

## 硫黄鉱床周辺の熱水変質岩における有害物質溶出特性 — 西南北海道七飯地域, 旧精進川鉱山における例 —

### Characteristics of leaching of toxic elements from hydrothermal altered rock around sulfur deposits

野呂田 晋・遠藤 祐司・八幡 正弘・岡村 聡\*

Susumu Norota, Yuuji Endou, Masahiro Yahata and Satoshi Okamura

#### Abstract

Until recently, little was known about the leaching of toxic elements in the hydrothermal altered rocks, although toxic elements from cuttings in excavation sites come to cause a serious environmental problem. In this paper, we investigate the characteristics of leaching of toxic elements in the hydrothermal altered rocks related to sulfur deposits from the Shojingawa mine, Southwest Hokkaido. These data indicate that concentrations of As, Pb, and Cd after the leaching test tend to increase with acidification caused by sulfur as  $\text{SO}_3$  under neutral to acid condition. Concentrations of these elements leached from limonite and argillic altered rocks, however, depend on not only pH after the leaching test but also these geological and mineralogical characteristics.

キーワード; 熱水変質岩, 有害物質, 溶出試験, 酸性化, 硫黄鉱床, 精進川鉱山, 北海道

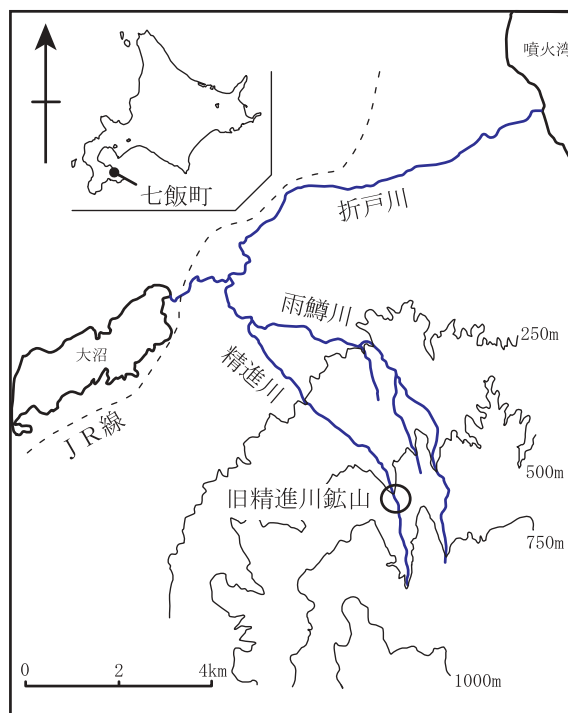
Key words; hydrothermal altered rock, toxic element, leaching test, acidification, sulfur deposit, Shojingawa mine, Hokkaido

#### I はじめに

近年, 各種土木工事に伴い, 自然由来の有害物質を含む建設残土の取り扱いが問題となることが多い。自然由来の有害物質を含む地層がトンネル建設工事等の人為的活動により掘削され, 掘削残土に含まれるヒ素・鉛等の有害物質が周辺環境に与える影響が危惧されている。特に, 熱水変質作用を受けた火山岩類や海成泥岩類が問題となることが多く(服部ほか, 2003など), それらの有害性は含有量と溶出濃度によって評価されるのが通例である(橋本ほか, 2003)。しかし, 岩石中からの有害物質の溶出プロセスに関する研究は少なく, 特に熱水変質岩に関しては, 有害物質の含有状態, 溶出試験における化学的条件と溶出量との関係など不明な点が多い。

そこで本研究では, ヒ素含有量が高く溶出試験でpHが低下しやすい熱水変質岩を対象に検討することとした。その一例として硫黄鉱床およびその周辺における熱水変質岩を研究対象とし, 西南北海道七飯地域の旧精進川鉱山精進川坑周辺(第1図)における地表およびボーリングコア試料を用いた溶出試験・各種化学分析を行ったので, その結果を報告する。

なお, 今回研究対象とした旧精進川鉱山周辺の地質および熱水変質岩の詳細については別途報告する予定である。



第1図 調査位置図

Fig. 1 Location map of the Shojingawa mine.

