

鉛川の高濃度フッ素について (I)

Assessment of High Concentrations of Fluorine in the Namari River System (I)

清野 茂 阿部 時男*¹ 藤巻 宏和*²

Shigeru SEINO, Tokio ABE, Hirokazu FUJIMAKI

北上川水系二迫川支流鉛川の河川中フッ素濃度は、その最下流で $0.93\sim 3.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ と環境基準値 $0.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ を超えていた。鉛川上流や沢水は $0.08\text{未満}\sim 0.65\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ と低濃度で、また降雨には含まれていない。一方細倉鉱山の坑廃水・製錬廃水等を処理した排水や捨石堆積場排水には $2.5\sim 6.1\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ と高濃度フッ素が含まれ、これらが鉛川河川中の高濃度フッ素の原因であることが分かった。鉛川の河床湧水はフッ素 $1\sim 2\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下でカルシウム、ナトリウムや硫酸イオンの成分が少なく、一方高濃度の鉛、カドミウム、亜鉛を含有することが確認された。蛍石の溶解実験により、12時間溶解後のフッ素が硫酸溶液では純水や水酸化ナトリウム溶液よりも約2倍溶出したことから、硫酸酸性水が蛍石を溶解することが明らかとなった。石灰ソーダによる除去実験では、排水等のフッ素濃度 $3\sim 4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ を約40%から約70%除去することができた。

キーワード：フッ素濃度；蛍石；溶解；鉛川；細倉鉱山

Keywords : concentration of fluorine ; fluorite ; leaching ; the namari river system ; hosokura mine

1 はじめに

環境省は公共用水域及び地下水の健康項目の環境基準値としてフッ素を $0.8\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ に設定した¹⁾²⁾。

宮城県内河川のうち、鉛川についてはフッ素含有量調査がこれまで行われていなかった。鉛川は休廃止鉱山・細倉鉱山地帯を源としている。細倉鉱山は9世紀に発見、1987年の閉山まで鉛、亜鉛等の有用金属の採掘に伴って、多量の蛍石が掘り出されていた。鉱山周辺には露頭が多数あり、水-蛍石反応により高濃度フッ素含有水が存在する可能性がある。

そこで、鉛川の河川水や河床湧水、坑廃水等のフッ素含有量調査、溶解実験及び除去実験を行った。

2 方 法

2.1 調査時期及び調査地点

2.1.1 調査時期

調査は2002年6月24・25日、8月27・28日、10月22日、12月17日の4回実施した。8月には河床湧水調査も実施し、河床湧水の水温が河川水温以下であることを確認後、ガラス製500mL注射筒又は1Lポリ瓶で直接採水した。

2.1.2 調査地点

調査地点を図1、湧水調査地点を図2に示した。

鉛川上流から最下流では河川水6地点、沢水5地点(う

* 1 現 (財)宮城県下水道公社

* 2 東北大学大学院理学研究科

ち3地点(図1中N9、N10、N15)は上流に鉱滓及び澱物堆積場がある)計11地点及び細倉鉱業株の排水、二迫川では2地点(鉛川合流地点の上流(3)及び下流(4))

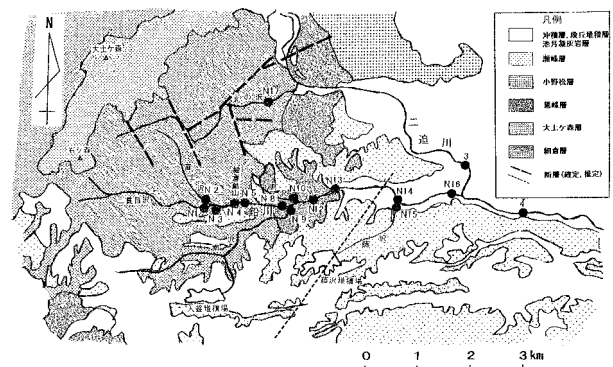


図1 鉛川流域の地質図及び調査地点図
(北村等(1991)一部改変)

