

論文

# 鉱山廃水の消石灰処理後の鉱物化作用と重金属の取り込み

佐藤大介\*・田崎和江\*\*

\*金沢大学大学院自然科学研究科

\*\*金沢大学理学部

\*\*〒920-1192 金沢市角間町

## Mineralization and Heavy Metal Interaction after Lime Treatment of Mine Drainage

Daisuke SATO\* and Kazue TAZAKI\*\*

\*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192 Japan

\*\*Faculty of Science, Kanazawa University

Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192 Japan

### Abstract

Heavy metals in sediments after treatment of mine wastewater from Ogoya Mine, Ishikawa Prefecture, Japan, was mineralogically investigated. Acidic wastewater (pH 3.5) which flows out from pithead, contains high concentration of heavy metals. In this mine, neutralizing coagulation treatment is going on using slaked lime (calcium hydroxides:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Core samples were collected at disposal pond to which treated wastewater flows. Mineral assemblages and chemical compositions of core samples were analyzed. X-ray powder diffraction (XRD) analyses indicate that upper parts of cores are rich in calcite, whereas deeper parts of cores are rich in gypsum and ettringite. Smectite with heavy metals are found in 87-90 cm of core samples. Scanning Electron Microscopy (SEM)-Energy Dispersive X-ray analyses (EDX) and Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) show that heavy metals, such as, Fe, Mn, Cu and Zn are concentrated in calcite, gypsum, ettringite, and clay minerals. The results indicate that heavy metals in wastewater are mineralogically fixed in solid phases of calcite, gypsum, ettringite and smectite.

**Key words:** heavy metals, slaked lime, calcite, gypsum, ettringite, smectite mine drainage.

### 1. はじめに

硫化鉱物を採掘する鉱山において生じる酸性廃水の中和処理には、一般に、生石灰 ( $\text{CaO}$ ) や消石灰 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) が用いられる。廃水の酸性の程度や存在する重金属イオン濃度に応じて、様々

な量の  $\text{Ca}^{2+}$  が系の中に投入され、二次沈殿物が生成される<sup>1)</sup>。石川県の尾小屋鉱山では、鉱山廃水の中和処理のために消石灰の投入が行われており、処理廃水の流入する沈殿池の堆積物中にはカルサイト、ジブサム、エトリンガイトが二次的に生成されている<sup>2)</sup>。

一方、これらの処理によって沈殿・堆積した重金属は非分解性で底質等への蓄積性も高いため、廃水処理について評価を行う際には、水中のみならず底質中の重金属の存在形態をも含めた分析が必要である。また、処理物からの有害物質の再溶出による二次汚染の可能性、経時変化に対する安定性についても評価を行う必要がある。沈殿池に運び込まれる重金属は堆積物中で、様々な構成成分と結びつき、多様な物理化学的形態で存在すると考えられている<sup>3)</sup>。Davis et al.<sup>4)</sup>は、石灰処理法が廃石中の酸の発生を緩和し、長期的に持続可能な方法であると報告している。また、工業的には、水和による凝結作用を利用して重金属を含む廃水を安定化、固定化する処理が行われている<sup>5)</sup>。しかし、一度堆積した消石灰と重金属がどのように結びつき、存在し、経時変化をするのかについては不明な点が多く残されている。そこで、本研究では、消石灰によって中和処理された鉱山廃水が流入する沈殿池の堆積物をボーリングし、採取したコア中に生成した鉱物や取り込まれた重金属の堆積物における存在形態および元素濃度の検討を行った。その結果、カルサイト、ジブサム、エトリンサイトおよび粘土鉱物への重金属の取り込みが明らかになったので報告する。

## 2. 試料

研究地の尾小屋鉱山（石川県小松市）(Fig.1) は、1878年（明治14年）に操業が開始され、1971年（昭和46年）に閉山するまで、黄銅鉱、黄鉄鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱等の採掘が行われていた<sup>6)</sup>。

尾小屋鉱山では、坑口（第六立坑）から高濃度の重金属を含む酸性の廃水（pH 3.5）が流出し続けており、現在も消石灰による中和処理が行われている。消石灰は、廃水を沈殿池に導水するための排水路や沈殿池に投入されている。処理された廃水は沈殿池からシックナーに導水され、必要に応じてさらに消石灰や水酸化ナトリウムによる処理を行って pH を調整し、その上澄み部分をオーバーフローさせ、梯川の支流の郷谷川に流している (Fig.1)。過去の堆積物およびその中に含まれる重金属の経時変化を調べるため、沈殿池の北側

