

愛媛県西条市, 市ノ川鉱山の鉱山廃水および沈殿物の地球化学的研究

Geochemical study of mine drainage from abandoned Ichinokawa mine in the Saijyo City, Ehime Prefecture, Japan

榊原正幸¹ 梅木育世¹
牧野純子¹ 千葉悦子¹
佐野 栄²

Masayuki Sakakibara¹, Ikuyo Umeki¹, Junko Makino¹, Etsuko Chiba¹ and Sakae Sano²

¹愛媛大学理学部生物地球圏科学科

Department of Biology and Earth Science, Faculty of Science, Ehime University, 2-5 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

²愛媛大学教育学部地学

Earth Science Laboratory, Faculty of Education, Ehime University, 3 Bunkyo-cho, Matsuyama 790-8577, Japan

Abstract

Mine drainage and yellowish brownish precipitation (so called “yellow boy”) in the Ichinokawa mine, Saijyo City, Ehime prefecture, Japan, have been geochemically investigated. The mine drainage reaching the Ichinokawa River originates in the Senga gallery of the Ichinokawa mine.

The Ichinokawa mine drainage is characteristically high in arsenic and exceeds the water-quality standard on arsenic. The yellowish brownish precipitation is characterized by high iron, arsenic and antimony contents. It is supposed that the Ichinokawa mine drainage has been formed by pyrite weathering.

The drainage does not have a negative impact on the water quality of the Ichinokawa River. However, the Ichinokawa rivers may be degraded by the Ichinokawa mine drainage in future.

Key words: Saijyo City, Ichinokawa, abandoned mine, acid mine drainage, arsenic, yellow boy

はじめに

鉱山の坑道もしくはその付近から流出する酸性鉱山廃水が周辺へ環境汚染を引き起こす問題は、2000年以上も前から知られており、時として深刻な鉱害問題を引き起こしてきた。鉱床が硫化鉱物を主体とする場合、それらは地下では水への溶解性が低く安定である。しかしながら、鉱山採掘などにより坑外から空気が流入することによって、硫化鉱物の酸化が促進された場合、それらは可溶性の硫酸塩となり、その時生成する硫酸によって坑内水のpHが低下し、酸性鉱山廃水となる。そして、更に硫化物の溶解が促進され、酸性化が進み重金属の溶出も進行することによって、鉱山廃水は強い酸性水で、かつカドミウムや砒素等の有害な金属を含むことになる。そして、それらが鉱山外に流出すると、周辺の河川や環境を汚染することになる。このような酸性排水は、坑内から発生するばかりではなく、選鉱工程において廃棄される廃滓や“ずり”として捨

てられる廃石からも発生する可能性がある。また、この問題は硫化鉱物を主とする金属鉱山に限らず、硫化鉱物を伴う石炭鉱山でも発生している。このような坑道から流出する酸性鉱山廃水は、国際的にAMD (Acid Mine Drainage) と呼ばれている。一方、発生源が坑内ではなく、地表の廃滓やずりなどを起源とする酸性排水はARD (Acid Rock Drainage) と呼ばれている。現在、日本においては、休廃止鉱山は約7000にも達し、その内鉱害防止対策が必要とされる鉱山は約450も存在する(五十嵐, 2003)。

それらの鉱山廃水の処理は、大きく分けて2つの方法がある。一つは、鉱山周辺の水理地質学的調査に基づき、いわゆる“水みち”を絶つ方法で、①プラグによって坑口を塞ぐ坑道閉鎖法、②坑道から流出してきた廃水を地下に還元する地下浸透法、③雨水等が坑内に浸透するのを防ぐ外部遮断法、④地上部分の採掘跡や廃滓を覆う覆土植栽法等がある。もう一つ



Fig. 1. Photographs of Senga-ko and mine drainage in the Ichinokawa mine.

a. the entrance of Senga-ko plugged by a concrete board, b & c. mine drainage and brown deposit.

