

# Calcification treatment of mine drainage and depositional formula of heavy metals

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-07-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Sato, Daisuke, Tazaki, Kazue メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24517/00061676">https://doi.org/10.24517/00061676</a>

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



## 鉱山廃水の消石灰処理と重金属の堆積形態

佐藤大介\*・田崎和江\*\*

### Calcification treatment of mine drainage and depositional formula of heavy metals

Daisuke Sato\* and Kazue Tazaki\*\*

**Abstract** Depositional formula of heavy metals after disposal of the mine drainage from the Ogoya Mine in Ishikawa Prefecture, Japan, was mineralogically investigated. Strong acidic wastewater (pH 3.5) from pithead of the mine contains high concentration of heavy metals. In this mine, neutralizing coagulation treatment is going on by slaked lime (calcium hydroxides:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Core samples were collected at disposal pond to which the treated wastewater flows. The core samples were divided into 44 layers based on the color variation. The mineralogical and chemical compositions of each layer were analyzed by an X-ray powder diffractometer (XRD), an energy dispersive X-ray fluorescence analyzer (ED-XRF) and a NCS elemental analyzer. The upper parts are rich in brown colored layers, whereas discolored are the deeper parts. The color variation is relevant to Fe concentration. Brown colored core sections are composed of abundant hydrous ferric oxides with heavy metals, such as Cu, Zn, and Cd. On the other hand, S concentration gradually increases with depth. XRD data indicated that calcite decreases with increasing depth, and ettringite is produced at the deeper parts. Cd concentration shows similar vertical profile to those of calcite and ettringite. The results revealed that hydrous ferric oxides, calcite and ettringite are formed on deposition, whereby incorporating the heavy metals.

**Key words:** heavy metals, mine drainage, neutralizing coagulation, slaked lime, deposition, ettringite, Ogoya mine.

#### はじめに

鉱山廃水や工場廃水中に含まれる重金属による汚染は、1967年の公害対策基本法、1971年の水質汚濁防止法、1995年の環境基本法などによる規制によって改善されつつある(加藤 1979)。しかし、重金属の使用はますます増加する傾向にあり、半導体工業などの発展とともに使用される金属の種類も多様化しており、今後毒性評価など監視体制を強める必要がある(日本分析化学会北海道支部 1998)。重金属による被害として、日本では1900年代から表面化したCuによる足尾銅山の鉱毒汚染、1955年頃から発生したCdによる神通川流域のイタイイタイ病、1953年から九州水俣湾で、1964年から新潟県阿賀野川流域でそれぞれ発生した有機水銀による水俣病などが挙げられる(高井 1996)。これらは

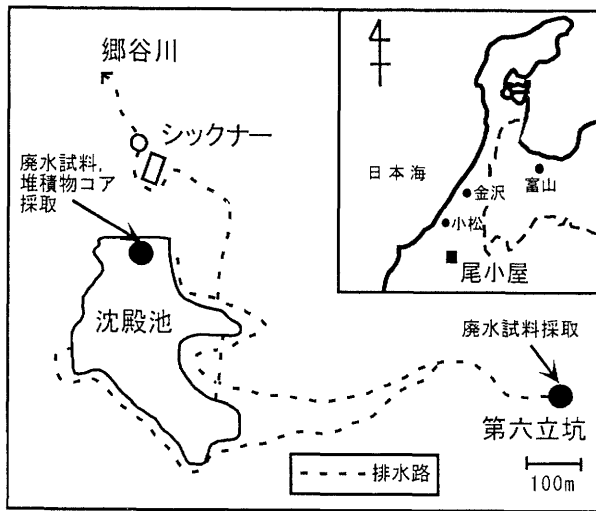
いずれも未処理の鉱山廃水や工場廃水等の産業廃水中に高濃度の重金属が含まれていたことが原因であった。現在では、鉱山廃水や工場廃水に含まれる重金属の除去には、一般に中和凝集沈殿処理法が用いられている。これは、廃水のpHの値を調整することによって溶解している重金属類を難溶性の水酸化物や塩基性塩に変え、放流廃水から固体として分離する方法である(岩井ほか 1977)。しかし、重金属は非分解性で底質等への蓄積性も高いが、水中に再溶解する危険性があるため、水中のみならず底質中の存在形態も含めた挙動の把握が必要である(坂井 1990)。そこで本研究では、石川県小松市に位置する尾小屋鉱山において、中和処理を行っている沈殿池の堆積物をボーリングし、沈殿した重金属の堆積形態および元素の挙動について調査した。

1999年12月27日受付。2000年6月21日受理。

\*金沢大学大学院自然科学研究科, 〒920-1192 金沢市角間町。

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma Kanazawa, 920-1192 Japan.

