

タイ王国カンチャナブリ地方の鉛鉱化帯における 表層水および尾鉱の化学組成

村尾 智¹、石川百合子²、世良耕一郎³、後藤祥子⁴、高橋千衣子⁴、
川辺能成¹、井本由香利¹、ソンポプ・ウォングソムサック⁵、ルアイ・リムスワン⁶

¹産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門
305-8567 つくば市東 1-1-1

²産業技術総合研究所安全科学研究部門
305-8569 つくば市小野川 16-1

³岩手医科大学サイクロトロンセンター
020-0603 滝沢市留が森 348-58

⁴日本アイソトープ協会仁科記念サイクロトロンセンター
020-0603 滝沢市留が森 348-58

⁵タイ王国天然資源環境省鉱物資源局
Rama VI Rd., Bangkok, Thailand 10400

⁶World Gemstone Exploration & Mining Consultant Company Limited
1055/702 State Tower Bangkok Building, 32nd Floor, Silom Road, Bangrak, Bangkok, Thailand.10500

1 はじめに

タイ王国北西部のカンチャナブリ地方は風光明媚な観光地だが鉱産地帯としても知られている。これまでに多数の鉛亜鉛鉱床が発見されており、その一部は、鉱山として開発されてきた。しかし、選鉱場下流に位置するクリティクリークと呼ばれる場所で、鉛に起因する健康被害が発生し、社会問題となったため、それ以降は、全鉱山が休止あるいは廃止に追い込まれている。汚染は1990年代から存在したと言われるが正確な時期は不明である。被害者は主に先住民のカレン族であった^{1,2)}。

鉛汚染と裁判闘争を経験した地元では鉱業に対する警戒感がある一方、地域経済を活性化する鍵として、再開発を希望する住民も多い。たとえば政府のインタビューでは「鉱業は地域経済を活性化する」「有害物質であっても鉛との共存を図るべきだ」等の声が記録されている³⁾。このため、タイ政府は、今後の地域開発に鉛鉱業をどう位置付けるべきか、鉱山再開を視野に入れながら、慎重に検討を重ねているが、その一環として、休廃止鉱山周辺を流れる表層水について調査を行っている。産業技術総合研究所もこれに協力しており天然資源環境省鉱物資源局(DMR)と共同でフィールドを調査している(図1、2)。本稿では、日本アイ

ソトープ協会滝沢研究所仁科記念サイクロトロンセンター（NMCC）で、尾鉱および水試料の PIXE 分析を行った結果を、簡単に報告する。



図1 ソントー鉱山の堆積場跡



図2 ST-11Wにおける調査

2 測定方法

2.1 サンプルング

本研究では、カンチャナブリ地方トンパープム地区のソントー鉱山跡地を中心に、約7キロ四方の範囲を対象とした。2013年の9月5日にDMR所属の4WD車で現地入りし、6、7の2日間、鉱山の堆積場跡、河川や農業用水路で、尾鉱と水を採集した。

現地は石灰岩を基盤とする急峻なカルスト地形である上、田舎道が複雑に入り組んでおり、公用車の運転手ですら迷うほどであった。このため、地点間の移動にかなりの時間がかかり、最終的に確保できた採集ポイントは13箇所となった（図3および表1）。

試料番号	試料の性状	北緯	東経
ST-1	堆積場の表面から約30cmの深度で採取した尾鉱	14.8538	98.7956
ST-2	堆積場の表面から約30cmの深度で採取した尾鉱	14.8532	98.7949
ST-3W	堆積場の陥没部分にたまった水	14.8525	98.7932
ST-4W	堆積場の陥没部分にたまった水	14.8525	98.7932
ST-5W	沢を利用した貯水槽の水（飲用）	14.8420	98.7936
ST-6W	谷川の水	14.8293	98.8093
ST-7W	農業用水路の水	14.8399	98.7742
ST-8W	農業用水路の水	14.8524	98.7679
ST-9W	農業用水路の水	14.8806	98.7695
ST-10W	農業用水路の水	14.8621	98.7857
ST-11W	集落中心部に架かる橋の下の水	14.8805	98.7988
ST-12W	池の水	14.8763	98.7885
ST-13W	農業用水路の水	14.8871	98.8038