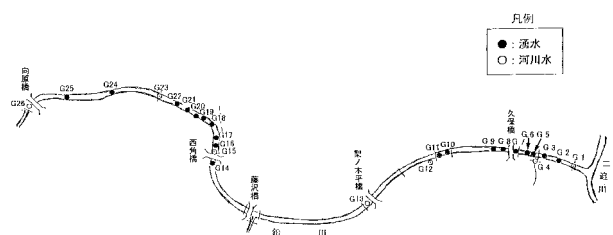


図2 湧水の調査地点図

と支流1地点(N17)の合計15地点とした(図1)。湧水調査は鉛川中流域から最下流域の約2.5kmの区間の26地点で、このうち湧水調査地点は19地点である(図2)。

2.2 測定方法

2.2.1 フッ素及び他の成分

フッ素はワットマンGF/Cろ紙(孔径1.2 μ m)によるろ過後イオンクロマトグラフ法で測定した。現地では気温、水温、流量を測定した。室内ではpH、EC、ORP、ろ過試料はカチオン(Na⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)とアニオン(SO₄²⁻、Cl⁻)をイオンクロマトグラフ法で、SiO₂はモリブデン青吸光度法、Al³⁺はCTMAC吸光度法により測定した。硝酸・硫酸分解試料はPb、Zn、Cdをフレーム原子吸光法、電気加熱原子吸光法で測定した。HCO₃⁻は0.01mol \cdot L⁻¹硫酸で中和滴定³⁾後計算して求めた。

2.2.2 溶解実験

試料は細倉鉱山感天杭産出の螢石で、メノウ鉢で細粉し、不純物を除去後にXRD法により螢石であることを確認し、この細粉螢石10gを試料とした。溶媒は0.001mol \cdot L⁻¹硫酸溶液(pH2.2)、0.001mol \cdot L⁻¹水酸化ナトリウム溶液(pH11.3)、超純水(pH6.7)の3種類で、それぞれ500mLを栓付ポリエチレン製500mL瓶にいった。溶解条件は室温常圧で、2000回/分振とう、振とう時間は12時間。検液は0~1時間では0.5時間毎、1~6時間では1時間毎、6~12時間では2時間毎に採水した。採水後静置し、上澄液をろ過(ワットマンGF/Cろ紙孔径1.2 μ m)して、分析用とした。

2.2.3 除去実験

除去剤は和光純薬工業製ソーダ石灰1号(粒径3.5mm以下)で、内径20mm長さ90mmのポリエチレン製注射筒に10g充填したものをカラムとして、単独を1段カラム、5連縦列連結したものを5段カラム、5段カラムに試料を2回通水した場合を10段カラムとした。試料水は標準溶液(フッ化ナトリウム20.0mg \cdot L⁻¹)、細倉鉱業(株)の廃水・排水を使用した。カラム通水後静置し上澄液をろ過(ワットマンGF/Cろ紙孔径1.2 μ m)したものを分析試料とした。

3 結果及び考察

3.1 鉛川流域の地質

鉛川は北上川水系二迫川支流で、石ヶ森(標高406.9m)に源を発し細倉鉱山地帯を東方に流下する延長約8.8km、流域面積16.5km²の小河川である。鉛川流域の概略的な地質図⁴⁾を図1に示した。鉛川源流域は細倉層下部(主として変朽安山岩溶岩)で、細倉鉱山付近(104m)は細倉層上部(主として緑色凝灰岩)からなり、五輪原橋付近(約50m)では葛峰層(安山岩溶岩)からなる、さらに下流域は瀬峰層(主として凝灰質シルト岩)からなるが、瀬峰層は第四紀の堆積物や火山灰層で覆われている⁴⁾。現地調査では、鉛川上流(荒町橋付近)から五輪原橋下流までの河床や河岸には安山岩溶岩の亀裂性岩盤