## II 分析方法

地表地質調査・ボーリング調査で得られた試料のうち、代表的な試料について、X線回折分析、含有量試験および対象元素の溶出試験を行った。試料は精進川鉱山精進川坑の露天掘り跡から5試料、露天掘り跡周辺の精進川沿いの露頭から2試料、露天掘り跡で平成12年に実施されたボーリングコアから8試料、計15試料を採取し分析に供した(第1表)。

### II. 1 X線回折分析

試料を風乾した後、鉄乳鉢およびめのう乳鉢を用いて微粉碎し、不定方位法でX線回折分析を行った。

### II. 2 含有量試験

試料を風乾した後、タングステンカーバイト製乳鉢およびタングステンカーバイト製自動粉碎ミルを用いて微粉碎し、粉末状態で蛍光X線分析による含有量試験を行った。分析には北海道教育大学札幌校のフィリップス社製蛍光X線分析装置Magi Xを使用し、定量分析はファンダメンタルパラメーター法によった。分析方法は、小松ほか(2003)に準ずる。なお、微量成分元素では数10ppm程度以上含有する場合の相対誤差は10%以内である。

一方、蛍光X線分析による定量値を公定法による定量値と比較するため、同じ試料につき塩酸と硝酸等を用いて全溶解させ(底質調査方法:昭和63年環水管第127号)、原子吸光光度法による含有量試験を行った(野外科学(株)に委託)。試料は未変質帯から採取した試料以外の14試料で、分析項目はAs・Pb・Cd・T-Fe(全鉄)である。

第1表 分析に供した試料一覧

Table 1 List of the hydrothermal altered rocks of the Shoijingawa mine.

試料名	変質・鉱化帯区分	採取地点	
地表試料	SJ-1	硫黄鉱体	露天掘り跡
	SJ-2	珪化帯	
	SJ-3	硫黄鉱体	
	SJ-4	珪化帯	
	SJ-5	褐鉄鉱体	精進川
	SJ-6	弱変質帯	
	SJ-7	未変質帯	
コア試料	SJ-8	硫黄鉱体	露天掘り跡ボーリングコア
	SJ-9	珪化帯	
	SJ-10	硫黄鉱体	
	SJ-11	珪化帯	
	SJ-12	珪化帯	
	SJ-13	粘土化帯	
	SJ-14	粘土化帯	
	SJ-15	粘土化帯	

### II. 3 溶出試験

変質岩からの元素の溶出量の検討を行うため、弱酸性溶媒による溶出試験および酸性・アルカリ性溶媒による溶出試験を実施した(野外科学(株)に委託)。試験

方法は、土壤環境基準に定められた溶出試験方法(平成3年環告第46号)に従った。しかし、この溶出試験方法では粒径を2mm以下に調整する必要があるため、あらかじめ岩石を粗粉碎し2mm以下に整粒した上で試験に供した。

弱酸性溶媒による溶出試験は、純水に塩酸を加えpH=5.8~6.3に調整した溶媒を使用した。また、弱酸性溶媒による溶出試験で溶出試験後pHが4.2~4.7と比較的高く、As・Pb・Cdの溶出がほとんど見られなかった褐鉄鉱体および粘土化帯については、酸性溶媒(pH=2・3・4)およびアルカリ性溶媒(pH=8・9・10)による溶出試験も実施した。酸性溶媒は硫酸でpH=2に調整した酸性溶液とそれを10倍・100倍に希釈した溶液を溶出溶媒とし、アルカリ性溶媒は水酸化ナトリウムでpH=11に調整したアルカリ性溶液を10倍・100倍・1000倍に希釈して溶出溶媒とした。その他の溶出条件は、弱酸性溶媒による溶出試験方法と同じである。

分析項目は、コア試料については、 $\text{SO}_4^{2-}$ (硫酸イオン)・As・Cd・Cu・Pb・Zn・T-Fe(全鉄)・Mn・Al・ $\text{Cr}^{6+}$ ・Hgの11元素、地表試料のうち未変質帯のSJ-7については、 $\text{SO}_4^{2-}$ ・As・Cd・Cu・Pb・Zn・T-Fe・Mn・Alの9元素、その他の地表試料については、 $\text{SO}_4^{2-}$ ・As・Cd・Pb・T-Feの5元素である。 $\text{SO}_4^{2-}$ 濃度はイオンクロマトグラフ法、 $\text{Cr}^{6+}$ 濃度はジフェニルカルバジド吸光光度法、その他は原子吸光光度法により測定した。