表1 サンプル地点の緯度経度および試料の性状

採水地点ではフィルターを備えたシリンジで採水後、その場で実験室レベルの純度を持つ硝酸を加え、pHを2以下に調整して密封した後、NMCCに輸送した。フィルターの細孔は0.45ミクロンの直径なので、サンプルには、それ以下の粒径を持つ懸濁物と溶存態となった元素が含まれると思われる。可能な場所ではpH、伝導率および水温の測定も行った。

Sample Locations

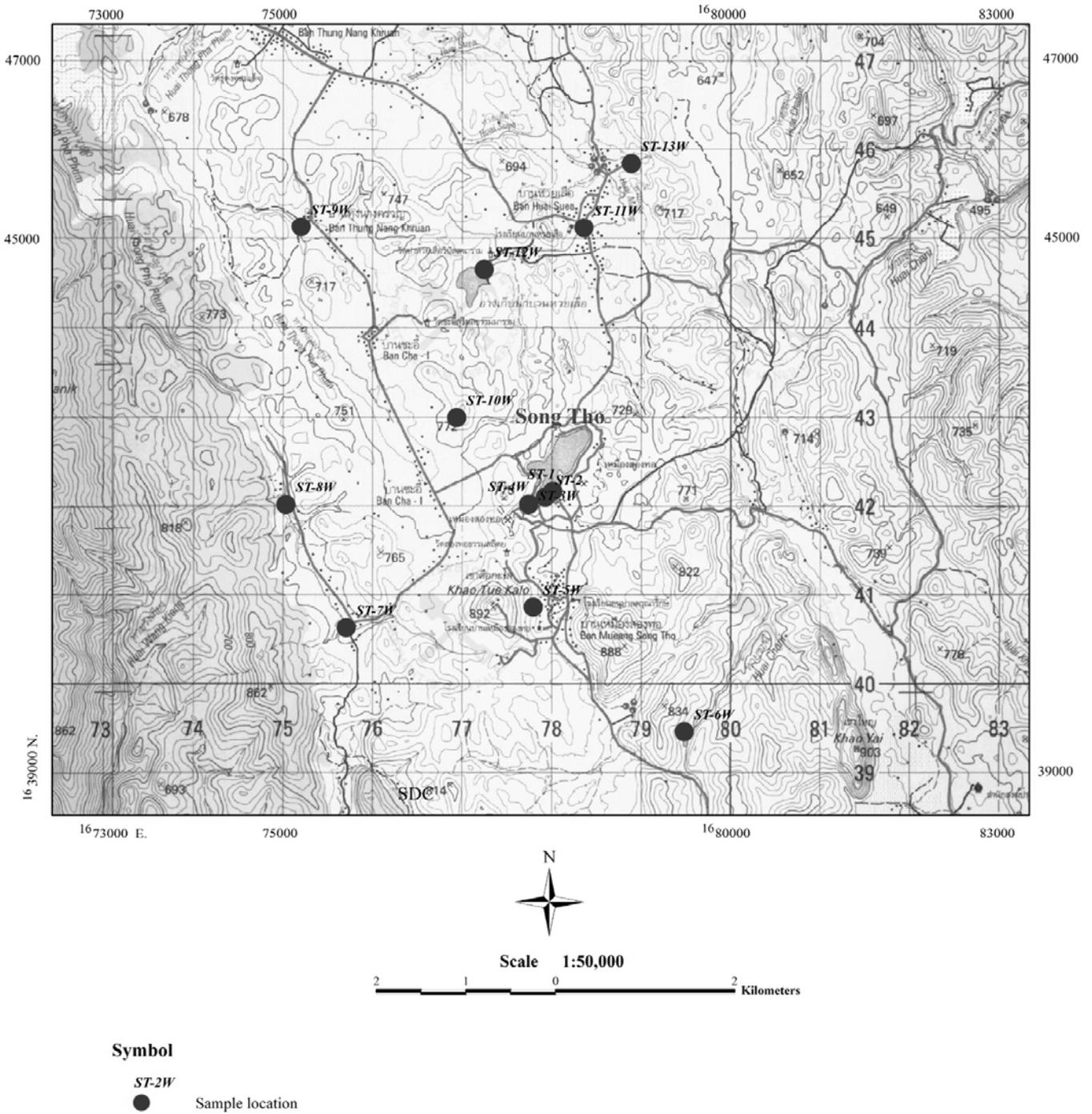


図3 サンプリング地点

2.2 試料調製

2.2.1 尾鉱の調製

尾鉱はめのお乳鉢を用いて粉末化した後、50 mg を秤量し、これに内部標準としてパラジウムカーボン (abt. 5% Pd、和光純薬) を 10 mg 加え、再びめのお乳鉢を用いて混合し、混合試料中の Pd 濃度が約 10,000 µg/g になるように調製した。微量の混合試料をバッキング膜に載せ、1%に希釈したコロジオン 3 µL を滴下して試料を薄く延ばしターゲットとした。

2.2.2 水の調製

サンプル水に対してインジウム濃度が 10 µg/g となるようにインジウム標準液 (原子吸光分析用、In 1,000 ppm、和光純薬) を添加し、十分に攪拌して均一化した。30 µL をバッキング膜に滴下し、乾燥させてターゲットとした。

2.3 分析

分析は全て NMCC の PIXE を用いて行った。入射陽子エネルギーは 2.9 MeV、ビーム電流は約 90 nA、ビームの直径は約 5 mm である。施設には数台の検出器が備えられているが、今回は、比較的重い元素を対象としたため、検出器 1 のみで十分であった。吸収体としては 500 µm Mylar を使用した。測定時間は 7~15 分である⁴⁾。尾鉱試料に対しては、ビーム電流を 20 nA ほどに落とし、水試料と同様の測定を行い、K~Fe までの測定を行った後、ビーム電流を 100 nA ほどに上げ、検出器 1 に特殊吸収体⁵⁾を装着する事で Fe ピークを減弱させ、Ni 以上の重元素の測定を行った。

