

鉛川湧水調査結果 (第3報)

Study on Groundwater in the Namari River (3)

清野 茂 小山 孝昭 須田富士子*¹
 小川 武*² 栗野 健 大庭 和彦*²
 北風 嵐*³ 嵯峨 京時*⁴

Shigeru SEINO, Takaaki KOYAMA, Fujiko SUDA
 Takeshi OGAWA, Takashi AWANO, Kazuhiko OHBA
 Arashi KITAKAZE, Kyouji SAGA

鉛川最下流で環境基準を超過する Pb や Cd が検出される原因は河床湧水であり、その発生機構は①周辺地下水が沖積層中に埋没する鉱石を溶出し表流水に混入、②河川表流水や伏流水に接触する河床堆積物中の脈石からの溶出、③露頭やたい積場などからの浸出と考えられた。鉛川流域の河床堆積物の岩質は砂岩などの堆積岩が全体の約 60%と最も多く、次いで脈石が約 15%で、脈石の割合は荒町橋、向原橋～藤沢橋、二迫川合流点で多かった。脈石の鉱物組成は石英粒を主体としており硫化鉱物では黄鉄鉱が最も多く、次いで方鉛鉱、閃亜鉛鉱そして微量の螢石が認められた。薄片観察及び粉末 X 線回折測定結果と溶出実験結果は良く対応していた。

キーワード：湧水；河床堆積物；重金属；鉛川

Key words : groundwaters ; pebbles ; heavymetals ; the Namari River

1 はじめに

宮城県北西部の鉛川は昭和 62 年に閉山した国内屈指の鉛・亜鉛を産出した細倉鉱山地帯を流れる。鉛川では、鉛などの重金属が環境基準を超過している。その原因は「河床・河岸に高濃度の鉛を含む湧水があるなど地質構造由来の自然汚濁」¹⁾とされている。そこで、県では鉛川調査の一環として重金属の環境基準超過原因の精査のため平成 14 年度から湧水調査を実施している。前々報²⁾では、湧水の湧出機構と水質特性を報告し、前報³⁾では、湧水の水質特性を多変量解析法による検討と河床堆積物の浸漬実験結果を報告した。本報では湧水特性と河床堆積物の関連性を検討したので報告する。

所において、1m 線状法⁴⁾により河床堆積物を採取し、岩質（岩石の種類）の鑑定と構成割合を算出した。



図1 河床堆積物の岩質調査地点図

2 調査方法

2.1 湧水調査

鉛川上流から二迫川との合流点までの区間において延べ 54 地点で実施した³⁾。湧水調査は温度センサー先端部を河床底で移動させ、表流水よりも 2℃以上低い部位を湧水地点と判定し、手動ポンプで採水した。そのほとんどは河岸や河床の砂礫間隙からの湧水だが、護岸ブロックからの流出水、ステンレス製有孔管による河床礫間水も採取した。

2.2 河床堆積物の岩質調査

鉛川上流から二迫川合流点までの区間の 8 地点 11 ヶ

2.3 脈石の鉱物組成

向原橋と藤沢橋の 2 地点における脈石について、岩石の構造観察は薄片を用いた反射顕微鏡により行い、構成鉱物を同定は粉末 X 線回折測定 (XRD) と略す。RIGAKU RAD-C 分析条件: Cu target, 35kV, 15mA, scan-speed 1°/min, アングル 3-65) で実施した。藤沢橋における脈石については表面 (赤化部) 及び内部の新鮮な部分 (白色部) についても同様に調べた。

2.4 脈石の溶出実験

試料は硫化鉱物が多い藤沢橋における脈石で、その赤化部及び白色部の 2 種類である。風化部分を除き鉄鉢で粉碎後コランダム乳鉢で粉試料とし、10mg を超純水 50ml と共に共栓付き三角フラスコに入れて、室温 23 ~ 24℃及び水温約 20℃の条件下で、1・3・5・7・24 時間の 5 回溶出実験を実施した。1 回ごとに溶出液を全量回収後ろ過して分析用に供した。分析項目は pH, R- pH, 酸化還元電