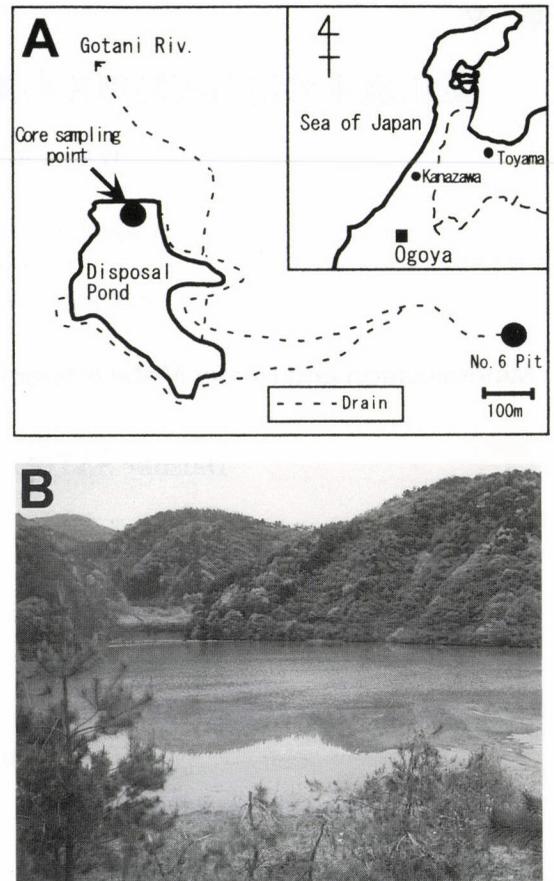
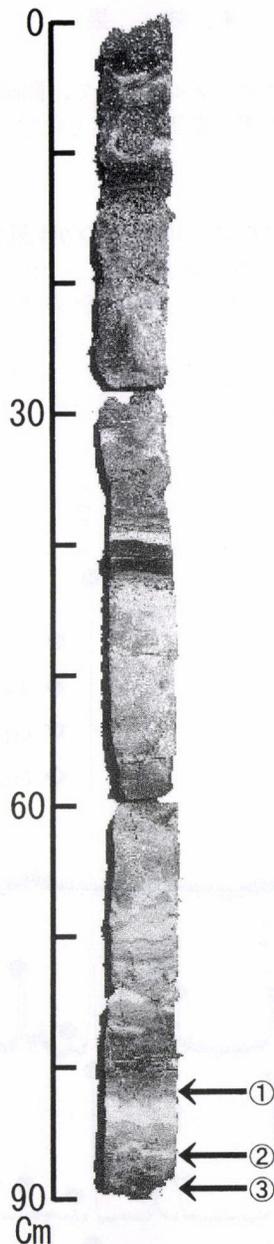


Fig.1 Location of Ogoya Mine, Ishikawa Prefecture (A). An arrow shows sampling point. Photograph of disposal pond and the general view (B).

において堆積物をボーリングし、直径 6 cm、深さ約90 cm のコアを採取した (Fig.2)。採取は2000年6月3日に、丸東製作所製浅孔用シン・ウォール・サンプラーを用いて行った。なお、この沈殿池では、ほぼ20年前から沈殿物の堆積が続いている。採取したコアサンプルは、全体的に泥質で、礫などは含まれない。また、上層は褐色を呈し、下層にかけて次第に褐色が薄くなり、青灰色に漸移する。試料は自然乾燥させた後、走査型電子顕微鏡 (SEM) および電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) 観察試料とし、一部は粉末にして X 線粉末回折分析 (XRD) 試料とした。



- ①: EPMA analysis of calcite, gypsum and ettringite.  
 ②: SEM analysis of calcite and gypsum.  
 ③: SEM and EPMA analysis of ettringite.

Fig.2 Core sample collected from disposal pond in Ogoya Mine, showing layered structure.

### 3. 分析・観察方法

#### 3.1. コアサンプル中の間隙水の pH 測定

採取したコア中に含まれる間隙水の pH を深さごとに測定した。測定機器は、HORIBA カスタニー LAB F-24 に、電極 SE-1700GC を取りつけたものを使用し、電極を直接コアに突き刺し、間隙水の pH を測定した。

#### 3.2. X 線粉末回折分析 (XRD)

コアサンプルの構成鉱物を、深さごとに X 線粉末回折分析により分析した。分析には理学電機製 RINT1200 型 X 線回折装置を使用し、CuK $\alpha$  線を用いて電圧 40 kV、電流 30 mA で測定した。

不定方位試料 (全岩試料) の分析には、堆積物を自然乾燥させ乳鉢で粉碎した粉末試料をガラス板に詰めたものを使用した。

定方位試料の分析には、粉末試料 1 g に対し 40 ml の 1 mol/l 塩酸で 1 時間振蕩させ、コクサン製卓上遠心機 H-26F を用いて 2  $\mu$ m 以下の粒度分を分離・濃縮したものをスライドガラスに塗布し、乾燥させたものを使用した。また、粘土鉱物の同定のため、未処理のもの他にエチレングリコール処理を施したものについても分析を行った。エチレングリコール処理試料は噴霧法で作成した。

#### 3.3. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散 X 線分析 (EDX)

採取した堆積物を自然乾燥させたものをカーボンの両面テープでプラスチック製の試料台に接着し、カーボン蒸着を施し観察した。走査型電子顕微鏡は、日本電子製 JSM-5200LV 型を使用し、加速電圧 25 kV で観察を行い、さらに特性 X 線を用いて各元素の濃度分布図を得た。エネルギー分散分析は、走査型電子顕微鏡に取り付けられたフィリップス製 EDAX PV-9800TD 型エネルギー分散型 X 線分析装置を使用し、加速電圧 25 kV で分析した。