3 結果

試料に含まれていた元素のうち目立つものの濃度について、採水ポイントの伝導率、温度、pH とともに、表 2 に示す (ただし、鉛については別途公表したので、文献⁶⁾ から引用の形を取り、その出所を記した)。また、分析値の範囲と WHO の飲料水基準値およびタイ政府の瓶詰飲料水の基準値とを比較して表 3 に示す。今回の測定では表示した全元素で基準値を下回っている。

	WHO	Thai Gov. (Bottle water)	Kanchanaburi
Pb	10	50	4 - 25
Cr	50	50	ND - 30
Cu	2,000	1,000	ND - 22
Zn	"not of health concern at levels causing acceptability problems in drinking water"	5,000	3.9 - 232
Mn	"	50	8.8 - 1951
Fe	"	500	12 - 392

表 3 各元素の平均値と基準値の比較

なお、低濃度ではあるが、クロムが検出されたので、念のため、ピーク分離を行った (図 4)。今回の水試料にはバリウムが入っている事が多く、その結果、Ba-LX 線がかぶるため、分析精度は非常に悪くなっているが、クロムは確かに存在する事を確認した。

4 考察

4.1 尾鉱の影響

鉱山が出した岩屑・尾鉱がいかに表層水に与える影響については、尾鉱を集積した堆積場の巨大な陥没孔に溜まった雨水 (ST-3W、ST-4W) から推定する事ができる。試料数は少ないが、この 2 試料の分析値では、

マンガンが 1,456 および 1,951ppb と際立っている。尾鉱中のマンガン濃度も 1,000ppm 前後と高いので両者には関連があるかもしれない。そこで、全ての水試料のマンガン濃度と pH の相関を取ってみたところ、ある程度の傾向を示す事がわかった (図 5)。これは鉱物と水の反応でマンガンが溶出している可能性を示唆する。