\*\*北陸支部。

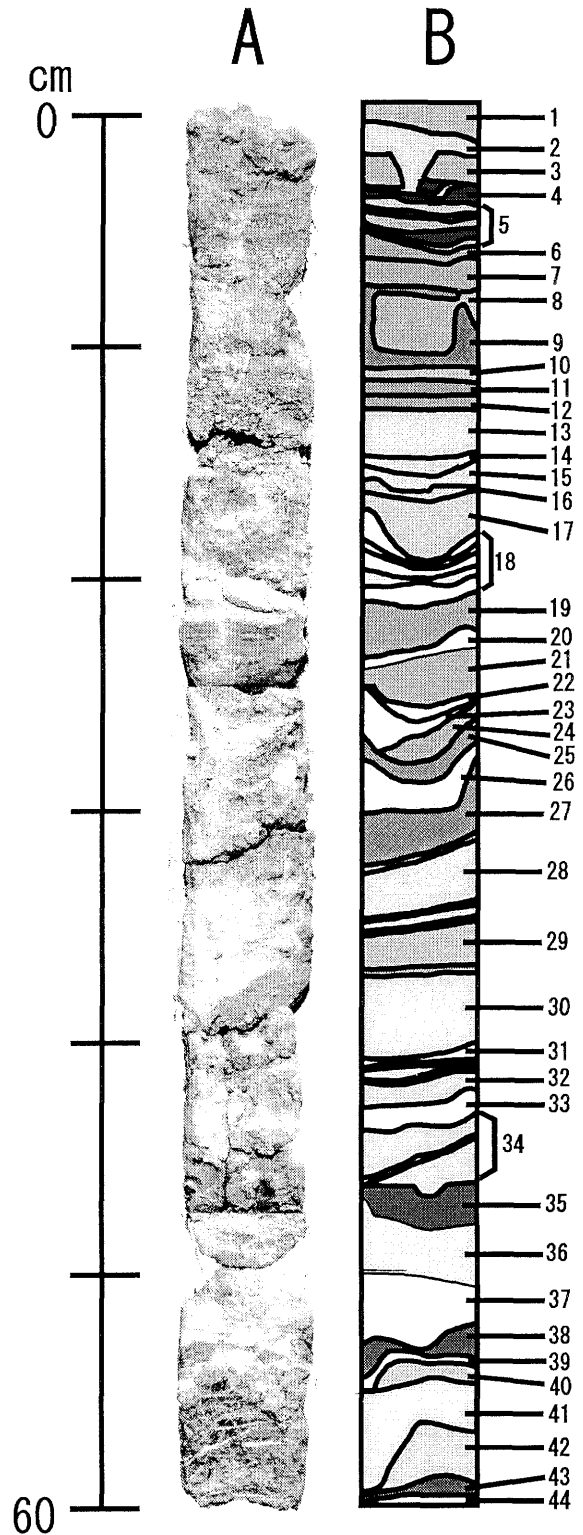


第1図. 尾小屋鉱山の位置図および試料採取地点.

### 試料

尾小屋鉱山は石川県小松市に位置し(第1図), 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(梯川汚染機構調査会 1975). その鉱山廃水が流入する梯川では, かつて環境基準値を上回るCdが検出され, 流域の住民の中にはCdによる腎尿細管障害や, 神通川流域のイタイイタイ病と同じような症状をもつ骨軟化症が認められた(城戸 1998).

現在も尾小屋鉱山では, 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, 昭和28年以来, 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. この沈殿池は, 昭和47年までは選鉱粉体の捨て場として用いられていた. 処理された廃水は沈殿池からシククナーに送られる. シククナーでは水質をモニタリングし, 処理水は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(第1図). これらの中和処理は半永久的に行わなければならない, コストの面からも長期的な処理を考えた場合には問題がある. また, 約20年間分の処理沈殿物が圧密を受けて厚く堆積しており, 沈殿池の中央部はすでに水深が1mと浅くなっている. そこで, 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, 沈殿池の北側において堆積物をボーリングし, 深さ約60cmのコアを採取した(第2図). 採取は1999年4月23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. 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



第2図. 沈殿池で採取したボーリングコアサンプルの写真(A), およびコアの模式図(B). 数字は試料番号を示す.

移する. コアサンプルは粒度, 色の違いによって44層に分離し, 表層から順に試料番号を付した. 白色の層には消石灰が多く含まれ, 粒径はやや大きくシルト質である. No.4など黒色の層には, 植物の根が含まれる. 各試料は自然乾燥させた後, 粉末にし, X線粉末回折分析(XRD), エネルギー

一分散型蛍光 X 線分析 (ED-XRF) および S の定量分析 (NCS コーダー) 試料とした。

また、鉱山内の廃水が流出する第六立坑と、沈殿池において廃水試料を採取した(第 1 図)。試料は、保存用の 1 リットルのポリエチレン製容器によって直接表層水を採取した。溶存態と懸濁態を便宜的に区別するため、試料は森下・菅又 (1992) の方法に従い、実験室に持ち帰った後、 $0.45\mu\text{m}$  のメンブランフィルター (富士フィルム製, FM-45) を用いて吸引濾過した。溶存態試料には、重金属の析出や器壁への吸着を防ぐために体積比 1% の割合で濃硝酸を添加し、pH を 2 以下に保って冷凍保存した。

## 分析・観察方法

### 現地における水質測定

尾小屋鉱山施設内の第六立坑と沈殿池において、水素イオン濃度 (pH)、酸化還元電位 (Eh)、電気伝導度 (EC)、溶存酸素量 (DO)、水温 (WT) を測定した。使用した測定機器は、pH は HORIBA カスタニー ACT pH メーター D-12, Eh は HORIBA カスタニー ACT pH メーター D-13, EC, WT は HORIBA カスタニー ACT 導電率メーター ES-12, DO は HORIBA ハンディ溶存酸素メーター OM-12 である。

### 原子吸光光度法 (AAS) 分析

廃水試料の溶存態重金属濃度は、Fe, Cu, Zn, Mn, Ca についてはフレイム原子吸光光度法, Cd, Pb についてはメタル炉原子吸光光度法で定量した。フレイム原子吸光光度法にはセイコー電子工業製 SAS-727 を使用し、メタル炉原子吸光光度法には同社製 SAS-705V を併用して測定を行った。分析波長は、Fe: 248.3 nm, Cu: 324.7 nm, Zn: 213.9 nm, Mn: 279.5 nm, Ca: 422.6 nm, Cd: 228.8 nm, Pb: 217.2 nm を用いた。

