# 小型蛍光 X 線分析装置を用いた 人為的鉛・硫黄土壌汚染と自然汚染の識別

丸茂克美,氏家 亨,根本尚大,小野木有佳

## Identification of Artificial and Natural Lead and Sulfur Contaminated Soil Using Portable EDXRF

Katsumi MARUMO, Toru UJIIE, Takahiro NEMOTO and Yuka ONOKI

X線分析の進歩 第38集(2007)抜刷

Copyright © The Discussion Group of X-Ray Analysis, The Japan Society for Analytical Chemistry

## 小型蛍光 X 線分析装置を用いた 人為的鉛・硫黄土壌汚染と自然汚染の識別

丸茂克美,氏家 亨<sup>\*</sup>,根本尚大,小野木有佳

### Identification of Artificial and Natural Lead and Sulfur Contaminated Soil Using Portable EDXRF

Katsumi MARUMO, Toru UJIIE  $^*$ , Takahiro NEMOTO and Yuka ONOKI

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Central 7, Higashi 1-1-1, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan \*Japan Conservation Engineers & Co., LTD. Tranomon Minato-ku, Tokyo 105-0001, Japan

(Received 8 December 2006, Accepted 29 December 2006)

In order to obtain chemical data of boreholes, which were drilled for threedimensional mapping the lead and sulfur contamination at the industrial site, we analyzed the coarse-grained 1,000 borehole soil samples using two portable energy disversive X-ray fluorescence spectrometers (EDXRF). Among the 1,000 samples, 250 were crushed and pressed for chemical analysis by a wavelength dispersive fluorescent spectrometer (WDXRF) and a polarizing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (3D-EDXRF). These WDXRF and 3D-EDXRF data were compared with those of the portable EDXRF, for evaluating the quality of the portable EDXRF data.

The quality of the portable EDXRF data is high enough for mapping the lead and sulfur concentrations. Sulfur, K, Ca, Fe, Cu, An, and As concentrations of the portable EDXRF are 20% to 100% higher than those values obtained by WDXRF and 3D-EDXRF. The grain size of soil samples for the portable EDXRF analysis are not fine enough with respect the standard samples used for making calibration lines of quantitative analysis of these elements. Rubidium, Sr, Zr, Ba, Pb concentrations of the portable EDXRF are similar to those values obtained by 3D-EDXRF, suggesting grain size of soil particles will not affect seriously on XRF analysis of these elements. The energies of X-ray fluorescences of these elements are high enough to penetrate soil grains.

The quality of the portable EDXRF data is high enough for identifying

独立行政法人産業技術総合研究所地質情報研究部門 茨城県つくば市東1-1-1 中央第7事業所 〒305-8567 \*国土防災技術株式会社 東京都港区虎ノ門3-18-5青葉ビル 〒105-0001

artificial lead and sulfur contamination from natural lead and sulfur mineralization, as long as we use S/Fe and Pb/K ratios.

**[Key words]** Portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, Soil contamination, Toxic heavy metals, Wavelength dispersive fluorescent spectrometer, Polarizing energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

工場敷地における鉛と硫黄の3次元分布様式を把握するために実施されたボーリング調査の コア試料1,000個を粗粉砕し,小型蛍光X線分析装置を用いて分析した.また,これらの試料の うち250個を微粉砕してプレスした後に,波長分散型蛍光X線分析装置と2次ターゲットを装 備したカルテシアン配置の偏光光学系のエネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いて分析し.小 型蛍光X線分析装置の分析値の評価を行った.

小型蛍光X線分析装置の分析値は鉛と硫黄の分布様式を把握するには十分であるが,硫黄,カ リウム,カルシウム,鉄,銅,亜鉛,ひ素の分析値が波長分散型蛍光X線分析装置や2次ター ゲットを装備したカルテシアン配置の偏光光学系のエネルギー分散型蛍光X線分析装置の分析 値に比べて20%~100%過剰であることが判明した.この原因としては小型蛍光X線分析装 置の分析に用いた土壌試料が標準試料に比べて粗粉砕であることが考えられる.