## III 分析結果

### III. 1 X線回折分析結果

X線回折分析結果を第2表に示す。構成鉱物の特徴として、自然硫黄と黄鉄鉱は硫黄鉱体および珪化帯からの試料に、スメクタイトは粘土化帯からの試料に多く含まれる。珪化帯のうち、SJ-4はシリカ鉱物のみからなること、SJ-11は他の珪化帯と異なり、パイロフィライトが中量程度含まれることも特徴的である。また、褐鉄鉱体のSJ-5はシリカ鉱物・ゲーサイト・明礬石からなる。

### III. 2 含有量試験結果

蛍光X線分析による含有量試験結果を第3表に、原子吸光光度法による含有量試験結果を第4表に示す。蛍光X線分析法では軽元素の定量誤差が大きいことから、今回の分析データから $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{MgO}$ の値を除外した。なお、蛍光X線分析法でピークが認められなかった元素についてはN.D.(not detected)と表記した。

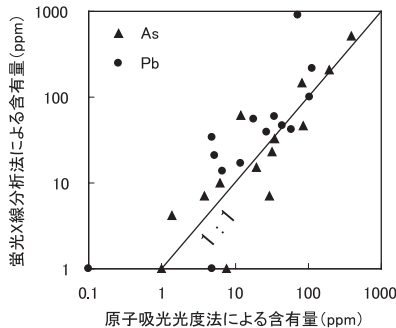
第2表 分析試料中の構成鉱物組合せ

Table 2 Mineral assemblages of the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine by X-ray diffraction analysis.

試料名	変質・鉱化帯区分	構成鉱物												
		石英	クリストパライト・トリディマイト	長石	スメクタイト	パイロフィライト	イライト	カオリナイト	自然硫黄	黄鉄鉱	明礬石	ゲーサイト		
SJ-7	未変質帯	++	++	+++										
SJ-6	弱変質帯		+++	+++	++							+		
SJ-1	硫黄鉱体	++	++						+++	+				
SJ-3	硫黄鉱体	++	++						+++					
SJ-8	硫黄鉱体	+	+++						+++	-				
SJ-10	硫黄鉱体	+	+++						+++	+				
SJ-5	褐鉄鉱体	+	+++								+	+		
SJ-2	珪化帯	+	+++						-	++				
SJ-4	珪化帯		+++											
SJ-9	珪化帯	+	+++						++	+++				
SJ-11	珪化帯	+	+++			++	-		+	++				
SJ-12	珪化帯	+	+++						++					
SJ-13	粘土化帯		+++		++			-		-				
SJ-14	粘土化帯		+++	-	++			-		-				
SJ-15	粘土化帯		+++	++	+					-				

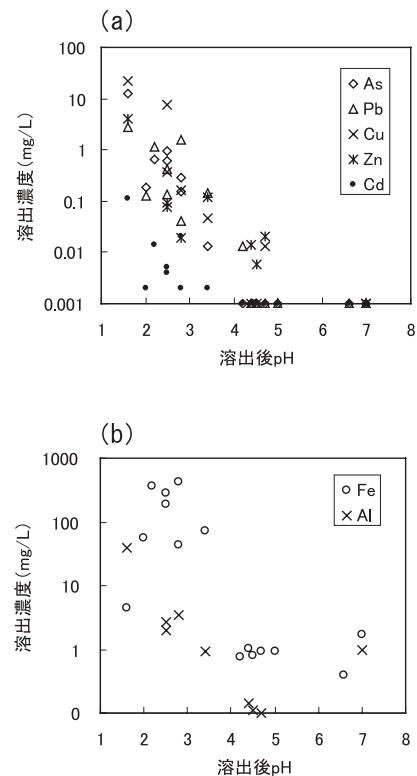
+++ : 多量, ++ : 中量, + : 少量, - : 微量

第2図にAs・Pbについて蛍光X線分析法による含有量と原子吸光度法による含有量の関係を示す。ただし、蛍光X線分析法でピークが認められなかった試料のうち、原子吸光度法で定量されている試料については、一律に1 ppmとして表示した。この図から、両分析法による定量値はおおむね1 : 1の関係となっていることがわかる。しかし、SJ-4でAsが約5倍、SJ-11でPbが約10倍、蛍光X線分析法の定量値の方が大きな値となっている。この2試料は、珪化帯から採取した試料であることから、原子吸光度法に用いた試料の酸抽出法(塩酸・硝酸等を用いた溶液化)ではシリカ鉱物が完全に分解しなかった可能性が考えられる。



第2図 蛍光X線分析法によるAs・Pb含有量と原子吸光度法によるAs・Pb含有量の関係

Fig. 2 Plots of As and Pb contents by X-ray fluorescence analysis versus atomic absorption analysis for the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine.