### X 線粉末回折分析 (XRD)

コアサンプルの各層の鉱物組成を、X 線粉末回折分析により測定した。分析には理学電機製 RINT1200 型 X 線回折装置を使用し、 $\text{CuK}\alpha$  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、コクサン製卓上遠心機 H-26F を用いて  $2\mu\text{m}$  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ジグリコール処理、加熱処理を施したものについても測定を行った。エチレンジグリコール処理試料は、関東化学製 1 級エチレンジグリコールを使用し噴霧法で、また加熱処理試料は電気炉で  $600^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱し、作成した。

### エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (ED-XRF)

コアサンプルの各層の含有元素を、エネルギー分散型蛍光 X 線分析により測定した。測定には日本電子製エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 JSM-3201 を用いた。試料は、XRD 分析に用いたものと同じの粉末試料を用いた。測定は、Rh 管球を使用し、加速電圧 30 kV、真空雰囲気下で行い、計測時間 600 秒、FP 法 (ファンダメンタルパラメータ法) によって半定量分析を行った。なお、試料は各々約 50 mg をマイラーフィルム上に載せ、分析を行った。

### NCS コーダーによる S の定量分析

各試料中の S の含有量をアムコ製 NA2500 を用いて定量分析した。試料は、XRD, ED-XRF 分析に用いたものと同じの粉末試料を用い、約 10 mg を電子天秤で錫製コンテナに測り取り、 $1000^\circ\text{C}$  で燃焼させた。標準試料には BBOT [2,5-Bis-(5-tert-butyl-benzoxazol-2-yl)-thiophen ( $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ ) C=72.5%, H=6.09%, N=6.51%, O=7.43%, S=7.44%] を用いた。また、助燃剤として五酸化二バナジウムを各試料に約 5 mg 混入した。検量線の作成には K-factor 法を採用した。

### 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-5200 LV 型を使用し、加速電圧 15 kV で観察を行い、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 15 kV で分析した。

## 結果

現地における水質測定結果および採取した廃水試料、コアサンプルの化学分析、鉱物分析および顕微鏡観察結果を以下に記す。

### 現地における水質測定結果

1998 年 6 月 4 日, 10 月 6 日, 11 月 6 日および 1999 年 4 月 23 日に行った現地での水質測定結果を第 1 表に示す。pH は、第六立坑では常に 3.5 と酸性を示し、消石灰による処理水が流入する沈殿池では 6.3~12 と中性からアルカリ性を示した。Eh は、第六立坑では平均 413 mV でほぼ一定した値を示したのに対し、沈殿池では 31~176 mV とばらつきが大きい。しかし、その値はいずれも第六立坑に比べると低下している。EC は、第六立坑で平均  $715\mu\text{S}/\text{cm}$ 、沈殿池では平均  $1142\mu\text{S}/\text{cm}$  といずれも高い値を示し、溶存しているイオン量の多いことを示している。DO は、第六立坑で平均 0.27 mg/l と貧酸素状態を示すが、沈殿池では平均 6.2 mg/l と酸素量が増加した。以上の結果から、廃水の流出直後と中和処理後とでは、水質に大きな差が認められる。また、第六立坑は毎回ほぼ一定の水質を示すのに対し、沈殿池は変化が大きい。これは、沈殿池は処理水の流入の程度や天候に影響を受

第1表. 第六立坑および沈殿池における水質測定結果 (1998年6月4日, 10月6日, 11月6日および1999年4月23日測定).

	pH	Eh(mV)	EC( $\mu$ S/cm)	DO(mg/l)	WT( $^{\circ}$ C)	測定日
第六立坑	3.5	385	634	0.20	13.5	1998. 6. 4
	3.5	428	728	0.28	13.8	1998. 10. 6
	3.5	423	740	0.44	11.2	1998. 11. 6
	3.5	416	760	0.17	13.7	1999. 4. 23
沈殿池	6.3	176	825	3.3	27.5	1998. 10. 6
	12	31	1900	7.0	16.6	1998. 11. 6
	8.1	105	700	8.2	14.7	1999. 4. 23

けやすいためと考えられる。

#### 原子吸光光度法 (AAS) 分析結果

AASによる溶存態各元素濃度の測定結果を第3図に示す。第六立坑から沈殿池にかけて各重金属濃度は減少し、減少率は、Fe:約90%、Cu:約90%、Zn:約70%、Mn:約45%、Cd:約70%、Pb:約100%である。逆に沈殿池のCa濃度は、消石灰投入の影響により、第六立坑に比べ約4倍増加している。以上の結果は、消石灰による中和処理によって、Fe, Cu, Pbは効果的に除去されるが、Zn, Cd, Mnは除去効率が悪いことを示している。