が露出し、向原橋付近から鉛川最下流までは中~巨礫の河床堆積物や脈石が数多く存在し、河床の砂地部からは湧水が認められた。

3.2 高濃度フッ素の検出の発端

2001年12月11日に、二迫川上流から旧北上川下流までの約55kmの範囲でフッ素濃度分布調査を行った(図3)。

フッ素濃度は二迫川上流や旧北上川では0.08mg \cdot L⁻¹未満、迫川では0.20~0.23mg \cdot L⁻¹、一方二迫川支流鉛川では3.7~5.9mg \cdot L⁻¹と環境基準を4~7倍も超過していた。排水口上流の2地点は0.2~0.3mg \cdot L⁻¹だが、排水口直下の鉛川河川中では6.6mg \cdot L⁻¹と高濃度であった。さらに鉛川最下流の久保橋までは3~4mg \cdot L⁻¹とほぼ一定の濃度であった。このことから、排水が高濃度フッ素を含有し、排水流入後の鉛川河川中のフッ素濃度が環境基準値を超過することが分かった。

3.3 鉛川流域のフッ素濃度

3.3.1 河川中のフッ素濃度の変化

鉛川流域及び鉛川合流後の二迫川下流1.5km地点の豊後橋までのフッ素濃度変化を図4に示した。

フッ素濃度は細倉鉱業(株)排水(排水と略す)及び藤沢の沢水(藤沢と略す)で高く、これらが流入後の河川中のフッ素濃度は高く、最下流まで環境基準値を越える。鉛川河川中の高濃度フッ素の原因は排水及び藤沢であることが分かる。一方、藤沢を除く他の沢水のフッ素は低濃度である。二迫川との合流後ではフッ素濃度は著しく