ルビジウム,ストロンチウム,ジルコニウム,バリウム,鉛に関しては小型蛍光X線分析装置の分析値と2次ターゲットを装備したカルテシアン配置の偏光光学系のエネルギー分散型蛍 光X線分析装置の分析値に大きな差異はない.これらの元素の場合には蛍光X線のエネルギー が高いため,土壌粒子を貫通することができるからであると考えられる.

小型蛍光 X 線分析装置を用いて土壌試料の S/Fe や Pb/K の比を求めることにより,人為的な 鉛,硫黄汚染と自然由来の汚染との識別が可能である.

[キーワード]エネルギー分散型蛍光 X 線分析,土壌汚染,有害重金属,波長分散型 蛍光 X 線分析装置,偏光光学系エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置

1. はじめに

土壌汚染対策法で第2種特定有害物質に指定されているひ素やカドミウム,鉛など が環境基準を超過しているかどうかを判断する手段として環境省告示第19号に基づ く含有量試験(公定法)が用いられる.この含有量試験は土壌試料に1M塩酸を加え て振とうさせ,遠心分離した後にフィルター処理して検液を作成するため,前処理作 業に数時間かかる<sup>1)</sup>.そのため土壌試料を計量証明事業所に送って試験を依頼した場 合,試験結果を得るまでに数日から1週間程度の時間を有する場合が多く,現場調査 の段階では汚染の有無を把握することはできない.

この含有量試験では,1試料・1元素あたり1万円程度の経費が必要であり,分析対

象元素が増えるほど分析経費が上積みされる.例えば1万平米の工場跡地の調査の場合,環境省の告示に従って跡地を10m×10mのメッシュ(各メッシュは100平米) に区分し,各メッシュに1点の割合で深度10mのボーリング調査を実施し,このボー リングコア試料に対して機械的に1mごとに鉛の含有量試験を実施すると,分析検体 数は千個となり,単価を2万円とした場合に約2千万円程度の費用が必要となる.また,この調査ではボーリングコア試料採取点の間(例えば深度1mと2m採取点の間 の深度1.5mのなど)に汚染があったとしても見落としてしまう.さらに鉛のみを試 験対象にしてしまうと,試験対象以外の有害重金属類の汚染があったとしても汚染の 存在を見過ごす可能性がある.

土壌汚染現場でのボーリング調査で深度10m程度まで掘削した場合には,地下に潜 む自然由来のひ素やカドミウム,鉛の汚染にしばしば遭遇することにも留意が必要で ある.土壌汚染対策法は人為汚染のみを対象としており,自然由来の汚染は対象にさ れていないので,これらの元素が自然由来のものか,人為汚染に起因するかを判断す ることは,土壌汚染対策法の施行にとって重要な課題である.自然由来のひ素やカド ミウム,鉛などは鉱物態として存在するため,これらの元素が自然由来のものである か,人為汚染に起因するかを識別するためには,ひ素やカドミウム,鉛とともに鉱物 に含まれる硫黄やカリウム,カルシウム,鉄,亜鉛などの分析を実施する必要がある.

蛍光 X 線分析法は固体試料の分析に適し,環境省告示第19号に基づく含有量試験 のような前処理を必要としない.特にエネルギー分散型蛍光 X 線分析法は多元素同時 分析であるため,土壌汚染状況調査の Phase1(土地の履歴調査)では予測できなかっ た有害重金属類を検出することができる.また,エネルギー分散型蛍光 X 線分析法は 土壌中に含まれる硫黄やカリウム,カルシウム,鉄などの元素も分析することができ るため,ひ素やカドミウム,鉛などの汚染が自然由来のものか,人為汚染に起因する かを判断するための重要な情報を提供できる.

本研究では 鉛や硫酸を用いていた工場の跡地のボーリングコア試料を対象として, 小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いることにより,人為汚染による鉛や硫 酸が地下にどのように浸透するかを明らかにし,地下での土壌汚染状況を把握すると ともに,小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置で人為汚染と自然由来の汚染とを識 別することが可能かどうかを検討した.

2. 分析に使用した土壌試料の概要

鉛や硫酸を用いていた工場跡地の土壌調査用に実施した38本のボーリングのコア試料(合計1,000試料)を分析に使用した.工場跡地におけるこれらのボーリング調査



Fig.1 Distribution of and notes (aots) at the industrial site. The number of a trepresent and hole number of Fig.6 and/or Fig.7.