### 3.4. 電子線プローブマイクロアナライザー分析 (EPMA)

自然乾燥させたコアサンプルの深さ 81-84 cm および 87-90 cm の部分を瞬間接着剤で固定・包埋したものを灯油を用いて研磨し、研磨片試料とした。試料は炭素蒸着した後、日本電子製 JXA-8800R を用いて電流  $2.0 \times 10^{-8}$  A, 加速電圧 15 kV, ビーム径  $3 \mu\text{m}$  で定量分析を行った。なお、用いたスタンダードは, JEOL O16 (Al), O20 (Mn), O21 (Fe), および ASTIMEX STANDARDS (Ca, S, Cu, Zn) である。

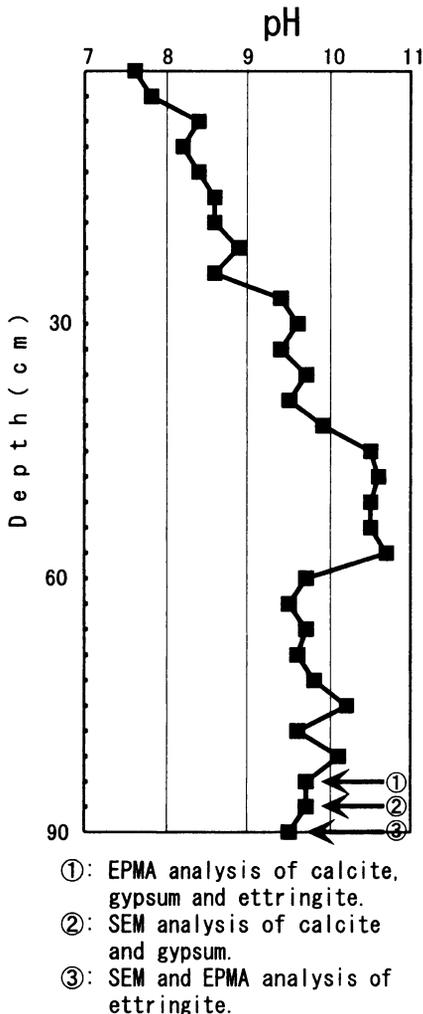


Fig.3 Change in the pH values of pore water in the core sample.

## 4. 結果

堆積物のコアサンプルについて、間隙水の pH, 鉱物組成および電子顕微鏡観察と化学分析結果を以下に記す。

### 4.1. コアサンプル中の間隙水の pH 測定結果

コアサンプルの間隙水の pH を Fig.3 に示す。表層部の pH は 7.6 と比較的中性の値を示すが、下層にしたがい次第にアルカリ性となり、深さ 57-60 cm の部分では pH 10.7 を示した。それ以降ではやや下がり、9.5 から 10.2 でほぼ一定の値を示す。

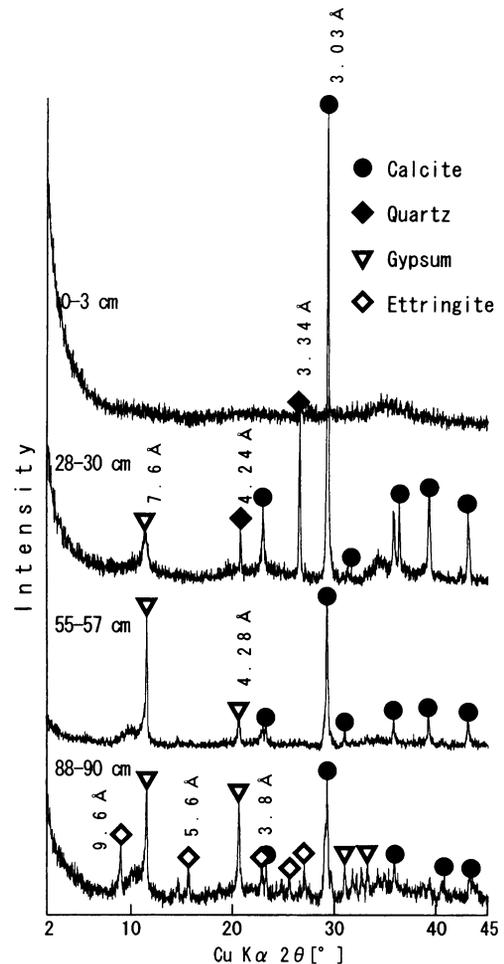


Fig.4 XRD patterns of the core sample indicating formation processes of calcite, gypsum and ettringite with depth.

#### 4.2. X線粉末回折分析 (XRD) 結果

コアサンプルの深さごとの不定方位試料によるX線回折分析結果を Fig.4 に示す。コアサンプルの最上部 (0-3 cm) はブロードな反射しか認められない。深さ 27-30 cm の部分では顕著なカルサイトの反射と、ジブサムおよび石英の反射が認められる。深さ 54-57 cm の部分ではカルサイトの反射強度が減少し、代わってジブサムの反射強度が増す。さらに、最下層部 (87-90 cm) では、カルサイトおよびジブサムが減少し、エトリンガイトの反射が新たに認められた。

