

秋田県協和町畑鉍山の鉍山廃水と地下水の地球化学的特徴

石山大三^{*1}、鈴木伸哉^{*2}、佐藤比奈子^{*1}、水田敏夫^{*1}、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} 筑波大学生命環境科学研究科

305-8571 つくば市天王台 1-1-1

^{*3} 岩手医科大学サイクロトンセンター

020-0173 岩手県岩手郡滝沢村字留が森 348-58

1 はじめに

開発を終了した休廃止鉍山の坑道からは硫酸酸性水とともに重金属が流出することがある。このような重金属を含む水が下流域に流出すると、下流域に存在する土壌の汚染を引き起こし、農作物に被害を与えたり、そこに生活している人間に健康被害を与えたりする恐れがある。このような環境汚染を防止するための基礎的な研究として、休廃止鉍山から流出する坑内廃水の分布や地球化学的特徴を把握することが必要である。本研究では、重金属元素の拡散機構の解明とその防止のための基礎データを得ることを目的に、坑内廃水対策がすすめられている畑鉍床において、主要坑口が存在する北西流域だけでなく畑鉍床周辺全域を対象とし、主に湧水を採取し、酸性坑内廃水や鉍床周辺に湧出する地下水の分布と化学的特徴を検討した。

2 地質および鉍床概要

研究を行なった畑鉍床は、秋田県協和町羽後境南東 20km の所に位置する鉍床である (Fig. 1)。鉍床周辺の地質は、新第三系中新統の船川層の石英安山岩溶岩、同質凝灰岩類、黒色泥岩から構成されている¹⁾。鉍床は、おもに石英安山岩溶岩中に胚胎される金銀を伴う鉛-亜鉛-銅鉍脈鉍床である。畑鉍床は、1591 年 (天正 19 年) から 1971 年 (昭和 46 年) まで開発され、1936-1966 年の生産量は、粗鉍として約 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 %であった^{2), 3)}。鉍脈の走向は、おおむね N20° - 50° E, 60° - 70° NW (前平鉍体) であるが、網状の鉍体 (家の森鉍体) も存在する^{4), 5)}。本鉍山は、1971 年に閉山後、1972 年に鉍業権の放棄により義務者不存在となった。閉山後も本鉍床からは pH=3 程度の硫酸を主とする酸性の坑内水が流れ出していたが、坑内水位を上昇させ嫌気的な

