

# 金属鉱床地帯の地下水流出からみた 流水中の重金属溶存量について

黒田 和男\*

## 1. はじめに

重金属含有酸性坑廃水対策に関する最近の情勢は、中和や重金属の除去処理の結果として発生する殿物の減量策などが成功して、処理は順調に進められている。一方では、環境保全に関する課題の中に、自然界に存在する重金属等の項目、すなわち健康項目ではカドミウム、鉛、砒素その他、生活環境項目では銅、亜鉛、溶解性鉄、溶解性マンガン、クロムに関して、「自然汚染によるものをどのように評価するか」がある。2004年に刊行された『日本の地球化学図』<sup>1)</sup>は、その課題の解決に寄与するものと考え、筆者は砒素についての見解を『日本の地球化学図』を引用しながら記述したことがある<sup>2)</sup>。

今回、機会があって1975年ごろに筆者が実施した調査研究成果を再検討した。その目的は、河川堆積物中の重金属元素分析値と流水中に存在する重金属等の水質を比較し、さらに『日本の地球化学図』を参照して、銅、亜鉛等のバックグラウンド値を考察することであった。とくに、流水中のイオン濃度は降水の影響をうけて常に変動しているが、ここではバックグラウンド値をもっぱら流水が地下水によって涵養される「基底流出状態における数値」として捉え、検討を行った。ここにその一部を紹介し、諸兄の参考に供したい。

本稿を執筆するに当たって、筆者・共同研究者による調査研究の発表からすでに30年以上を経過しており、その間に国際単位系(SI)の採用や現場測定機器、分析機器等の進歩に伴う分析法の進展には著しいがある。『日本の地球化学図』は、この最新の情報、最新の技術にもとづいており、本稿では、単位など可能な限り現在の用法に従ったが、分析法に関しては引用文献を参照し、比較して頂きたいことをあらかじめお断りしておく。

## 2. 従来の経緯

金属鉱床探査の手法のひとつに、「地化学探査」<sup>3)</sup>がある。この手法は、土壌や流水を系統的に採取し、その中に含まれる重金属元素や指標元素を分析し、分析値の散布状態から未知の鉱体の賦存を探る手法で、とくに開発予定地域の概査の段階で広く用いられ、その例には昭和30年代後半のウラン鉱床探査が挙げられる。しかし、本邦の銀・銅・鉛等の非鉄金属鉱床に関しては、地表直下の鉱体はほとんど明治前期までに採掘されてしまい、以後は近代化された鉱業活動の中で物理探査、試錐や探鉱坑道掘削による地下深部への開発あるいは潜頭鉱床の発見と採掘へ進んでいったため、地化学探鉱はあまり注目されなかった。

昭和40年代になって、貿易の自由化など、非鉄金属をめぐる世界の経済情勢の変化から、本邦では鉱山の休廃止が相次ぎ、ここで鉱山が操業を停止し、廃鉱となってもなおかつ坑口から流出を続ける坑水、あるいは堆積場等から湧出する廃水の対処が新たな課題として台頭した。昭和48年7月に「金属鉱業等鉱害対策特別措置法」が施行され、また技術開発的な部分に関しては、昭和40年代後半から50年代初めにかけて通商産業省(現在は経済産業省)では「閉山時における坑廃水対策調査」、工業技術院(現在は独立行政法人産業技術総合研究所)では公害特別研究「休廃止鉱山における坑水の抑制及び処理技術に関する研究」を実施した。鉱害防止対策実務に関しては、昭和48年10月に当時の金属鉱物探鉱促進事業団が金属鉱業事業団と改称され、そこに鉱害防止部門(現在は独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構(略称JOGMEC)、鉱害防止支援業務グループ)が設置されて、鉱業権が放棄されその結果地方公共団体が対策に当たっている休廃止鉱山を対象に、調査工事等の支援業務を行うほか坑廃水処理技術

\*くろだ かずお・〈元〉島根大学・〈元〉工業技術院地質調査所・理学博士・技術士(応用理学)

などの研究開発を実施してきた。

鉱業権者不在の休廃止鉱山のみならず、現に企業が実施している坑廃水処理についても、対策を維持・管理するに必要な問題意識は、その坑水あるいは廃水の発生機構を熟知することにある。上記の「閉山時における坑廃水対策調査」および「休廃止鉱山における坑水の抑制及び処理技術に関する研究」の地質調査所における研究の目標は発生機構の把握のための調査マニュアルの提示であり、流水・湧水を対象にする研究の方法は、往時は鉱床探査の一方法であった「地化学探査」手法を準用して<sup>4) 5)</sup>、発生源対策に寄与することとした。調査の基本的手法となった「水系調査法」<sup>6)</sup>は、現在も JOGMEC において発生源対策調査・工事の初段階の調査として用いられている。

### 3. 坑内水の水質形成機構の概要

重金属含有酸性坑水の発生機構に関して、筆者は最近も解説している<sup>7) 8)</sup>ので、本稿では概要だけを記述する。山体に涵養される降水は、山体を通過した後再び山腹斜面に現れるが、鉱床開発のために坑道が掘削され採掘跡空洞が展開すると、空洞に集まる地下水流が発生するほかに、坑内に送り込まれる削岩用水や圧縮空気的作用、さらに火薬の使用や掘削後の弛みによる岩盤亀裂の発生で、水と空気中の酸素による硫化鉄鉱の分解が促進されて硫酸が生成し、その硫酸がさらに他の硫化鉱物を分解して、ここに重金属含有硫酸酸性水が発生する。採掘が停止して、削岩用水や圧縮空気の送入が無くなっても、坑道や採掘跡空洞が残っている限り降水の浸透と通気は継続し、重金属含有硫酸酸性水の流出は永続することになる。