* 1 東北大学大学院理学研究科

* 2 栗原保健福祉事務所

* 3 東北大学・東北アジア研究センター

* 4 現共和コンクリート工業(株)

位、電気伝導度、アルカリ度 (0.01M 硫酸滴定法)、陽イオン・陰イオン (イオンクロマトグラフ法)、重金属 (原子吸光光度法)、アルミニウム・ケイ酸 (オートアナライザー法) である。

3 結果及び考察

3.1 湧水の水質特性

16 水質成分が得られた 53 湧水のクラスター分析⁵⁾ により、①表流水・伏流水が河床間隙水域 (ハイポレックゾーン、HZ) へ侵入し河川に再流出 (河川水由来の HZ 水と略す) ②周辺の地下水が HZ へ侵入し河川に流出 (地下水由来の HZ 水と略す) そして③露頭地帯からの地下水 (露頭由来の地下水) の 3 種類に分類され、①は Ca・Mg・SO₄・F 高濃度の河川水型、②は Pb・Cd・Zn・SiO₂ 高濃度で低 pH の地下水型そして③は Pb・Cd・Zn・F・Ca・Mg・SO₄ 高濃度の露頭水型に特徴づけられる。②は従来からの原因と考えられている「地質構造由来の自然汚濁」であるといえる。鉛川流域では、HZ 中には鉱山活動後の脈石・ズリ・カラミが普遍的に存在する。また流域の沖積層には鉱山活動前の細倉層に胚胎する鉱脈の岩塊や鉱石の碎屑物などが埋没堆積していると考えられる。そして鉱脈露頭は細倉層の分布と一致し、その東端はあきの橋～佐野橋付近に認められる。

一般に、硫化鉱物中の黄鉄鉱が水と接触すると硫酸酸性水が生成し、この硫酸酸性水が鉱物と反応して鉛や亜鉛などの重金属を溶出すると考えられる。河川流量の増減区間では河川表流水が入り出る HZ が存在し、HZ の中では脈石・ズリ・カラミから重金属が HZ 水に溶出し表流水の出入り (伏流) により河川へ押し出される。一方雨水を起源とする地下水が地下浸透して沖積層に到達すると層中に埋没堆積している鉱石と接触し成分を溶出し河岸堆積物や河床堆積物の間隙へ侵入する。平水時には鉱石からの溶出成分は層中の水みち、河岸や河床の堆積物の間隙中にとどまり更なる接触時間の継続とともに濃度が高まる。降雨により河岸や河床の堆積物の間隙から押し出されて、河川へ流出する。降雨後における護岸ブロックからの流出水は前述の②に分類される水質となる。このように HZ 中の脈石や沖積層の鉱石の存在が Pb などの重金属を高濃度に含有する湧水の水質特性を決定する要因といえる。

3.2 河床堆積物の岩質調査

岩質の種類では砂岩、凝灰岩や礫岩の堆積岩が全体の約 60% と最も多く、次いで脈石が約 15% であった。流域別では砂岩が向原橋から下流で約 80% を占めている (図 2)。向原橋から下流では、デイサイト質の軽石凝灰岩及び凝灰岩、礫、凝灰質の砂及びシルトの弱固結ないし未固結の地層からなる小野田層が分布する地質環境⁶⁾ を反映していた。脈石は荒町橋、向原橋～藤沢橋、二迫川合流点で約 20% と多く、一方藤沢橋～二迫川合流点で数% と低く河川改修工事⁷⁾ による影響が考えられた。