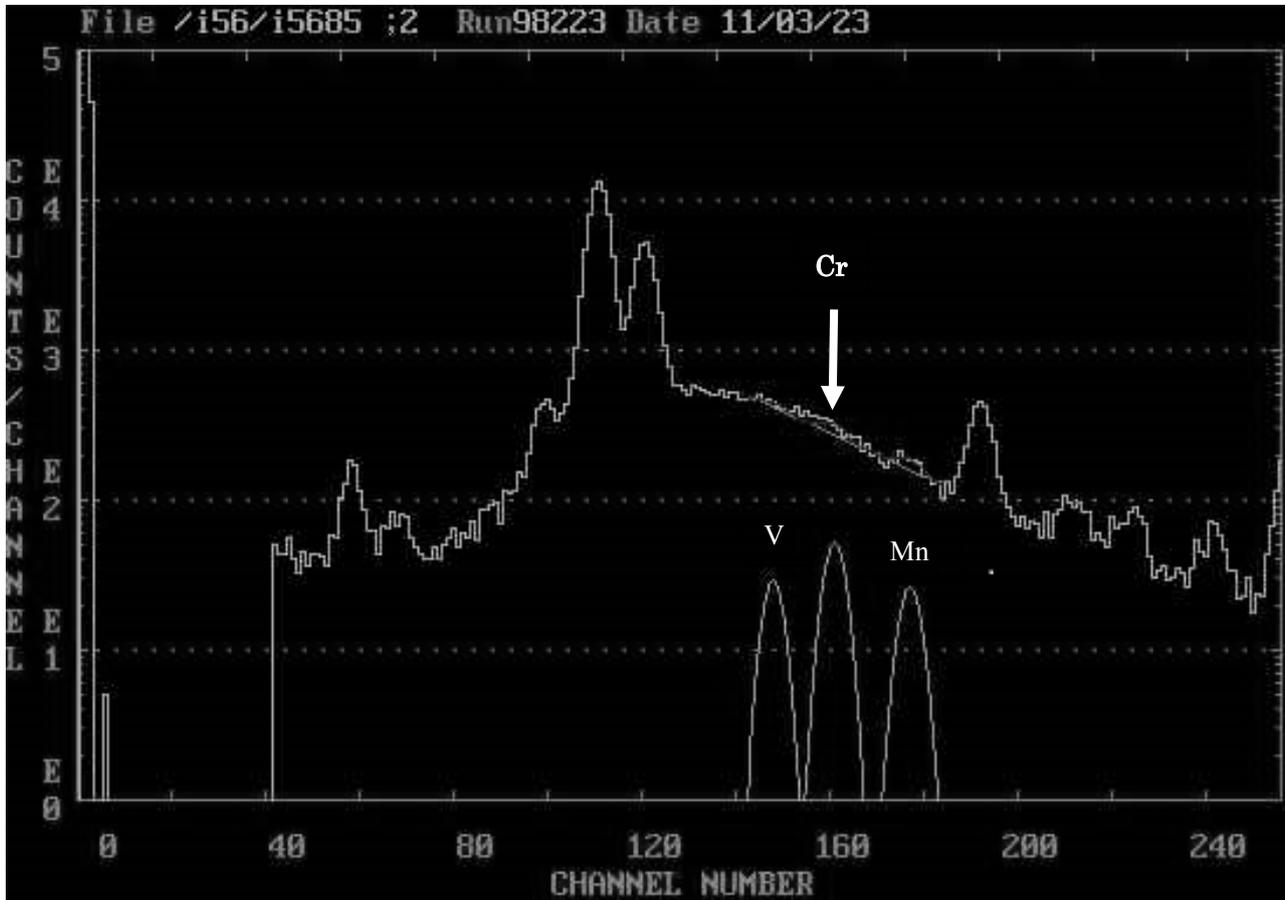


図 4 試料番号 ST-12W におけるクロムのピーク分離

マンガンの起源としては菱塩鉱 ($MnCO_3$) と閃亜鉛鉱 (ZnS) が考えられる。菱塩鉱はこの地域の基盤をなす石灰岩の主成分である方解石 ($CaCO_3$) と共存して岩石中に含まれている。閃亜鉛鉱は鉛鉱石に随伴するが、マンガンは亜鉛のサイトを置換して、微量成分 (MnS) として含まれている。