また、図中、Pbの濃度が0.00と表示してあるのは、濃度が検出限界以下であったことを示す。

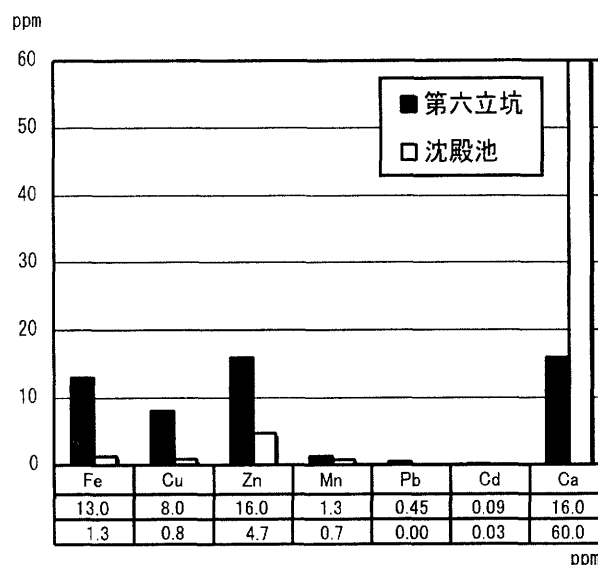
#### X線粉末回折分析 (XRD) 結果

不定方位試料の測定の結果得られた、各鉱物の最強ピーク強度値 (CPS)、カルサイトは3.03Å、石英は3.34Å、ジブサムは7.63Å、ブルーサイトは4.77Å、エトリンサイトは9.72Åを比較したグラフを第4図に示す。コアサンプルの上層部ではカルサイトのみが顕著であり、中層部ではさらにカルサイトが多く、かつ石英も顕著に認められる。コアサンプル中の全ての層に認められたカルサイトのピーク強度は、試料No.21から次第に減少し、代わって試料No.24からはエトリンサイトのピークが認められるようになる。石英は試料No.9から25において比較的存在量が多く、その上層部と下層部では強度が弱い。ジブサムは試料No.1, 14, 15を除くすべての層に認められた。また、水酸化鉄鉱物のブロードなピークが全ての層に認められた。堆積物中における多量のFeの存在にもかかわらず、そのピーク強度は弱く、層ごとの存在量の差はほとんど認められない。また、ブルーサイトは試料No.15, 18, 22, 23においてのみ認められた。

また、2 $\mu$ m以下の粒度分には、クローライトとイライトの弱いピークが試料No.14, 15, 19, 20, 23および37にそれぞれ認められたが、その他の層には粘土鉱物のピークは認められなかった。