87-90 cm のコアの  $<2 \mu\text{m}$  の不定方位試料を分析した結果を Fig.5 に示す。未処理の試料 (N. T.) では、 $14.3 \text{ \AA}$ 、 $10.0 \text{ \AA}$ 、 $7.1 \text{ \AA}$ 、 $5.0 \text{ \AA}$ 、 $4.7 \text{ \AA}$ 、 $3.6 \text{ \AA}$  および  $3.3 \text{ \AA}$  に反射が認められた。また、エチレングリコール処理を施した試料は、 $14.3 \text{ \AA}$  の反射が約  $17 \text{ \AA}$  へシフトし、スメクタイトが含まれる。エチレングリコール処理でシフトしなかった  $14.3 \text{ \AA}$  と  $4.7 \text{ \AA}$  はクローライトと考えられる。また、 $10.0 \text{ \AA}$ 、 $5.0 \text{ \AA}$  および  $3.2 \text{ \AA}$  はイライト、 $7.1 \text{ \AA}$  と  $3.6 \text{ \AA}$  はカオリナイトと考えられる。

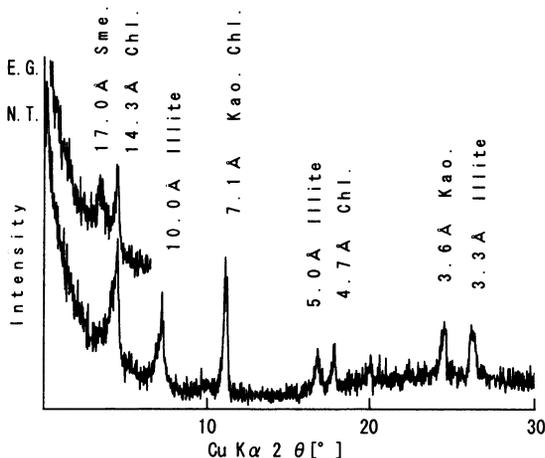


Fig.5 XRD patterns of the core sample of  $<2 \mu\text{m}$  clay fraction (87-90 cm).  
N. T.: Non treatment, E. G.: Ethylene Glycol treatment.

#### 4.3. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散X線分析 (EDX) 結果

XRD分析で認められたカルサイト、ジブサムおよびエトリンガイトについて走査型電子顕微鏡

により、元素濃度分布を得た結果を Fig.6, 7 および 8 に示す。板状および粒状のカルサイトの元素濃度分布図 (Fig.6) では、Ca の分布と S, Fe, Cu および Zn の分布がほぼ一致しており、部分的に Zn が高濃度に濃集している。層状に重なったジブサムの元素濃度分布図 (Fig.7) では、ジブサムの構成元素である Ca と S の分布が一致するとともに、少量の Fe, Cu, Zn の分布が認められる。また、部分的に Fe と Zn が高濃度に濃集している。柱状結晶であるエトリンガイトの元素濃度分布図 (Fig.8) では、エトリンガイトの構成元素である Ca, Al の分布が一致しており、かつ、同じ部分に少量の Fe, Cu および Zn が一致して分布する。それらの濃度は  $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu}$  の順である。

さらに、SEM 観察により、フレーク状の物質が多く認められ、その EDX 分析の結果、Si, Al, Mg, Na 等が顕著に見られた (Fig.9)。このフレーク状の物質は、その形態と EDX 分析による元素の組成比から、粘土鉱物のスメクタイトと考えられる。そして、このスメクタイト中にも Fe, Cu, Zn が認められる。

#### 4.4. 電子線プローブマイクロアナライザー分析 (EPMA) 結果

上述した XRD, SEM-EDX 分析を行った試料について、さらに、EPMA を用いてカルサイト、ジブサム、エトリンガイトの化学組成を定量分析した結果を Table 1 に示す。深さ 81-84 cm のコア中のカルサイトには、MnO が 0.13 wt.%, FeO が 1.59 wt.%, CuO が 0.84 wt.%, そして、ZnO が 1.60 wt.% 含まれている。深さ 81-84 cm のコア中のジブサムには MnO が 0.03 wt.%, FeO が 0.69 wt.%, CuO が 0.31 wt.%, そして、ZnO が 1.19 wt.% 含まれている。さらに、深さ 81-84 cm と 87-90 cm のコア中のエトリンガイトには MnO が 0.03 wt.%, FeO が 0.16 wt.%, CuO が 0.02~0.17 wt.%, そして、ZnO が 0.15 wt.% 含まれている。各鉱物中の  $\text{MnO} + \text{FeO} + \text{CuO} + \text{ZnO}$  の量は、カルサイト (4.16 wt.%)  $>$  ジブサム (2.22 wt.%)  $>$  エトリンガイト (0.21~0.48 wt.%) の順である。以上の結果は、FeO, MnO, CuO, ZnO の重金属は、消石灰処理後の堆積物に生じたカル