菱塩鉱が 25℃前後の水と反応して平衡に達すると 65ppm 程度のマンガンが溶出する⁷⁾。しかし、分析で得られた濃度は ppb オーダーなので、そのような平衡反応が起きている可能性は低い。一方、 MnS からは 6 ppm 程度の溶出が見込まれる⁷⁾。したがって、この地域のマンガンの起源として、尾鉱に残っている閃亜鉛鉱は有力な候補であるが、データが不十分なので、今後さらに検討を加えたい。

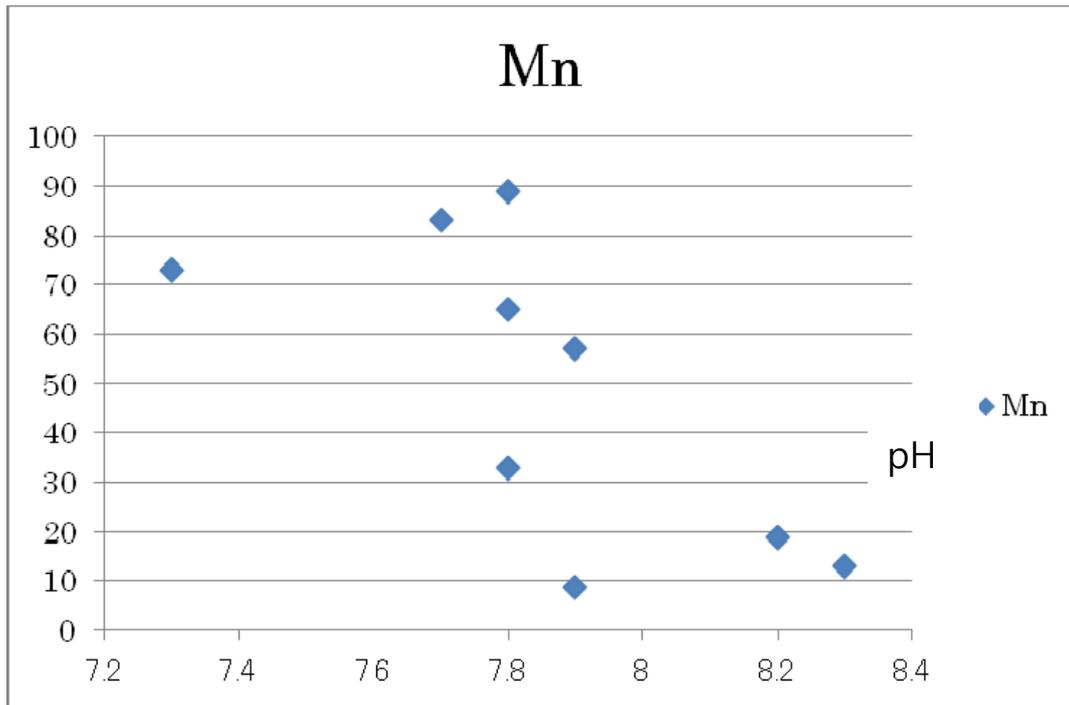


図5 表層水中のマンガン含有量との関係。 $r = -0.67984$

4.2 鉄の影響

研究地域の水の重金属含有量を単純に pH と比べても相関関係を見つける事は出来ない。しかし、Zn/Fe-pH および Cu/Fe-pH の間にはある程度の傾向が見てとれる (図 6, 7)。強酸性の鉱山廃水では親鉄元素と鉄の水酸化物が共沈するため、親鉄元素と pH の間には相関が出なくても、親鉄元素と鉄の濃度比は pH と良い相関を示す事がある⁸⁾。従って、研究地域においても、同様のメカニズムが働いている可能性は考えられるが、研究地域の表層水はアルカリ性であり、また、亜鉛や銅が鉄の水酸化物と挙動を共にしている証拠は得ていない。図 5、6 に見られる相関性の原因については、さらにデータを蓄積した上で、再検討したい。