筆者が調査した地域は、後述する浅熱水性鉱脈型金・銀・銅・鉛・亜鉛鉱床が密集する地帯であるが、この地域にある操業停止直後の宝倉鉱山で坑内湧水、流水を対象に地質と水質の調査を行った結果、鉱床周辺では重金属含有硫酸酸性水が湧出しているが、非鉱化帯、稼行の対象にならない鉱化変質帯には、それぞれ pH、電気伝導率、主要溶存成分とくに Mg や  $\text{SO}_4^{2-}$  イオンの付加の程度に特徴があることが判明した<sup>9)</sup>。

後年になって室内実験から、鉱石の分解による

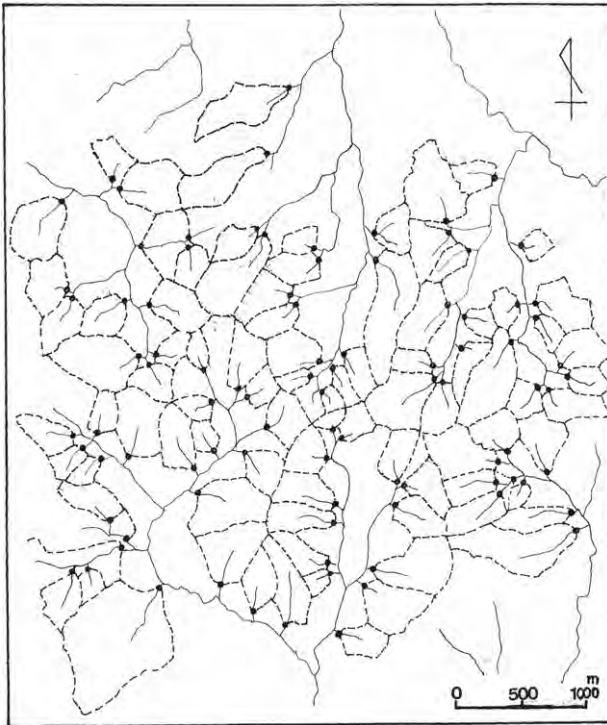
pH の低下は有酸素雰囲気下では速やかに進行していくことも明らかになった<sup>10)</sup>。

### 4. 調査研究対象地域の概要

研究対象地域は、秋田県北部の大館盆地と小坂盆地の中間に位置する起伏量 100~150m の丘陵地帯の一部分、約 20 km<sup>2</sup> の地域である。この地域の地表に露出する地層・岩石は、新第三紀中新世に堆積した酸性の軽石質凝灰岩、凝灰角礫岩を主体とし流紋岩質の溶岩を挟む一連の地層で、泥岩が挟在する。またこれら一連の地層を貫いて、流紋岩～石英安山岩岩脈が分布している。地質構造は、大館盆地、小坂盆地の沈降部に対応する隆起部であるが、落差の小さい断層沿いの場所以外は緩傾斜を呈し、研究対象地域はその中でも小規模の舟底状構造を呈する部分である<sup>11)</sup>。地域内の主な鉱山には宝倉鉱山があり、昭和 47 年まで鉱脈型鉱床を稼行した。また、地域内には潜頭鉱床として黒鉱の賦存が認められており、深沢鉱山として稼行されていた<sup>12)</sup>。

### 5. 調査研究の方法

地域内の河川表流水および河川堆積物の採取・分析に当って、地域内約 20 km<sup>2</sup> の中から 87 の小流域を選定し、各々の小流域の出口を測定点として、流水の採取を行った<sup>13)</sup>。ここでいう小流域とは、ひとつの流域のなかに表流水の水源が 1 つしか認められない流域区分のことで、そこで流水を採取・分析し、また流量を側定した結果は、その地域の最も細分化された流域として、統計処理の対象になり得るものである。本稿では、このような流域を「単位流域」と呼ぶことにする。ほかの 3 地点は、2 つの小流域の合流後の地点に設定した。ちなみに、2 つの単位流域が合流した後では、流量は両者の合算に、電気伝導率その他の水質は、負荷量値が両者の合算として現れ、合流を重ねた後は、合流範囲の平均化した値となる。対象とした単位流域の位置を 図-1 に示す。



図—1 単位流域区分図

河川表流水の調査は、昭和 51 年 10 月と昭和 52 年 9 月の 2 回、実施したが、とくに昭和 52 年 9 月は、長い無降水期間の後であって、ほぼ基底流出に近い状況下での測定値が得られた。なお、調査に当って、宝倉鉦山新沢通洞坑口から流出し中和処理を行っている坑水、堆積場から流出し同じく中和処理を行っている浸透水は除外し、調査当時にすでに廃鉦となっていたその他の鉦山の坑口跡は、単位流域の出口を避けた谷底に設けられている場合が多く、したがって単位流域の流水が合流した後の河川の水質に影響を与えているが、統計処理からは単位流域外のために除外されている。後述するように当地域は江戸時代から開発された鉦山地域であり、山腹斜面に開口していたと考えられる古い時代の坑口やズリ堆積物等の鉦業活動の痕跡が予想されるが、それらは地山と一体化して現認は困難であって、流水の分析結果からそれと推定される場合もあった。

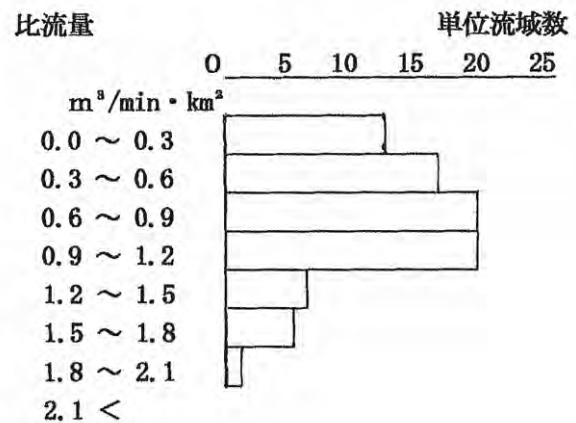
側定項目は、流量・水温・pH・電気伝導率(25°C に換算する)、分析項目は主要溶存成分として、Na・K・Ca・Mg・Cl<sup>-</sup>・SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>・pH4.8 酸消費量(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>とする)、重金属成分として、Cu・Zn・Pb・Cd・Fe・Mn であった。重金属成分の分析には、現場で

