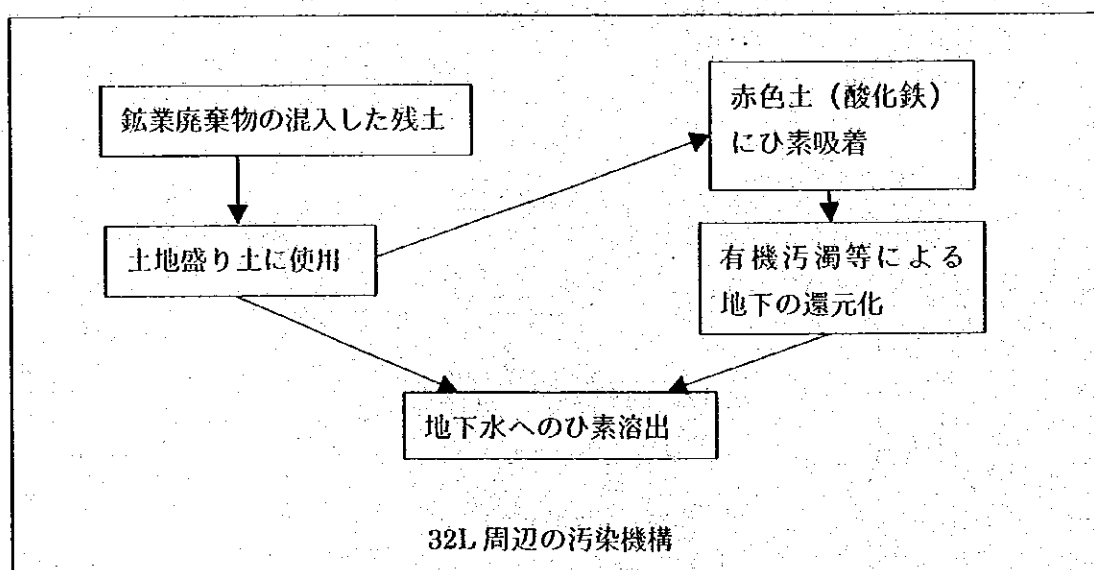
なお同赤色土は 32C 周辺から北側の射的場一帯に分布している。北側の上流地点（試料



104) でも 1mg/l を超えるヒ素が検出されている。一方最上流の地点 (試料 42) においてはヒ素は全く検出されていない。これは表層の水溜りなどによる酸化還元状況が関与しているものと推定される。

4.4.6 32L 周辺

Fig 4.16 に 32L 周辺の断面図モデルを示す。断面線の位置は前述の Fig 3.21 に示す。合わせてオーガー水のヒ素濃度を示す。明らかに中央の客土部分にヒ素汚染源があると推定できる。ただし Fig 3.21 から明らかなように本地区のヒ素濃度は一部還元状況下で高い地点はあるものの、全体としては酸化還元電位と必ずしも相関していない。また段階抽出試験の結果からもバラツキの多い組成であることが分かっている。これらを総合すると客土された土に鉍業廃棄物が混入して、それが原因で汚染が発生したものと考えられる。



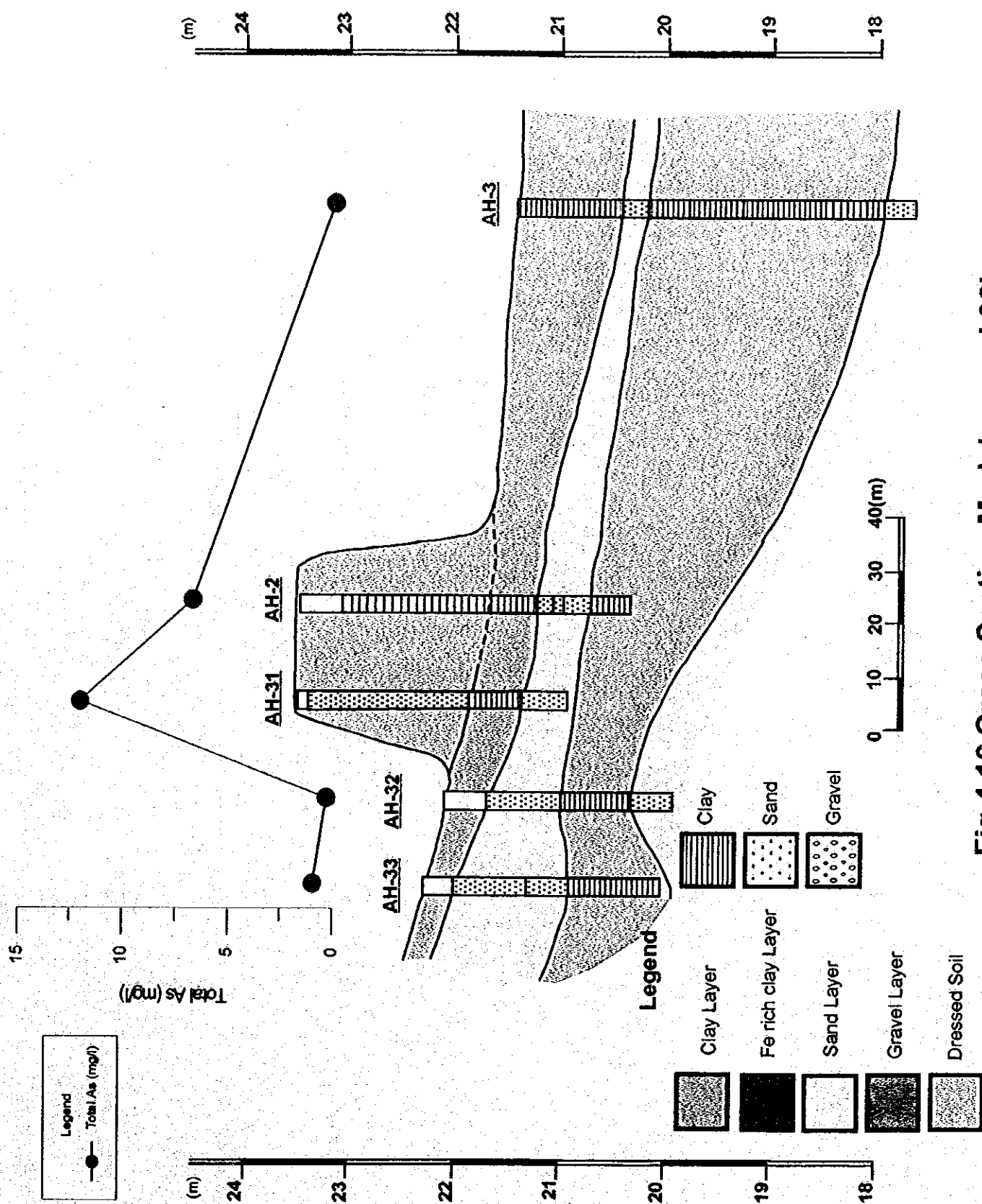


Fig 4.16 Cross Section Model around 32L