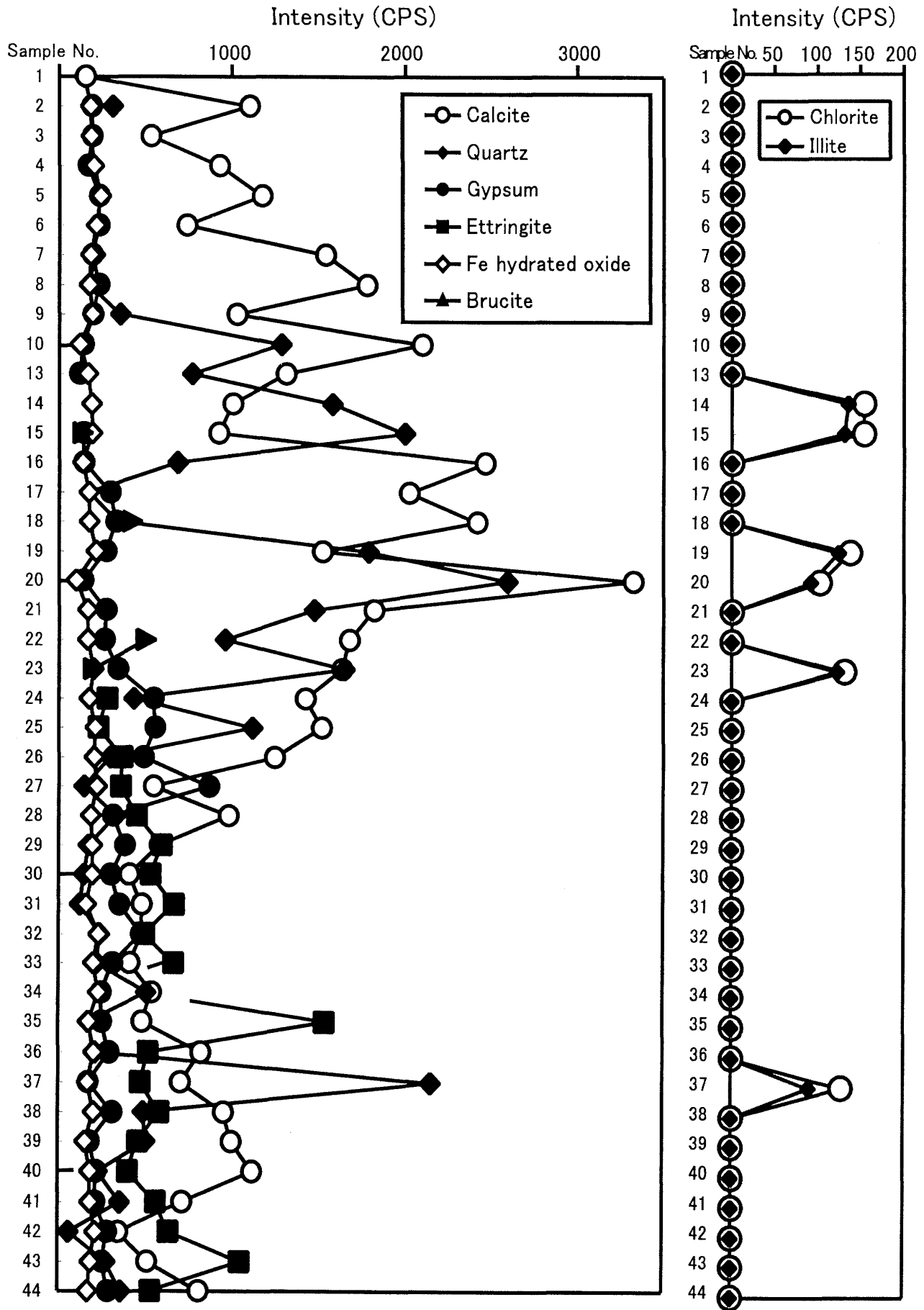
#### エネルギー分散型蛍光X線分析 (ED-XRF) 結果

コアサンプルの上部から下部にかけての元素の分布を

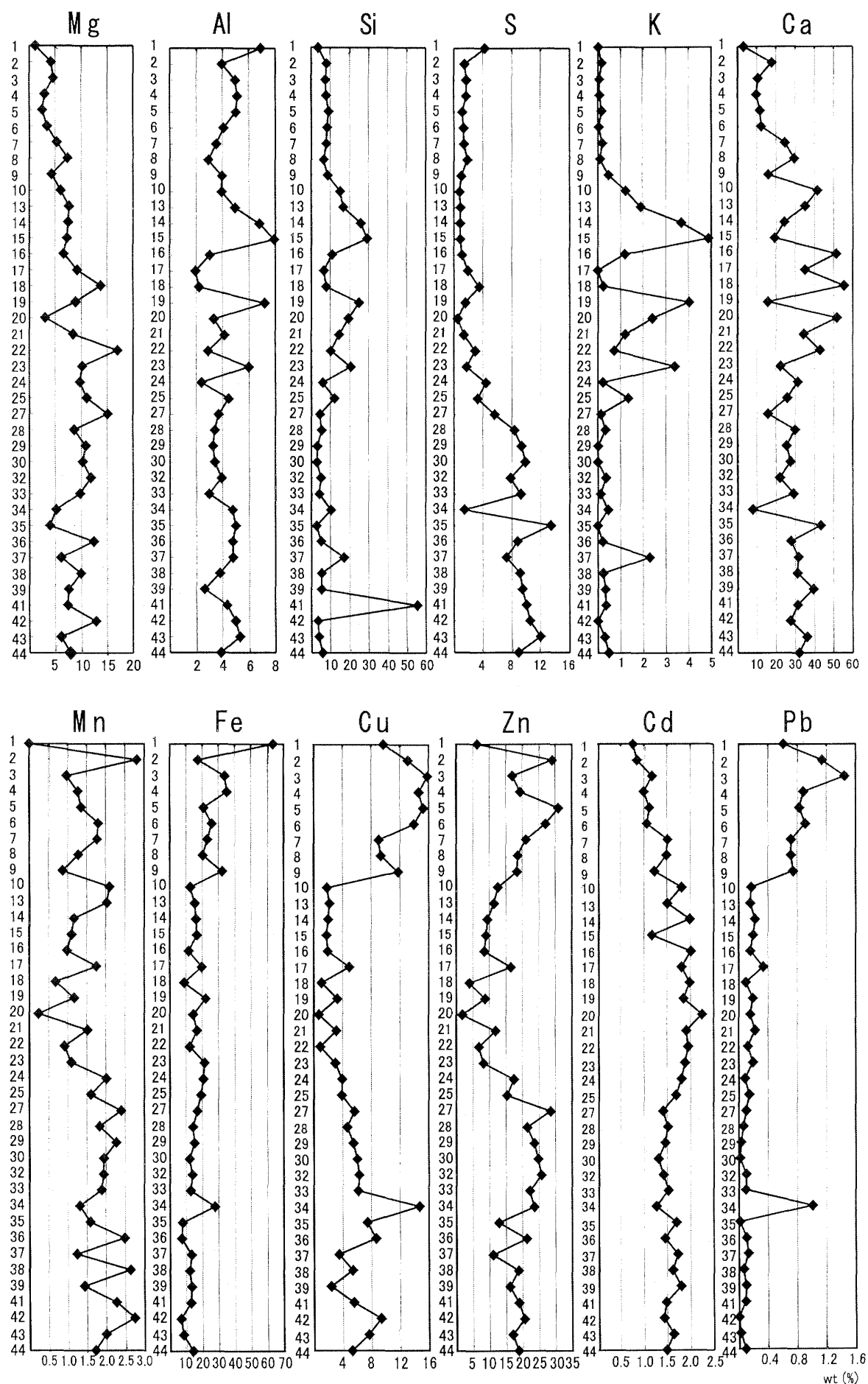


第3図. 第六立坑および沈殿池の水中の溶存元素濃度 (AAS分析). 分析値は上段が第六立坑, 下段が沈殿池を示す。

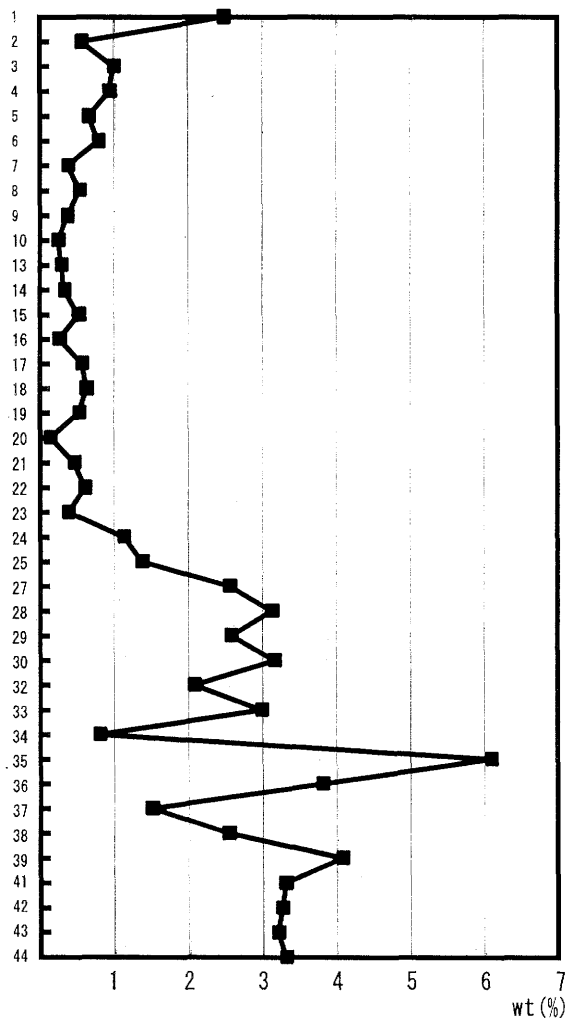
ED-XRFによって分析した結果を第5図に示す。分析した元素はMg, Al, Si, S, K, Ca, Mn, Fe, Cu, Zn, CdおよびPbの12元素であり、それらの合計を100 wt%とした。それぞれ深さ方向に相対量をプロットした結果、以下のことが明らかになった。コアサンプルを上層・中層・下層部に分けてみると、上層部ではSi, S, K, Caの割合が低く、一方、Cu, Zn, Pbの割合が高い。中層部では、Mg, Al, K, Caの割合が高く、重金属は上層部と比べ低くなっている。Siは試料No.9から25にかけての中層部において平均15%とやや高い値を示し、それ以外ではほぼ10%以下と低い値を示した。これは、XRDによる石英のピーク (図4) とほぼ一致している。Sは、上層部では2%前後と低い値を示すが、試料No.24から急激に増加し、下層部ではその割合は約10%にまで達する。また、CaとCdは類似したパターンを示す。しかし、Cdの存在割合は平均1.5%とCaに比べ非常に低い。Pbは、上層部で割合が高く下層になるに従い次第に減少し、Feと比較的類似したパターンを示す。



第4図. コアサンプルのX線回折分析による鉱物組成. 不定方位試料の各鉱物の最強ピーク強度 (CPS) を比較した. また, 右の図は, 定方位試料のクロライトとイライトの最強ピーク強度 (CPS) を示した.



第5図. エネルギー分散型蛍光 X 線分析による各試料中の含有元素の分析結果. 縦軸の数字は試料番号を示す.