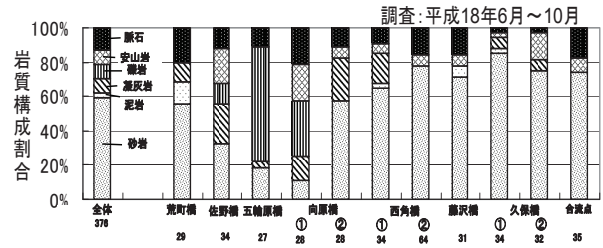


図 2 河床堆積物の岩質調査結果

3.3 脈石の鉱物組成

薄片観察では脈石は粒状の石英とその隙間が不透明鉱物から構成されていることが判明した。次に、研磨薄片の反射顕微鏡観察によると黄鉄鉱 (黄色) が最も多く、次いで方鉛鉱 (灰色)、閃亜鉛鉱 (肌色) そして螢石 (茶色) は稀れに認められた (表 1)。黄鉄鉱は自形結晶でありその中に不規則な形状の方鉛鉱、細粒の閃亜鉛鉱や繊維状のウルツ鉱そして螢石が包含されている状況が確認された (図 3)。さらに検鏡下で観察した鉱物を XRD 分析で確認を行った (図 4)。これらは細倉鉱山の鉱脈を構成する鉱石である。硫化鉱物中の黄鉄鉱が水との接触により硫酸酸性水が生成し、硫酸酸性水が硫化鉱物と反応して Pb や Zn などの重金属そして F を溶出すると考えられる。

表 1 脈石の鉱物組成

	石英 SiO ₂	黄鉄鉱 FeS ₂	方鉛鉱 PbS	閃亜鉛鉱 +ウルツ 鉱ZnS	針鉄鉱 FeOOH	磁鉄鉱 Fe ₃ O ₄	螢石 CaF ₂	緑泥石	粘土鉱物
脈石(向原橋)	◎	△	○	△			*	*	*
脈石(藤沢橋)	◎	○	○	*	△		*		*
表面(赤化部)	○	○		*	○	*	*		*
内部(白色部)	◎	*	△	*			*		*

注) ◎:非常に多い ○:やや多い △:多い * :少ない ·:稀れ

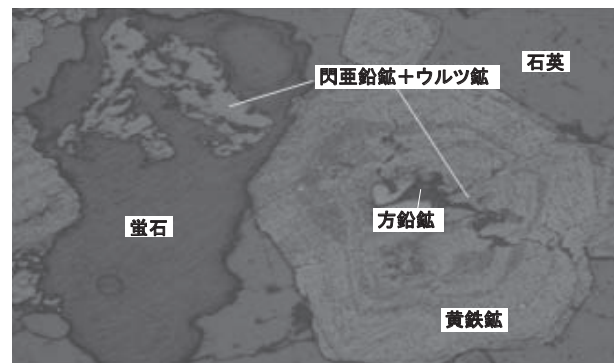


図 3 脈石の反射顕微鏡観察結果

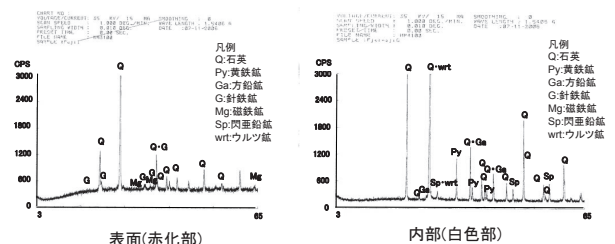


図 4 脈石の粉末 X 線回折測定結果

脈石の赤化部と白色部では、赤化部の方が細粒で硫化鉱物に富んでいた。針鉄鉱は赤化部に、閃亜鉛鉱は白色部にそれぞれ多く観察された。黄鉄鉱を内包する脈石は水中でSO₄イオンを溶出し、Feイオンとの交換または吸着して針鉄鉱が生成したと考えられる。鉛川の河床礫の表面を赤く覆っているのは針鉄鉱であり、その成因は河川水との接触による化学的反応といえる。

3.4 溶出実験結果

溶出濃度は赤化部が白色部よりも多く、成分としてはFeが約70～280倍、SO₄は約20倍、Caは約4～20倍多く溶出した。一方Znは約8～15倍と白色部の方が多く溶出した。しかし、方鉛鉱の主成分のPbや閃亜鉛鉱の副成分のCdは検出されなかった(表2)。赤化部は細粒な硫化鉱物に富むことから針鉄鉱からFeが溶出し、白色部は閃亜鉛鉱からZnが溶出する。これらの溶出結果は前述の鉱物組成と整合的である。溶出実験結果は、薄片観察及び粉末X線回折測定結果と対応していた。

