

論文審査の結果の要旨

氏名 **Marcelo Andres Rocco Salinas**

本論文は、チリの首都であるサンティアゴ市内を流れる河川の水および堆積物を地球化学的手法で分析し、様々な元素、特に Cu や Zn などの有害元素の挙動を解析し、河川水および堆積物中の元素の濃度増減が、堆積物に存在する硫化鉱物の溶解による増加、硫酸塩鉱物の形成による減少に起因していることを明らかにした。本論文は、通常の学術雑誌の論文と同様に(1) Introduction、(2) Sampling and methodology、(3) Results、(4) Discussion より構成されている。

水質汚染の環境へのインパクトを鑑み、その河川水が地下水によってのみ供給されるランパ川を研究対象にすることにより、汚染の発生とその解消の機構がより明確に決定できると本論文は位置づけている。水のサンプリングは、ランパ川の流水経路を考慮し、地下水、堆積物中の間隙水、河川水で行い、様々な陽イオン、陰イオン、さらに pH などの溶液分析を行った。また、堆積物に対しては、化学分析、鉱物分析、組織分析とともに、連続抽出法を適用し、有害元素がどのような鉱物と関係し存在しているかを調べた。約 60 km にわたり調査したランパ川流域では元素の濃度はほぼ一定であったが、800 m の長さの流域のみで (high concentration area, HCA) 河川水および堆積物中の元素の急激な濃度変化が起こっていた。河川水の pH は約 7 から 3 に急激に低下し、その後 HCA 内で徐々に 7 に上昇する。それに対応して SO_4^{2-} は約 100ppm から 3500 ppm に急激に上昇し、その後徐々に約 200 ppm に低下する。 SO_4^{2-} 以外の陰イオンは、HCA 内で大きな濃度変化は認められなかった。陽イオンでは、微量に含まれる Cr と Pb を除いて、K, Na, Mg, Fe, Mn, Al, Ca, Cu, Zn, Ni, Cd, Co で急激な上昇 (バックグラウンドに対し、最大 3 桁) とその後の低下が同様に認められた。また SO_4^{2-} と Ca のみは HCA の下流側でもさらに濃度が減少した。河川水では、pH、 SO_4^{2-} 、陽イオンの増減はほぼ一致して起こっていた。

一方、堆積物から Cu を含む硫化鉱物 (chalcopyrite) の存在とその溶解組織が観察された。また、gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、Al 硫酸塩鉱物の存在が確認された。この硫化鉱物の溶解は、溶液中での Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} の増加と pH の低下を引き起こす。また、硫酸塩鉱物の形成は陽イオンと SO_4^{2-} の濃度を低下させる。堆積物中のマイナーな元素は含有量が数百からせいぜい数千 ppm なので特定の固相、鉱物として特定はできなかったが、河川水の熱力学的分析から、gypsum、rozenite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、Al 硫酸塩鉱物以外にも、少なくとも Mg, Mn, Cu, Zn 硫酸塩鉱物は沈澱しうるということがわかった。また、連続抽出法から Cu, Zn, Ni, Cd, Co は硫酸塩鉱物として堆積物中に存在していることが示唆

された。硫化鉱物の溶解による pH の低下は、ケイ酸塩鉱物の溶解を促進することが知られており、堆積物の主要鉱物である長石、角閃石の溶解により、K, Na, Ca, Mg 濃度が河川水中で増加したと考えられる。

これに対し、地下水組成はランパ川流域では一定であり、河川水および堆積物中の元素の濃度変化に関係してないことが分かった。従って、HCA 内で観察された pH の急激な低下とその後の増加、 SO_4^{2-} と陽イオンの急激な増加とその後の低下という一連の化学変化は、硫化鉱物の溶解とその後の硫酸塩鉱物の形成で起こったことが強く示唆された。Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Cr, Pb という有害元素のうち、Cu, Zn, Ni, Cd, Co の挙動は上記と同様に説明できるが、Cr, Pb は HCA 内でもその濃度増減がほぼなく、Cr, Pb を含む硫化鉱物が極微量でしか存在しなかったと考えられる。これらの有害元素は、硫化鉱物から溶出してもすぐに堆積物に再分配し、HCA より下流側には運搬されず、汚染は HCA 内で留まっていると結論される。汚染の原因は硫化鉱物の溶解であるが、硫化鉱物は堆積物に含まれており、HCA の上流側から運搬された可能性が高い。従って、HCA に見られる汚染は、ランパ川流域の他地域でも発生する可能性がある。

本学位論文は、鉱物—水の相互反応により天然の河川で生じた陽イオンおよび陰イオンの化学濃度変化を測定、分析、そしてその機構解明という一連の解析手法を見いだした点において、今後の関連分野の研究、特に環境中の水質汚染の研究に寄与するところが大きいと認められる。この点において、本論文は高く評価され、審査委員全員で、博士（理学）の学位を授与するにふさわしいと判断された。