地点を敷地の平面図に示す(Fig.1).

各ボーリングコアの表層部は盛土,それ以深は沖積層の粘土層や砂質粘土層,砂礫 層から構成される.盛土は地表より2~3mの層厚で分布し,レンガ片,コンクリー ト片,ガラス片などが含まれる.粘土層は盛土の直下から深度10m程度まで分布す ることがボーリング調査によって確認され,腐植を含む有機質粘土を主体とする.砂 質粘土層や砂礫層は層厚30cm~1mで粘土層中に小砂州状に分布する.

小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置による分析のため,各ボーリングのコアの 観察を行い,コア試料の粒径や色などの変化に着目して,数十 cm 間隔で100 g以上 の量の土壌試料を約1,000 個採取した.さらにこれらの試料の中から250 個の試料を 選定し,2次ターゲットを装備したカルテシアン配置の偏光光学系のエネルギー分散 型蛍光X線分析装置と波長分散型蛍光X線分析装置を用いて分析し,小型エネルギー 分散型蛍光X線分析装置の分析値の精度を評価した.

3. 分析法

3.1 試料調整法

小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置用の試料調整のため,土壌調査ボーリングのコア試料を表面温度80 に調整したホットプレート上で乾燥させた後に約10g秤量し,メノウ乳鉢で粗粉砕し,この粉砕物を外径32 mm,肉厚2 mm,容量8 mL程度のポリエチレン製円筒容器に入れマイラーシートで蓋をした.このマイラーシート面がX線照射面となる.

2次ターゲットを装備したカルテシアン配置の偏光光学系のエネルギー分散型蛍光 X線分析装置と波長分散型蛍光X線分析装置用の試料調整では試料を風乾した後にメ ノウ乳鉢で粗粉砕し,さらにミキサーミルで10 µm以下に微粉砕し,この微粉砕試料 4gとバインダーとしてのセルロース0.7gを混合し,32 mm Øのアルミニウム容器に 詰めた後,ダイスに設置し,20 t プレスで成型して試料ディスクを作成した.

3.2 分析条件

小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置として Si(Li)検出器と Rh 管球を装備した 島津製作所製 EDX-700HS と, Si-PIN 検出器とW管球を装備したエスアイアイ・ナノ テクノロジー㈱製 SEA1100 (土壌モニター)を使用した. EDX-700HS ではナトリウ ム,マグネシウム,アルミニウム,シリコン,リン,硫黄,カリウム,カルシウム, チタン,バナジウム,クロム,マンガン,鉄を真空下で分析し,SEA1100 では鉄,鋼, 亜鉛,ひ素,ルビジウム,ストロンチウム,ジルコニウム,バリウム,鉛を大気中で 分析した.各元素の分析にあたっては検量線法を採用した.EDX-700HS と SEA1100 ので作成した各元素の検量線を Figs.2,3 にそれぞれ示す.

硫黄の分析では島津製作所製 XRF1800 波長分散型蛍光 X 線分析装置を用い,小型 エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による分析結果との比較により,小型装置のデー タの精度を評価した.カリウムとカルシウムの分析では2次ターゲットを装備したカ ルテシアン配置の偏光光学系のエネルギー分散型蛍光 X線分析装置であるPANalytical



Fig.2 Calibration lines of sulfur, potassium, calcium and iron for EDX700HS.



Fig.3 Calibration lines of (a)iron, (b)copper, (c)zinc, (d)arsenic, (e)rubidium, (f)strontium, (g)zirconium, (h)barium and (i)lead for SEA1100.



製 Epsilon 5 を用いて分析し,小型装置のデータの精度を評価した.同様に鉄,銅,亜 鉛,ひ素,ルビジウム,ストロンチウム,ジルコニウム,バリウム,鉛についても

X線分析の進歩38

PANalytical 製 Epsilon 5 を用いて分析し,小型装置のデータの精度を評価した. XRF1800とEpsilon 5 で作成した各元素の検量線をFigs.4,5 にそれぞれ示す.



Fig.4 Calibration lines of sulfur for XRF1800.