第3図 弱酸性溶媒による溶出後pHと溶出濃度の関係

Fig. 3 Plots of pH after leaching test versus mg/L in the leachate by weak acid solvent of (a) As, Pb, Cu, Zn, and Cd and (b) Fe and Al for the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine.

Table 3 Major and trace-element analysis of the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine by X-ray fluorescence analysis.  
 第3表 蛍光X線分析法による含有量測定結果

化合物名	単位	SJ-1	SJ-2	SJ-3	SJ-4	SJ-5	SJ-6	SJ-7	SJ-8	SJ-9	SJ-10	SJ-11	SJ-12	SJ-13	SJ-14	SJ-15
SiO <sub>2</sub>		25.6	74.3	29.9	97.7	81.3	66.9	62.5	36.3	70.2	44.2	49.9	66.7	66.3	65.2	62.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		0.10	0.81	0.10	0.49	0.82	16.16	16.17	0.15	0.24	0.36	7.20	0.83	22.89	22.41	18.47
SO <sub>3</sub>		72.79	18.58	68.89	0.22	0.36	0.08	0.02	63.14	24.29	54.46	28.96	31.37	0.82	0.53	1.38
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *		0.97	5.29	0.53	0.12	14.38	8.55	7.13	0.07	4.75	0.47	11.23	0.24	8.35	7.68	11.34
CaO	wt%	N.D.	0.04	N.D.	0.04	0.04	4.24	6.38	N.D.	0.02	N.D.	0.04	0.02	0.31	0.93	3.83
K <sub>2</sub> O		0.02	0.11	0.02	0.05	0.13	1.82	1.49	N.D.	N.D.	0.06	1.47	0.05	0.27	0.28	1.15
TiO <sub>2</sub>		0.48	0.75	0.51	1.13	2.34	0.62	0.67	0.34	0.47	0.39	0.71	0.73	0.60	0.65	0.47
MnO		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.15	0.12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0.04	0.10	0.46
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		N.D.	N.D.	N.D.	0.05	0.18	0.10	0.10	N.D.	N.D.	N.D.	0.08	N.D.	0.15	0.08	0.09
As		23	145	7	62	207	4	N.D.	N.D.	47	33	510	15	7	N.D.	10
Pb		42	100	39	60	215	34	N.D.	N.D.	46	17	907	14	55	N.D.	21
Cd		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cr		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Hg		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	7	N.D.	17	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Se		22	N.D.	20	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	16	N.D.	19	13	10	N.D.	N.D.	N.D.
Cu		48	37	25	120	77	181	52	106	39	87	667	87	40	84	41
Zn		7	54	N.D.	N.D.	26	114	79	N.D.	N.D.	N.D.	42	N.D.	118	94	132
Ba		234	158	256	397	1876	350	316	30	49	168	491	215	278	199	144
Sr		5	68	N.D.	16	18	382	358	N.D.	N.D.	9	381	23	1142	59	308
Zr		91	114	284	190	1437	122	110	81	77	64	116	109	128	69	76
Ni		67	94	52	78	99	137	89	60	95	70	154	55	113	123	117
Ga		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	15	13	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	14	21	18
Tl		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	36	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Rb		N.D.	N.D.	N.D.	7	14	63	44	N.D.	N.D.	N.D.	10	6	26	29	89
V		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	139	213	N.D.	N.D.	N.D.	203	N.D.	248	302	256
Co		27	470	15	89	28	42	56	N.D.	254	19	685	76	N.D.	N.D.	59
Y		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	47	36	6	7	N.D.	N.D.	5	33	23	58
Nb		3	N.D.	N.D.	7	12	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sn		N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	411	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Sb		N.D.	N.D.	N.D.	290	303	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Bi		N.D.	N.D.	N.D.	407	78	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	102	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

N.D. : not detected. \* : 二価鉄を三価鉄に換算した全酸化鉄

第4表 原子吸光光度法による含有量測定結果

Table 4 T-Fe\*, Cd, Pb, and As contents of the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine by atomic absorption analysis.