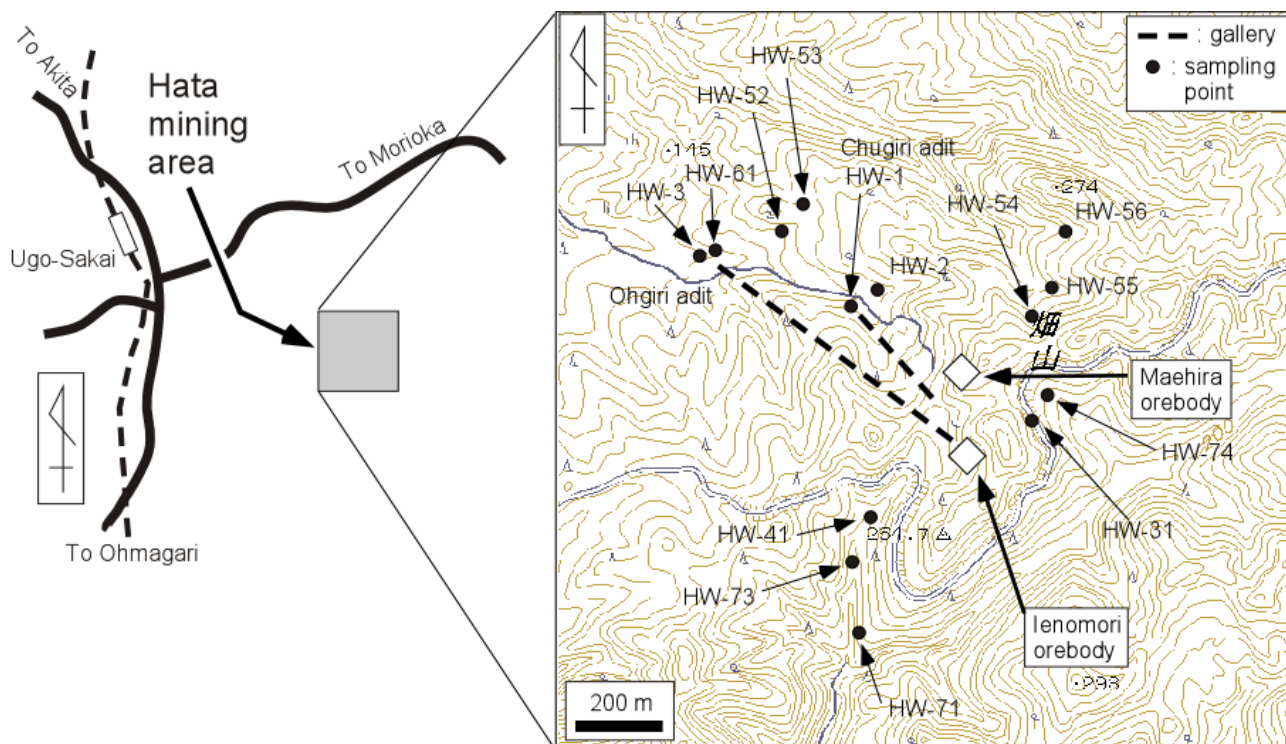


Fig. 1 Map showing the location of the Hata deposit and sampling sites.

環境を作り，黄鉄鉱の酸化による硫酸の形成を抑制することで水質改善を行うことを目的として秋田県によりセメントを用いた坑道閉塞や割れ目の充填工事が実施されている²⁾。今回検討した水試料は，水没している鉱床から坑道を経由して漏れ出てくる坑内廃水，鉱床近傍の野外地表面に湧出する地下水，鉱床から離れたところに野外地表面に湧出する地下水，河川水の水試料である。

3 試料採取法、試料調整法および測定法

鉱山廃水，湧水，河川水の採取を行う際には，現地で pH，Eh，流量，水温の測定を行った。流量の測定では，7.8 l のバケツ，1 l テフロンビーカー，1 l のメシリンダーを使い，直接流量を測定する方法とフロートを流して求めた流速，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整して採水した。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，実験室でのろ過後，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 CaCO₃ の沈殿を作り，その後生成した CaCO₃ 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。検討試料の位置を Fig. 1 に示した。PIXE 法のための分析試料は，試料溶液と等量の 10ppm の In 溶液を加えた混合溶液を作成し，その溶液 10μl 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

今回検討した畑鉦山大切坑坑口、中切坑坑口から流出する坑内廃水、大切坑上部に存在する中央低品位鉦石堆積場からの浸透水、畑鉦山南部の沢に存在する南部低品位鉦石堆積場からの浸透水、畑鉦山が存在する畑山周辺の山腹に湧出する地下水の分析結果を Table 1 に示した。畑鉦山大切坑坑口 (HW-3)、中切坑坑口 (HW-1) から流出する坑内廃水の流量は、それぞれ 309 l/min と 194 l/min で、流量は比較的一定しており²⁾、これらの水の流量は本地域では大きな流量である。畑鉦山南部の沢に存在する南部低品位鉦石堆積場からの浸透水 (HW-41) の流量は、556 l/min と大きな値を示している。これは、この浸透水の調査が降雨後 1 日後であったために大きな値を示していると考えられる。晴天が一週間ほど継続した後の調査では、本地点の流量はゼロであった。畑山周辺の山腹に湧出する地下水の流量は、105 l/min~0.45 l/min と変化に富むが、多くの湧水は 15 l/min 以下の流量である。湧水の中で特に大きな流量を示す湧水は、畑鉦山南部の沢の中に湧き出す湧水 (HW-73) で、105 l/min の流量を示している。今回の調査において、本地点の湧水の流量がゼロになることは観測されず、いつも多量の湧水が認められた。このことを考慮すると、本地点の湧水は、本地域の水系を考察する上で、主要な湧水のひとつと考えられる (Table 1)。

畑鉦山大切坑坑口 (HW-3)、中切坑坑口 (HW-1) から流出する坑内廃水の pH は、大切坑の廃水で 3.5、中切坑の廃水で 3.3 であった。中央低品位鉦石堆積場からの浸透水 (HW-61) と南部低品位鉦石堆積場からの浸透水 (HW-41) の pH は、それぞれ 3.6 と 4.3 であった。鉦床が存在する畑山周辺の山腹の湧水の pH は、3.4~6.6 まで変化するが、鉦床近傍で湧出する湧水ほど pH が低い傾向が認められ、鉦床から離れた所に位置する湧水は pH=6 以上の中性に近い値を示す (Table 1)。

Table 1 List of chemical compositions of the drainage water and spring water in the Hata mining area.