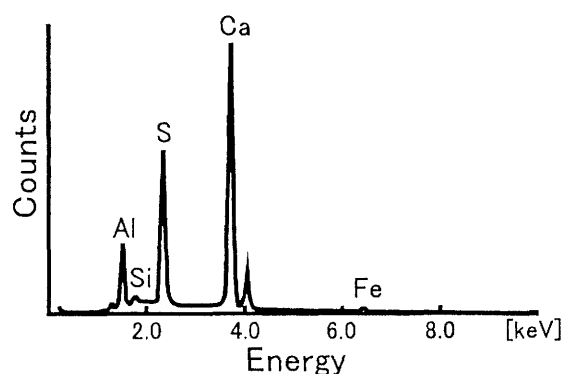
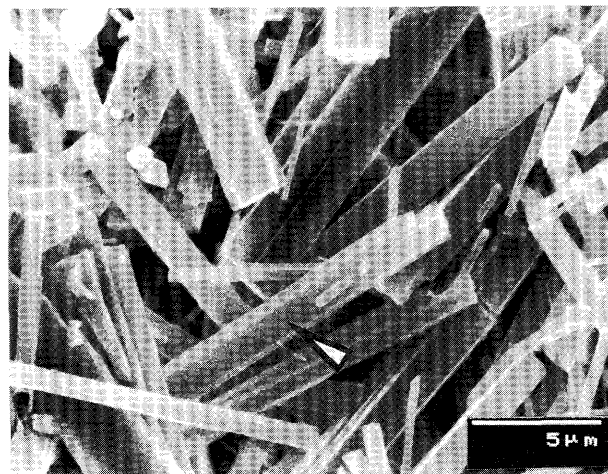
第6図. NCS コーダーによる各試料中のSの定量分析結果。縦軸の数字は試料番号を示す。

#### NCS コーダーによるSの定量分析結果

ED-XRFによって半定量分析した元素のうち、SについてNCS コーダーにより定量分析をした結果を第6図に示す。その結果、Sの存在量は上層部では1%以下と低い値を示すが、試料No.24から急激に増加し、試料No.35で最高値6.1wt%を示した。それ以降ではNo.37で1.5wt%に下降するが、再度上昇し3~4wt%の含有量を示した。この結果は、前述のED-XRFで求めたSの濃度分布パターンと非常に良く一致した。なお、ED-XRF分析による強度(CPS)はNCS コーダー分析によるwt%と良く相関し、相関係数は0.94で、その比は平均するとED-XRF(CPS):NCS コーダー(wt%)=3:1となる。

#### 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分析においてエトリンガイトのピークが比較的高かった試料No.41を走査型電子顕微鏡によって観察した結果、長さ1.0~2.0 $\mu\text{m}$ 、幅0.5~2.0 $\mu\text{m}$ の長柱状結晶が顕著であった(第7図上)。結晶の成長方向に規則性は見られず、大き



第7図. コアサンプルNo.41の走査型電子顕微鏡写真(上)と、写真中央の矢印部分のエネルギー分散X線分析結果(下)。長柱状の結晶は、エトリンガイトの化学組成を示す。

さも不均一であるが、EDX分析の結果、化学組成は主にCa, S, Alから成り(第7図下)、組成とその強度比は、エトリンガイト( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot3\text{CaSO}_4\cdot32\text{H}_2\text{O}$ )を示唆するものであった。