これらの検量線作成には独立行政法人産業技術総合研究所の土壌 堆積物標準試料 (JLk1, JS11, JS12, JSd1, JSd2, JSd3, JSO1, JMS1, NMIJ7302a, NMIJ7303a),独立行政法人 国立環境研究所の堆積物標準試料(NIES CRM No.2),社団法人日本分析化学会の土 壌標準試料(JSAC0401, JSAC0402, JSAC0403, JSAC0411), Canadian Certifield Reference Materials Projectの堆積物標準試料(STSD-1, STSD-2, STSD-3, LKSD-1, LKSD-3), China National Analysis Center for Iron and Steelの堆積物標準試料(NCS DC73307, NCS DC 73308, NCS DC73309, NCS DC73310, NCS DC73312, NCS DC73314, NCS DC73315, NCS DC73316, NCS DC73318), JFE テクノリサーチ(株)の土壌標準試料(KKS-1000-



Fig.5 Calibration lines of (a)potassium, (b)calcium, (c)iron and (d)copper for Epsilon 5.(continued)

X線分析の進歩38

001-1, KKS-1000-001-2, KKS-1000-001-3, KKS-1000-001-4, KKS-1000-001-5, KKS-1000-001-6, KKS-1000-002-1, KKS-1000-002-2, KKS-1000-002-3, KKS-1000-002-4, KKS-1000-002-5, KKS-1000-002-6)を標準試料として用いた<sup>2)</sup>. なお, XRF1800用の高濃度硫黄分析用の検量線の作成にはJLk1と硫酸マグネシウム試薬の混合物も使用した.



### 4. 分析結果

#### 4.1 小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による汚染の検出

小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置による HS017, HS064, HS145, HS197 の各 地点のボーリングコア試料の蛍光 X 線分析結果を Fig.6 に示す.各地点の盛土の上部



The numbers at the right side are the Pb concentrations (mg/kg) of EPA method 19



にはコンクリート片起源と考えられるカルシウムが濃縮している(HS197でCaOは最高7.5%).また,工場で使用された鉛が盛土中に高濃度(HS197地点の深度2mではPbとして4%以上に達する)に残留して土壌汚染となっている.この鉛汚染した盛土には硫黄が多く(HS064地点の表層土壌には総硫黄として4%以上に達する)含



The numbers at the right side are the Pb concentrations (mg/kg) of EPA method 19.



まれるが,こうした硫黄は工場で使用された硫酸起源と考えられる.HS064 地点の ボーリングコアでは鉛の濃度異常と硫黄の濃度異常とが符号しているが,この符号は 硫酸起源の硫黄と鉛がともに盛土中に残留していることを示唆している.

また,HS017地点やHS064地点の鉛汚染を受けた盛土中には自然レベル<sup>2)</sup>を遥かに 超過した銅や亜鉛の濃集も認められる.さらに,HS145地点のボーリングコア試料で は盛土直下の砂礫層や粘土層にも鉛(1,600 mg/kg ~ 1.5%)や銅(310 mg/kg ~ 2,100 mg/kg), 亜鉛(176 mg/kg ~ 5,145 mg/kg), 硫黄(<3%)の濃度異常が確認できる. HS017 地点の盛土直下にある深度 2.5 m ~ 3.8 m の粘土層や砂層には150 mg/kg 以上 の亜鉛が含まれるが,この亜鉛濃度も自然レベルを超過している<sup>1)</sup>.これはHS017地 点やHS145地点の汚染が盛土に留まらず,その直下に拡散したことを示唆している. なお,HS145地点の盛土直下の砂礫層や粘土層の重金属濃度異常を示す試料中の硫黄 濃度は3%に達しており,重金属が硫酸によって運ばれたことを示唆している.

一方 他の盛土直下の砂礫層や粘土層の重金属濃度異常を示す試料中の硫黄濃度は低い値(<1%)に留まっている.HS017地点の盛土の下の砂礫層や粘土層中で硫黄 濃度が最大値(2.9%)となるのは深度9.1mの有機質粘土層であり,HS145地点で も深度8.3mの有機質粘土層に硫黄が4.1%も濃縮し,HS197地点の深度9mの有機 質粘土層に硫黄が6.6%も濃縮ている.このような硫黄が高い試料には鉛や亜鉛,銅 の濃度異常が見られず,硫黄が土壌汚染を伴っていない.しかしこうした有機質粘土 層には鉄が最大10%も濃縮している.



