

銅鉍脈型鉍床の坑道からの浸透水の地球化学的特徴

石山大三^{*1}、佐藤比奈子^{*1}、水田敏夫^{*1}、世良耕一郎^{*2}

^{*1} 秋田大学工学資源学部

010-8502 秋田市手形学園町 1-1

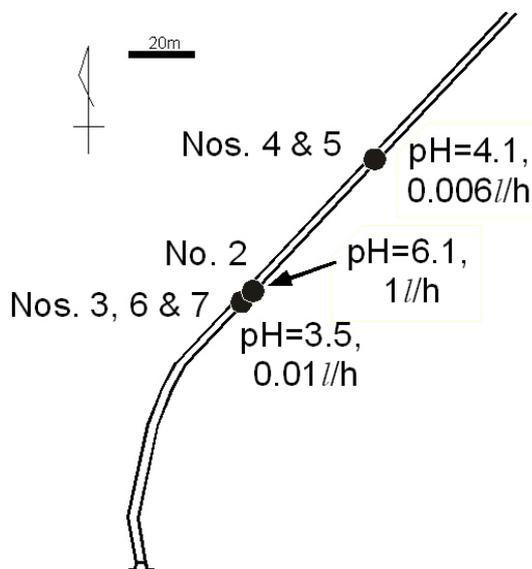
^{*2} 岩手医科大学サイクロロンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

1 はじめに

休廃止鉍山の坑道から流出する坑内廃水は、酸性で硫酸や重金属を含み、下流地域の環境に影響を与える可能性がある。このような水は、水が地中を移動するときに鉍床中の黄鉄鉍が水や酸素と反応し酸化されることにより形成される。しかしながら、降水が地面にしみ込み、鉍山の坑口から排出される重

金属を含む酸性の水に変化するプロセスは必ずしも明らかではない。坑口から排出される重金属を含む酸性の水に変化するプロセスを明らかにする目的で、鉍脈鉍床の坑道に天盤から湧出する地下水を採取し PIXE 法により測定し、それらの化学組成から坑内に湧出する水の特徴と酸性の水が形成されるプロセスを検討した。研究のため本文中に鉍山名は示していない。



2 地質・鉍床概要および採取試料

研究を行った鉍床は鉍脈鉍床で、周辺の地質は、新第三系中新統の泥岩、砂岩、石英安山岩質凝灰角礫岩から構成されるが、鉍床は、おもに泥岩、砂岩中に胚胎される。鉍床の主要鉍石・脈石鉍物は、黄鉄鉍 (FeS_2)、黄銅鉍 (CuFeS_2)、閃亜鉛鉍 ($(\text{Zn, Fe})\text{S}$)、方鉛鉍 (PbS)、

No. 1, River water
pH=6.3, 1300000//h

Fig. 1 Map showing the locations of sampling sites in an adit. Flow rate and pH of samples are also shown.

石英 (SiO_2)、緑泥石 ($(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$)、方解石 (CaCO_3) である。今回は坑道の天盤から滲み出る浸透水を3箇所採取した (Fig. 1)。このほかに鉱床近くの河川水も採取した。試料採取がおこなわれた坑道の標高と試料採取地点を地表との標高の差は、約 100m である。また、今回試料採取を行った坑道が存在する地域内で最も高い標高を持つ地点と坑道までの標高の差は、約 250m である。従って、今回検討した浸透水は、降水が地中に浸み込み、100~250m間を移動する間に岩石と反応し化学組成を変化させた水である。

3 試料採取法、試料調製法および測定法

坑道の天盤からの浸透水と河川水の採取を行う際には、現地で流量、水温、pH の測定を行った。流量の測定では、10 の丸底フラスコを使い直接流量を測定する方法と、フロートを通して求めた流速、川幅、水深から計算する方法を用いた。採水するときにはアルカリ成分や重金属成分を PIXE 法で測定するために、採水した試料溶液が 3%硝酸溶液になるように現地で調製して採水した。これとは別に、硫酸、塩素、溶存炭酸成分を測定するために無添加水試料も採取した。採取した水試料は、実験室においてろ過後、PIXE 法、イオンクロマトグラフ法で測定した。溶存炭酸については、試料溶液に CaO を加え CaCO_3 の沈殿を作り、その後生成した CaCO_3 を酸で溶解し、発生する炭酸ガスから全炭酸を求め、試料採取時に測定した試料溶液の pH を考慮して、溶存炭酸、炭酸水素イオン、炭酸イオンの各濃度を求めた。PIXE 法のための分析試料は、試料溶液と等量の 5ppm の In 溶液を加えた混合溶液を作成し、その溶液 30 μl をホルダーに貼られたポリプロピレンフィルムに滴下、乾燥し作成した。乾燥後 NMCC の PIXE 装置で試料は測定された。