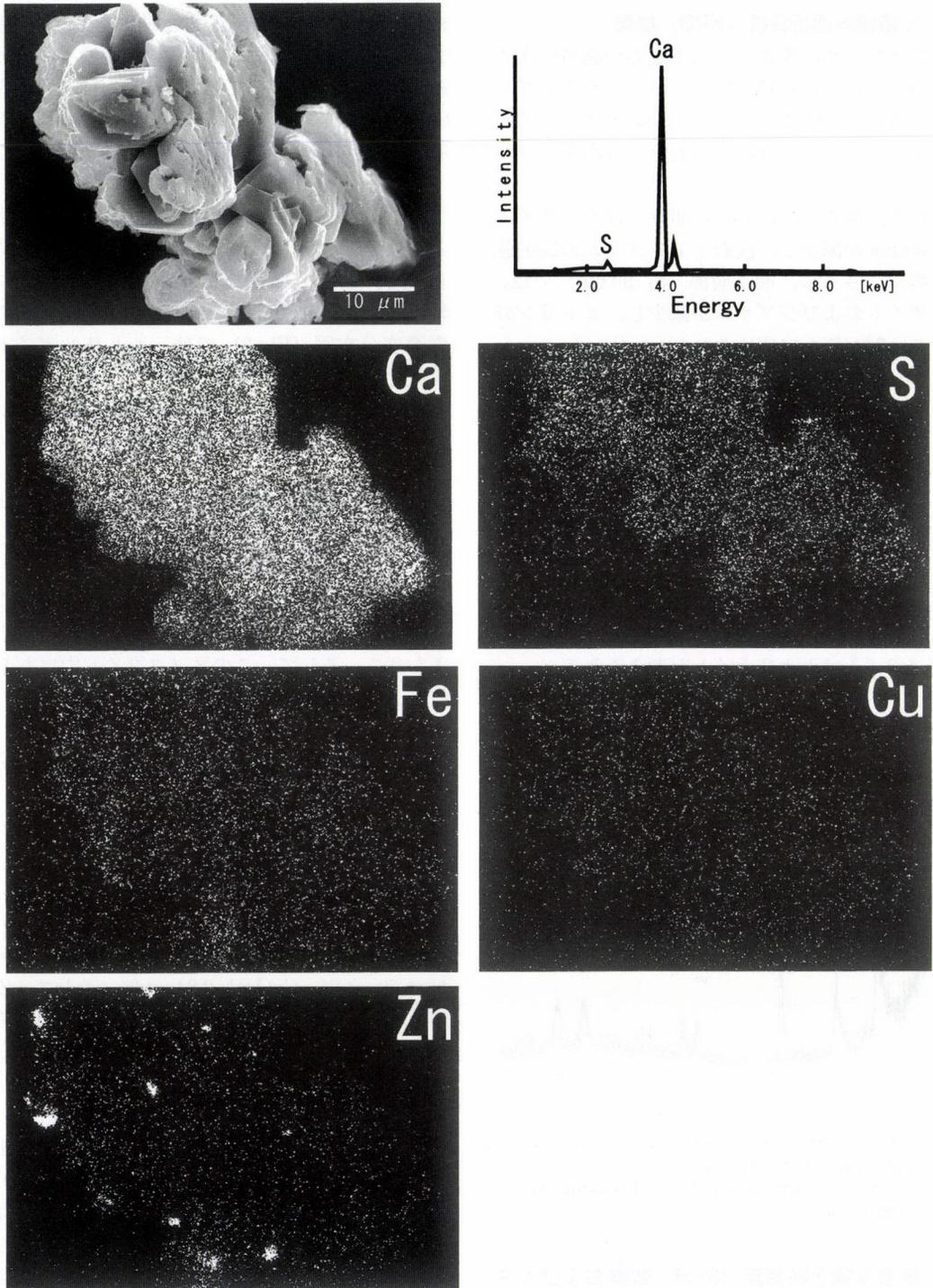


Fig.6 SEM micrograph and the EDX analysis of calcite. The content maps show Ca, S, Fe, Cu and Zn distributions.

