

## 鉱山廃水の消石灰処理とその後の重金属の堆積形態について

## Chemical forms of heavy metals after lime treatment at acid mine drainage

# 佐藤 大介[1], 田崎 和江[2], 佐藤 努[3]

# Daisuke Sato[1], Kazue Tazaki[2], Tsutomu Sato[3]

[1] 金大・自然・生命地球, [2] 金沢大・理・地球, [3] 金沢大・院・地球環境

[1] Life and Earth Sci., Kanazawa Univ, [2] Dept. Earth Sci., Kanazawa Univ., [3] Global Environ. Sci. Engineer., Kanazawa Univ.

現在、鉱山廃水や工場廃水等の産業廃水中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。しかし、その処理の効果とともに処理後の重金属の安定性などを総合的に評価する研究は少ない。また、重金属は非分解性で底質等への蓄積性も高いため、水中のみならず底質中の存在形態をも含めた挙動の把握が必要である。本研究では、処理後の廃水が流入する沈殿池において堆積物のボーリングを行い、消石灰による中和処理によって沈殿した重金属の堆積形態の分析を行った。そして、堆積物の深さ方向について構成鉱物や含有元素濃度の変化が明らかになったので報告する。

現在、鉱山廃水や工場廃水等の産業廃水中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り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、放流廃水から固液分離させる方法である。しかし、その処理の効果とともに処理後の重金属の安定性などを総合的に評価する研究は少ない。また、重金属は非分解性で、底質等への蓄積性も高いため、水中のみならず底質中の存在形態をも含めた挙動の把握が必要である。そこで本研究では、消石灰による中和処理によって沈殿した重金属の堆積形態の分析を行い、堆積物中における重金属の挙動をについて明らかにしたので報告する。

石川県小松市に位置する尾小屋鉱山の坑口からは現在も高濃度の重金属を含む酸性廃水 (pH 3.5) が流出し続けており、消石灰 (水酸化カルシウム:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) による中和処理が続けられている。試料として、処理水の流入する沈殿池において堆積物をボーリングし、深さ約 30cm のコアを採取した。コアサンプルは乾燥後、深さごとに粉末にして X 線粉末回折分析 (XRD) を行い、エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (ED-XRF) で含有元素の分析を行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散 X 線分析 (EDX) により堆積物の観察、分析を行った。

採取したコアサンプルの上層部は茶色であるが、下層になるにつれて白色になる。XRD 分析によって、上層部ではカルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) や硫酸カルシウム鉱物 ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) が認められた。しかし、下層に行くに従い、カルサイトや硫酸カルシウム鉱物のピークは減少し、かわってポルトランドイト ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) のピークが認められるようになる。これらの鉱物は、いずれも投入された消石灰の影響と考えられるが、深さによって生成される鉱物が異なることが明らかになった。

また、コアの上層部を SEM で観察した結果、Si, Al, Mg に富む直径約 2  $\mu\text{m}$  の球状粒子が認められた。さらに、これらの球状粒子には Cu, Zn の含有も認められ、それらの重金属を高濃度に濃集していることが分かった。XRD では 9.7 付近にピークが認められ、雲母鉱物の存在を示唆することから、この球状粒子が雲母鉱物を含み、Cu, Zn を含んでいると考えられる。

中和処理の本来の目的は、重金属を水酸化物として沈殿させることであるが、採取した堆積物中には Cu や Zn といった重金属の水酸化物は認められなかった。また、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いるが、堆積物中に見られるカルサイト中に、それら重金属の含有は認められなかった。しかしながら、堆積物表層部で観察された雲母鉱物を含む球状粒子に Cu, Zn が高濃度に濃集されることが認められた。従来考えられていたものとは異なる化学形で重金属が存在していることが明らかとなった。