元素	単位	SJ-1	SJ-2	SJ-3	SJ-4	SJ-5	SJ-6	SJ-8	SJ-9	SJ-10	SJ-11	SJ-12	SJ-13	SJ-14	SJ-15
T-Fe*	wt%	1.17	3.29	0.721	0.071	10.2	5.13	0.087	5.65	0.488	6.90	0.185	3.46	3.42	5.69
Cd	ppm	0.42	1.45	0.15	0.01	0.01	0.04	0.01	0.24	0.07	1.46	0.07	0.01	0.01	0.05
Pb		60.2	106	26.9	34.9	116	4.8	0.1	44.7	11.9	73.3	6.7	18.2	4.8	5.3
As		31.5	83.2	29.4	11.9	198	1.4	7.6	87.5	34.3	388	19.3	3.9	1.0	6.3

\*: 全鉄

第5表 弱酸性溶媒による溶出試験結果

Table 5 Analytical result of the leaching test for the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine by weak acid solvent.

試料名	pH	EC	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	As	Cd	Cu	Pb	Zn	T-Fe*	Mn	Al	Cr <sup>6+</sup>	T-Hg
		mS/m	mg/L										
SJ-1	2.2	426	1600	0.638	0.014	-	1.15	-	362	-	-	-	-
SJ-2	2.8	180	807	0.289	0.020	-	1.56	-	430	-	-	-	-
SJ-3	2.0	535	977	0.187	0.002	-	0.124	-	56.0	-	-	-	-
SJ-4	5.0	3.7	7.6	<0.005	<0.001	-	<0.005	-	0.95	-	-	-	-
SJ-5	4.2	4.9	0.2	<0.005	<0.001	-	0.013	-	0.77	-	-	-	-
SJ-6	6.6	1.2	0.8	<0.005	<0.001	-	<0.005	-	0.40	-	-	-	-
SJ-7	7.0	-	0.3	<0.005	<0.001	<0.005	<0.005	<0.005	1.67	0.01	0.983	-	-
SJ-8	2.8	90.6	202	0.155	0.002	0.166	0.041	0.019	43.7	0.08	3.51	<0.005	<0.0005
SJ-9	3.4	74.8	334	0.013	0.002	0.047	0.142	0.121	71.3	0.57	0.91	<0.005	<0.0005
SJ-10	2.5	199	694	0.947	0.004	0.370	0.135	0.076	190	0.28	1.95	<0.005	<0.0005
SJ-11	1.6	1460	14800	12.7	0.112	22.4	2.70	3.93	4.41	0.16	39.3	<0.005	<0.0005
SJ-12	2.5	199	850	0.619	0.005	7.35	0.409	0.091	284	0.31	2.67	<0.005	<0.0005
SJ-13	4.5	6.4	13.8	<0.005	<0.001	<0.005	<0.005	0.006	0.80	0.17	0.11	<0.005	<0.0005
SJ-14	4.4	7.6	12.4	<0.005	<0.001	<0.005	<0.005	0.014	1.01	0.21	0.14	<0.005	<0.0005
SJ-15	4.7	10.9	34.4	<0.005	<0.001	0.013	<0.005	0.020	0.92	0.62	0.10	<0.005	<0.0005

-: 未測定. \*: 全鉄.

その他の元素について見ると, Cdは蛍光X線分析法ではすべてピークが認められなかったが, 原子吸光光度法では試料中に0.01~約1.5ppm含まれることが明らかとなった.