Fig.7 (a) F-F section (Fig.1) of drill holes showing sulfur, iron and lead concentrations. (continued)

#### 小型蛍光X線分析装置を用いた人為的鉛・硫黄土壌汚染と自然汚染の識別



#### Fig.7 (b) C-C 'section (Fig.1) of drill holes showing sulfur, iron and lead concentrations.

Fig.7は工場跡地の地質断面図上にボーリングコアの蛍光X線分析結果を投影したものである.HS142, HS147, HS174, HS181, HS197の各地点の盛土中には鉛と硫黄の高濃度異常が確認され 盛土が工場で使用された鉛と硫酸に起因する汚染土壌となっていることが確認できる.またHS119の地点の盛土には高濃度の鉛が検出されるものの,硫黄濃度は高くない.恐らくこの地点の盛土には硫酸鉛ではない金属鉛や酸化鉛などが含まれると考えられる.

#### 4.2 小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で得られた分析値の精度評価

各元素について島津製作所製EDX-700HSで得られた濃度と島津製作所製XRF1800波長 分散型蛍光 X 線分析装置で得られた濃度(硫黄),島津製作所製EDX-700HSで得られた 濃度とPANalytical 製 Epsilon 5 で得られた濃度(カリウム,カルシウム,鉄),エスアイ アイ・ナノテクノロジー(㈱製 SEA1100 とPANalytical 製 Epsilon 5 で得られた濃度(銅,亜 鉛,ひ素,ルビジウム,ストロンチウム,ジルコニウム,バリウム,鉛)を比較した(Fig.8).

#### 4.2.1 硫黄

EDX-700HSを用いて得られた分析値はXRF1800の分析値と異なる場合が多い.特にEDX-700HSの分析値は試料の形態による影響を受けており,レンガ片,コンクリー

#### 小型蛍光X線分析装置を用いた人為的鉛・硫黄土壌汚染と自然汚染の識別



Fig.8 (a)Sulfur concentrations of XRF1800 vs. EDS700HS. (b)Potassium concentrations of Epsilon 5 vs. EDS700HS. (c)Calcium concentrations of Epsilon 5 vs. EDS700HS. (d)Iron concentrations of Epsilon 5 vs. EDS700HS. (continued)

ト片,ガラス片を含む盛土や,砂礫試料では粘土試料に比べてデータのばらつきが目 立つ.また,このばらつきは硫黄濃度が低いほど顕著である.この原因としてはRh管 球のL線が硫黄のK線近傍に位置するため,エネルギー分散型蛍光X線分析が波長分 散型蛍光X線分析に比べて不利なことに起因すると考えられる.粘土試料に関しては EDX-700HSを用いて得られた分析値とXRF1800の分析値の相関が良好であるものの, EDX-700HS の値がXRF1800に比べて50%~100%高い傾向にある(Fig.8 (a)).

4.2.2 カリウム,カルシウム,鉄

EDX-700HSの盛土や砂礫試料のデータのばらつきは粘土試料に比べて大きい.EDX-700HS を用いて得られた粘土試料の分析値を PANalytical 製 Epsilon 5 で得られた分析 値と比べると, EDX-700HS 分析値が Epsilon 5 に比べて 20% 程度高い傾向にあるもの の,両者の相関は良好である(Figs.8 (b), (c), (d)).

4.2.3 銅, 亜鉛, ひ素, ルビジウム, ストロンチウム, ジルコニウム, バリウム, 鉛 SEA1100を用いて得られた銅, 亜鉛, ひ素, ルビジウム, ストロンチウム, ジルコ ニウム, バリウム, 鉛の各微量元素の分析値に関しては, 一部の盛土や砂礫試料を除 いて Epsilon 5 との相関が良好であるものの, 銅では 30 %, 亜鉛では 50 %, ひ素では 100 % ほど SEA1100 の値が高い傾向にある. なお, 銅に関しては SEA1100 で用いて いる1次フィルターがひ素や鉛のエネルギー位置のバックグラウンドを最も効果的に 低減させる材質・厚みで設計されているため,銅のK線のエネルギー位置では連続X 線に起因するバックグラウンドが大きく,100 mg/kg以下での分析が難しくなる.ル ビジウム,ストロンチウム,ジルコニウム,バリウム,鉛の各元素に関してはSEA1100



Fig.8 (e)Copper concentrations of Epsilon 5 vs. SEA1100. (f)Zinc concentrations of Epsilon 5 vs. SEA1100. (g)Arsenic concentrations of Epsilon 5 vs. SEA1100. (h) Rubidium concentrations of Epsilon 5 vs. SEA1100. (i)Strontium concentrations of Epsilon 5 vs. SEA1100. (continued)



を用いて得られた分析値が Epsilon 5 の値とほぼ同じ場合が多い (Figs.8 (e), (f), (g), (h), (i), (j), (k), (l) ).