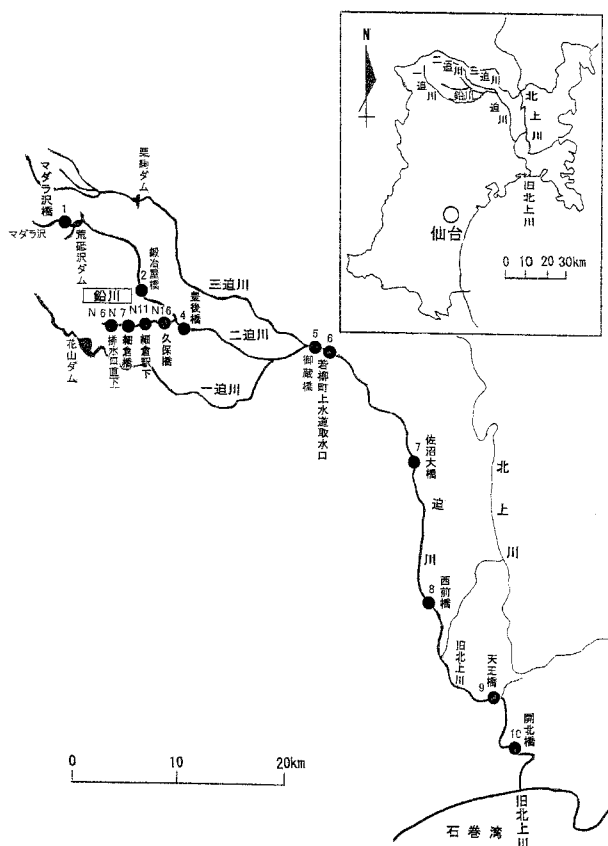


図3 旧北上川水系迫川流域図及びフッ素調査地点図

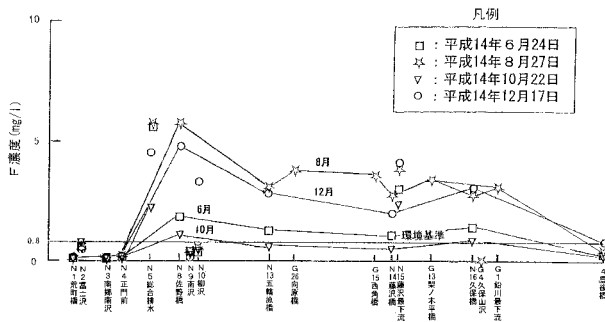


図4 鉛川流域におけるフッ素濃度変化

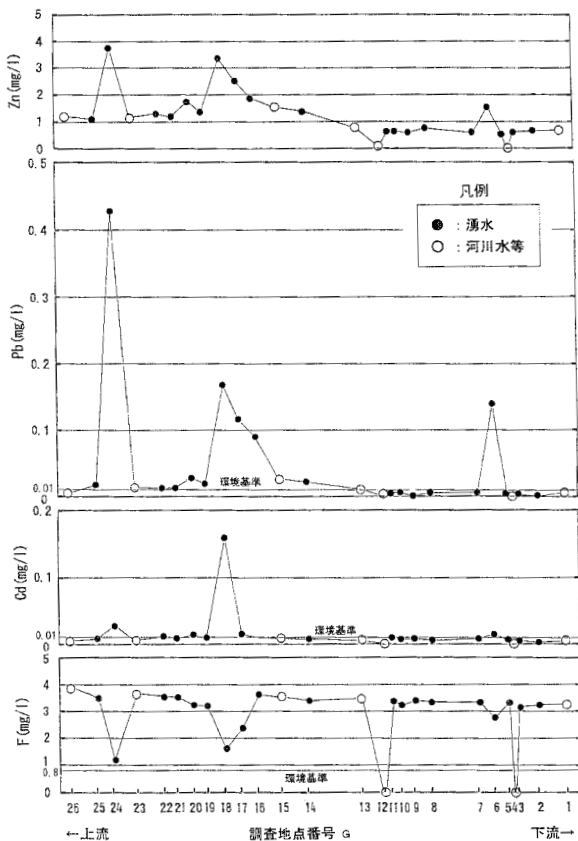


図5 湧水中のフッ素、鉛、カドミウム、亜鉛濃度

低下する。排水は坑内水や製錬所等からの廃水の処理水で、藤沢の上流には中和澱物堆積場としての藤沢堆積場がある。排水と藤沢のフッ素濃度は6月、8月、10月、12月いずれも高く、8月・12月>6月・10月であった。これは6月、10月の調査日一週間前の積算降水量がそれぞれ81mm⁵⁾、66mm⁶⁾で、降雨により河川中のフッ素が希釈されたと考えられる。

3.3.2 河床湧水のフッ素濃度

鉛川流域のフッ素濃度は、8月では向原橋(図4中G26)から最下流(図4中G1)まで3~4mg・L⁻¹とほとんど変化していない(図4)。フッ素濃度の高い藤沢の流入地点は西角橋より下流にあり、西角橋より上流ではフッ素が高濃度である。周辺にはフッ素排出源はなく、河床に高濃度フッ素含有の湧水が存在すると考えられた。そ

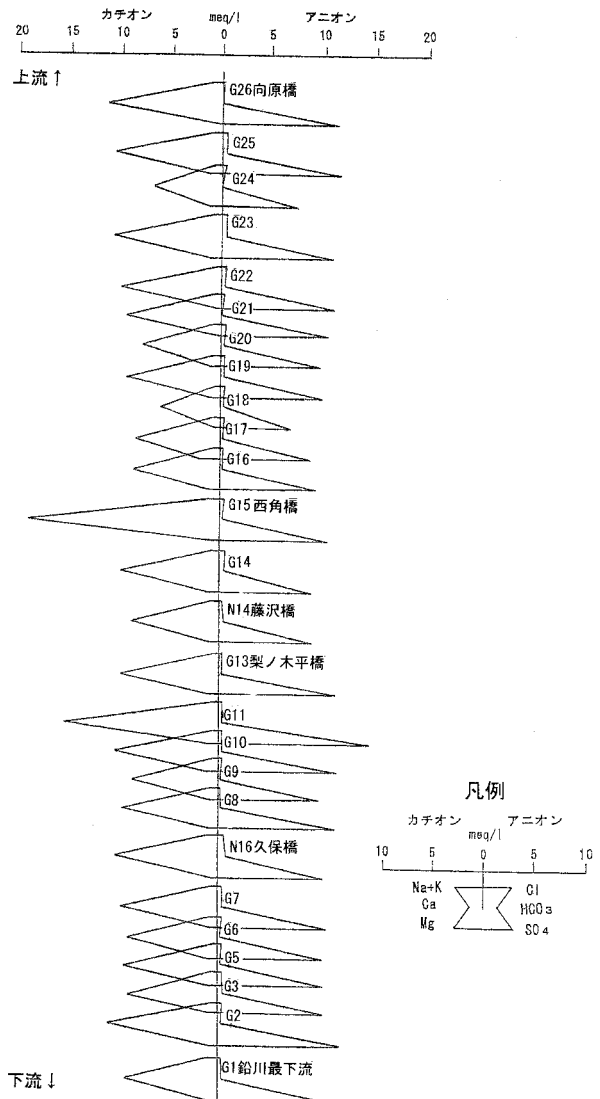


図6 湧水のパターンダイアグラム (2002. 8. 27)