は、酸性廃水を中和し、重金属も同時に除去する中和沈殿処理方式である(五十嵐, 2003)。しかしながら、上記の処理には莫大な費用が必要で、かつ廃水処理は半永久的に続けなければならない。

さて、現在、著者らは「植物による環境浄化(ファイトレメディエーション)」に関して基礎的研究を行っているが、酸性鉱山廃水もその対象としている。今回、著者らは、平成16年に愛媛県を襲った集中豪雨の被害調査の過程で、愛媛県西条市市之川地区の旧市之川鉱山の千荷坑道付近から鉱山廃水が流出するのを発見した。本論文では流出している鉱山廃水およびその沈殿物の地球化学的研究の結果について報告する。

地質概説

愛媛県西条市南西部周辺には、北側に白亜系和泉層群が、南側には三波川結晶片岩が広く分布している。両者はほぼ東西走向の中央構造線によって境されている。和泉層群は主に白亜紀後期の砂岩・泥岩

互層からなる。三波川結晶片岩は、主に泥質片岩によって構成されており、砂質片岩の薄層を挟在する。また、まれにレンズ状の塩基性片岩も見出される(木村, 1999MS)(Fig. 1)。

また、加茂川の支流、市之川付近には、いわゆる「市之川礫岩」が東西約1 km、南北約1 kmの範囲に不規則に分布している(たとえば、小川, 1898; Yabe, 1915; Morishita, 1929; 佐藤, 1938; 永井, 1957, 1972, 1974; 矢部・尾崎, 1961; 永井・近藤, 1964; 甲藤, 1978)。市之川礫岩に関する研究史は、高橋(1981)に詳細にまとめられているので、ここでは省略する。

市之川鉱山のアンチモン鉱床は、三波川結晶片岩および市之川礫岩を切る中央構造線にほぼ平行な縦ひと水平に近い横ひに分けられる。そして、旧市之川鉱山の坑道は現在の市之川公民館周辺の南北斜面に12箇所〔千荷(せんが)坑, 沼田坑, 槻谷(けやきだに)坑, 所後(ところご)坑, 大平見(おおひらみ)

坑，大盛坑，鰻坑，岩屋坑，本番坑，大舗（おおしき）坑，旭坑，幟立（のぼりたて）坑）ある（西条市教育委員会，2001）。

市之川鉱山の沿革

市之川鉱山の沿革は，西条市教育委員会（2001）に詳細にまとめられているので，ここではその概略を報告する。市之川鉱山はアンチモンを主成分とする輝安鉱を産出した鉱山である。市之川鉱山で採掘を開始したのは江戸時代で，1679年に曾我部親信の開墾地で発見されたと伝えられているが，一方で「続日本紀」に記録（698年・文武天皇二年）が残っている日本最古の鉱山の一つであるという説もある。

明治15年から30年までの間，市之川鉱山は最盛期を迎え，第1期黄金時代を迎えている。この時期に国内のアンチモン生産高の約半分を占めていた。この間，市之川鉱山産の輝安鉱が第1回内国勲業博覧会（明治10年）およびシカゴ万国博覧会（明治26年）に出品され，受賞している。大正3年から6年の間に，市之川鉱山は，第一次世界大戦の戦争景気で第2期黄金時代を迎える。昭和時代は，一時期住友金属鉱山株式会社の所有となったこともあるが，最終的に採算上の問題等により，昭和32年に閉山した。

酸性鉱山廃水の流出状況

今回，平成16年の集中豪雨で千荷坑（現在はコンクリートの厚い壁で塞がれている）の周囲の石積みが崩壊したことによって，鉱山廃水が流出しているのが発見された。市之川鉱山に関する記録では，坑道からの廃水に関する記述は見当たらないが，昨年の集中豪雨以前からも千荷坑周辺の岩盤から黄褐色の鉱山廃水が流出していたことから，千荷坑からは定常的に鉱山廃水が流出していたと予想される。

