

休廃止鉱山から排出された鉱山廃水を含む河川水中の元素の濃度変化と移動様式

佐藤比奈子^{*1}, 石山大三^{*1}, 水田敏夫^{*1}, 遠田幸生^{*2}, 世良耕一郎^{*3}

*1 秋田大学工学資源学部

010-8502 秋田市手形学園町 1-1

*2 秋田県産業技術総合センター

010-1623 秋田市新屋字砂奴寄 4-11

*3 岩手医科大学サイクロトロンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

1 はじめに

採掘を終了した休廃止鉱山では、坑内からの廃水やズリが雨水や地下水と反応することにより形成される浸出水が流出している。それとともにヒ素や鉛などの重金属元素などが自然環境や人間社会へ拡散するおそれがある。一度重金属元素が拡散してしまうと、汚染地域は広範囲にわたるので、事前にこれらの元素の汚染防止方法や拡散機構を解明することが必要である。本研究では、Fe と Zn を主な対象とし、休廃止鉱山から流出する元素の移動様式を知ることが目的として、野外調査と PIXE 法による化学分析データに基づき検討を行った。

2 研究地域概要

研究地域の鉱床は、おもに石英安山岩質火山岩類中に胚胎される金銀を伴う鉛-亜鉛-銅鉱脈鉱床である。本鉱床周辺の地質は、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。本鉱床の鉱量は粗鉱として約 61,000 ton, その平均品位は, Au=4.2 g/t, Ag=46.9 g/t, Pb=4.1 wt%, Zn=6.5 wt%, Cu=0.6 wt%¹⁾であった。閉山後も本鉱床からは pH=3 程度の硫酸を主とする酸性の坑内水が流れ出ている。

鉱山廃水の試料採取は、酸性の鉱山廃水が漏れ出ている坑口 A および坑口 C, 中性に近い pH の鉱山廃水が流出している坑口 E, ズリ堆積場からの漏水が認められる B 地点で行った。これに加えて、鉱山廃水が流入する河川の上流から下流の 2.5 km の区間 7 カ所で行われた(Fig. 1)。

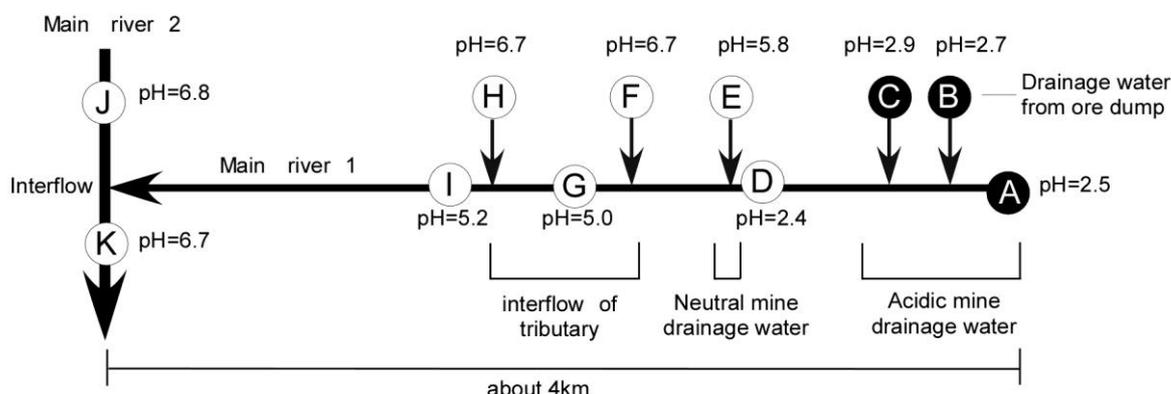


Fig. 1. Map showing location of samples (letters) and pH of mine drainage water and river water from the abandoned mine to 4 km downstream.

3 試料採取と分析試料

今回各地点で採取した試料は、鉱山廃水、河川水と河川水中の懸濁物質である。溶液試料を採取する際には、現地での鉱山廃水、河川水の観察とともに流量、水温、pH の測定を行った。溶液試料は、現地で 0.45 μ m のフィルターを用い濾過を行い、イオンクロマト分析用に何も加え

Table 1. List of chemical compositions of filtrate of mine drainage water and drainage water-bearing river water passing through a 0.45 μ m filter and residues of the river water trapped on the filter.

