

H-7 ゴールドラッシュ地域における環境管理、環境計画およびリスクコミュニケーションに関する学際的研究

(3)地質学に基づく水銀放出量算定

東京工業大学炭素循環エネルギー研究センター 辻 正道
山形大学理学部 中島和夫
筑波大学地球科学系 黒澤正紀

<研究協力者> フィリピン フィリピン大学 Victor B. Maglambayan
フィリピン 鉱山地球科学局CAR支所 Neoman de la Cruz
Elizabeth Daisa

平成12-14年度合計予算額 5,695千円
(うち、平成14年度予算額) 3,022千円

[要旨]

フィリピン国ルソン島北部バギオ市郊外（北緯16.2°、東経120.4°）の産金地帯における水銀放出量推定に関する検討を行うため、Batuang川流域及びこの川とAmbalanga川との合流地点より下流域で採取した河川水及び河川両岸の土壌と底質中の総水銀分析を行った。これらの固体試料中の総水銀濃度は、0.04ppm-18ppm、水試料中の溶存性全水銀濃度は0.02-0.3ppbであった。両河川に沿って約20数kmの範囲で得られたこれらの土壌・底質中の総水銀濃度はかなり高濃度であるが、水中の総水銀濃度はその1000分の1以下であり、金鉱石処理に伴って水及び土壌に排出された水銀の大部分が無機固体に濃縮されていることが判明した。

精錬に伴う煤など微量の試料中の水銀を状態分析する手段としてXAFSを検討し一定の知見を得た。

キーワード：スモールスケールマイニング、金アマルガム、土壌、底質、河川水 XAFS

1. はじめに

金の抽出は、アメリカ合衆国でかつて起こったゴールドラッシュから近年行われるようになった南米、アジアのゴールドラッシュに至るまで人々の強い関心を引き付けて来た。金の約40%はいわゆるスモールスケールマイナーによって抽出されていると言われている。この金抽出にかつて用いられ、現在も用いられ続けている水銀は、精錬の過程で大気に排出されるため、周辺土壌、河川底質、植物に分布し、やがて生態系に広く拡散することになる。アメリカ合衆国には、スーパーファンド地域に指定されている水銀汚染地域もあるなど、一

度拡散すれば環境修復は困難を極める^{1, 2)}。

スモールスケールマイニングに伴って排出される水銀量は、海洋・土壌・森林・火山など自然界から環境に放出される水銀量(自然バックグラウンド)と工業生産・石炭や石油の化石燃料の燃焼・ゴミ焼却などの人為源からの放出量³⁾に比べて約2桁小さいと考えられている。しかし、金アマルガムからの金抽出は、防護器具を用いないでアマルガムを加熱し、水銀を放散するという劣悪な作業環境下で行われるため、作業中のスモールスケールマイナーが曝される局所的な水銀放出フラックスは極めて大きい⁴⁾。この水銀がすべて作業場の大気、土壌に排出されることになる。金抽出に必要な水銀量は、対金重量比で3-5倍とされるが、実態は不詳であるため、産金量から水銀排出量を算定することはできない。

本サブテーマでは、フィリピン国ルソン島の一産金地帯を対象として地質学に基づく水銀排出量推定に関するケーススタディを行った。研究調査対象エリアは、フィリピン国ルソン島北部バギオ市郊外の産金地帯である。ルソン島では、1900年代初頭から金アマルガム法による小規模な砂金採掘が地域住民によって行われ、現在では総数10万家族にも及ぶ人々が精錬作業に従事しているものと推定されている。しかし、個々のマイナーは個人レベルで金採取作業に従事しており、現場の精錬作業小屋や周辺地域に入って現地調査を行うには住民の理解を取り付けておかなければならない。そのためには、現地の鉱山監督官庁及び大学の協力が必須である。

フィリピン国ルソン島の産金地帯における水銀放出の影響は、人の毛髪及び尾鉱中の総水銀濃度を分析することにより調査・研究されており、これら試料中の水銀含有量が報告されている⁵⁻⁶⁾。しかしながら、排出された水銀の量を算定するには、金アマルガムを処理する精錬小屋周辺土壌や底質、河川水、植物、周辺大気等、広範囲に試料を採取し、水銀濃度を分析する必要がある。本サブテーマでは平成12-13年度に予備調査を実施し、現地鉱山地球科学局の了解を得て、その結果を基に、平成14年度の研究で調査対象に選定した河川に沿って河川水・土壌・底質を採取・化学分析した。同時に、金アマルガム精錬所小屋内で採集したススについても水銀等の重金属測定を実施した。これら試料に取り込まれた水銀濃度は、排出された水銀の分布状況を把握する上で水銀排出量算定に資するものと考えられる。大気中に排出される水銀の大部分は、精錬時に排出されると考えられるが、大気や作業雰囲気の研究は可能作業量を超えるため実施しなかった。