採取した直後の水試料は無色透明であったが、採取直後に 1:1 HCl を加えて酸性とし、室内分析に供したため、厳密な意味でのイオン状溶存成分ではないとしても、その条件で解析を行った。Fe については懸念があるが、後述するように、その他の重金属は、水酸化物の溶解度積と pH の関係から、結果としてすべてイオン状態にあると考えられた。

### 6. 比流量からの考察(基底流出の検討)

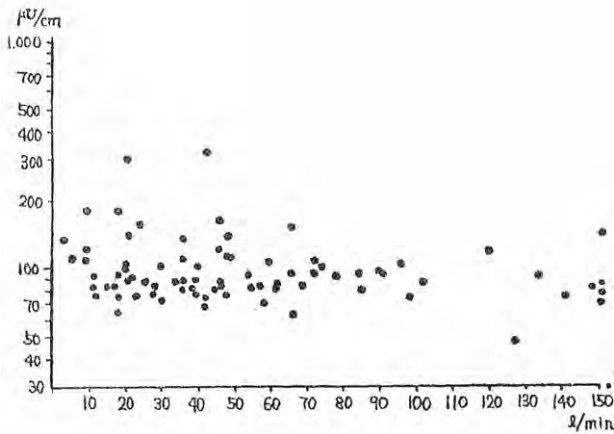
一般に山体内部の地下水面より深い位置に空洞が形成されると、もともと山腹斜面に向って流れていた地下水流に空洞に向う流れが生じるため、表流水となる流れが減少する。この研究対象地域には、宝倉鉦山新沢通洞坑が鉦脈採掘跡を貫いて、坑水の流出が認められることから、単位流域の一部には、流量が著しく少ないものがある筈である。

この観点から、昭和 52 年 9 月に調査した流量(単位 m<sup>3</sup>/分)を比流量(1 km<sup>2</sup>当りの m<sup>3</sup>/分)に換算してその度数分布を 図—2 に示す。



図—2 比流量の度数分布図

この図をみると、0~0.3 m<sup>3</sup>/分 · km<sup>2</sup> の単位流域が存在する。しかし、90 個の測定点について平均化した数値は、0.70 m<sup>3</sup>/分 · km<sup>2</sup> となり、1 日当りの流出高に換算すると 1 mm となり、日本の山地における標準の基底流出高と一致する。また、各流量測定点における流量と電気伝導率との関係を 図—3 に示す。



図—3 流量と電気伝導率との関係図

この図をみると間に流量と電気伝導率の間には全く相関は無い。また、昭和52年9月の全地点測定後、10月と11月に一部の測定点を対象に再測定を実施した。その結果、概して降雨後に $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が減少するのを見出したが、中には $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が増加する測定点もあった。これらの事実から、昭和52年9月の測定時は、地域内の単位流域は基底流出状態にあつて、降雨の影響を受けていないとして解析可能であることを示している。ちなみに他の地域で、日雨量40mmの降雨直後に流量・電気伝導率と流域面積との関係を実測した結果では、相互間に比例関係が認められた。

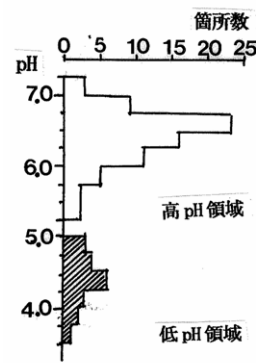
また、降雨直後に流水を採取・分析した場合、とくにズリ堆積物を通過した湧水では、上記とは逆に $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度が増加する場合があった。この鉱山の坑水は中性であり、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンに対応する陽イオンには $\text{Ca}^{2+}$ が $\text{Mg}^{2+}$ より多く、方解石を随伴鉱物とする鉱脈に由来する水質と考えられた<sup>14)</sup>。その機構として、ズリ堆積物中には普段は流通する空気によって鉱石が酸化されて水可溶性の塩が生成し、それが浸透する雨水によって流出するためと考えた<sup>14)</sup>。

## 7. 流水の化学分析結果からの考察

昭和52年9月の分析値は、気象条件と流量測定結果からほとんど基底流出状態にあり、単位流域ごとに得られた数値は、いわば天然のカラム実験の結果と考えられる。この条件で90個の分析結果を総合すると下記ようになる。

1) 当地域の流水のpH測定結果を度数分布図に

して 図—4 に示す。

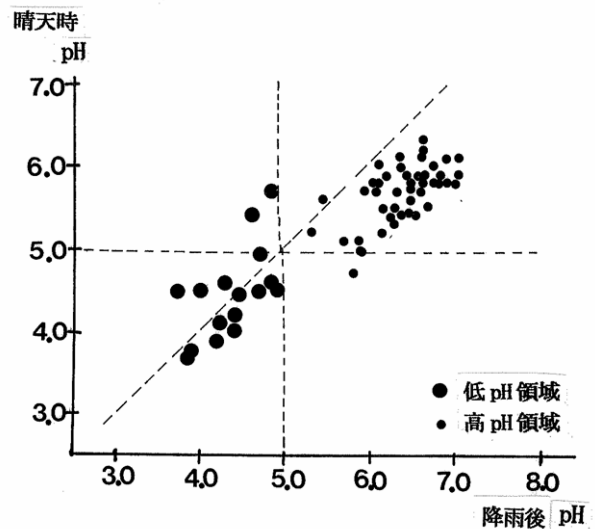


図—4 pHの度数分布図  
(斜線部分は低pH領域)

この図をみると、5.0を境に4.25～4.5及び6.5～6.75に極大値をもつ2つの正規分布を示しているように見られ、とくに5.0～5.25に入る単位流域は1つも無い