4.3 小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置による自然由来の汚染と人為汚染の識別 ボーリングコア試料の蛍光X線分析の結果,盛土の化学組成はコンクリート片の混 入によるカルシウム濃度が高い傾向にあり,また工場で使用された鉛や硫酸が盛土中 に残留していることが確認された。

しかし,硫黄やカルシウム,鉛などの元素は人為汚染を受けていない土壌中にも含 まれているため,盛土中に残留していたこれらの元素がどの程度地下に拡散している かを把握し,自然由来の汚染と人為汚染を識別する必要がある.土壌中に含まれる硫 黄は鉄とともに黄鉄鉱などの硫化鉄鉱物に含まれ,カルシウムはストロンチウムとと もにカルシウム長石や炭酸塩鉱物に含まれ 鉛はカリウムとともにカリ長石に含まれ ることが多い<sup>3-5)</sup>.従ってこれらの元素濃度比を調べることにより,各元素が自然由来 のものか,人為的なものかの判断ができる.





1,000 試料の硫黄と鉄の濃度,カルシウムとストロンチウムの濃度,カリウムと鉛の濃度の相関を小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置で調べた結果をFigs.9(a),(b),(c) にそれぞれ示す.またこれらの濃度相関を厳密に調べるため,XRF1800やEpsilon 5を使って得られた250 試料のデータに基づく相関図をFigs.10 (a),(b),(c) にそれぞれ示す.

小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で得られた硫黄(EDX-700HS)と鉄 (SEA1100)の濃度の相関図(Fig.9(a))から,多くの盛土試料と一部の砂礫層試料の 両元素の比(S/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)は大半の粘土層・砂礫層試料と異なり,鉄の量が極めて少ない のに硫黄量が多いことが確認できる.これらの硫黄は硫酸の残留に起因すると考えら れる.一方,大半の粘土層・砂礫層試料では硫黄量が低く,鉄量だけが変動するか, あるいは硫黄量の増加に伴って鉄量が増加している.このような硫黄と鉄の連動した 増加は自然界における硫化鉄鉱物の沈殿に起因するものであろう.この硫黄と鉄の連 動した増加は XRF1800(硫黄)とEpsilon 5(鉄)の分析結果からも明瞭に読み取る ことができる(Fig.10(a))

小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置で得られたカルシウム(EDX-700HS)とストロンチウム(SEA1100)の濃度の相関図(Fig.9(b))から,両元素の比(Sr/CaO)は 盛土試料と粘土層・砂礫層試料で異なることが判明した粘土層・砂礫層試料のSr/CaO は通常の土壌や堆積物の濃度比に対応するが,盛土試料のSr/CaO は著しくストロンチ ウムに富む.同様の結論はEpsilon 5の分析結果からも明瞭に読み取れる(Fig. 10(b)).



小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で得られたカリウム(EDX-700HS)と鉛 (SEA1100)の濃度の相関図(Fig.9(c))から,多くの盛土試料と一部の砂礫層・粘土 層試料の両元素の比(Pb/K<sub>2</sub>O)は大半の粘土層・砂礫層試料で異なり,カリウム量に 関係なく鉛量が増加している.これらの鉛は工場で使われた鉛が盛土などに残留する ためと考えられる.一方,大半の粘土層・砂礫層試料で鉛量が低く,僅かではあるが カリウム量と鉛量が連動して増加しているように読み取れる.こうした傾向はEpsilon 5の分析結果でも確認できる(Fig.10(c)).

#### 5. 考察とまとめ

小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で得られた硫黄,カリウム,カルシウム, 鉄,銅,亜鉛,ひ素の濃度は,波長分散型蛍光 X 線分析装置やカルテシアン配置の偏 光光学系のエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置で得られる濃度に比べて 20% ~ 100 %も多くなってしまうが,この原因としては小型エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 の分析に用いた試料の粒径が粗いことが挙げられる.