Sample	Distance from river water to source of mine drainage water	T(°C)	pH	Eh (mV)	Contents of solution passing through 0.45 μ m filter (μ g/l)				Contents of vesidues trapped on 0.45 μ m (μ g/l)		
					Al	Fe	Zn	Cl	Al	Fe	Zn
A	3800	11	2.5	724	6314	6500	5500	31000	BDL	23	0.21
B	3477	11	2.7	771	14558	572	9700	13600	2	3	0.31
C	3395	13	2.9	724	5905	17500	31000	31300	BDL	363	0.30
D	2844	18	2.4	809	2685	1300	16000	13600	8	53	0.26
E	2843	12	5.8	406	715	37	900	13500	BDL	49	2.45
F	2500	17	6.7	328	678	55	BDL	13200	91	137	0.50
G	2300	19	5.0	504	1348	120	6050	12700	406	314	1.08
H	2250	20	6.7	331	BDL	55	BDL	12600	55	100	0.62
I	2100	20	5.2	476	722	81	5500	12600	463	311	1.27
J	1300	25	6.8	345	BDL	50	BDL	11890	47	49	1.48
K	0	25	6.7	351	260	127	150	12100	19	32	1.06

BDL : below detection limit

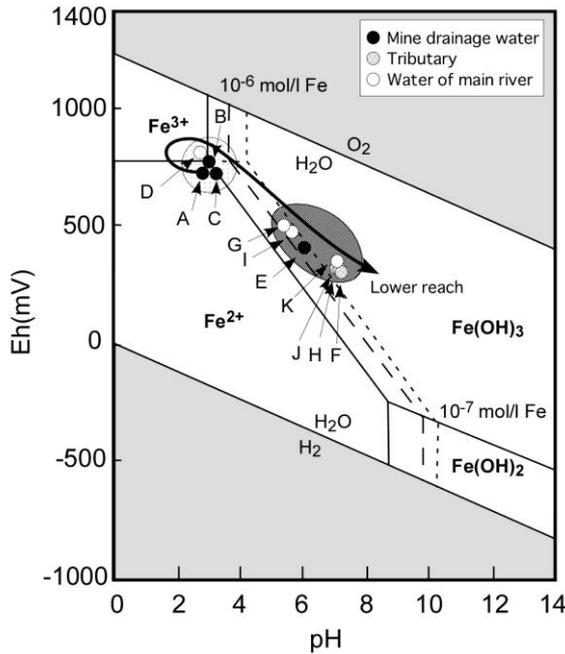


Fig. 2. Diagram showing the relation between pH and Eh of drainage water and river water in the system Fe-O-H at 25°C.

4 鉱山廃水が流入する河川水の化学組成変化

今回採取した鉱山廃水，河川水の pH, Eh, 0.45 μ m 以上と 0.45 μ m 以下で存在する Al, Fe, Zn の含有量，0.45 μ m 以下で存在する Cl の含有量を Table 1 に示した。坑口 A と坑口 C の鉱山廃水の pH は，それぞれ pH=2.5, 2.9, B 地点のズリからの浸出水の pH は，pH=2.7 であった。また，中性に近い pH の鉱山廃水が流出する坑口 E の pH は，pH=5.8 であった(Fig. 1)。中性の鉱山廃水が河川に流入する直前の河川水 (D 地点) の pH は 2.4 であったが，中性の鉱山廃水 (E 地点) や支流の河川水 (F 地点, pH=6.7) が流入した後の G 地点の河川水の pH は 5.0 に変化する。下流の I 地点での pH は 5.2，さらに下流で大きな河川の河川水(pH=6.8)と合流し流れ下った K 地点では pH=6.7 へ変化する。pH と酸化還元電位の関係を Fig. 2 に示した。坑口 A, C 近くで pH が酸性の本河川の上流部では，Fe は主に 3 価のイオンの状態で存在している可能性が高く，下流側で pH が中性になるにつれ，Fe は水酸化物の形態で沈殿すると思われる。

鉱山廃水(A, C, B)が河川に流入してからの距離に対する河川水の pH の変化，河川水中の 0.45 μ m 以上と 0.45 μ m 以下で存在する Al, Fe, Zn の濃度変化を Fig. 3 に示した。0.45 μ m 以下で存在する Al 含有量は，下流に行くに従い徐々に低下し，K 地点では 127 μ g/l となった。一方，