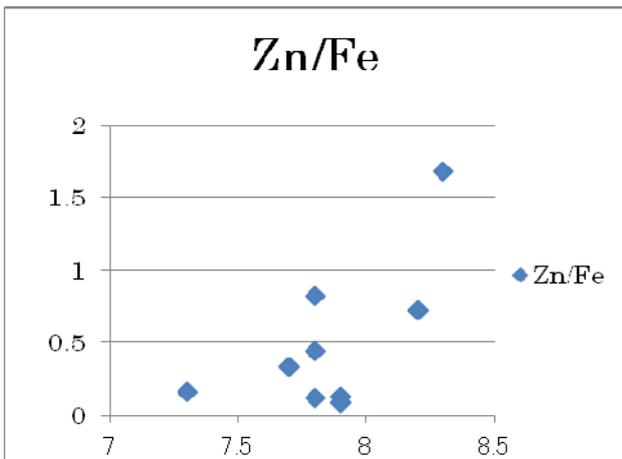


図6 Zn/Fe と pH の相関関係。 $r = 0.660295$

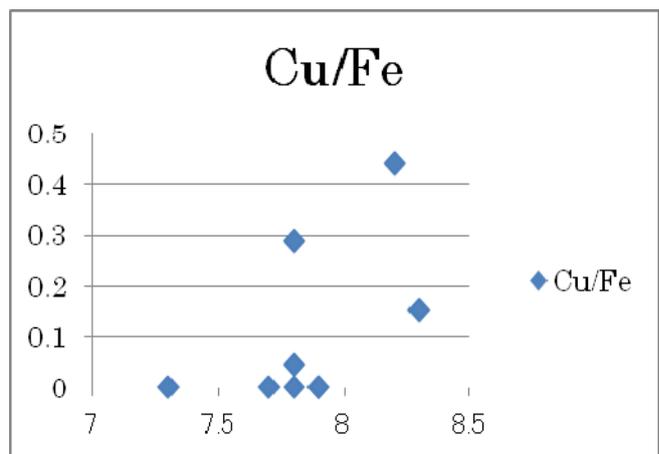


図7 Cu/Fe と pH の相関関係。 $r = 0.542467$

4.3 健康リスク

地域住民の不安は「鉱業活動がどの程度環境と健康に影響を及ぼすか」という点にある。そこで、ソント一地区の表層水を飲用した場合を想定して、検出された元素のうち、健康被害が懸念される8種類について、健康リスクの算定を行った。

算定にあたっては、まず住民の曝露量を次の式から計算した。

$$\text{曝露量} [\mu\text{g}/\text{kg}/\text{day}] = \text{表層水中の濃度} [\mu\text{g}/\text{L}] \times \text{1日当りの飲用量} [\text{L}/\text{day}] \div \text{体重} [\text{kg}]$$

次に、その計算結果から、70年の積算として生涯曝露量を求め、参照容量 (RfD)あるいは 耐容一日摂取量 (TDI) とを比較した。

結果を表4に示す。クロムについては全濃度が毒性の高い六価クロムと仮定して計算しているので参考評価である。鉛については、地域の懸念材料である事から、公表された鉛濃度⁶⁾を用いて評価を行った。Ba、As、Zn、Cu、Mn、Cr、Vについて計算したリスク平均値は、それぞれ、13%、2%、1%、1%、11%、22%、13%であった。Pbについては平均値が14%となった。

どの重金属類も生涯曝露量が許容摂取量を超過することはないので健康リスクはそれほど大きくないと思われる。ただし、割合が10%を超過する物質、地点については、食品洗浄、水浴など、飲用水以外の曝露を考慮し、さらに詳しい解析を行う必要がある。