表2 溶出実験結果

脈石の部分 溶出時間(hr)	表面(赤化部)					内部(白色部)				
	1	3	5	7	24	1	3	5	7	24
pH	3.2	3.2	3.1	3.1	3.1	5.2	4.8	4.7	4.7	4.6
Pb (mg/l)	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
Cd (mg/l)	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002
Zn (mg/l)	0.07	0.04	0.04	0.04	0.04	0.54	0.53	0.54	0.56	0.56
Fe (mg/l)	38.5	41.5	39.0	40.9	42.4	0.14	0.45	0.5	0.43	0.26
Mn (mg/l)	0.03	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.04	0.05
Na (mg/l)	0.13	0.09	0.09	0.08	0.19	0.06	0.08	0.08	0.08	0.10
K (mg/l)	0.07	0.02	0.01	0.01	0.02	<0.01	<0.01	0.01	0.02	0.07
NH ₄ (mg/l)	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Mg (mg/l)	0.09	0.09	0.10	0.08	0.14	0.03	0.03	0.04	0.03	0.05
Ca (mg/l)	0.24	0.23	0.18	0.20	0.38	0.05	0.02	<0.01	<0.01	0.09
Cl (mg/l)	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	<0.01	0.02	0.01	0.01
F (mg/l)	0.02	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.02	0.01	0.01
SO ₄ (mg/l)	67.24	77.41	77.98	85.17	85.66	3.52	3.64	3.91	4.02	5.21

4 まとめ

1) 鉛川の湧水は、①河川水由来のHZ水②地下水由来のHZ水そして③露頭由来の地下水の3種類に分類される。①はCa・Mg・SO₄・F高濃度の河川水型、②はPb・Cd・Zn・SiO₂高濃度で低pHの地下水型そして③はPb・Cd・Zn・F・Ca・Mg・SO₄高濃度の露頭

水型に特徴づけられる。②は従来からの原因と考えられている「地質構造由来の自然汚濁」であるといえる。

- 薄片観察では脈石は粒状の石英から構成され、黄鉄鉱が最も多く、方鉛鉱、閃亜鉛鉱などが認められた。黄鉄鉱の中に方鉛鉱、細粒の閃亜鉛鉱や螢石が包含されている状況が確認された。
- 脈石の赤化部と白色部では、針鉄鉱は赤化部に、閃亜鉛鉱は白色部に観察された。鉛川の河床礫の表面を赤く覆っているのは針鉄鉱であり、その成因は河川水との接触による化学的反応といえる。
- 溶出実験結果は、薄片観察及び粉末X線回折測定結果と良く対応していた。

5 おわりに

旧廃止鉱山地帯流域の水環境の解明には、河床堆積物の岩石鉱物学的な検討と共にこれらの溶出実験は有効な手がかりになると考えられる。

参考文献

- 宮城県：宮城県環境白書、(1976～2006)
- 清野茂，小山孝昭，佐藤健一，牧滋，佐藤勤，大庭和彦：鉛川湧水調査結果，35，宮城県保健環境センター年報，88-94 (2005)
- 清野茂，小山孝昭，佐藤健一，牧滋，佐藤勤，大庭和彦，嵯峨京時：鉛川湧水調査結果(第2報)36，宮城県保健環境センター年報，105-110 (2006)
- 新井重三：地学野外調査の方法，94-101 (1984) (築地書館)
- 早狩進：Excelアドイン工房，<http://www.jomon.ne.jp/~hayakari/> (2003)
- 土屋信之，伊藤順一，関陽児，巖谷敏光：地域地質研究報告 5万分の1地質図幅 岩ヶ崎地域の地質 秋田(6)第68号 NJ-54-20-4，地質調査所，96p. (1997)
- 宮城県保健環境部環境管理課：鉛川環境汚染調査，(1990)