千荷坑付近から流出する鉱山廃水は，平成17年1月の時点で，毎分約200 mL程度であるが，実際には千荷坑内部にかなりの量の鉱山廃水が貯留している可能性もある。廃水は岩盤を伝わり市之川へ流れ込んでおり，その流路には褐色の沈殿物（イエローボーイ）が溜まっている。

酸性鉱山廃水・沈殿物の化学組成および考察

1. 分析方法

市之川鉱山の鉱山廃水および市之川の河川水（千荷坑の上流側および下流側1箇所ずつ）は，愛媛大学総合研究支援センターに設置している誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS；ELAN6000）を用いて各元素を測定した。水試料は孔サイズ0.45 μmのセルロース製メンブランフィルターを用いて，懸濁粒子を濾過した。濾過した水溶液は61 %HNO₃

Table 1. Geochemical analyses of the Ichinokawa mine drainage and river water in the Ichinokawa River.

μg/L	mine drainage			Ichinokawa River (upper stream)			Ichinokawa River (lower stream)		
	1	2	average	1	2	average	1	2	average
Li	1.38	1.57	1.48	0.129	0.117	0.123	0.239	0.193	0.216
Al	0.781	0.787	0.784	2.80	2.57	2.68	266	240	253
V	0.0196	0.0276	0.0236	0.0897	0.0816	0.0857	0.192	0.174	0.183
Cr	0.308	0.403	0.355	0.542	0.489	0.515	1.14	0.909	1.02
Mn	0.455	0.370	0.412	0.549	0.377	0.463	0.636	0.564	0.600
Co	6.92	7.20	7.06	0.0111	0.0140	0.0126	1.23	1.15	1.19
Ni	11.8	12.2	12.0	0.418	0.396	0.407	1.01	0.916	0.964
Cu	0.570	0.584	0.577	0.873	0.826	0.849	0.866	0.816	0.841
Zn	3.56	3.74	3.65	2.29	2.19	2.24	6.65	6.23	6.44
Ga	0.0928	0.0859	0.0894	0.0486	0.0460	0.0473	0.154	0.151	0.153
As	21.2	22.3	21.7	2.40	2.25	2.32	2.42	2.33	2.37
Rb	1.19	1.24	1.21	0.421	0.393	0.407	0.440	0.408	0.424
Sr	330	339	335	53.0	50.0	51.5	60.8	57.2	59.0
Cd	0.0084	0.0058	0.0071	0.0010	0.0067	0.0039	0.0048	0.0081	0.0065

を4.8 gと10 ppmのロジウム内標準液を0.4 g添加し、試料水で100 gに定量し、硝酸濃度3%に調整したものを分析試料とした。測定方法および分析精度の検定については、本特集号の佐野ほか(2005)を参照されたい。測定元素はLi, Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, SrおよびCdである。

鉱山廃水中の沈殿物の化学分析は、愛媛大学理学部に設置している蛍光X線分析装置(Phillips 2400)を用いて行った。ペレット作成手順は、粉末試料約3.2 gとポリビニール・アルコール溶液を約0.4 mL混合する。これを塩化ビニール製リング(内径3 cm)に充填し、タングステンカーバイドホルダーで挟み、750 kgf/cm²で1分間圧縮する。その後、高温槽(約40℃)で5時間以上乾燥させ、ペレットを作成し分析

した(樋口・堀, 1996)。測定元素は主要元素がSiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO, Na₂O, K₂OおよびP₂O₅の10元素, ならびに微量元素がBa, Nb, Zr, Y, Sr, Rb, Pb, Cu, Ni, Cr, Ce, VおよびScの13元素である。