ここで、向原橋から鉛川最下流までの湧水調査を実施した。その結果を図5に示した。

ほとんどの湧水中のフッ素濃度は鉛川河川水と同程度だが、一部の湧水は約1mg・L⁻¹のものが認められた。一方この湧水には極めて高濃度の鉛、カドミウム、亜鉛が含有する(図5)。その湧水のパターンダイアグラムからカルシウム、ナトリウムや硫酸イオンの溶存成分が少ない(図6)。

向原橋から西角橋までの区間の河床には脈石混じりの中~巨礫が堆積する。その脈石中には黄鉄鉱(FeS₂)が存在している。黄鉄鉱は各種硫化鉱物中でも溶解度が高く、水と最も反応しやすく、2価鉄、3価鉄、硫酸が生成する⁷⁾。黄鉄鉱が溶解した後の3価鉄と硫酸の存在により、閃亜鉛鉱(硫化カドミウムを含む)、方鉛鉱等の硫化鉱物は溶解すると考えられる。

丸茂⁸⁾は西角橋付近(図2中G14地点)の河床堆積物にはナトリウム、マグネシウム、カリウム、カルシウムの濃度が低く、一方鉛や亜鉛が異常に高いことで特徴づ

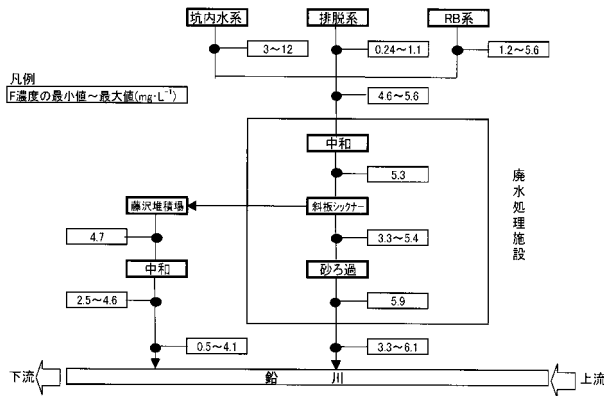


図7 細倉鋳業廃水系統図及びフッ素濃度

けている。河床堆積物中を通過する河床間隙水⁹⁾の流れが点在すると考えると、河床堆積物中に鉛、亜鉛を多く含有する脈石と浅い地下水の相互反応により、これらを高濃度に含有する水質が形成され、特に蛍石が存在すればフッ素が多い原因となる可能性は否定できない。

3.3.3 坑内水等の廃水中のフッ素濃度

細倉鋳業株廃水は鉛蓄電池から鉛等を回収するリサイクル・バッテリー系廃水系統 (RB系と略す)、溶解炉排煙中の硫黄を回収する排煙脱硫廃水系統 (排脱系と略す)、製錬廃水・細倉鋳山坑廃水・堆積場廃水等を主とした系統 (坑内水系と略す) に分類できる。これらの廃水系統毎に測定したフッ素濃度を図7に示した。

細倉鋳業株の廃水系統のうちフッ素濃度はRB系及び排脱系で0.24~5.6mg・L⁻¹、坑内水系3~12mg・L⁻¹であり、特に坑内水系で高い。これらの高濃度フッ素含有廃水は、現廃水処理施設で消石灰中和処理法や金属凝集剤による除去及び砂ろ過処理では除去されず、鉛川へ流出している。また藤沢堆積場からも2.5~4.6mg・L⁻¹と高濃度フッ素含有の排水が鉛川へ排出している。