以降、本稿では、前者を「低pH領域」、後者を「高pH領域」と呼ぶこととする。これを地質と対応させてみると、顕著な粘土化変質帯、旧坑やズリ堆積物など鉱業活動の痕跡を持つ単位流域が低pH領域に、そうでない小流域が高pH領域に属している。

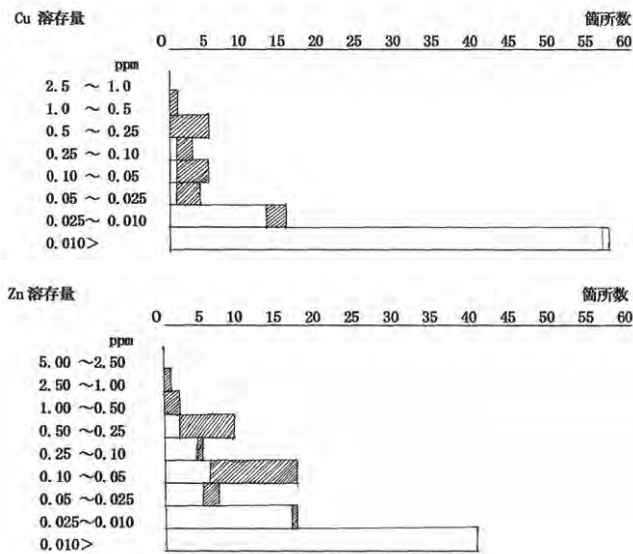
2) 昭和52年9月(晴天時)のpH測定値と、昭和51年10月(降雨後)のpH測定値とを比較して 図—5 に示す。



図—5 晴天時と降雨後のpH比較図

この図をみると、高pH領域では、1例を除いて降雨後のpHが低かった。しかし低pH領域では、pH値の変化にはバラツキがあり、6例は晴天時には依然低pH領域の中にあるものの、かなり上昇していた。

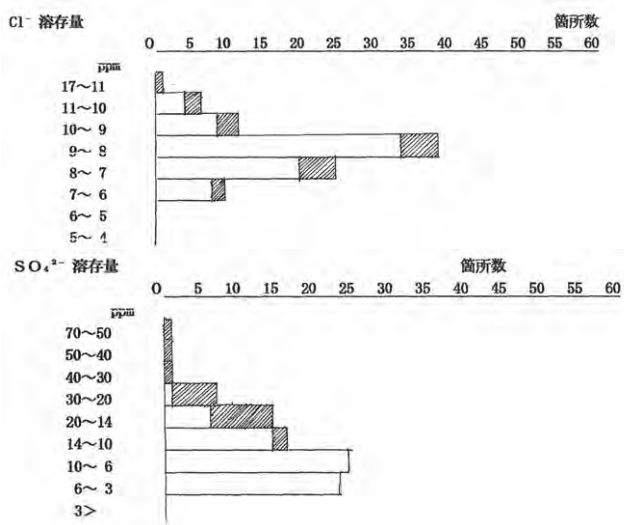
3) 重金属のうち、Cu、Zn の分析値を度数分布図にして図一6 に示す。



図一6 流水中の Cu、Zn の度数分布図

この図をみると、双方とも低 pH 領域で溶存量は大きくなる。Cu が Zn と異なるところは、高 pH 領域でも溶存量が大きいケースが存在することである。Cd、Pb については、0.003 以下もしくは検出限界以下が大部分であって、度数分布図は作成していない。なお、Fe および Mn も同様に低 pH 領域で大きくなるが、その散布状態は、後出の 図一8 を参照して頂きたい。

4) 陰イオンのうち  $Cl^-$  と  $SO_4^{2-}$  の分析値を度数分布図にして 図一7 に示す。



図一7 流水中の  $Cl^-$  と  $SO_4^{2-}$  度数分布図

この図では、 $Cl^-$  と  $SO_4^{2-}$  とは、全く異なった pH との対応を示している。すなわち、 $Cl^-$  は pH とほとんど関連をもたないのに対して、 $SO_4^{2-}$  が多い表流水は低 pH 領域にあつて、 $SO_4^{2-}$  濃度が pH を低下させる要因であることを示している。調査地域内の少なくとも対象とした単位流域内には温泉はなく、したがって  $SO_4^{2-}$  の起源は硫化鉱物であるとした。同じ比例関係は、pH と電気伝導度との関係にも顕著に現れている。