4 分析結果と浸透水の特徴

採取された坑内の浸透水と河川水の流量、温度、pH は、それぞれ 10 $\mu\text{l}/\text{h}$ 、 $T=14^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6.1$ (No. 2)、0.010 $\mu\text{l}/\text{h}$ 、 $T=9.9^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=3.5$ (No. 3)、0.0060 $\mu\text{l}/\text{h}$ 、 $T=10.2^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=4.1$ (No. 5)、1300k $\mu\text{l}/\text{h}$ 、 $T=15.2^\circ\text{C}$ 、 $\text{pH}=6.3$ (No. 1) であった。流量が 0.01~0.0060 $\mu\text{l}/\text{h}$ の少ない浸透水は、pH がより酸性で、地下水と岩石の反応時間や水/岩石比に浸透水の pH が依存している。

イオンクロマトグラフィ法と容量分析で測定された SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ 、 HCO_3^- の濃度を Fig. 2 に示した。 SO_4^{2-} 濃度は、流量が少ない浸透水 (Nos. 3、5) で高く、10 $\mu\text{l}/\text{h}$ の流量をもつ浸透水 (No. 2) や河川水 (No. 1) では低い。秋田県の降水の SO_4^{2-} 濃度¹⁾とこれらの水の SO_4^{2-} 濃度を比較すると、その濃度は本地域の河川水も浸透水も高く、 SO_4^{2-} 濃度が最も低い本地域の河川水でも本鉱床周辺の他の鉱床の黄鉄鉱等の硫化鉱物起源の SO_4^{2-} を含むことが考えられる。本鉱床周辺の河川水や浸透水の Cl 濃度は、秋田県の降水の Cl 濃度¹⁾に比較すると高い。浸透水の Cl 濃度は、0.4 mmol 程度で、本鉱床近傍の河川水の Cl 濃度に比べると高いが、 SO_4^{2-} 濃度と流量の間に認められた相関関係は認められない。本鉱床周辺の河川水や浸透水の総溶存炭酸量は、河川水で若干高いが、ほぼ類似した濃度を示す。これらの濃度は、大気中の CO_2 と平衡にある水に溶存する総溶存炭酸量に比べると高い濃度を示す。

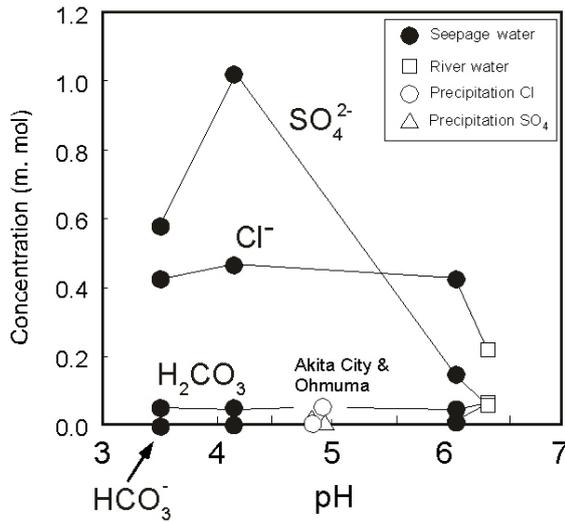


Fig. 2 Diagram showing relations between pH and concentrations of Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ and HCO_3^- in the seepage waters and river water of the copper vein-type deposit. Concentrations of Cl^- and SO_4^{2-} in the precipitation samples collected in Akita City and Ohnuma area of the Hachimantai National Park¹⁾ are shown.