	1 HW-1	2 HW-3	3 HW-61	4 HW-41	5 HW-31	6 HW-2	7 HW-52	8 HW-63	9 HW-54	10 HW-55	11 HW-56	12 HW-71	13 HW-73	14 HW-74	
Drainage water from the Chugiri adit			Spring water at central ore dump	Spring water at south ore dump	Spring water near ore bodies	Spring water at outcrop near the Chugiri adit	Spring water in northern part of the mining area	Spring water in northern part of the mining area	Spring water in northern part of the mining area	Spring water in northern part of the mining area	Spring water in northern part of the mining area	Spring water at altered outcrop in southern part of the mining area	Spring water in southern part of the mining area	Spring water in southern part of the mining area	
Quantity of flow (l/min)	194	309		566		6				6	15	11	2.5	105	7.8
Water temperature (°C)	10	11.1	12.3	11	12.5	13	12.5	12	15	15	12.2	11.1	12.2	11.6	
pH	3.3	3.5	3.6	4.3	3.4	4.4	4.8	5.1	4.7	6.2	6.6	4.8	3.9	4.2	
(mmol)															
H	0.5012	0.3162	0.2512	0.0501	0.3981	0.0398	0.0158	0.0079	0.0200	0.0006	0.0003	0.0158	0.1259	0.0631	
Na	0.7047	0.6177	0.3984	0.3523	0.2201	0.2914	0.4759	0.3815	0.2632	0.3375	0.2144	0.3393	0.3828	0.3273	
K	0.1560	0.2532	0.1857	0.1849	0.2008	0.1100	0.1893	0.1504	0.1770	0.1701	0.1778	0.0332	0.0468	0.0299	
Ca	0.9606	1.7316	0.3271	0.0858	0.0853	0.0674	0.0838	0.0462	0.0392	0.0294	0.0891	0.0190	0.0961	0.0507	
Mg	0.9710	0.7612	0.4213	0.1086	0.1543	0.0782	0.0416	0.0498	0.0523	0.0605	0.0588	0.0337	0.1053	0.1016	
Al	0.5189	0.0927	0.4240	0.0437	0.0448	0.0296	0.0130	0.0683	0.1846	0.0185	0.0760	0.0558	0.0445	0.0259	
Si	1.1038	1.1928	0.7167	0.4251	0.1552	0.3347	0.5052	0.2040	0.2977	0.1129	0.5241	0.3418	0.2555	0.2742	
Mn	0.0127	0.0328	0.0068	0.0007	0.0024	0.0005	0.0005	0.0004	0.0004	0.0004	0.0007	0.0018	0.0000	0.0000	
Fe	0.2340	0.3186	0.0180	0.0013	0.0401	0.0054	0.0007	0.0198	0.1390	0.0076	0.0310	0.0144	0.0090	0.0029	
Cu	0.0047	0.0000	0.0042	0.0006	0.0005	0.0003	0.0000	0.0001	0.0002	0.0000	0.0001	0.0003	0.0006	0.0003	
Zn	0.0002	0.3808	0.0737	0.0029	0.0034	0.0015	0.0006	0.0015	0.0006	0.0005	0.0003	0.0031	0.0037	0.0014	
Pb	0.0006	0.0000	0.0010	0.0002	0.0004	0.0000	0.0000	0.0002	0.0007	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	
As	0.0008	0.0000	0.0003	0.0000	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	
Sr	0.0018	0.0057	0.0009	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003	0.0001	0.0002	0.0001	0.0002	0.0000	0.0003	0.0005	
SO ₄ ²⁻	3.4040	5.0945	1.8040	0.3016	0.4513	0.1604		0.0808	0.0824	0.0493	0.0522	0.1088	0.3253	0.2399	
Cl	0.2990	0.4669	0.3921	0.2842	0.3455	0.3771		0.3475	0.4756	0.4186	0.4084	0.3075	0.3060	0.2701	
NO ₃ ⁻	0.0228	0.0194	0.0210	0.0371	0.0250	0.0137		0.0074	0.0176	0.1097	0.0360	0.0105	0.0282	0.0399	
CO ₂ (aq)	0.4526	0.2397	0.5230	0.7414	0.1868		0.9486	0.6159			0.1085		0.3060	0.2780	
HCO ₃ ⁻	0.0004	0.0003	0.0010	0.0066	0.0002		0.0274	0.0381			0.1784		0.0010	0.0020	
CO ₃ ²⁻	3.8E-11	5.0E-11	2.0E-10	6.2E-09	2.0E-11			2.5E-07			3.0E-05		3.4E-10	1.5E-09	