## 考 察

#### Mn, Fe, Cu, ZnおよびPbの堆積形態

堆積物の表層部(試料No.1~5)にはMnが平均1.3%、Feが約30%、Cuが約13%、Znが約20%、Pbが約1.0%と各重金属が高濃度に存在するにもかかわらず、XRDによる分析ではそれら重金属を含む鉱物や化合物の存在を示すピークは認められなかった。このことから、石灰中和で生成する金属水酸化物はコロイド等の非晶質として存在していることが示唆される(倉知ほか1979)。また、廃水中には高濃度にFeが存在することから、重金属の水酸化鉄鉱物への吸着も考えられる(Dzombak and Morel 1990)。水酸化鉄鉱物はpH 6~8付近において最も高い重金属の吸着率を示す。沈殿池の水質は、消石灰の投入によって中性からアルカリ性となっており、重金属の吸着作用が起こりやすい環境と言える。さらに、Fe, Al水酸化物への重金属カチオンの吸着



は、水和酸化物の結晶度が低いほど増加することが知られている (Okazaki et al. 1986). コアサンプルの上層部において高濃度の重金属は、低結晶度の水和酸化物に吸着されていることが考えられる (Martinez and McBride 1998). しかし、堆積時に生成された鉱物がその後の圧力や熱による変成によって別の鉱物に変化する際に、取りこまれた重金属が放出されることが考えられる. Manceau et al. (1993) は、Pb について、フェリハイドライトがより結晶化した物質に変質すると Pb にとって吸着サイトの数が減少し、結果として保持能力が低下することを示唆した. この結果は、他の重金属についても当てはまると考えられ、フェリハイドライトなどの水酸化鉄鉱物への重金属の吸着は長期的に考えると不安定であると言える.

### カルサイトの生成

採取したコアサンプルのすべての層において、カルサイトの存在が認められた. このカルサイトは、投入された消石灰の炭酸化によって生成されたと考えられる. 酸性廃水の消石灰や生石灰による中和処理では、廃水の酸性の程度や存在する重金属イオン濃度により、さまざまな量の Ca がその系に投入され、いくらかの二次沈殿物 (例えばカルサイト、ジブサム) が生成される. それら沈殿物は、有効な吸着剤として作用することによって処理作用の効率化に影響を与える可能性がある (Baltpurvins et al. 1996). カルサイト中には Fe, Mn, Cu, Cd, Zn 等の重金属が入り込むことが知られており、その機構としては (1)  $\text{CaCO}_3$  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 (Veizer 1983). 上述のようにカルサイトは消石灰の投入による副生成物であり、その生成時に廃水中の重金属を構造中に安定な状態で取り込むと考えられる.

### エトリングタイトの生成

第 7 図で示したように試料 No.41 に認められた長柱状結晶は、XRD 分析により  $9.7\text{\AA}$  に強い反射が認められ、その形態と化学組成から、高結晶度のエトリングタイトと同定される. エトリングタイトは中層部の試料 No.24 から下層に認められる. エトリングタイトは、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ほか、コンクリートの酸性雨による腐食によっても生成される (大河内 1995). また、Hossein et al. (1999) は、鉱山の廃石場の石灰処理によって pH が上昇すると、廃石中から溶出した Al によってエトリングタイトが沈殿生成し、pH12~13 の溶液中において最も結晶度が高いことを報告している. さらに、エトリングタイトはその構造中に重金属を取り込む能力がある. つまり、中心にある Al が、同形置換によって似たようなサイズの 3 価のカチオンと置き換わることができる (Hossein et al. 1999).

小林ほか (1990) は、コンクリート中に骨材や混和剤の成分として含まれるエトリングタイトやモノサルフェート (3

$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) が、コンクリート表面の炭酸化によってイオンに解離し、硫酸イオンが濃度拡散によって内部に移動し非炭酸化域に達すると、再びコンクリート中の成分と反応してエトリングタイトやモノサルフェートを生成することを報告している. 本研究におけるコアサンプルについても、上層部では炭酸化によってカルサイトのような炭酸塩が生成され、硫酸塩は溶解度が比較的高いため硫酸イオンが生じ、下層部に拡散して炭酸の存在しない条件下で硫酸塩鉱物であるエトリングタイトを生成することが考えられる. このことから、溶液中の S はエトリングタイトへ鉱物化され、堆積物中に固定されたと考えられる. しかし、コンクリートの場合と同じように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グタイトが再び溶解し、エトリングタイト中に取り込まれた重金属が溶出することも考えられ、エトリングタイトの酸に対する安定性を評価する必要がある.

### Ca と Cd の相関

Ca は、上層部ではカルサイトとして存在し、下層部ではエトリングタイトとして存在する. Kong and Liu (1995) は、無酸素状態の堆積物スラリー中の炭酸塩部分に Cd が高濃度に保持されることを報告している. さらに、Ca と Cd は似たような濃度プロファイルを示す (第 5 図) ことから、Cd がカルサイトやエトリングタイト中の Ca と置換して取り込まれていると考えられる. このことは、カルサイトのみならず、エトリングタイト中においても Ca と Cd との置換が起きていることを意味する. 特に、Ca と Cd は堆積物の下層部において、より高い相関が認められるため、Cd はカルサイトよりもむしろエトリングタイトにおいて Ca との置換が多く起きている可能性を示している.

### まとめ

本研究において、消石灰の投入によって中和処理された鉱山廃水の処理沈殿物の堆積形態が明らかになった. 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エトリングタイトの存在が明らかになった. これは、処理沈殿物が堆積した後の環境の変化にともない、エトリングタイトが二次的に形成されたと考えられる. Ca は、上層部ではカルサイトと、下層部ではエトリングタイトと比較的似た挙動を示す. さらに、Cd は Ca と似た挙動を示すことから、Cd がカルサイトやエトリングタイト中の Ca と置換して取り込まれていると考えられる. コアサンプルの表層部では Mn, Fe, Cu, Zn および Pb が高濃度に存在するにもかかわらず、それら重金属の鉱物や化合物の存在を示唆するピークは認められず、重金属は低結晶性の水酸化鉄鉱物に吸着していると考えられる.