2. 分析結果

市之川鉱山の鉱山廃水およびその周辺の市之川の河川水ならびに鉱山廃水中の沈殿物の化学分析の結果はTable 1および2に示している。鉱山廃水中のAs濃度は21.2~22.3 μg/Lと非常に高く、水質基準の10 μg/Lの約2倍に達している(Table 1)。ただし、坑道から約5 m離れた市之川の水質への影響は認められない。また、黄褐色沈殿物中のS, AsおよびSb濃度はかなり高い(Table 2)。特に、As濃度は3,526~7,819 mg/kg-DWと土壤環境基準(150 mg/kg-DW)よりも著しく高い。また、Sbは、環境基準が設定されていないものの、約12,087~17,091 mg/kg-DWと極めて濃度が高い。

Table 2. Concentrations of major and trace elements in the Ichinokawa yellow boy from mine drainage.

	yellow boy1	yellow boy2
(wt.%)		
SiO ₂	53.90	33.70
TiO ₂	0.68	0.37
Al ₂ O ₃	16.10	7.00
Fe ₂ O ₃	18.60	30.10
MnO	0.90	1.35
MgO	1.19	0.64
CaO	1.33	1.80
Na ₂ O	0.54	0.25
K ₂ O	3.44	1.56
P ₂ O ₅	0.19	0.24
Total	96.87	77.01
(mg/kg-DW)		
S	1522.0	1046.7
V	63.7	12.8
Cr	235.0	329.0
Ni	25.2	0.0
Cu	55.7	78.8
As	3525.6	7819.1
Sc	71.1	121.8
Rb	72.1	27.3
Sr	99.7	101.4
Y	41.3	52.6
Zr	107.8	66.1
Nb	8.2	5.6
Sb	12087.4	17091.4
Ba	589.0	458.0
Ce	165.8	0.0
Pb	14.8	7.5

考 察

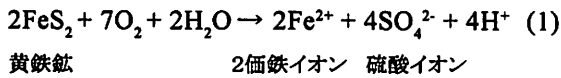
1. 市之川鉱山廃水および黄褐色沈殿物(イエローボーイ)の地球化学的性質

上記の分析結果に基づくと、市之川鉱山の廃水は「水質汚濁に係る環境基準」の2倍以上のAsを含有している(Table 1)。ただし、この排水はすでにイエローボーイとして沈殿物が形成されているので、旧坑道内ではpHが低く、As濃度がさらに高い可能性がある。一方、沈殿物は、主要元素に関してはFe₂O₃に富むという酸性鉱山廃水に由来するイエローボーイ特有の特徴を有し、微量元素に関してはAsが約3500~7800mg/kg-DWという異常に高い濃度を示し、土壤環境基準を大幅に超えている。

2. 黄褐色沈殿物(イエローボーイ)の形成反応

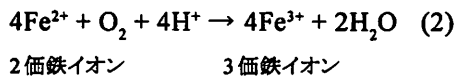
今回、市之川鉱山廃水のpHは測定されていないが、一般に黄褐色沈殿物を形成する鉱山廃水のそれは低く、酸性である。市之川鉱山の場合、アンチモン鉱化作用の過程で鉱脈周辺に黄鉄鉱が普遍的に形成されていること、および黄褐色沈殿物が非常にFeに富んでいることから、その鉱山廃水(AMD)は以下の反応によって形成されると考えられる。

まず，黄鉄鉱の酸化を含む黄鉄鉱の風化作用が起こる。それは以下の反応(1)による。

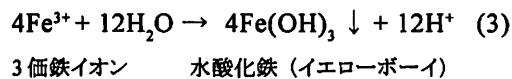


この反応(1)で，Sは硫酸塩に酸化され，2価鉄イオンが放出される。また，黄鉄鉱のモル数の2倍の水素イオンが形成され，廃水は強い酸性となる。

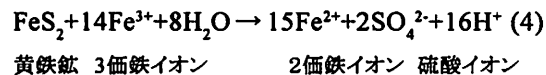
続いて，形成された酸性廃水が酸化的な環境にさらされると，Fe²⁺イオンはFe³⁺イオンに変化する。この過程でH⁺イオンは消費され，廃水のpHは上昇する。この反応には，一般にバクテリアも関与していると考えられている。