3.4 溶解実験

蛍石の溶解実験の結果を図8に示した。

溶解30分後のフッ素濃度は0.001mol・L⁻¹硫酸溶液で15.3mg・L⁻¹、超純水で7.19mg・L⁻¹、0.001mol・L⁻¹水酸化ナトリウム溶液で5.97mg・L⁻¹であり、溶解12時間後は硫酸溶液中で19.9mg・L⁻¹、超純水中で9.49mg・L⁻¹、水酸化ナトリウム溶液中で8.44mg・L⁻¹であった。

pH2.2の硫酸溶液が超純水、水酸化ナトリウム溶液よりもそれぞれ2.1倍、2.4倍のフッ素を溶出することが分かった。なお、溶解30分後以降のフッ素濃度は穏やかに増加していた。この現象は実験経過とともに大気中の二酸化炭素が液中に溶解し、炭酸イオンとなり、残存するフッ化カルシウムを溶解したためにフッ素濃度が上昇したと考えられる。

3.5 鉛川河川中の高濃度フッ素の原因

河川水中フッ素の世界的なバックグランド値は平均0.1~0.2mg・L⁻¹程度¹⁰⁾、人為的汚染のない主要な河川は0.01~0.02mg・L⁻¹¹¹⁾、わが国の河川の0.2mg・L⁻¹前後¹²⁾

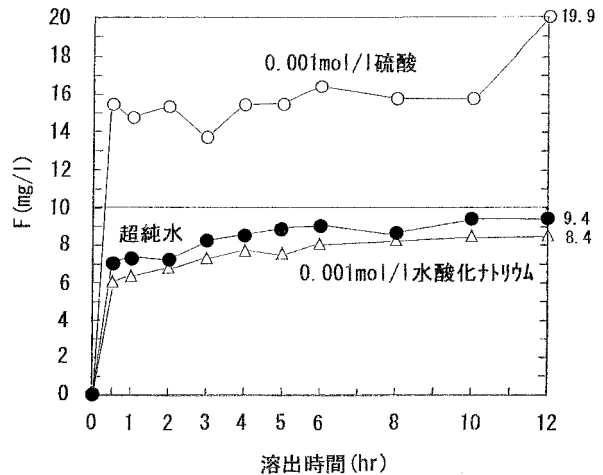


図8 蛍石の溶解実験結果

と比較すると、鉛川流域の河川中のフッ素濃度3mg・L⁻¹は明らかに高い。河川水中のフッ素の起源は海塩粒子¹³⁾、大気降水物¹⁴⁾と考えられ、わが国の河川中のフッ素の濃度は0.009~0.74mg・L⁻¹と報告されている¹⁵⁾¹⁶⁾。河川中のフッ素起源は①降水 (降水物を含む)、②温泉水、③人間活動 (工業活動を含む)、④岩石と考えられている¹⁷⁾。鉛川流域には②の温泉水は存在しない。①は、筆者等の測定より宮城県内20市町村の雨水中には0.01未満~0.07mg・L⁻¹のフッ素が含有するだけであり、鉛川流域の鶯沢町の雨水中フッ素濃度は0.01mg・L⁻¹未満であった。鶯沢町は太平洋沿岸から約56kmの距離にあり海塩粒子の影響は考えにくく、流域にはフッ素を大気中へ排出する工業活動もない。③の工業活動を含む人間活動は、細倉鋳業株の廃水系統のうちで坑内水系が高濃度のフッ素を含有することが判明している。④岩石は、蛍石の溶解実験の結果からpH2.2の硫酸溶液が超純水、水酸化ナトリウム溶液よりもそれぞれ約2倍のフッ素を溶出することが分かった。戸苅¹⁸⁾は細倉鋳山の鋳石中に存在する黄鉄鉱を報告している。坑内水系廃水はpH2~4で、硫酸イオン約1000~2000mg・L⁻¹の硫酸酸性水である。黄鉄鉱 (FeS₂) が、天水や地下水等と反応し、2価鉄と硫酸が生成する⁷⁾。この硫酸酸性水が蛍石を溶解し、フッ素が高濃度の坑廃水を形成すると考えられる。現廃水処理施設ではフッ素が除去されず、中和澱物中にも高濃度のフッ素が含有し、これらの排水が鉛川へ流出している。鉛川の高濃度フッ素の起源は蛍石であり、そして鉛川河川中の高濃度フッ素の発生メカニズムは蛍石と黄鉄鉱由来の硫酸酸性水の反応によりフッ素が溶解することにあると考えられる。