#	ST-3W	ST-4W	ST-5W	ST-6W	ST-7W	ST-8W	ST-9W	ST-10W	ST-11W	ST-12W	ST-13W	Average
V	32%	52%	38%	0%	9%	0%	0%	0%	0%	0%	16%	13%
Cr	18%	42%	0%	14%	21%	14%	13%	35%	21%	41%	27%	22%
Mn	44%	59%	3%	0%	3%	2%	2%	2%	1%	0%	1%	11%
Cu	0%	3%	1%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	2%	1%	1%
Zn	0%	2%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	3%	0%	1%
As	8%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	0%	19%	0%	0%	2%
Ba	13%	27%	29%	8%	9%	7%	7%	23%	0%	11%	15%	13%
Pb	5%	29%	8%	5%	7%	22%	12%	18%	0%	27%	19%	14%

表4 各採水ポイントにおいて計算した生涯曝露量と許容摂取量の比。

謝辞：本研究は科学研究費補助金基盤(C)「国際環境協力を資する河川シミュレーションモデルの開発」による成果である。研究開始にあたっては国連環境計画のアンパイ・ハナクラナク氏より情報をいただいた。フィールド調査に際しては、DMRのウディカン・スクサーム課長より、公用車を便宜供与していただいた。記して御礼申し上げます。

参考文献

- 1) Bangkok Post (2012) “Finally, compensation for Klity Creek victims”, 8 Feb. 2012, Retrieved from <http://www.bangkokpost.com/learning/easy/278837/finally-compensation-for-klity-creek-victims>.
- 2) Bangkok Post (2013) “Final round victory for Karen villagers”, 11 Jan. 2013, Retrieved from <http://www.bangkokpost.com/learning/learning-from-news/330340/final-round-victory-for-karen-villagers>

- 3) 村尾 智・ルアイ・リムスワン・石川百合子・世良耕一郎・後藤祥子・高橋千衣子・川辺能成・井本由香利 (2013) タイ王国カンチャナブリ地方の鉛鉱化帯における開発と環境管理について, 第 23 回環境地質学シンポジウム論文集, 99-104.
- 4) Sera, K., Yanagisawa, T., Tsunoda, H., Futatsugawa, S., Hatakeyama, S., Saitoh, Y., Suzuki, S. and Orihara, H. (1992) Bio-PIXE at the Takizawa Facility. (Bio-PIXE with a Baby Cyclotron), Int'l Journal of PIXE Vol. 2- 3, 325-330.
- 5) Sera, K. and Futatsugawa, S. (1995) Effects of X-ray Absorbers Designed for Some Samples in PIXE Analyses, Int'l Journal of PIXE Vol. 5-2,3, 181-193.
- 6) Murao, S., Sera, K., Ishikawa, Y., Goto, S., Takahashi, C., Wongsomsak, S., Limsuwan, R., Kawabe, Y. and Imoto, Y. PIXE analysis of water and tailings from lead-mining area in Kanchanaburi, Thailand, (in print) Int'l Journal of PIXE.
- 7) 丸善(1966) 化学便覧 基礎編 II, 東京.
- 8) Holmstrom, H., Ljungberg, J. and Ohlander, B. (1999) Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste. Evidence from humidity cells tests, *Env. Geol.* 37, 267-280.