さらに反応(3)で水酸化鉄(沈殿物)が形成される。この反応はpHが3.5以上で起こるが，それ以下では起きない。市之川の黄褐色沈殿物はTable 2のように極めてAsに富んでいる。それは，この水酸化鉄が沈殿する反応の過程で，硫酸鉄が分解して形成されたAsイオンも同時に酸化して沈殿しているためであると考えられる。



このFe³⁺イオンによって，反応(4)のように，さらに黄鉄鉱の酸化反応が引き起こされる。



3. 市之川鉱山廃水および黄褐色沈殿物(イエローボーイ)の周辺環境への影響評価

上記のように，市之川鉱山の千荷坑の鉱山廃水およびその黄褐色沈殿物は，Asに関しては，排水および沈殿物ともに明瞭に環境基準を超えていることが明らかになった。また，この排水は降雨時には増加することが予想され，かつ黄褐色沈殿物も市之川へ流入する可能性が極めて高い。また，現在，市之川の河川水に関しては，Table 2で示したように，市之川鉱山廃水

の大きな影響は認められないが，降雨時の影響や長期的な観測を続ける必要があると考えられる。

謝 辞

愛媛大学総合研究支援センターの倉本 誠博士には，ICP-MS分析の際にご協力いただいた。記して謝意を表す。本研究の研究費の一部は，平成16年度愛媛大学研究開発支援経費(特別推進研究)が使用された。

文 献

- 樋口 靖・堀 利栄，1996，蛍光X線による微量成分分析のための珪質岩石試料の調整。愛媛大学理学部紀要，2，1-14。
- 堀 利栄・樋口 靖，1996，Rh管球を用いた蛍光X線による岩石中の微量成分の定量。愛媛大学理学部紀要，2，27-36。
- 五十嵐吉昭，2003，酸性坑廃水問題の対処動向について。金属鉱業事業団 カレント・トピックス，http://www.jogmec.go.jp/mric_web/current/03_03.html。
- 甲藤次郎，1978，御荷鉢構造線と唐越礫岩。地質ニュース，286，11-19。
- 木村 一成，1999，四国中央部西条市市之川地域の地質。愛媛大学理学部卒業論文。
- Morishita, M., 1929, Some interesting geological features observed on the Median Line of Southwest Japan. *Proc. Imp. Acad.*, 5, 38-41.
- 永井浩三，1957，20万分の1「愛媛県地質図」および「愛媛の地質」。トモエヤ。
- 永井浩三，1972，四国，始新統久万層群。愛媛大学紀要，7，1-7。
- 永井浩三，1974，古第三紀の谷の再現。今治明德短大紀要，7，9-15。
- 永井浩三・近藤松一，1964，市ノ川の西南日本中央構造線。愛媛大学紀要，5，1-5。
- 小川琢治，1898，伊予市ノ川鉱山並に附近の地質(要旨)。地質学雑誌，5，110。
- 西条市教育委員会，2001，市之川鉱山 豆知識－世界屈指のアンチモン鉱山－。pp.21。
- 佐野 栄・榊原正幸・渡邊 彩，2005，放射化分析法および誘導結合プラズマ質量分析法による植物中の総ヒ素濃度の定量分析-モエジマシダによるファイ

トレメディエーション技術への適用 - . 愛媛大学理学部紀要, 11, 1-6.

佐藤戈止, 1938, 7万5千分の1地質図幅「新居浜」並びに同説明書. 地質調査所.

高橋治郎, 1981, 愛媛県西条市南部に分布する市之川礫岩. 愛媛大学教育学部紀要 自然科学, 1, 19-29.

Yabe, H., 1915, The "Ichinokawa Conglomerate" and its geological meaning: A contribution on the geotectonics of south-western Japan. *Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, 4, 25-46.

矢部長克・尾崎 博, 1961, 西南日本中央構造線中区の考察. 国立科博研報, 5, 121-141.