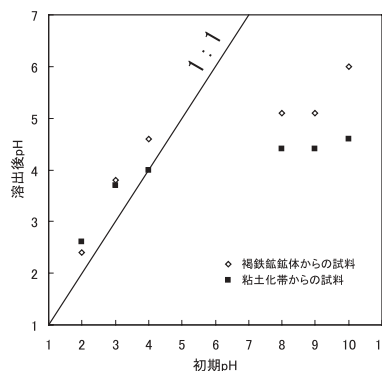
次に蛍光X線分析法による主成分元素および微量元素含有量の特徴を示す. 主成分元素では, MnOは未変質帯のSJ-7で0.1%程度含まれる. その他の試料では, 最大0.5%程度とそれほど多くない. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(二価鉄を三価鉄に換算した全酸化鉄として表示. 以下同様)は未変質帯のSJ-7で7%程度含み, 褐鉄鉱体のSJ-5で約14%と最大の含有量を示す. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は未変質帯のSJ-7で約16%含み, 粘土化帯の試料(SJ-13, SJ-14, SJ-15)に多い傾向がある. SO<sub>3</sub>は硫黄鉱体の試料(SJ-1, SJ-3, SJ-8, SJ-10)に最も多く含まれ, 次いで珪化帯からの試料(SJ-2, SJ-9, SJ-11, SJ-12)に多い. しかし, シリカ鉱物のみからなる珪化帯のSJ-4ではSO<sub>3</sub>含有量は少ない. 微量元素では, Cr・Cdはすべての試料でピークが認められなかった. Hgはほとんどの試料でピークが認められなかったが, 2試料(SJ-9, SJ-11)で定量された. Seは硫黄鉱体の試料および珪化帯の試料の一部で10~20ppm程度含まれる. AsとPbは含有傾向が類似しており, 珪化帯のSJ-11が他試料に比べ極めて多く, 褐鉄鉱体のSJ-5がそれに次ぐ含有量である. また,

珪化帯中にも比較的多く含まれる傾向がある. Cuもまた珪化帯のSJ-11が他試料に比べ極めて多く, Znは褐鉄鉱体のSJ-15に最も多く含まれる.

### III. 溶出試験結果

#### III. 1 弱酸性溶媒による溶出試験結果

弱酸性溶媒による溶出試験結果を第5表に示す. 溶出試験後pHと溶出濃度の関係を, As・Pb・Cu・Zn・



第4図 酸性・アルカリ性溶媒における溶出試験の初期pHと溶出後pHとの関係

Fig. 4 Plots of pH before versus after leaching by acid and alkaline solvent for the limonite and argillaceous altered rocks of the Shojingawa mine.

第6表 酸性・アルカリ性溶媒による溶出試験結果

Table 6 Analytical result of the leaching test for the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine by acid and alkaline solvents.

項目	単位	SJ-5 (褐鉄鉱体)						SJ-13 (粘土化帯)					
		2	3	4	8	9	10	2	3	4	8	9	10
初期pH		2	3	4	8	9	10	2	3	4	8	9	10
溶出後pH		2.4	3.8	4.6	5.1	5.1	6.0	2.6	3.7	4.0	4.4	4.4	4.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	355	12.0	3.4	2.7	-	13.6	459	51.4	20.9	16.3	-	18.7
Cd		<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Pb		0.259	0.016	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
As		<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
Cu		0.021	<0.005	<0.005	<0.005	-	<0.005	0.047	0.006	<0.005	<0.005	-	<0.005
Zn		0.055	0.008	<0.005	0.011	-	<0.005	0.105	0.017	0.007	0.009	-	<0.005
T-Fe*		6.13	2.33	1.24	0.26	0.20	0.01	13.0	1.89	0.64	0.42	0.43	0.24
Mn		0.13	0.06	0.04	0.10	-	0.02	2.79	0.57	0.19	0.15	-	0.09
Al		19.0	1.67	0.083	0.007	-	<0.005	21.0	0.754	0.169	0.075	-	0.045

-: 未測定. \*: 全鉄.

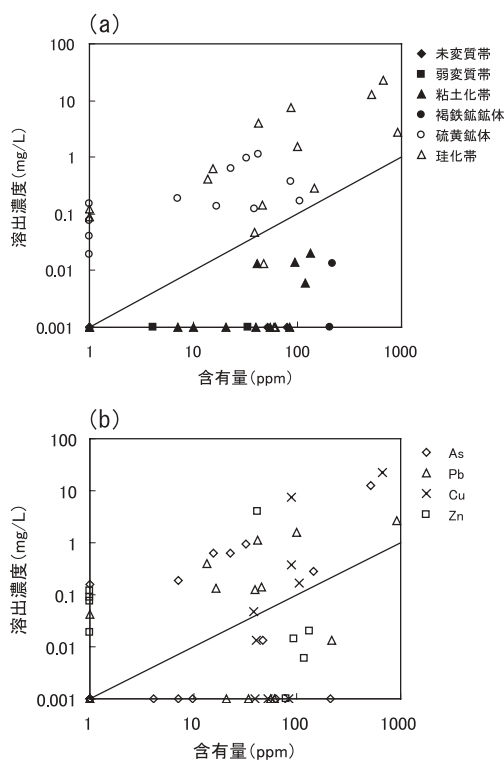
Cdについて第3図(a)に, Fe・Alについて第3図(b)に示す. この図では, 溶出濃度の定量下限値未満は0.001mg/Lとして表示した. As・Pb・Cu・Zn・Cdについては, 溶出試験後pHが低いほど溶出濃度が増加し, おおむねpHが3~5以下で増加する傾向がある. Fe・Alについても, 同様にpHの低下に伴う溶出濃度の増加傾向が見られる.