ずにポリエチレン製の瓶に保存したものと，重金属元素測定用に硝酸を 3%程度になるように添加した 2 種類の試料を用意した。鉱山廃水と河川水の懸濁物質は，孔径が 0.45 μ m のろ紙を用い 80ml 濾過し，ろ紙の残渣を測定試料とした。溶液試料については，イオンクロマトグラフ法，PIXE 法，ICP-MS 法，ろ紙上の懸濁物質については PIXE 法で測定した。0.45 μ m のろ紙でろ過されたろ液の各元素の含有量は，1 l 中の水の中に溶解状態および 0.45 μ m 以下の懸濁物質として存在するものの合計である。0.45 μ m のろ紙の残渣の各成分の含有量は，1 l 中の水の中に 0.45 μ m 以上で存在する各元素の含有量である。

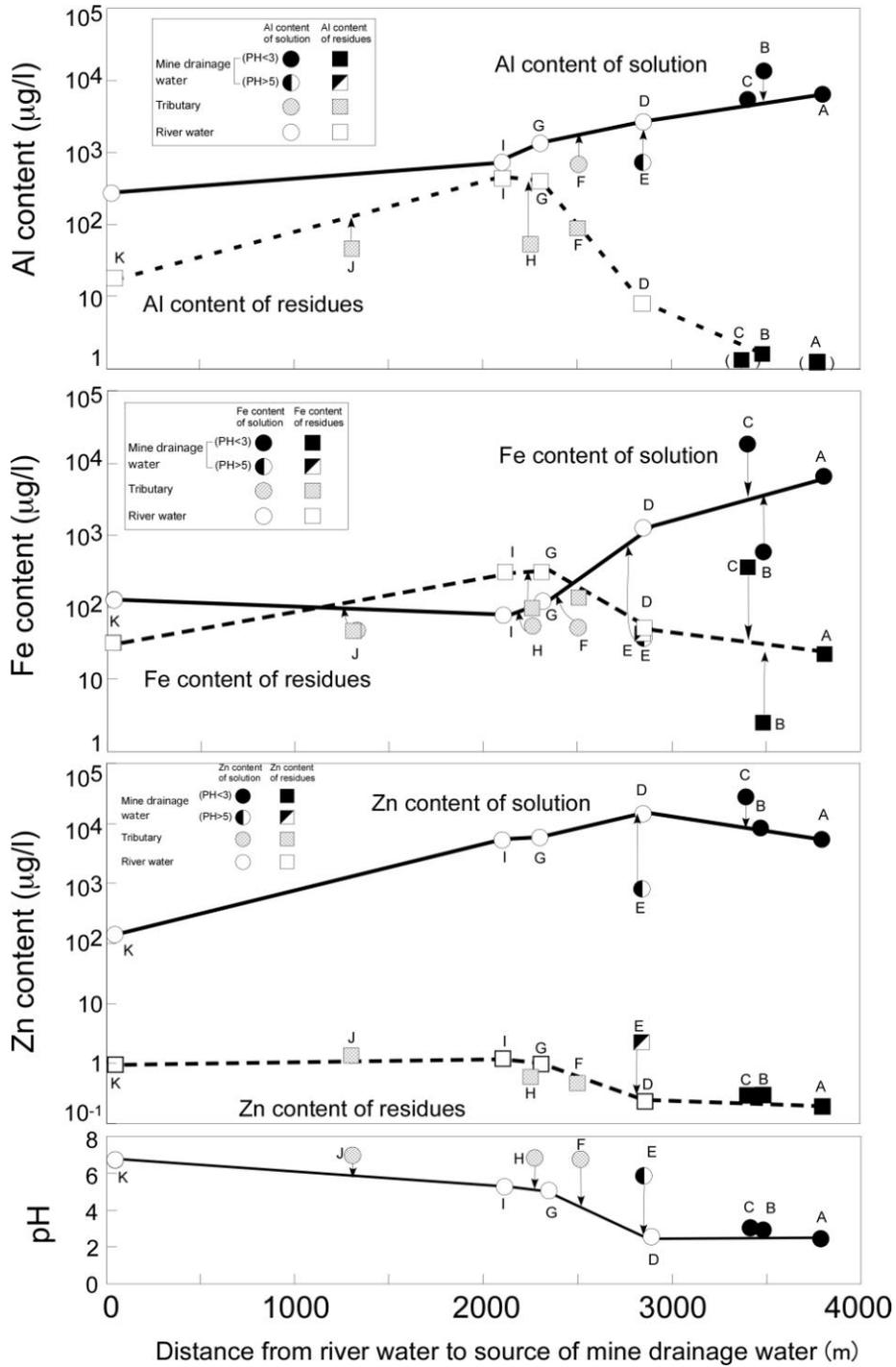


Fig. 3. Al, Fe and Zn contents of solution passing through a 0.45 µm filter and residues trapped on the filter.