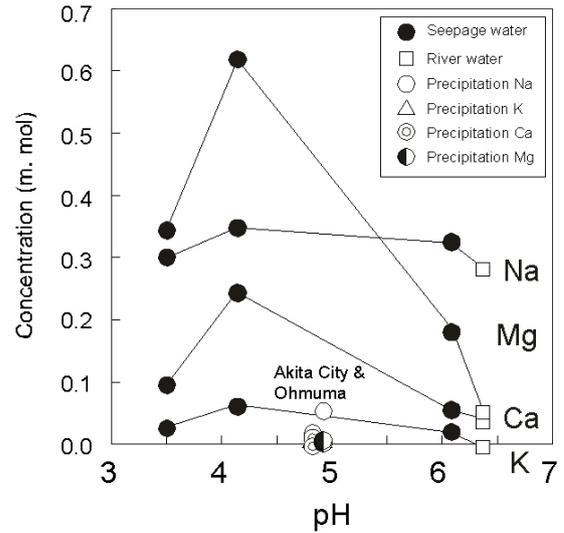


Fig. 3 Diagram showing concentrations of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} in the seepage waters and river water of the copper vein-type deposit. Concentrations of Na^+ , K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} in the precipitation samples collected in Akita City and Ohnuma area of the Hachimantai National Park¹⁾ are shown.

本鉱床地域の浸透水と河川水の Na、K、Ca、Mg 含有量をイオンクロマトグラフィー法で測定した結果を Fig. 3 に示した。

秋田県の降水の Na、K、Ca、Mg 含有量¹⁾と比較すると、本鉱床近傍の河川水の K 含有量は秋田県の降水の K 含有量に類似するが、本鉱床近傍の河川水の Na、Ca、Mg 含有量は、秋田県の降水のそれらの元素の含有量に比べて高い。本鉱床の浸透水の Na、K、Ca、Mg 含有量は、本鉱床近傍の河川水や秋田県の降水のこれらの元素の含有量より高い。特に酸性である本鉱床の浸透水 (No. 3) の Na、K 含有量は、中性に近い浸透水や本鉱床近傍での河川水の Na、K 含有量より高いが、これらの水の pH と Na、K 含有量の間には明瞭な相関関係は認められない。一方、酸性である本鉱床の浸透水 (No. 3) の Ca、Mg 含有量は、中性に近い浸透水や本鉱床近傍の河川水の Ca、Mg 含有量に比較して高く、これらの水の pH が酸性になると $(\text{Ca}+\text{Mg})/(\text{Na}+\text{K})$ 比が高くなる傾向がある。

本鉱床地域の水の Fe、Cu、Zn、Sr 含有量が PIXE 法で測定された (Table 1)。本鉱床の浸透水や鉱床近傍の河川水の (Nos. 1、2、3、5) の Cu、Zn 含有量は、日本の降水の Cu、Zn 含有量²⁾より高い (Fig. 4)。特に、本鉱床の浸透水 (Nos. 2、3、5) の Cu、Zn 含有量は、本鉱床近傍の河川水の Cu、Zn 含有量よりも高く、本鉱床周辺の地層に含まれる黄銅鉱や閃亜鉛鉱などの硫化鉱物と地下水が反応したことを示している。一方、本鉱床の浸透水 Fe 含有量は、本鉱床近傍の河川水の Fe 含有量や日本の降水の Fe

含有量²⁾と類似した含有量を示す(Fig. 4)。本鉱床周辺の地層中には黄鉄鉱が含まれていることが知られている。浸透水が鉱床周辺の黄銅鉱や閃亜鉛鉱と反応したことを考慮すると、浸透水と黄鉄鉱と反応が考えられ浸透水中の Fe 含有量は、ある程度高くなるのが推定されるが、今回の分析結果からはこのような推定とは一致しない。しかしながら、本鉱床周辺の降水が浸透水として坑道の天盤からでてくるまでの間に、浸透水が黄鉄鉱と反応しなかったことは考えられないので、本鉱床の浸透水の Fe 含有量が、本鉱床近傍の河川水の Fe 含有量や日本の降水の Fe 含有量と類似する含有量を示すことは、

Table 1 List of chemical compositions of seepage water and river water of the copper vein-type deposit. The chemical compositions of these waters were measured by the following method: (1) PIXE for Al, Si, Mn, Fe, Cu, Zn and Sr, (2) ICP-MS for Pb and Ba, (3) ion-chromatography for Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ and F⁻, and (4) volumetric analysis for dissolved carbon.