### 8. 河川堆積物調査とその結果

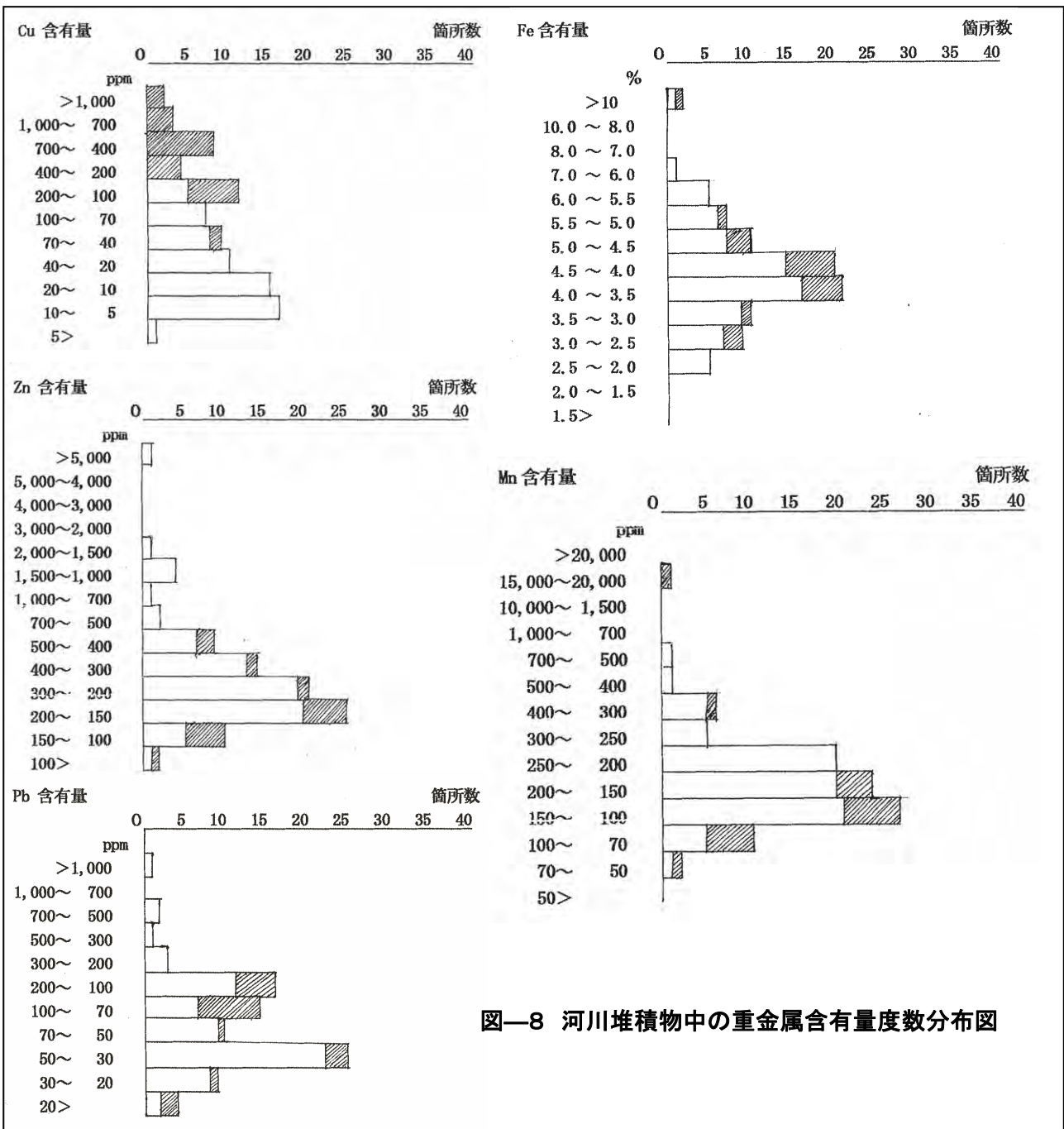
ここでいう「河川堆積物」は、単位流域の出口付近で、流水に常時晒されている河川底質堆積物を採取したものである。一般に斜面では常時風化生成物が生産され、それが重力や水の作用によって斜面を下降し、溪床に堆積しているが、それが常に水に晒されて移動している間は、いわば天然のカラムであつて、成分の一部は溶脱されて表流水中の溶存成分となっている。したがって、単位流域の河川堆積物を採取・分析した結果は、岩盤が風化（細粒化）・運搬されていく過程で、その中の成分が溶脱された結果を示しているとみてよい。

このような考え方から、河川堆積物の採取地点は流水の採取地点と同一とし、現場でステンレス製ふるいを用いて、スコップ等で採取した河川堆積物を、その地点の流水中で篩い分け、30 メッシュふるいを通過したものに対して、さらに室内で 80 メッシュ以下に粉碎し、分析に供した。

分析値を度数分布図にして 図一8（次頁）に示す。

この図からは、次の事実が判明した。すなわち、90 個の分析結果を度数分布で示してみると、大きくみて正規分布曲線を描く Fe と、ある一定の範囲に極大値があつて、それより小さい部分は急激に、大きい部分はゆるやかに度数を減じていく非対称の形をとる Cu、Zn、Mn の区別がある。Cd と Pb はやや不規則である。

採取地点の流水の pH と比較すると、pH に関係がないようにみえる Fe、高 pH 領域に集中する Cu、低 pH 領域に集中する Zn、Pb および Mn と明瞭な差が現れることが判明した。



図—8 河川堆積物中の重金属含有量度数分布図

9. 『日本の地球化学図』との比較検討

『日本の地球化学図』における試料の採取は、日本の主な本支流の合流点付近において、その河川の上流域から供給された細粒堆積物約 1 kg をスコップで行い、採取した試料は自然乾燥（風乾）後に 80 メッシュ以下の部分をふるい分け、その中の 0.2 g をフッ化水素酸処理して、Fe、Mn については ICP 発光分析法で、Cu、Zn、Cd、Pb については ICP 質量分析法で分析した。

東北地方における Cu、Zn、Cd、Pb の地球化学図をみると、研究対象地域はこれらの元素が著しく

高濃度で分析されている地域となっており、範囲として Zn 371~5,370 ppm、Cu 87.4~522 ppm、Pb 150~7570 ppm、Cd 1.34~19.7 ppm と東北地方では最高のランクに色塗りされている。これを、筆者が測定した数値と比較してもかなり高い範囲となっており、筆者の河川堆積物調査は、当時としても正確な調査であったと考えている。

『日本の地球化学図』には、日本全国における各元素の平均値、中央値、存在度等が記載されている。ここでは、平均値と中央値について筆者の河川堆積物調査結果との比較を表—1 に示す。

表—1 河川堆積物の分析値総括表

Cu (単位 ppm)				Pb (単位 ppm)				Fe (単位 %)			
日本の地球化学図		本研究		日本の地球化学図		本研究		日本の地球化学図*		本研究	
平均値	23.1	総合中央値	65	平均値	30.6	総合中央値	22	平均値	4.29	総合中央値	4.0
中央値	22.7	最頻値	30~50	中央値	27.4	最頻値	10~20	中央値	4.02	最頻値	3.5~4.0
低pH領域		中央値	55	低pH領域		中央値	450	低pH領域		中央値	4.2
		最頻値	35~50			最頻値	400~700			最頻値	4.0~4.5
高pH領域		中央値	75	高pH領域		中央値	11	高pH領域		中央値	3.9
		最頻値	70~100			最頻値	5~10			最頻値	3.5~4.0
*Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を Fe に換算											
Zn (単位 ppm)				Cd (単位 ppm)				Mn (単位 %)			
日本の地球化学図		本研究		日本の地球化学図		本研究		日本の地球化学図*		本研究	
平均値	118	総合中央値	230	平均値	0.518	総合中央値	0.19	平均値	0.101	総合中央値	0.13
中央値	107	最頻値	150~200	中央値	0.13	最頻値	0.10~0.20	中央値	0.096	最頻値	0.10~0.15
低pH領域		中央値	330	低pH領域		中央値	0.22	低pH領域		中央値	0.16
		最頻値	150~200			最頻値	0.10~0.20			最頻値	0.15~0.20
高pH領域		中央値	175	高pH領域		中央値	0.05	高pH領域		中央値	0.12
		最頻値	150~200			最頻値	0.00~0.10			最頻値	0.10~0.15
* MnO を Mn に換算											