#	ST-3W	error	ST-4W	error	ST-5W	error	ST-6W	error	ST-7W	error	ST-8W	error	ST-9W	error	ST-10W	error	ST-11W	error
pH	-		-		7.8		7.9		7.7		7.9		7.8		7.3		7.8	
T (°C)	-		-		24.3		26.7		25.0		26.1		25.8		27.8		25.0	
TDS	-		-		293		197		172		187		220		145		310	
Conductivity	-		-		415		278		241		265		310		211		435	
V	69	7.3	110	19	80	8.0	ND	-	19	5.6	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
Cr	13	3.9	30	11	ND	-	10	3.1	15	3.4	10	4.1	9.3	4.2	25	10	15	5.5
Mn	1,456	54	1,951	92	89	5.2	8.8	2.5	83	4.5	57	4.6	65	5.1	73	9.6	33	5.1
Fe	61	4.9	392	22	17	2.5	30	23	23	2.5	294	13	74	4.6	134	10	18	3.5
Cu	3.2	1.1	22	3.4	4.9	1.3	ND	-	ND	-	ND	-	3.3	1.4	ND	-	ND	-
Zn	17	1.5	109	6.9	14	1.4	3.9	0.9	7.7	1.0	25	2.0	8.9	1.4	21	3.0	7.9	1.7
As	3.9	1.1	ND	-	ND	-	9.2	1.8										
Br	16	1.9	22	3.9	15	1.9	20	1.9	16	1.8	13	2.1	12	2.1	8.7	3.3	7.1	2.1
Sr	68	5.3	55	8.3	58	4.9	45	3.8	77	5.4	57	5.7	47	5.2	14	5.7	55	6.5
Ba	614	147	1,284	388	1,387	212	357	108	406	126	330	193	333	189	1,065	501	ND	-
Pb ^⑥	4.2	3.4	25	7.9	6.4	3.4	4.0	2.3	6.0	2.6	19	4.0	10	3.4	15	6.3	ND	-

#	ST-12W	error	ST-13W	error	ST-1	error	ST-2	error
pH	8.3		8.2		-		-	
T (°C)	28.7		25.0		-		-	
TDS	256		307		-		-	
Conductivity	361		433		-		-	
V	ND	-	33	8.4	1,291	84	602	33
Cr	29	5.7	19	4.9	68	26	ND	-
Mn	13	4.6	19	4.2	1,286	72	923	39
Fe	138	7.8	12	3.1	29,410	1,437	21,304	809
Cu	21	2.6	5.3	1.5	ND	-	ND	-
Zn	232	11	8.7	1.4	20,449	1,001	15,739	598
As	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-
Br	22	3.1	12	2.0	ND	-	-	-
Sr	56	6.7	56	5.4	1,184	60	671	35
Ba	502	264	722	193	27,731	1,584	12,124	582
Pb ^⑥	23	6.1	16	4.4	14,970	756	11,387	443

表 2 研究対象地区の表層水分析値（鉛は既存文献^⑥から引用。濃度の単位はppb。ST-1, ST-2のみppm。）

Chemical composition of surface water and tailings from lead-mining area in Kanchanaburi province, Thailand

S. Murao¹, Y. Ishikawa², K. Sera³, S. Goto⁴, C. Takahashi⁴, Y. Kawabe¹, Y. Imoto¹
S. Wongsomsak⁵ and R. Limsuwan⁶

¹Institute for Geo-resources and Environment, AIST
1-1-1 Higashi, Tsukuba, 305-8567, Japan

²Research Institute of Science for Safety and Sustainability, AIST
16-1 Onogawa, Tsukuba, 305-8569, Japan

³Cyclotron Research Center, Iwate Medical University
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

⁴Nishina Memorial Cyclotron Center, Japan Radioisotope Association
348-58 Tomegamori, Takizawa, Iwate 020-0603, Japan

⁵Mineral Resources Information Center
Department of Mineral Resources, Ministry of Natural Resources and Environment
Rama VI Rd., Bangkok, Thailand 10400

⁶World Gemstone Exploration & Mining Consultant Company Limited
1055/702 State Tower Bangkok Building, 32nd Floor, Silom Road, Bangrak, Bangkok, Thailand.10500

Abstract

Surface water and tailings from thirteen localities at Song Tho mine and in Thong Pha Phum district, both in Kanchanaburi Province, Thailand, were analysed by vacuum PIXE at Nishina Memorial Cyclotron Center. After determining concentrations, a human health risk by taking the water was estimated for all of the sampling locations. Average values of risk for Ba, As, Zn, Cu, Mn, Cr, and V are 13%, 2%, 1%, 1%, 11%, 22% and 13% respectively. An average for the Pb was calculated to be 14%.

The concentration of Mn, the ratio Zn/Fe and that of Cu/Fe showed clear correlations with pH measured for the water on site. But further research is necessary to understand what caused such correlations and to know what is the origin of detected elements in the water at the Song Tho mine and in Thong Pha Phum district.