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小論文作成の際, ご協力を頂いた。ここに併せて感謝申し上げます。なお, 本研究の一部に文部省科学研究補助金基盤 B (課題番号: 09440174, 代表者: 田崎和江) を使用した。

## 文 献

- Baltpurvins KA, Burns RC and Lawrance GA (1996) Heavy Metals in Wastewater: Modeling the Hydroxide Precipitation of Copper (II) from Wastewater Using Lime as the Precipitant. *Waste Management*, 16: 717-725.
- Dzombak DA and Morel FMM (1990) Surface Complexation Modeling Hydrous Ferric Oxide. Wiley-Interscience, 286-492.
- Hosseini M, Mohamed AMO, Hassani FP and Elbadri H (1999) Ettringite formation in lime-remediated mine tailings: II. Experimental study. *CIM Bulletin*, 92: 75-80.
- 岩井重久・加藤健司・左合正雄・野中八郎 (1977) 廃水・廃棄物処理 廃水編. 講談社, 283p.
- 梯川流域汚染機構調査会 (1975) 梯川流域汚染機構解明調査, 30p.
- 加藤忠蔵 (1979) 有害物質の化学処理と粘土. *粘土科学*, 19: 73-81.
- 城戸照彦 (1998) 日本におけるカドミウム汚染と人体影響(3) 梯川流域. *イタイイタイ病とカドミウム環境汚染に関するシンポジウム アブストラクト集*, 123-124.
- 小林一輔・白木亮司・河合研至 (1990) 炭酸化によって引き起こされるコンクリート中の塩化物, 硫酸化合物およびアルカリ化合物の移動と濃縮. *コンクリート工学論文集*, 1: 69-82.
- Kong IC and Liu SM (1995) Determination of Heavy Metals Distribution in the Anoxic Sediment Slurries by Chemical Sequential Fractionation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32: 34-38.
- 倉知三夫・利根川治夫・畑 明郎 (1979) 三井資本とイタイイタイ病. 大月書店, 284p.
- Manceau A, Charlet L, Boisset MC, Didier B and Spadini L (1993) Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides: From microscopic to macroscopic. *Appl. Clay Sci.*, 7: 201-223.
- Martinez CE and McBride MB (1998) Coprecipitates of Cd, Cu, Pb and Zn in Iron Oxides: Solid Phase Transformation and Metal Solubility After Aging and Thermal Treatment. *Clays Clay Miner.*, 46: 537-545.
- 森下豊昭・菅又久雄 (1992) 関東地方の主要三河川, 利根川, 荒川, 那珂川の河川水中のカドミウム, 亜鉛, および同濃度分析の一例. *環境科学会誌*, 5: 285-290.
- 日本分析化学会北海道支部 (1998) 環境の化学分析. 三共出版, 357p.
- Okazaki M, Takamidoh K and Yamane I (1986) Adsorption of Heavy Metal Cations on Hydrated Oxides and Oxides of Iron and Aluminum with Different Crystallinities. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 32: 523-533.
- 大河内 博 (1995) 酸性沈着物によるコンクリート構造物の劣化. *材料と環境*, 44: 690-697.
- 坂井宏光 (1990) 河川における重金属の挙動と環境汚染評価方法. *水処理技術*, 31: 7-18.
- 高井 雄 (1996) 水の中の有害元素. 研成社, 171p.
- Veizer J (1983) Trace Elements and Isotopes in Sedimentary Carbonates. In: Reeder RJ (ed) *Reviews in Mineralogy Volume 11 Carbonates: Mineralogy and Chemistry*. *Miner. Soc. Am.*, 265-300.

佐藤大介・田崎和江. 2000. 鉱山廃水の沈殿処理と重金属の堆積形態. *地球科学*, 54, 328~336.

Daisuke Sato and Kazue Tazaki. 2000. Calcification treatment of Mine drainage and depositional formula of heavy metals (*Chikyu Kagaku*), 54, 328-336.

### 要 旨

尾小屋鉱山の坑口(第六立坑)からは, 現在も高濃度の重金属を含む酸性の廃水 (pH3.5) が流出し続けており, 消石灰の投入による中和凝集沈殿処理が行われている。処理後の廃水が流入する沈殿池から採取したコアサンプル(44層)の鉱物組成を X 線粉末回折 (XRD) によって, また含有元素の割合をエネルギー分散型蛍光 X 線分析 (ED-XRF), NCS コーダーによって分析した。コアサンプルの上部には茶褐色の層が多く, 下層になるにつれて色は薄れていく。茶褐色は含有する Fe の量により, それらは低結晶性の水酸化鉄鉱物の存在を示唆し, Cu, Zn および Pb が吸着していると考えられる。また, S の含有量は深層になるに従って多くなる。カルサイトはコアの上層部に多く, 下層部にはエトリンガイトが形成されているが, Cd の含有量はカルサイトやエトリンガイトと同じようなプロファイルを示す。その他, 堆積物中には, ジブサム, 石英, ブルーサイトが認められた。Ca は上層部ではカルサイトとして, また, 下層部ではエトリンガイトとして堆積している。本研究により, 消石灰の投入によって中和処理された鉱山廃水中の重金属イオンは, 水酸化鉄, カルサイト, エトリンガイトに伴って堆積, 蓄積されていることが明らかになった。