### 10. 同一地点における河川堆積物と流水の化学分析値との比較

すでに述べたように、河川堆積物の調査は、流水の採取分析と同じ地点で行い、各地点相互間はそれぞれ単位流域として独立していること、かつ流水の採取時期はほぼ基底流出の状態にあったことから、個々の分析値をそれぞれ独立したものとして比較検討することが可能となる。検討の結果は下記ようになった。

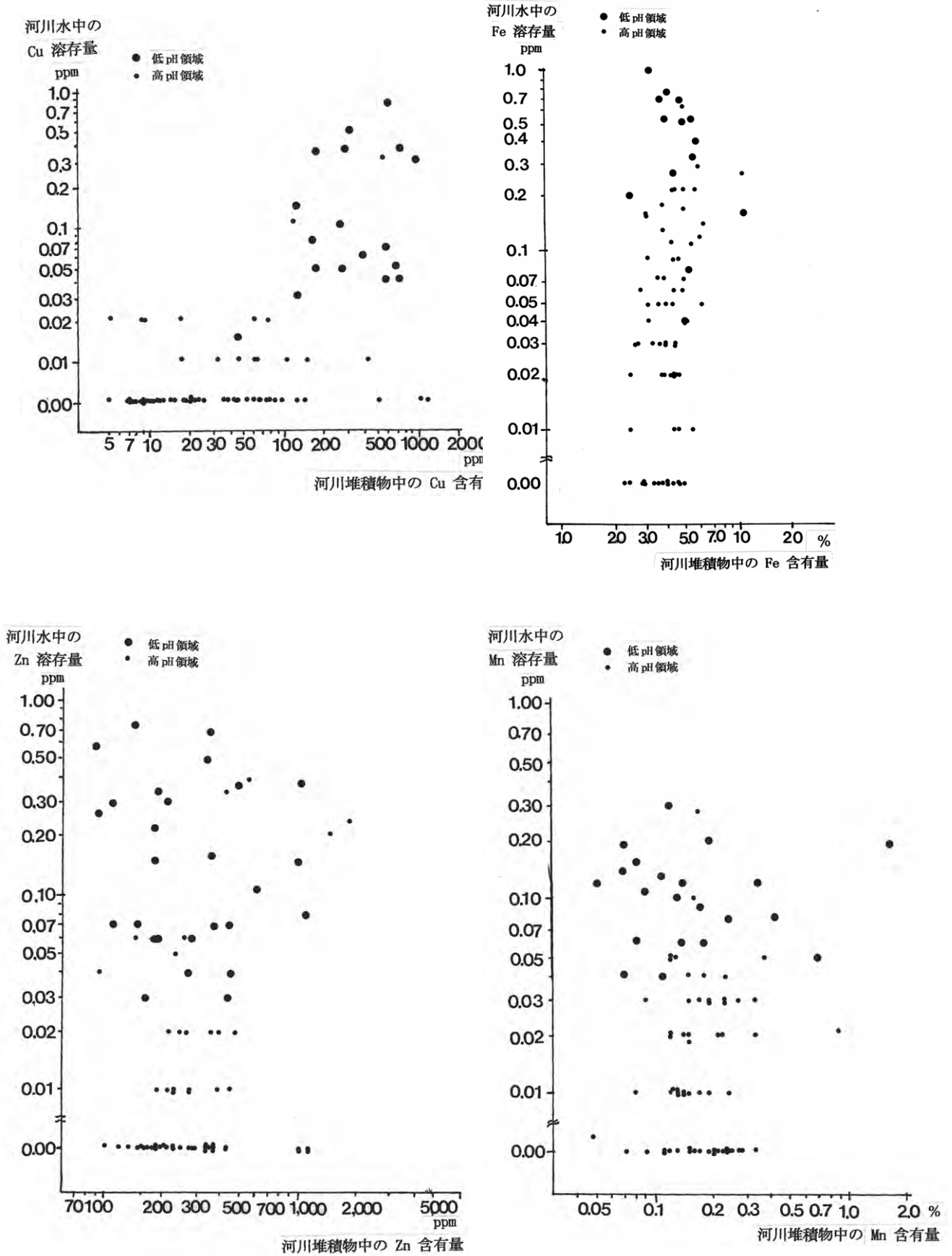
- 1) 河川堆積物採取地点の流水の pH と分析結果とを比較すると、流水の pH 区分、すなわち低 pH 領域と高 pH 領域で分布形態に差が現れる。すなわち、pH に関係ないものは Fe であり、含有量の大きいものに低 pH 領域が対応しているのが Cu、逆に含有量の小さいものに低 pH 領域が対応しているのが、Pb、Mn、Cd、Zn であった。
- 2) 河川堆積物中の Fe に関していえば、上記の分析法では、造岩鉱物中の Fe も分析値に含まれるため、黄鉄鉱などの鉄の硫化鉱物の含有量に関しては、別の分析法が必要になる。しかし、他の元素では、地質条件から考えて大部分が硫化鉱物起源とみてよい。この観点から、流水中の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度は同じく硫化鉱物起源であり、Fe 以外の流水中の重金属成分は、硫化鉱物が分解して生成した成分である。