	Arakawa-1	Arakawa-2	Arakawa-3	Arakawa-5
Rate of discharge (l/h)	1300000	1	0.01	0.006
T (°C)	15.2	14.0	9.9	10.2
pH	6.33	6.06	3.48	4.12
ppm				
Na	6.6	7.6	7.0	8.1
K	0.1	1.0	1.2	2.6
Ca	1.9	2.9	4.0	9.9
Mg	1.4	4.5	8.5	15.1
Al		2.3		
Si	12.6	9.4	11.7	10.0
Mn	n.d.	0.4	0.3	n.d.
Fe	0.27	0.15	0.26	0.29
Cu	0.02	0.10	2.93	11.11
Zn	0.02	0.09	0.37	2.25
Pb	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	0.01	0.01	n.d.	n.d.
Ba	0.008	0.012	0.024	0.020
mmol/L				
Cl ⁻	8.02	15.37	15.32	16.77
SO ₄ ²⁻	5.95	15.05	56.3	98.8
H ₂ CO ₃ (aq)	4.57	3.50	3.88	3.44
HCO ₃ ⁻	4.31	1.77	0.01	0.02
NO ₃ ⁻	1.06	0.49	0.3	0.16
F ⁻	0.04	0.12	0.34	n.d.

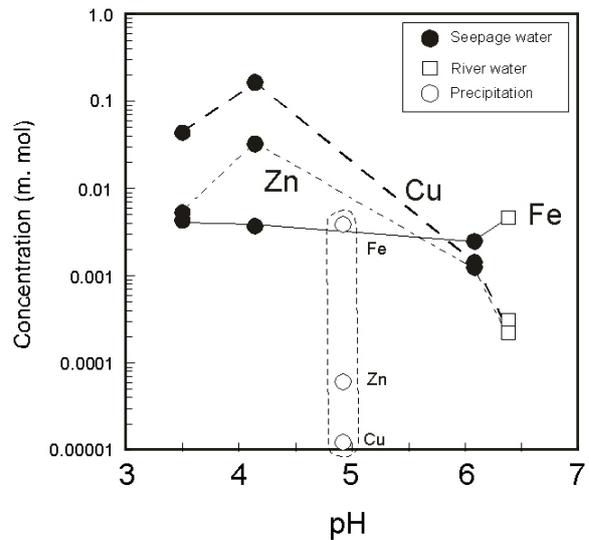


Fig. 4 Diagram showing relations between pH and concentrations of Fe, Cu and Zn in the seepage waters and river water of the copper vein-type deposit. Average concentrations of Fe, Cu and Zn in the Japanese precipitation²⁾ are shown.

浸透水が黄鉄鉱と反応し、Fe が浸透水に溶解した後に、Fe が水酸化鉄等の形態で沈殿したために浸透水中の Fe 含有量が低くなった可能性が考えられる。

いくつかの休廃止鉱山の坑口からは酸性の坑内水とともに高濃度の Fe が流出している。例えば、本鉱床の近傍にある鉱床の坑口から流出する酸性坑内水には 15 ppm 程度の Fe が溶存している³⁾。この値に比較すると、今回検討した鉱床の坑道の浸透水は 1/100 程度の Fe 濃度である。本鉱床の浸透水は、地

表から 100 m 程度の深度までの区間において天水起源の水と硫化鉱物の反応により重金属元素が溶解した浸透水であり、このような深度区間では浸透水中の Fe 含有量は、酸化還元機構によりコントロールされている可能性が考えられる。

5 まとめ

今回検討した鉱床の坑道の天盤の浸透水は、硫酸酸性で Cu、Zn 成分が高い特徴をもつ。しかし、浸透水の Fe 含有量は、周辺の河川水や日本の河川の平均 Fe 含有量に近い。これらのことは、天水起源の浸透水が地層中の硫化鉱物と反応していることを示すが、浸透水中の Fe 含有量は、酸化還元反応によりコントロールされている可能性がある。休廃止鉱山から流出する酸性の坑内水は相対的に高い Fe 含有量で特徴づけられる。このような坑内水が形成されるメカニズムは今回の今回検討した鉱床の事例だけでは説明できない。高い Fe 含有量をもつ坑内水が形成されるメカニズムには、黄鉄鉱が浸透水と反応したのち Fe が溶存し続けるメカニズムを考慮する必要がある。

文 献

- 1) 菊地良栄、預幡哲也、岡村朋子、岩田吉弘、尾関徹、世良耕一郎、梶川正弘、小川信明
「秋田八幡平における降水及び霧水中の化学組成と後方流跡線の関係」
大気汚染 vol. 402、(2002) 402
- 2) 多賀光彦、那須淑子
地球の化学と環境 (第 2 版)、(1998) 93
- 3) 石山大三、鈴木伸哉、佐藤比奈子、水田敏夫、世良耕一郎
「秋田県協和町畑鉱山の鉱山廃水と地下水の地球化学的特徴」
NMCC 共同利用研究成果報文集 No. 15、(2005) 255