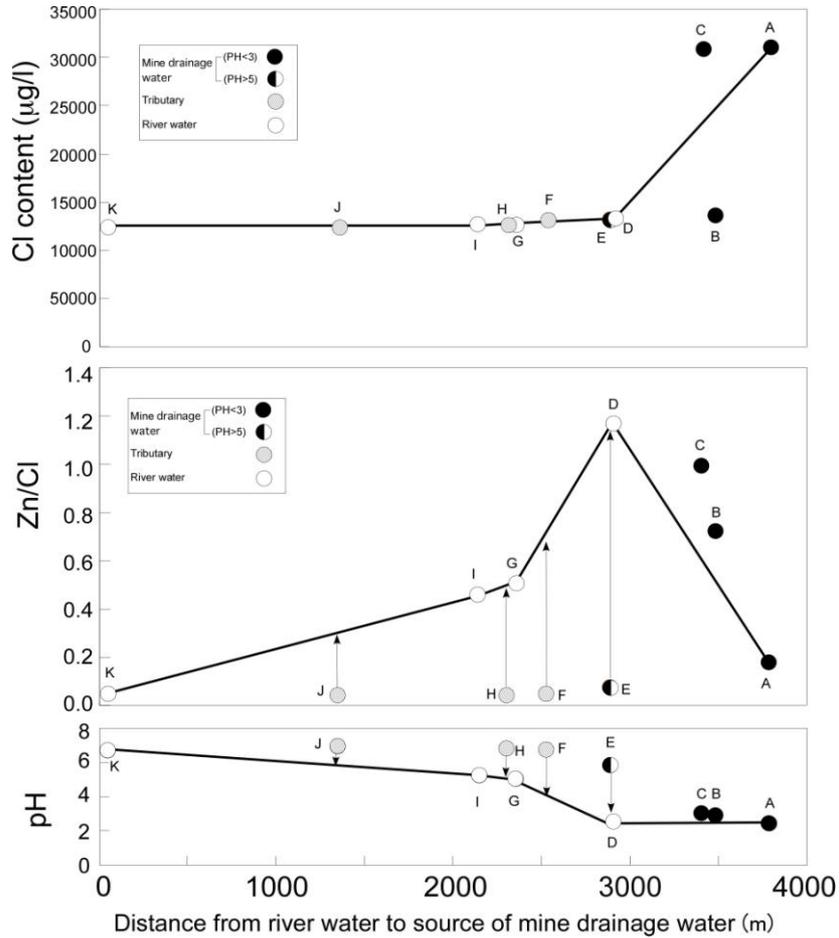


Fig. 4. Variations of Cl contents and Zn/Cl ratios of filtrate passing through a 0.45 µm filter.

0.45µm 以上で存在する Al 含有量は、A、C の坑口付近では検出限界以下であるが、B 地点のズリからの浸出水(pH=2.7)では、Al=2µg/l であった。河川水中の 0.45µm 以上で存在する Al 含有量は pH=2.4 の D 地点では 8µg/l であるが、550m 下流の G 地点では、Al=406µg/l、I 地点で Al=463µg/l であった。このことは pH が中性に変化することで Al の溶解度が低下し、0.45µm 以上の懸濁物質に Al が濃集したことが考えられる。

0.45µm 以下および 0.45µm 以上で存在する Fe 含有量は、全体的には下流側へ減少する。しかし、Fe の運搬形態は、坑口近くの河川上流部の酸性な部分では 0.45µm 以下で存在する Fe が卓越し、pH=5 より中性に近い pH をもつ G 地点から I 地点では 0.45µm 以上の懸濁物質として運搬されるものが卓越する。さらに下流の鉱山廃水を含む本河川が本流と合流し pH=6.7 付近になる K 地点では再び 0.45µm 以下で存在する Fe が、0.45µm 以上で存在する Fe 含有量よりも多くなる (Fig. 3)。坑口 A から I 地点までの河床が赤色を示すことから、0.45µm 以上の Fe を