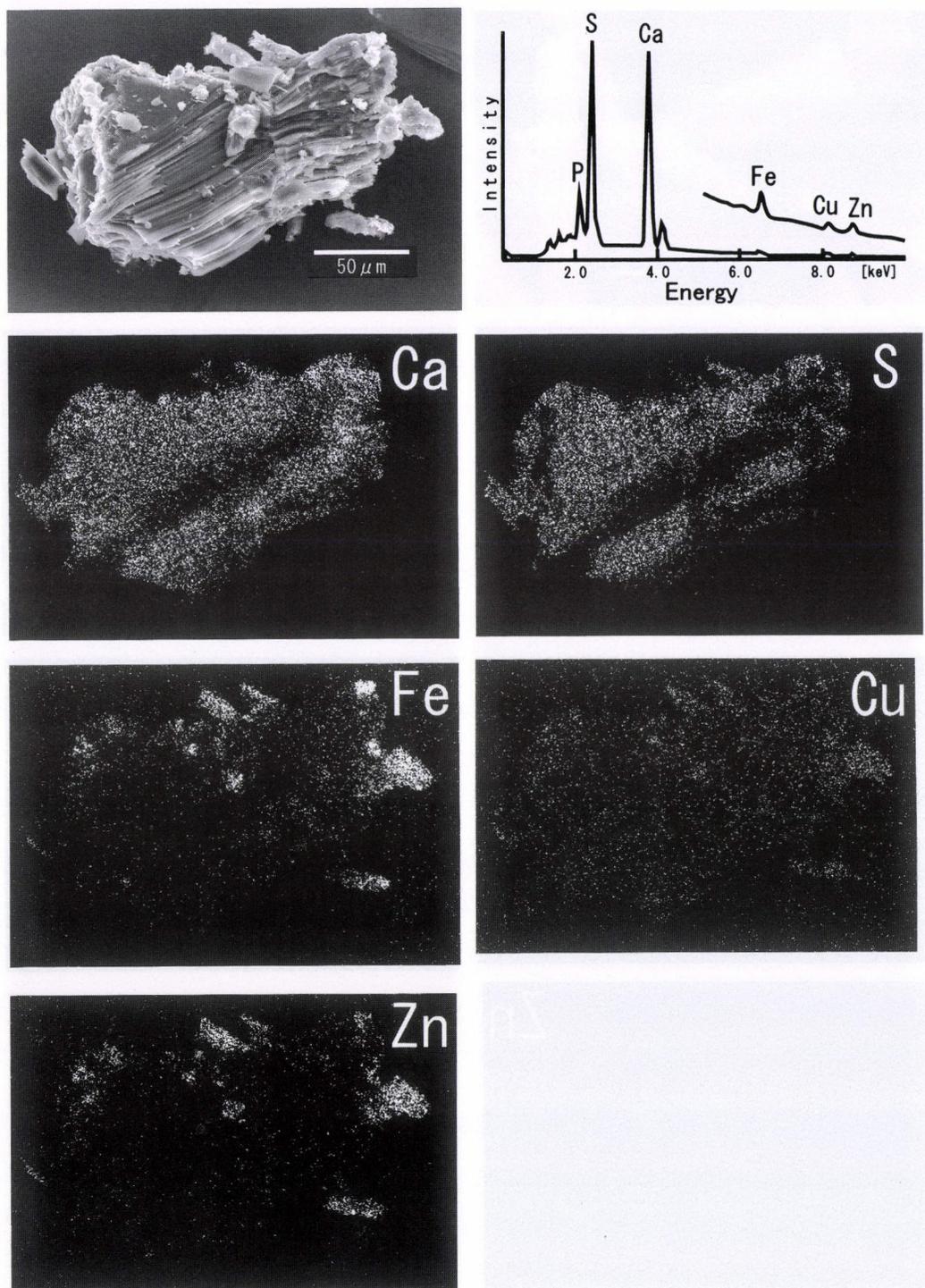


Fig.7 SEM micrograph and the EDX analysis of gypsum. The content maps show Ca, S, Fe, Cu and Zn distributions.

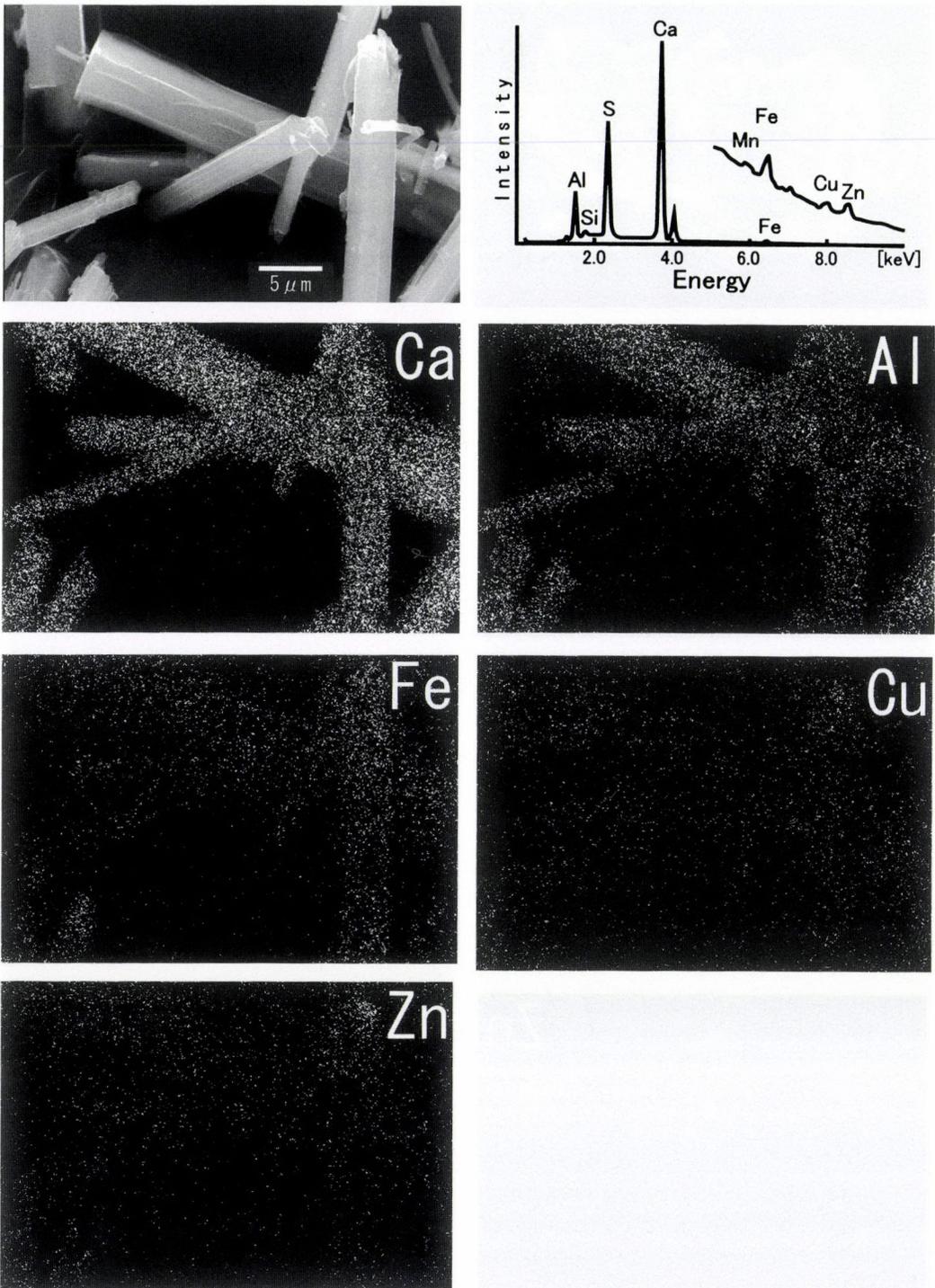


Fig.8 SEM micrograph and the EDX analysis of ettringite. The content maps show Ca, Al, Fe, Cu and Zn distributions.