溶出試験後のpHについて変質・鉱化帯区分との関係に着目すると(第5表), 未変質帯のSJ-7および弱

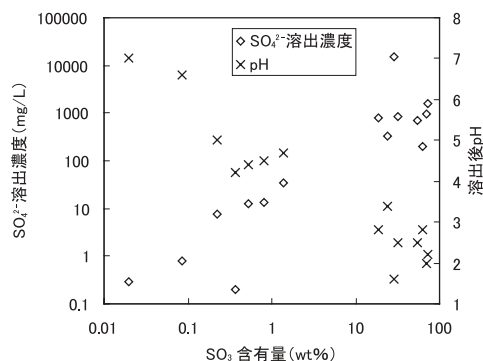
変質帯のSJ-6では6.0以上を示し, 初期pH(5.8~6.3)からさほどpHは低下していない. その他の試料では初期pH(5.8~6.3)よりも溶出試験後pHが低下しており, 特にpHの低下が著しいのは, 硫黄鉱体の試料(SJ-1, SJ-3, SJ-8, SJ-10)とSJ-4を除く珪化帯の試料(SJ-2, SJ-9, SJ-11, SJ-12)である.

### III. 2 酸性・アルカリ性溶媒による溶出試験結果

弱酸性溶媒における溶出試験でAs・Pb・Cdの溶出がほとんど見られなかった褐鉄鉱体のSJ-5と粘土化帯からの1試料(SJ-13)を対象として行った酸性・アルカリ性溶媒による溶出試験結果を第6表に示す. 第4図には溶出試験の初期pHと溶出試験後pHとの関係を示す. 初期pHが2~4の範囲では, 溶出試験後pHは初期pHよりもわずかに上昇しているものの, ほぼ設定したpHにとどまった. しかし, pH8~10の範囲では, 溶出試験後pHが初期pHよりも大幅に低下してしまい, 溶出試験後の溶媒pHをアルカリ性環境に保つことが出来なかった. したがって, 分析結果(第6表)はすべて溶出試験後の溶媒pHが酸性環境にお



第5図 As・Pb・Cu・Znの蛍光X線分析法による含有量と溶出濃度の関係  
Fig. 5 Plots of ppm As, Pb, Cu, and Zn by X-ray fluorescence analysis versus mg/L in the leachate for the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine.



第6図 蛍光X線分析法によるSO<sub>3</sub>含有量とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出濃度および溶出後pHとの関係  
Fig. 6 Plots of wt % SO<sub>3</sub> versus mg/L SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in the leachate and pH after leaching for the hydrothermal altered rocks of the Shojingawa mine.

ける溶出濃度となっている。

第6表から、褐鉄鉱体 (SJ-5) のCu・Pb・Zn・T-Fe・Alおよび粘土化帯 (SJ-13) のCu・Zn・T-Fe・Alについては、弱酸性溶媒による溶出試験と同様に溶出試験後pHの低下に応じて溶出濃度が増加している。しかし、AsおよびCdの溶出濃度は、pHが低下しても両試料とも定量下限値未満である。また、粘土化帯の試料におけるPbの溶出濃度もpHが低下しても定量下限値未満である。