含む懸濁物質はこの区間で沈殿し、河川水から取り除かれていると考えられる。

鉱山廃水に含まれる Zn は、 $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在する Zn の含有量が、 $0.45\mu\text{m}$ 以上で存在する Zn の含有量より高く、Zn は、 $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在する Zn として下流へ運搬されているものが多い。 $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在する Zn 含有量は、下流ほど低くなる。また、河川水中の $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在する Zn 含有量には、河川水中の $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在する Fe 含有量にみられるような pH=2 から 5 への変化に伴う急激な含有量の減少は認められず、A 地点から D 地点(pH=2.4)にかけて $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在する Zn 含有量が若干増加する。一方、 $0.45\mu\text{m}$ 以上で存在する Zn 含有量は、D 地点から G 地点にかけて増加し、それより下流域ではほぼ一定である。鉱山廃水(A, C, B)が河川に流入してからの距離に対する河川水の pH と Cl 含有量、 $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在する Zn と Cl の含有量比(Zn/Cl 比)の変化を Fig. 4 に示した。Cl 含有量は、酸性廃水が流出する坑口 A, C 地点で高いものの、他の地点ではほぼ一定の値を示す。一方、Zn/Cl 比は D 地点で高くなり、 $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在する Zn の割合が A から D にかけて増加し、その後減少している。 $0.45\mu\text{m}$ 以上で存在する Zn 含有量と Cl 含有量の比(Zn/Cl_{0.45})は、A($=0.1 \times 10^{-3}$)、D($=0.2 \times 10^{-3}$)、G($=0.9 \times 10^{-3}$)と増加し、I, K では $0.9 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ の値をとる。A から G にかけて Zn は少量であるが $0.45\mu\text{m}$ 以下のものから $0.45\mu\text{m}$ 以上のものへ変化している。

以上のことから、重金属等を含む休廃止鉱山から排出される鉱山廃水が河川に流入すると、元素によりその運搬形態が異なり、沈殿する場所も異なる可能性がある。Fe は比較的鉱山に近いところに固定され、Zn は遠方まで移動する可能性がある。

5 まとめ

鉱山廃水を含む本研究対象地域の河川水の Al は、主に鉱山近傍から $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在し、下流へ運搬されることが考えられるが、pH が酸性から中性になる部分では $0.45\mu\text{m}$ 以上のものが増加する。Fe は、pH=4.5 より中性の pH の河川水中では $0.45\mu\text{m}$ 以上の懸濁物質として多く存在するようになり、河床などに沈殿し、河川水から取り除かれている。Zn は、 $0.45\mu\text{m}$ 以下で存在するものが多く、下流遠方まで運搬される。

文 献

- 1) 山田敬一, 須藤定久, 佐藤壮郎, 藤井紀元, 沢俊明, 服部仁, 佐藤博之, 相川忠之(1980): 全国金属鉱山基礎資料集, 第 1 巻, 東北日本, 地質調査所報告, No. 260, 別冊 1, 194.

Variation of chemical composition and style of transportation of elements in drainage water-bearing river water from an abandoned mine

Hinako Satoh¹, Daizo Ishiyama¹, Toshio Mizuta¹, Yukio Enda² and Koichiro Sera³

¹Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University
1-1 Gakuen-Machi, Tegata, Akita 010-8502, Japan

²Akita Prefectural Research and Development Center
4-11, Sanuki, Arayamachi, Akita 010-1623, Japan

³Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa 020-0173, Japan

Abstract

The chemical contents of filtrate of mine drainage water-bearing river water in passage through a 0.45 μm filter and residues of the river water trapped the filter were examined by the PIXE method to estimate the change in contents of chemical components and to know the style of transportation of the elements in drainage water from an abandoned mine.

The pH value of the mine drainage water ranges from 2.5 to 2.9, but the pH of the mine drainage water-bearing river water is 6.7 at the downstream part of the river. Aluminum in the river water is transported downstream as suspended particles larger than 0.45 μm in diameter. Iron changes from soluble iron and iron coexisting with suspended particles smaller than 0.45 μm to iron coexisting with suspended particles larger than 0.45 μm around pH of 4.5 according to the change from acidic pH to neutral pH. Zinc is transported far away from the mine as soluble zinc and zinc coexisting with suspended particles smaller than 0.45 μm .