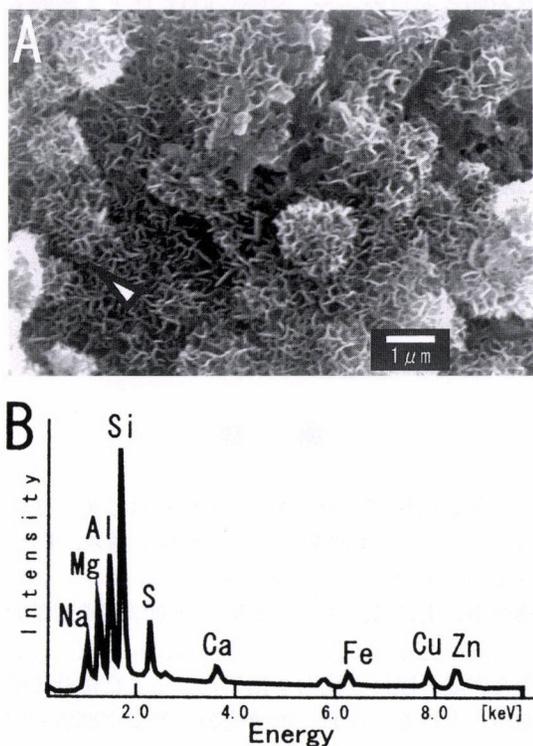


Fig.9 SEM micrograph and the EDX spectrum of <2 μm fraction of sample 87-90 cm. Flaky particles of smectite concentrate Fe, Cu and Zn.

Table 1 Electron probe micro analysis of the core sample from Ogoya Mine, showing heavy metals in calcite, gypsum and ettringite. Total Fe is expressed as FeO.

Depth (cm)	81-84	81-84	81-84	87-90
Mineral	Calcite	Gypsum	Ettringite	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			12.56	9.89
SO <sub>3</sub>	3.09	47.16	30.00	28.65
CaO	35.49	37.59	45.46	42.60
MnO	0.13	0.03	0.00	0.03
FeO	1.59	0.69	0.16	0.16
CuO	0.84	0.31	0.17	0.02
ZnO	1.60	1.19	0.15	0.00
<b>Total</b>	<b>40.3</b>	<b>85.47</b>	<b>88.18</b>	<b>81.33</b>
<b>Total Heavy Metals (MnO+FeO+CuO+ZnO)</b>	<b>4.16</b>	<b>2.22</b>	<b>0.48</b>	<b>0.21</b>
				<b>wt.%</b>

サイト、ジブサム、エトリンガイト中に固定されていることを示している。特に ZnO は各々の鉱物中に多く濃集されている。この三種類の鉱物中では、カルサイトが最も高い濃度で重金属を保有している。

### 5. 考察

#### 5.1. 堆積物中の pH の変化と構成鉱物の変化

コアサンプル中の間隙水の pH を測定した結果、コアの上層から下層にかけて pH が中性からアルカリ性に変化していくことが認められた。Myneni et al.<sup>7)</sup> は、風化実験から得られた試料の XRD 分析から、pH 10.7 以上ではエトリンガイトが存在し、pH 9~10 でジブサムとエトリンガイト、pH 9 以下でジブサムのみが存在することを示した。本研究では、XRD でエトリンガイトが認められた堆積物の最下層の pH は 9.7 であった。このことから、このエトリンガイトは不安定で、ジブサムへと溶解する可能性を示唆している。

#### 5.2. 生成鉱物への重金属の取り込み

酸性廃水の消石灰や生石灰による中和処理によって二次鉱物として生成されたカルサイト、ジブサム、エトリンガイトは、重金属の有効な吸着剤として作用することが本研究で明らかにされた。カルサイト中には Fe, Mn, Cu, Cd, Zn 等の重金属が入り込み、その機構としては(1)CaCO<sub>3</sub> 構造中の Ca との置換、(2)結晶面間の格子隙間の置換、(3)構造中の格子欠陥による空孔でおこる置換、(4)イオン電荷による吸着がある<sup>8)</sup>。本研究においても、上述のようにカルサイトは消石灰の投入による二次生成物であり、その生成時に廃水中の重金属、特に Zn を多量に取り込むことを示した。

ジブサムには Fe をはじめとする重金属が入り込むことが知られているが<sup>9)</sup>、本研究における EPMA 定量分析の結果、鉱物中に含まれる重金属濃度は、カルサイトとジブサムについては ZnO>FeO>CuO>MnO の順であった。

堆積物の最下層部に形成されたエトリンガイトは、ポルトランドセメントや超硫酸セメントの水和生成物として工業的にも重要であり<sup>10)</sup>、セメントが固結することによって水和作用で短期間に生