#### IV. 考 察

以上の分析結果をもとに熱水変質岩中の有害物質の含有量と溶出濃度および溶出過程におけるpHとの関係について若干の考察を行う。

第5図にAs・Pb・Cu・Znの含有量と溶出濃度の関係を変質帯区分毎に整理した図を示す (第5図(a))。参考のため、元素毎に整理した図も示す (第5図(b))。図中の直線は、含有量1000ppmに対して溶出濃度が1mg/Lとなる比率を示す。これまでの図と同様、蛍光X線分析法でピークが認められなかった試料についてはその含有量を1ppmとし、溶出濃度の定量下限値未満は0.001mg/Lとして表示した。この図から、硫黄鉱体および珪化帯からの試料は、未変質帯・弱変質帯・粘土化帯・褐鉄鉱体からの試料に比べ含有量に対する溶出濃度が相対的に高いことが読み取れる。

弱酸性溶媒における溶出試験後pHは、硫黄鉱体および珪化帯 (SJ-4を除く) においてpHの低下が顕著であった (第5表)。一方、未変質帯・弱変質帯・粘土化帯・褐鉄鉱体の試料は、溶出試験後pHが4.2~7.0と前2者に比べ高いpHとなっている。

第6図にSO<sub>3</sub>含有量とSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出濃度および溶出試験後pHとの関係を示す。この図から、SO<sub>3</sub>含有量が多いほどSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>溶出濃度が高く、かつpHの低下が大きいことがわかる。したがって、硫黄鉱体および珪化帯においては、含有するSO<sub>3</sub>によるpHの低下に起因して、溶出濃度が高くなっているものと考えられる。また、珪化帯のSJ-4はシリカ鉱物のみからなりSO<sub>3</sub>含有量も低いことから、溶出試験後pHがさほど低下せず、溶出濃度も低くなったものと考えられる。

弱酸性溶媒による溶出試験結果 (第3図) から、As・Pb・Cu・Zn・Cdは、溶出試験後pHが3~5以下で溶出濃度が増加することが明らかとなった。しかし、酸性・アルカリ性溶媒による溶出試験結果 (第6表) では、褐鉄鉱体からの試料でAs・Cdが、粘土化帯からの試料でAs・Pb・Cdが、pHが3~5以下まで低下しても溶出濃度は定量下限値未満であった。

この結果を加味すると、褐鉄鉱体および粘土化帯のAs・Pb・Cdの溶出については、pH環境のみに依存するのではなく、変質帯の違い、すなわち変質鉱物中におけるこれらの元素の存在形態に依存する可能性があることを示している。

#### V 結論と今後の課題

西北海道七飯地域の旧精進川鉱山精進川坑周辺において、各種有害物質の含有量分析・溶出試験等を行った結果、以下のことが明らかとなった。

1) 中性~強酸性環境におけるAs・Pb・Cdの溶出は、SO<sub>3</sub>としての硫黄含有量に起因するpHの低下によって変化し、pHがおおむね3~5以下で溶出濃度が増加する傾向がある。

2) 褐鉄鉱体および粘土化帯におけるAs・Pb・Cdの溶出は、pH環境のみに依存するのではなく、変質帯の地質学的・鉱物学的特性によって変化する可能性がある。

以上に述べた溶出特性は、あくまで硫黄鉱床周辺における結果であり、鉱床の種類や地質・変質状況が異なれば、結果も当然異なるものと予想される。また、今回用いた溶出試験方法は振とう時間が6時間と非常に短いため、短期的な溶出特性を見ていることに注意しなければならない。

今後、様々な地質・変質状況におけるデータを蓄積し、元素の存在形態と溶出プロセスの詳細についての検討が必要である。

#### 謝 辞

北海道環境地質研究会会員各位には例会での講演を通じて本研究に対する貴重なご意見を頂いた。環境工学科研究職員の荻野激氏には、溶出試験に関する有益なご教示をいただいた。藤本和徳環境地質部長には、原稿の校閲をして頂いた。以上の方々に、ここに記して感謝の意を表す。

#### 文 献

- 橋本祥司・伊東佳彦・田本修一 (2003) : 建設発生土に含まれる重金属流出に関する考察。北海道土木技術会、地質環境問題に関する技術報告会、57-64。
- 服部修一・太田岳洋・木谷日出男 (2003) : 酸性水発生に関わる掘削残土の応用地質学的検討—鉱山に近接して施工される八甲田トンネルにおける岩石特性評価法—。応用地質、43, 359-371。
- 小松恵美子・森田みゆき・岡村 聡 (2003) : 環境負荷低減のための顔料染色教材の有用性—土顔料の成分分析と安全性評価—。環境教育研究、6, 73-78。