3) 河川堆積物の採取地点における堆積物中の重金属成分と、流水中の同じ成分との関係を、各測定点ごとにプロットして図—9 (次頁) に示す。

この図を各元素別に比較すると、pH に依存している状況が明瞭に現れた。すなわち、Cu の場合には、低 pH 領域では河川堆積物中と同時に流水中にも高濃度の Cu が溶存しているが、高 pH 領域では河川堆積物中に高濃度の Cu があっても流水中にはほとんど Cu は認められない。Zn の場合には、むしろ pH が低領域の場合に堆積物中の Zn が少なく、流水中に Zn が多いため、Cu とは逆の関係になる。Fe、Cd の場合には pH と特別の関係はなく、Mn は Zn とよく似た関係を示している。

### 11. 土壌地化学探鉱との比較

東野 (1973) は、対象地域内にある宝倉本ひ上部に測線を設定し、5~10 m 間隔で地表下 50~60 cm の深度の部分を手動オーガーを用いて約 500 g 程度採取し、30 メッシュ篩を通過した試料をめのう乳鉢で 100 メッシュ程度に粉碎したもの 0.5 g をフッ化水素酸処理を施して水溶液とし、原子吸光分析法で分析した。その結果から、バックグラウンド値の平均値と範囲を示している。また宝倉本ひ鉱体上の異常値としての値を示しているが<sup>15)</sup>。この数値をすでに述べた河川堆積物の数値と比較して、表—2 に示す。



図—9 河川堆積物と流水中の重金属の関係散布図



表—2 土壤地化学探鉱との比較表

東野 <sup>1,5)</sup> の研究		本研究	
バックグラウンド		高 pH 領域	
Cu	平均値 16.2 範囲 (4~26)	中央値 11 最頻値 (5~10)	
Pb	平均値 23.0 範囲 (8~48)	中央値 75 最頻値 (70~100)	
Zn	平均値 99.7 範囲 (40~148)	中央値 175 最頻値 (150~200)	
鉱体からの分散異常値		低 pH 領域	
Cu	平均値 139.3 範囲 (48~320)	中央値 450 最頻値 (400~700)	
Pb	平均値 183.0 範囲 (56~324)	中央値 55 最頻値 (35~70)	

両者を比較するには、土壤地化探が残積土を対象にしているのに対して、河川堆積物は、残積土が重力や流水によって移動し、河道内に堆積したものであるから、単純な比較は出来ないが、バックグラウンド値を高 pH 領域、鉱脈上を低 pH 領域に対応してみると、Cu は河川堆積物に集積されやすく、Pb は集積されにくいことを示していることが出来る。Cu、Zn のバックグラウンド値は、高 pH 領域の河川堆積物中の含有量とよく似た数値をもっているため、非鉱化帯の風化生成物が移動し、それが分析されていると判断する。

## 12. 水質環境としての考察

すでに述べたように、本稿におけるデータは、単位流域についてその出口（厳密には流水があつてしかも河川堆積物が採取できる条件にある場所）で採取した河川堆積物の細粒分と、その流水の化学分析値・pH・電気伝導率である。測定時期は長い無降水期間後のほとんど基底流出の時期であり、流水は、単位流域内に貯留されている地下水である。図—8 を水質環境の目で読み取ると、下記ようになる。

1) 流水の pH に関しては、低 pH 領域と高 pH 領域に区分されるが、低 pH 領域はすでに、生活環境項目の下限である 5.8 以下であり、高 pH 領域

とした流域でも 4 例が 5.8 に達していない。流水の pH の最頻値は 6.6~6.8 である。

2) 流水の Cu 溶存量（濃度）は、低 pH 領域と高 pH 領域とで、明瞭な差があり、高 pH 領域の上限は 0.30ppm であった。また高 pH 領域では、0.015ppm が 1 例あり、それを除くと 0.03ppm が下限となっていた。上限は 0.9ppm であるが、生活環境項目の基準値 3.0ppm（法令にある単位は mg/l であるが、本稿では以下この表現で記述する）はクリアしていた。低 pH 領域では、流水中の Cu が多ければ河川堆積物の Cu 含有量も大きくなるが、これを流水が流下中に Cu を溶存するよりは、むしろ双方は同じ発生源、換言すれば鉱化変質帯に起因していると考えたい。

3) 流水の Zn 溶存量は、Cu と同じく、低 pH 領域と高 pH 領域とで明瞭な差があるが、低 pH 領域の下限と高 pH 領域の上限との重複の度合いは、Cu よりも大きい。分析値の上限は 0.70ppm であった。河川堆積物中の Zn 含有量の範囲は、低 pH 領域と高 pH 領域でもほとんど変わらず、この点は Cu とは逆の傾向にあった。ただ、土壤中の Zn 含有量が、河川堆積物に比較して著しく少ないことを考慮すると、流下中の流水への付加が考えられる。

4) 流水の Mn 溶存量は Zn と同じパターンを示し、上限は低 pH 領域で 0.30ppm、高 pH 領域は 3 例を除くと 0.045ppm であった。河川堆積物中の Mn 含有量との関係は、低 pH 領域と高 pH 領域でもほとんど変わらず、Zn と同じ傾向にあるものの、Fe と同様に溶解性の Mn は酸化に伴って沈殿物になっていく傾向から考えると、流下中に Mn が付加されるとは考えにくい。

5) 流水の Fe については、すでに述べたとおり、 $Fe^{3+}$ としては存在し得ない pH 領域があるが（pH 3.6 の理論値で約 0.02ppm）単位流域内の地下水流出の条件から、 $Fe^{2+}$ （溶存鉄）としての存在が考えられる。溶存鉄とした場合、低 pH 領域で 1.0ppm、高 pH 領域で 1 例を除いて 0.30ppm であった。河川堆積物中の Fe 含有量との比較は、造岩鉱物中の Fe も同時に分析していることから出来ない。