3.6 除去実験

フッ素の除去実験結果を図9、図10に示した。

フッ素標準溶液と石灰ソーダを30分間混合振とうした溶液の残留フッ素濃度は10.0mg・L⁻¹で、除去率は50%、数時間静置後も白濁を呈した。フッ素標準溶液を5段カラム、10段カラムに通過させた溶液では残留フッ素濃度

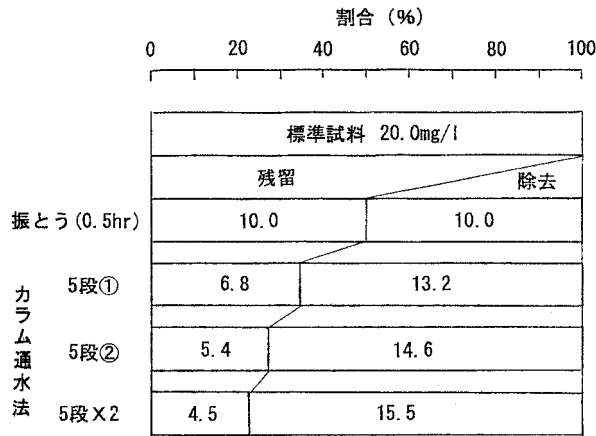


図9 除去実験結果(1)

は5.4~6.8mg・L⁻¹, 4.5mg・L⁻¹で、除去率は73.0~66.0%, 77.5%であり、いずれも溶液は混濁を呈せず、清澄水であった。よって、実試料中のフッ素除去実験は10段カラムにより通過させる方法で行った結果、フッ素濃度3.33~4.49mg・L⁻¹が残留フッ素濃度1.65~1.97mg・L⁻¹となり、その除去率は40.8%~63.0%であった。

フッ化物含有工場廃水等の処理方法は石灰添加法が一般的で¹⁹⁾²⁰⁾、フッ素量を10~20mg・L⁻¹まで処理可能だが、それ以下に減少させるには高度処理が必要である。わが国の高度処理法は活性アルミナ吸着法²¹⁾²²⁾、消石灰-アパタイト法²³⁾、フッ化カルシウム晶析法と共沈法の併用方法²⁴⁾等があるが、大量の汚泥が発生する²⁵⁾。また、水質汚濁防止法ではフッ素の排水基準が15mg・L⁻¹から8mg・L⁻¹となり、2001年7月1日施行されている。フッ化カルシウムの溶解度はフッ素8mg・L⁻¹に相当するので、従来の石灰添加法ではその濃度以下に処理できない。

Scottら²⁶⁾は、石灰ソーダによるフッ素除去の場合、残留フッ素濃度は(原水中フッ素濃度) - {0.07 × (原水中フッ素濃度) × √(除去されたマグネシウム濃度)} の近似式に従うと報告した。実試料にはフッ素が3.3~4.4mg・L⁻¹、マグネシウムは49.0~79.9mg・L⁻¹含有する。石灰ソーダカラム通水による除去試験では残留フッ素濃度は1.45~1.97mg・L⁻¹、残留マグネシウム濃度は0.01mg・L⁻¹未満であった。マグネシウムの全量が水酸化マグネシウム沈殿物となり、この際水酸化マグネシウムにフッ素が吸着して沈殿除去されたと考えられる。今回の実験結果をScottの近似式に適用すると、残留フッ素量は1.7~2.2mg・L⁻¹で、ほぼ一致していた。

4 ま と め

- (1) 鉛川のフッ素濃度は環境基準値を超えていた。坑内水や製錬廃水等を処理した排水や捨石堆積場の排水中のフッ素は高濃度に含有されることから、これらが鉛川河川中の高濃度フッ素の原因である。
- (2) 河床湧水の一部にはフッ素が低濃度でカルシウム、ナトリウムや硫酸イオン成分が少ないが、高濃度の鉛、

