

大分県木浦鉱山廃石場から漏洩するヒ素の挙動

A behavior of arsenic in drainage from arsenic mine dump in Kiura mine

小竹 由紀[1], # 福士 圭介[2], 佐藤 努[3], 柳瀬 信之[4]

Yuki Odake[1], # Keisuke Fukushima[2], Tsutomu Sato[3], Nonuyuki Yanase[4]

[1] 金沢大・理・地球, [2] 金沢大学・自然科学・地球環境科学, [3] 金沢大・院・地球環境, [4] 原研・陸域研

[1] Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa University, [2] Global Environmental Science and Engineering, Kanazawa Univ, [3] Global Environ. Sci. Engineer., Kanazawa Univ., [4] Terres. Res. G., JAERI

http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Environmental_Mineralogy/

【はじめに】ヒ素はセレンやヨウ素と同様に溶液中で陰イオンとしてふるまう元素である。ヒ素は生物相に毒性を及ぼすほか生活用水の水質に影響を与えるため、その挙動の理解が望まれている。日本には多くのヒ素鉱山が存在したが、その全てが休廃止鉱山となっている。これらの休廃止鉱山では、鉱害防止工事や排水管理が実施されているが、その管理は半永久的に行わなくてはならず多大な費用を要する。環境への負荷が少なく安価なコストで処置を行うためには、排水中におけるヒ素の挙動を理解することは重要である。筆者らはこれまでに群馬県西ノ牧鉱山において酸性・酸化的環境におけるヒ素の自然浄化機構を明らかにした。本研究では中性・還元的な地球化学的特性を有する大分県木浦鉱山から漏洩する流水中のヒ素の挙動を明らかにした。

【方法】木浦鉱山廃石場の表面は覆土され側面には堰堤が設けられているが、堰堤下部に取りつけられている排水口から汚染水が流出している。汚染水は廃石場を迂回して設けられている U 字溝を流れる河川水と混合し、さらに下流域で本地域の主要な支流と合流する。2001 年 4 月および同年 12 月本廃石場周辺において、pH, Eh, 電気伝導度の測定とパックテストによる全鉄、2 価鉄の簡易定量を行った。また測定箇所の水を採取し、廃石場周辺や河床に生成していた沈殿物を採取した。なお水試料は 0.2 μm 径のメンブレンフィルターによってろ過し、一部は高純度硝酸を添加した。水試料は実験室において、塩酸滴定によるアルカリニティ測定、ICP-MS およびイオンクロマトグラフィーによる溶存種の定量分析に供した。沈殿物については、走査型電子顕微鏡観察、粉末 X 線回折分析、赤外分光分析および 6M 塩酸試薬・0.3M シュウ酸アンモニウム試薬による選択的抽出法によりキャラクタリゼーションを行った。さらに地球化学コード The Geochemist's Workbench (GWB) を用いて現地水質の地球化学モデリングを行った。

【結果と考察】排水口から流出する汚染水は中性・還元的であり、高濃度の硫酸・鉄・ヒ素を含む。汚染水は廃石場内部において硫酸鉄鉱や黄鉄鉱が雨水と反応し酸化溶解することで発生したと考えられる。通常硫化物が酸化溶解すると溶液は酸性を呈することが知られている。GWB による反応モデリングから、廃石場内部の還元的な環境における Fe(III)の Fe(II)への還元、および重炭酸イオンを含む地下水の混合によって、本環境にみられる中性 pH が達成されることが予測された。

汚染水中のヒ素濃度は U 字溝を流れる河川水と混合した後大幅に減少する。排水中の硫酸濃度の減少率から河川水との希釈率を求めると、ヒ素は単純希釈によって説明される以上に濃度を減じていた。一方河床に生成した沈殿物はヒ素を約 40mg/g の高濃度に濃集しており、排水中のヒ素の一部は沈殿物によって取りこまれていることが示唆された。これらの沈殿物は粉末 X 線回折分析からシュベルトマナイトおよびフェリハイドライトであることが認められた。シュベルトマナイトは酸性・酸化的な環境においてのみ生成が認められている鉱物であり、本排水の水質条件における生成の報告例はない。また GWB による排水水質の speciation-saturation 分析からもこれらの鉱物の生成は説明できなかった。一方走査型電子顕微鏡観察から沈殿物中に鉄細菌の老廃物に特徴的な物質が多数確認されたため、鉄細菌が触媒となり多量の鉄質沈殿物が生成したと推測した。すなわち鉄細菌の代謝活動により Fe(II)は Fe(III)へと変化し、溶液中で溶解度の低い Fe(III)は低結晶性鉄鉱物として沈殿する。特に酸化程度が高い場合、Fe(III)の加水分解によって溶液中の pH は大きく低下しシュベルトマナイトの生成を可能にすると考えられる。この鉄細菌による Fe(II)の酸化は測定した流水の pH, Eh に影響を与えていないことからごく局所的な部分において起こっていると考えられる。また speciation 計算から排水中のヒ素は As(III)として優勢に存在していることが予測されたが、鉄質沈殿物の赤外分光分析から、As(V)として収着されていることが認められた。鉄質沈殿物が鉄細菌の関与によって生成しているのであれば、鉄細菌の酸化作用のおこる局所的な部分では、Fe(III)/Fe(II)の上昇により系の酸化還元電位も局所的に増加し、ヒ素は酸化され As(V)として鉄質沈殿物に収着されると説明できる。本地域において水質条件からは生成が予想されない鉄鉱物の沈殿と鉄鉱物へのヒ素の収着が下流域へ流出するヒ素の浄化に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。