6) 硫化鉄鉱の酸化・分解によって生成する硫酸

による湧水の pH は、筆者の経験では 3.5 程度であるが、湧水点ですでに pH 3.5 の水があり、これが非鉍化帯起源 (pH 7 程度) の流水によって希釈されてその単位流域の出口の pH になると仮定すると pH 3.5 の水が 10 倍に希釈されて 4.5 になる。本研究地域の単位流域の範囲では、10 倍の希釈がほぼ限界であり、これが本研究地域で pH 5.0~5.2 が欠けている理由であると筆者は考えている。

以上の事実を総合すると、低 pH 領域では、pH や重金属濃度はすべて鉍化変質帯に起因しているとして差し支えない。ただ、明治前期以前のズリ堆積物中に間隙水があり、これが pH 低下の原因であることも予想されるが、調査当時の現認は不可能であった。

上記の単位流域からの流水が「本流」に流れ込んだ場合、pH 条件によっては、Cu は水酸化物として沈殿する。Fe も水酸化鉄 (III) として沈殿するとともに、pH の低下が生じる。しかし Zn に関しては水酸化物としての沈殿はなく、pH は生活環境基準を充たしていても、負荷量として残留し、かなりの濃度で検出される場合が考えられる。

### 13. 結語—今後の課題

本稿では、浅熱水性鉍脈型鉍床が分布する地域で、単位流域ごとに河川堆積物と流水の水質を測定し、それを相互比較して、鉍化変質帯に由来する水質の特徴を引出したケーススタディである。

日本列島にはキースラーガー型、スカルン型など各種の鉍床タイプがある。いずれの鉍床タイプでも露頭部には「焼け」(硫化鉄鉍石の酸化分解による赤変部)があり、古い時代にそこから採掘が開始された。

逆に、「焼け」は、重金属含有酸性水の発生源となるが、多くは採掘跡空洞や坑道を通じて重金属含有酸性坑水として処理の対象となっている。しかし、採掘の対象にならない鉍化変質帯があり、水文地質構造や地形が水を集めやすい条件にあると、合流に伴う pH の上昇によって、銅は沈殿除去されても、亜鉛や鉛は、はるか下流にまで残る可能性がある。

ふつう、鉍山の坑廃水処理場は疎水坑道の出口

より下流側にある。疎水坑道が長距離にわたって鉍脈 (採掘跡空洞) を貫いている場合には、はるか遠方の山頂付近に重金属含有酸性水の発生源があり、坑廃水処理効果に影響を及ぼす可能性を否定できない。これの調査として、水系調査に加えて河川堆積物調査を併用して、その結果からバックグラウンド値の評価を行う手法がある。これには、鉍床の地化学探鉍が対象となる元素だけを分析すればよいのと異なり、少なくとも pH、電気伝導率、鉍石起源の成分である  $\text{SO}_4^{2-}$ 、Mg、Ca とのバランスを調べる必要がある。

本稿がその際のデータ解析の参考になれば幸いである。

### 引用文献

- 1) 今井 登ほか 10 名：日本の地球化学図—元素の分布から何が分かるか？、独立行政法人産業技術総合研究所地質調査総合センター，209p, 2004.
- 2) 黒田和男：日本列島における地下水中の砒素のバックグラウンド値に関する若干の覚書，地下水技術，48(5)，9-16.
- 3) 東野徳夫：金属鉍床の地化学探鉍の手引き，地質ニュース，139，22-29，1966.
- 4) 坂巻幸雄：鉍床をとりまく水—探査、開発から坑水処理まで—，地質ニュース，337 (地質調査所創立 100 周年記念号)，286-287，1984.
- 5) 坂巻幸雄・黒田和男・永井 茂：休廃止鉍山による環境汚染を防ぐために—水文地質学・鉍床学の視点から—，地質ニュース，301 (環境科学における地質学の果たす役割特集号)，40-51，1979.
- 6) 関 陽児：鉍害防止のための水系調査法，ぼなんざ，164，14-33. 165，12-32. 166，3-27，1987.
- 7) 黒田和男：地下水の水質とその起源，地下水技術，46(12)，3-20，2004.
- 8) 黒田和男：湛水した金属鉍山採掘跡空洞の「洞穴水」に係る模型実験，地下水技術，47(3)，1-14，2005.
- 9) 黒田和男・菅野敏夫・坂巻幸雄・永井 茂・藤井敬三：休廃止鉍山における坑水の抑制と

- 処理技術に関する研究—地質調査所における研究成果—, 昭和 49 年度国立機関環境保全試験研究成果集, 49-1, 3-12, 1975.
- 10) (財) 資源環境センター: 平成 6 年度河川整備基金助成事業, 河川環境に影響を及ぼす鉱化作用を受けた岩石の溶出に関する試験研究報告書, 1994.
- 11) 藤井敬三・坂巻幸雄・上村不二雄: 秋田県北鹿地域中央部宝倉鉱山付近の地質及び構造, 地質調査所月報, 28, 753-762, 1977.
- 12) 中嶋輝允: 5 万分の 1 北鹿地域鉱物資源評価地質図及び説明書, 特殊地質図 (27), 地質調査所, 107p, 1989.
- 13) 黒田和男・坂巻幸雄・菅野敏夫・永井 茂: 休廃止鉱山における坑水の抑制と処理技術に関する研究—地質調査所における研究成果—, 昭和 52 年度国立機関環境保全試験研究成果集, 54-1, 3-13, 1978.
- 14) 黒田和男・坂巻幸雄・望月常一: 休廃止鉱山における坑水の抑制と処理技術に関する研究—地質調査所における研究成果—, 昭和 50 年度国立機関環境保全試験研究成果集, 52-1, 3-13, 1976.
- 15) 東野徳夫: 鉱床地域における土壌中の微量元素の含有量について—とくに亜鉛、銅、鉛、ニッケル、コバルトおよび銀—, 鉱山地質特別号, 5 (自然界における微量元素の存在量について), 19-24. 1973.