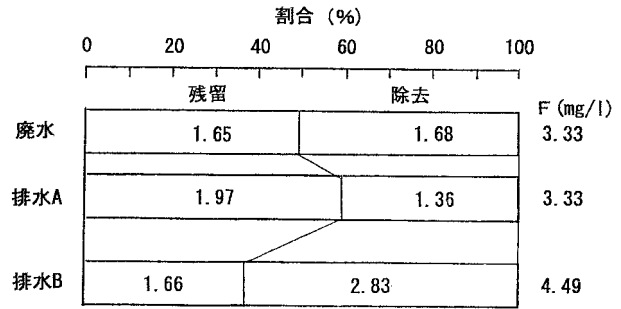


図10 除去実験結果(2)

カドミウム、亜鉛を含有する水質組成であった。

- (3) 蛍石の溶解実験により、12時間溶解後のフッ素が硫酸溶液では純水や水酸化ナトリウム溶液よりも約2倍溶出したことから、硫酸酸性水が蛍石を溶解する。
- (4) 石灰ソーダ処理による10段カラム除去実験を行った結果、細倉鉱業からの排水中のフッ素濃度3~4mg・L⁻¹を約40%から約70%除去できた。

謝 辞

本研究を進めるに当たり、調査に協力していただいた鶯沢町町民生活課職員各位、細倉鉱業株の関係各位並びに東北大学理学部地学科岩石学・固体地球科学教室の各位に有益な助言・指導をいただいた。以上の方々に心よりお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 環境庁告示：水質汚濁に係る環境基準の一部の改正について。平成11年2月22日，第14号
- 2) 環境庁告示：地下水の水質汚濁に係る環境基準について。平成11年2月22日，第16号
- 3) 厚生省生活衛生局・水道環境部監修：上水試験方法 1993版。94，(1993)，(日本水道協会)。
- 4) 北村 信，中川久夫：表層地質。土地分類基本調査「岩ヶ崎」5万分の1。宮城県企画部土地対策課，22 (1991)。
- 5) 気象庁：気象庁月報。2002年6月号，コンパクトディスク00S-107，(2002)。
- 6) 気象庁：気象庁月報。2002年10月号，コンパクトディスク00S-112，(2002)。
- 7) P. C. Singer, W. Stumm : Science, 167, 1121 (1970)。
- 8) 丸茂克美：平成14年度土壤汚染状況調査・分析法調査事業調査報告書。39，産業技術総合研究所。(2003)。
- 9) J. A. Standford, J. V. Ward : Nature, 335 (1988)。
- 10) D. A. Livingstone : U. S. Geol. Surv. Prof. Paper., 440-G, p64. (1963)。
- 11) R. Capenter : Geochim. Cosmochim. Acta., 33, 1153 (1969)。
- 12) 山縣登：微量元素。193, (1977), (産業図書)。
- 13) C. Neal : Sci. Total Environ., 80, 213 (1989)。

- 14) 宝来俊一：公害と対策, 27, 241 (1991).
- 15) 後藤達夫：水, 37, 75 (1995).
- 16) 高 春心, 小倉紀雄：地球科学, 29, 67 (1995)
- 17) 菅原 健, 半谷高久：地球科学入門. 161, (1964), (丸善).
- 18) 戸苅賢二：鉱物学雑誌, 1, 391 (1954).
- 19) W. Zabban, H. W. Jewet : Proc 22nd Purdue Industrial Waste Conf. , 706 (1967).
- 20) T. N. Petrova, U. G. Bakhurov : Wat. Pollut. Abstr. , 609, 43 (1970).
- 21) 浅田日出夫：水道協会雑誌, 328, 70 (1962).
- 22) 川井利長, 山本達也：水質汚濁研究, 11, 299 (1988).
- 23) 森 正枝, 渡辺修一, 若山晴夫, 安藤淳平：石膏と石灰, 140, 14 (1976).
- 24) 真島敏行, 高月 紘：石膏と石灰, 221, 28 (1989).
- 25) 山田悦：用水と廃水, 41, 45 (1999).
- 26) R. D. Scott, A. E. Kimberly, A. L. Van Horn, L. F. Ey, F. H. Waring : J. AWWA, 29, 9 (1937).