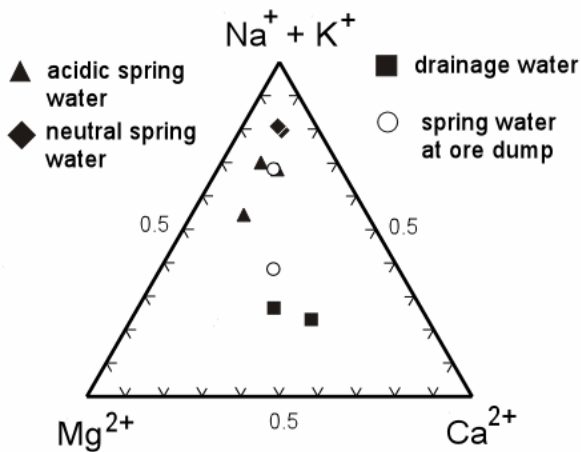


Fig. 2 Diagram showing molar ratios of Na+K, Ca and Mg concentrations in the drainage water and spring water in the Hata mining area.

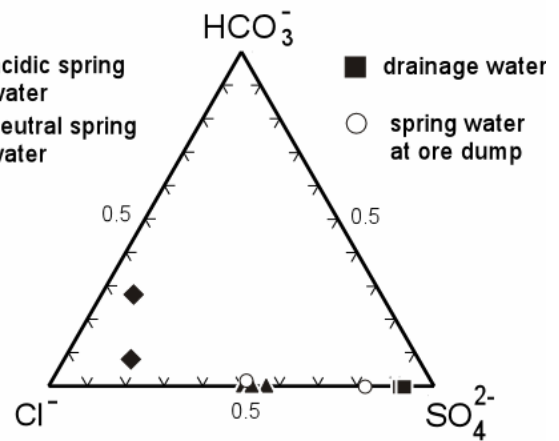


Fig. 3 Diagram showing molar ratios of HCO_3^- , SO_4^{2-} and Cl^- concentrations in the drainage water and spring water in the Hata mining area.

畑鉍山大切坑坑口 (HW-3), 中切坑坑口 (HW-1) から流出する坑内廃水の Na, K, Ca, Mg 成分の濃度は, 他の湧水よりも高く, Ca と Mg がモル比でほぼ等量で, 両元素の存在比が Na+K 濃度に比較して高いという特徴を持つ. 一方, 畑鉍床から遠く離れた地点に湧出する地下水は, Na を主成分とし, Ca と Mg 濃度が Na 濃度の約 1/10 程度である特徴を持つ. 畑鉍床の鉍体が存在する畑山の山腹から湧出する酸性の地下水の Na, K, Ca, Mg 成分の含有量は, 鉍床から遠く離れた地点に湧出する地下水中のこれらの元素の濃度と, 坑内廃水中のこれらの元素の濃度との中間的な値をもつ (Fig. 2, Table 1).

畑鉍床の二つの坑内廃水と鉍床周辺の酸性の湧水の硫酸成分の特徴は, 鉍体に近い所で形成された水ほど高濃度を示すことが特徴である (Fig. 3). 坑内廃水や湧水の全炭酸の濃度には違いは認められるものの, 鉍体から湧水までの距離と全炭酸の濃度の間には明瞭な関係は認められない. しかし, 鉍床から離れた中性に近い湧水では, 硫酸濃度は低く, 炭酸水素イオン濃度が相対的に高い特徴が認められる.

今回検討した坑内廃水や湧水に含まれる重金属元素は, 主に Fe と Zn であった (Fig. 4). 鉍体から直接流出している畑鉍山大切坑坑口 (HW-3) と中切坑坑口 (HW-1) の坑内廃水や低品位鉍石が集められている堆積場中央低品位鉍石堆積場からの浸透水は, pH が低く, 重金属成分の濃度も高い. 坑口からの坑内廃水に含まれる Pb 含有量は低く, 鉍石の Pb/Zn 比に比較して坑内廃水の Pb/Zn 比が低い特徴がある.