成する。また、鉱山の廃石場の石灰処理によって pH がアルカリ性になると、廃石中から溶出した Al によってエトリンサイトが沈殿生成する。この時、pH 11.5~12.5 の溶液中において最も結晶度が高くなる<sup>12)</sup>。エトリンサイトの構造に重金属を取り込む能力は、中心にある Al が、同形置換によって似たようなイオン半径の 3 価のカチオンと置き換わることに起因する<sup>11,12)</sup>。また、 $\text{AsO}_4^{3-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$  といったアニオンをも容易に構造中に吸着することができる<sup>11,13)</sup>。さらに、エトリンサイトのようなカルシウム-アルミニウム硫酸塩水和物は比表面積が大きいので、吸着によって重金属を物理化学的に安定化させる<sup>11)</sup>。しかし、 $\text{CO}_2$  が存在するとカルサイトが生成し、エトリンサイトの分解が促進されるため、上層部における炭酸化が下層部にまで進行した場合、生成されたエトリンサイトが溶解することが考えられる。この場合、エトリンサイト中に取り込まれた重金属が再溶出することも考えられる。

コアサンプルの深さ 87-90 cm 部分の  $< 2 \mu\text{m}$  サイズの定方位試料を XRD 分析した結果、陽イオン交換能のあるスメクタイトが認められた。また、SEM-EDX 分析の結果、フレーク状のスメクタイト粒子には、Fe、Cu および Zn が高濃度に認められた。このことから、これらの重金属はスメクタイトの層間に容易に入り、固定していることが考えられる<sup>14)</sup>。

本研究では、無機的な重金属の取り込みについて議論してきたが、堆積物中において重金属と結びつく要素には当然有機物や微生物の存在も考えられる。特に、硫酸酸性の鉱山においては硫黄酸化細菌や硫酸還元菌が卓越していることが知られており<sup>15)</sup>、それらが重金属の固定に関与していると考えられる。微生物による重金属の選択的濃集については次報にゆずる。

## 6. まとめ

本研究により、消石灰の投入によって生成された二次鉱物への重金属の取り込みが明らかになった。投入された消石灰の影響で、上層部ではカルサイトが卓越している。また、下層部には、上層部では見られないジブサムやエトリンサイトの存

在が明らかになった。SEM-EDX による観察および元素濃度分布の結果から、カルサイト、ジブサムおよびエトリンサイト中には FeO、MnO、CuO、ZnO が取り込まれていることが明らかになった。また、スメクタイトの粒子にも FeO、CuO、ZnO が高濃度に認められた。EPMA による定量分析の結果は、カルサイト、ジブサム、エトリンサイトの順に 0.21~4.16 wt.% の重金属が取り込まれることを示した。さらに、カルサイトとジブサムについては、取り込まれた重金属の割合は、 $\text{ZnO} > \text{FeO} > \text{CuO} > \text{MnO}$  の順であった。

## 謝 辞

北陸鉱山株式会社の林 紀夫氏をはじめ、従業員の方々には、本研究に対しご理解を頂き、また、鉱山内の案内、説明等のご協力を頂いた。ここに感謝申し上げる。また、金沢大学理学部地球学教室田崎研究室のゼミ生の皆様には試料採取および論文作成の際にご協力を頂いた。ここに併せて感謝申し上げる。なお、本研究の一部に文部省科学研究補助金基盤 A を使用させていただいた。

## 引用文献

- 1) Baltpurvins, K. A., Burns, R. C. and Lawrance, G. A. (1997) *Waste Management*, **16**, 717-725.
- 2) 佐藤大介・田崎和江 (2000) *地球科学*, **54**, 328-336.
- 3) Kong, I. C. and Liu, S. M. (1995) *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **32**, 34-38.
- 4) Davis, A., Eary, L. E. and Helgen, S. (1999) *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2626-2632.
- 5) Park, C. K. (2000) *Cement and Concrete Research*. **30**, 429-435.
- 6) 梯川流域汚染機構調査会 (1975) 梯川流域汚染機構解明調査, 30頁.
- 7) Myneni, S. C. B., Traina, S. J. and Logan, T. J. (1998) *Chemical Geology*, **148**, 1-19.
- 8) Veizer, J. (1983) *Reviews in Mineralogy Volume 11 Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, (R. J. Reeder, ed.) pp.265-300, Miner. Soc. Am.

- 9) Fauziah, I., Zauyah, S. and Jamel, T. (1996) *The Science of the Total Environment*, 188, 243-251.
- 10) Moore, A. E. and Taylor H. F. W. (1968) *Nature*, 218, 1048-1049.
- 11) 内川 浩 (1977) セラミックス, 12, 103-117.
- 12) Hossein, M., Mohamed, A. M. O., Hassani, F. P. and Elbadri, H. (1999) *CIM Bulletin*, 92, 75-80.
- 13) Myneni, S. B. C., Traina, S. J., Waychunas, G. A. and Logan, T. J. (1998) *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 62, 3499-3514.
- 14) Rybicka, E. H., Calmano, W. and Breger, A. (1995) *Appl. Clay Science*, 9, 369-381.
- 15) Benner, S. G., Gould, W. D. and Blowes, D. W. (2000) *Chemical Geology*, 169, 435-448.