試料中の鉱物粒子が粗いと、ポリエチレン製円筒容器のマイラーシート面に限られた数の鉱物粒子が接している.こうした粒子の表面からの蛍光X線は検出器に届くものの、マイラーシート面から離れた距離にある鉱物粒子からの蛍光X線は検出器に届くことができない.そのため、粗い粒子から構成される試料の場合には、微細な粒子からなる試料とは異なるデータが得られる.

例えば試料が粗粒の石英粒子とカリ長石粒子から構成され 石英とカリ長石の重量 比が1:8の場合を想定する.石英(SiO<sub>2</sub>,密度2.6)とカリ長石(KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>,密度2.56) の密度や大きさをほぼ同じと仮定すると,マイラーシート面に接する試料面のみから の蛍光X線がもっぱら検出器に届いてしまうと,石英とカリ長石の存在比が1:4(す なわち面積比)であるのと同じになってしまい,カリ長石に起因するカリウムの蛍光 X線強度は重量比(1:8)から期待される強度より相対的に強くなる.

小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置の検量線作成に用いられた標準試料は、いずれも今回の小型エネルギー分散型蛍光X線分析に用いた試料より微細な粒子である ため、検量線法で分析すると、マイラーシート面に接する試料面からの蛍光X線情報 が誇張され、本来の元素存在量とは異なる分析値となってしまう.なお、波長分散型 蛍光X線分析装置やカルテシアン配置の偏光光学系のエネルギー分散型蛍光X線分析 装置に用いた試料は標準試料と同程度に微細であるため 精度の高い分析値を得るこ とができる.

一方,小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置で得られたルビジウム,ストロンチウム,ジルコニウム,バリウム,鉛の濃度は,波長分散型蛍光X線分析装置やカルテシアン配置の偏光光学系のエネルギー分散型蛍光X線分析装置で得られる濃度に近い値である.この理由としてはこれらの元素の蛍光X線はカリウムなどの軽元素に比べてエネルギーが大きいため貫通力が強く,マイラーシート面に接する試料面のみならず,試料面から離れた位置にある試料粒子からの蛍光X線も検出器に届くことが挙げられる.

従って,小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置による土壌試料分析においては, 試料調整に気を配り,できるだけ微細な粒子に粉砕したのちに分析することが望ましい検量線作成に用いられた標準試料とほぼ同じ粒径になるまで試料を粉砕すること により,検量線法の分析精度を向上されることができる.

本研究においては迅速性に重点を置いて小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置を 用いたが,それでも鉛や硫酸を用いていた工場跡地のボーリングコア試料1,000個を 対象として分析し,人為汚染による鉛や硫酸が地下にどのように浸透したかを明らか にし,地下での土壌汚染状況を把握することができた.また自然由来の汚染と人為汚 染の識別も可能であった.この1,000個の分析に要した日数は20日であり,1日約50 試料の分析が行われたことになる土壌汚染状況調査でボーリング調査を実施した場 合,10mの掘削に約1日を要すると仮定すると,回収された長さ10mのコア試料を 20 cm間隔で分析できるペースとなる.この1,000個のすべてを対象として環境省告 示第19号に基づく鉛の含有量試験を実施した場合の経費は約2千万円程度であると仮 定すると,小型エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いる分析は極めて低コストに なる.

#### 謝 辞

本研究は環境省受託研究費を用いて実施された.小論をまとめるにあたって,土壌 汚染現場の提供をしていただいた方々に感謝する次第である.

#### 参考文献

- 1) 丸茂克美,江橋俊臣,氏家 亨:資源地質:53(2),125 (2003).
- 2) 丸茂克美,氏家 亨,小野木有佳,根本尚大,松野賢吉:X線分析の進歩,37,75 (2006).
- 3) 丸茂克美,江橋俊臣,氏家 亨:資源地質,53(2),113 (2003).
- 4) 独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター,土壌・地質汚染評価基本図「5 万分の1姉崎」,2003.
- 5) 独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター,土壌・地質汚染評価基本図「5 万分の1仙台地域」,2006.