畑鉍床周辺の地質は, 新第三系中新統船川層の石英

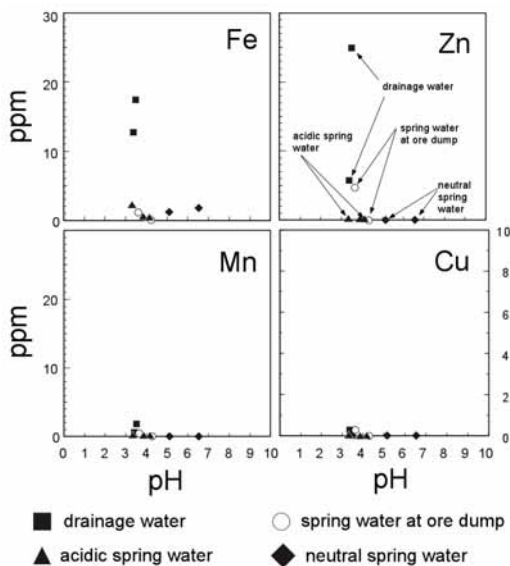


Fig. 4 Diagrams showing Fe, Zn, Mn, Cu concentrations in the drainage water and spring water in the Hata mining area.

安山岩溶岩，同質凝灰岩類，黒色泥岩であり¹⁾，石灰岩は認められない．石灰岩を欠く本地域の地下水や河川水では，Ca 濃度に比較してNa 濃度は高い．しかし，セメントによる坑道密閉処理や割れ目の充填を行われた大切坑や中切坑の坑口から流出する坑内廃水やコンクリートを用いた工事が行われた中央低品位鉍石堆積場からの浸透水は，鉍床から離れた天然の湧水の化学組成とは異なり，セメント由来と思われるCa とMg 成分がNa に比較して高い特徴を持つ (Fig. 2) ．このことは，セメントによる鉍害防止対策が行われた休廃止鉍山から流出する坑内廃水は，化学組成に基づきその地域の天然の湧水とは区別することが可能であることを示している．鉍床周辺の酸性の湧水には，坑口からの坑内廃水と鉍床から遠く離れたNa 成分に卓越する湧水との中間的な性質の湧水が存在する (例えば，HW-31, HW-73 など) ．これらの湧水の産状は，天然の湧水の産状に類似しており，産状からは坑内廃水が割れ目を通じて洩れ出してきた湧水なのか天然の湧水なのか区別できない．しかしながら，化学組成データからこれらの水は，坑内廃水の混合などの影響を受けた水であると考えられることも可能である．

5 まとめ

現在は休廃止鉍山となった畑鉍床の坑内廃水は，硫酸酸性で，鉍床から離れた湧水に比較してCa, Mg やZn, Fe 成分などの含有量が高い特徴をもつ．鉍床の近くの湧水には，畑鉍床の坑内廃水と天然の湧水の中間的な化学組成をもつ湧水がある．これらの湧水は，坑内に存在するCa, Mg に富む硫酸酸性溶液と本地域の天然の湧水との混合などにより形成された可能性がある．すでに鉍害対策を行った休廃止鉍山においては，休廃止鉍山周辺の種々の水の化学組成を調べることで，休廃止鉍山から流出する水の経路を把握することが可能になり，さらに効果的な鉍害防止策を行うための基礎的データを得ることができる．

文 献

- 1) 土谷信之，吉川敏之，5 万分の1 「刈和野地域の地質」図幅および同説明書，地質調査所，(1994) 63p.
- 2) 秋林 智，日本鉍業振興会助成 研究成果報告書，(2003) 51.
- 3) 山田敬一，須藤定久，佐藤壮郎，藤井紀之，沢 俊明，服部 仁，佐藤博之，相川忠之
全国金属鉍山基礎資料集，第1巻，東北日本，地質調査所報告，No. 260，別冊1，(1980) 194.
- 4) 日本鉍業会，日本の鉍床総覧 (下巻)，(1968) 264.
- 5) 進藤孝一，協和町の鉍山，秋田文化出版，(1994) 119.