2. 研究目的・方法

平成12-13年度の研究では、以下の項目について調査研究を実施した。

- 1)対象地域における水銀の人為的バックグラウンドの検討
- 2)水銀の自然バックグラウンドの検討
- 3)精錬過程の整理と年間水銀放出量の概算

水銀が使用され、環境に排出される工程は、粗鉱に水銀を投入して金アマルガムを生成させる工程とその金アマルガムを加熱することにより水銀を揮発させる精錬工程である。年間水銀放出量の算定に必要なパラメータの整理・検討を行った結果、金アマルガム生成時に接触する水を介して排出される水銀量は、金アマルガムの水への溶解度に依存するため極く僅かであり、一方水銀を加熱放散させる精錬過程での水銀放出の寄与が圧倒的に大きいものと

考えられた。通常、金1g回収するために使用される水銀量は、2-5gといわれている。したがって、これらの金抽出工程による周辺環境への年間水銀放出量は、ほぼ産金量に一定の係数を乗じるだけでおおまかに推定できる。しかしながら、産金量を正確に把握することはそれほど簡単ではない。

人為的水銀放出源の検討は、フィリピンの現地行政担当官との議論および他のスモールスケールマイニング地域での事例研究に基づいて行った。水銀の自然バックグラウンドの検討は地質試料の顕微鏡観察と現地地質状況を検討することにより行った。

精錬の過程で排出された水銀は、主に微粒の金属水銀であるが、精錬所周辺環境に拡散していくにつれて、土壌・底質、河川水、植物、水棲動物、人等から構成される物質循環系に取り込まれ、一部は化学形が変化する。また、河川水により運搬される土壌・底質の量が季節毎に変化するため、水銀濃度は季節変動を受けると考えられる。土壌・底質に吸着している水銀は、電解質を含む雨水との接触によるこれら固体中のイオン性成分の再分配により濃度が増加する。濃度変動の程度は、鉱物種、固体中成分の可動性（交換性）イオン種濃度、雨水の化学組成、温度等のパラメータに依存する。この水銀分配の解析には、これらのパラメータを特定のサイトについて取得する必要がある。

本研究では、スモールスケールマイニングに伴って排出された水銀量の算定に資する目的で、これらのパラメータのうち土壌・底質及び河川水に含まれる水銀濃度を測定し、分布を調べた。また、固体と溶液間の分配を表すパラメータとして分布係数 K_d (cm^3/g , 溶液中濃度に対する固体中濃度の比、次式) がしばしば用いられる。特定の化学種に対する分布係数を測定することができれば、化学熱力学に基づく水銀移行を考察することができる。また、河川水と底質は、厳密には固液平衡状態にはないと考えられるが、近似的に平衡状態にあるものと仮定して総水銀濃度を用いた算出した分布係数 K_d を用いて無機固体/河川水二相分配による水銀分布を考察した。

$$K_d = \frac{\text{固体中の総水銀濃度} (\mu\text{g/g})}{\text{溶液中の総水銀濃度} (\mu\text{g}/\text{cm}^3)} \quad (1)$$

例えば、電解質溶液 10cm^3 、固体 0.10g を用いる条件で分配実験を行い、吸着率99%を得たとすれば、 K_d 値は $10^4(\text{cm}^3/\text{g})$ となる。すなわち、大きければ大きいほど溶液中のフラクションは小さく、底質等の固体に水銀が保持されていることになる。この分布係数は、定義から分かるように使用する固体及び水の量に依存する物理量であり、異なる量の固体及び水を用いれば得られる分布係数値は異なることを念頭に置く必要がある。

3. 現地調査及び水銀分析法

調査地域は、フィリピン国ルソン島北部バギオ市郊外（ケソン市から約250km北方、北緯16.2°、東経120.4°周辺地域）の産金地帯である。Batuang川流域上流から、この川とAmbalanga川との合流地点より下流域で採取した河川水及び河川兩岸の土壌と底質中の総水銀分析を行った。本調査研究対象としたBatuang川流域の最上流域の湧水は、付近の住民が水源として用いているものである。調査及び試料採取は、フィリピン大学及びフィリピン国鉱山地球

科学局CAR支所スタッフの協力のもと、現地ヘルパーとともにいった。

採取した底質は、水分を多量に含む場合には、メンブレンフィルターを付けたプラスチック容器（ナルゲンフィルターシステム、フィルターの孔径0.4 μm ）を用いて濾過し、フィルターに残った固体を自然乾燥した。土壌・底質の採取量は、概ね300gとした。土壌・底質は、微粒・細粒が混在する試料であったので、室温で乾燥後、メノウ乳鉢を持って100メッシュ（74 μm ）以下に粉碎し、総水銀分析を行った。

採取した水試料（約150 cm^3 ）は、同様にナルゲンフィルターシステムを通して濾過し、濾過水のうち50 cm^3 に濃硝酸0.5 cm^3 を添加して酸性とし、残りはそのまま室温で保存した。前者について前濃縮PIXE法による元素分析^{7, 8)}を、後者について、総水銀分析を行った。総水銀分析は、水及び固体試料についてJIS法に定められている総水銀含有試験法に則り、Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry (CV-AAS)によった⁹⁾。前濃縮PIXE分析は、すでに報告している以下の手順で実施した。試料10mLに錯形成剤0.1%DBDTC（ジベンジルジチオカルバミン酸ナトリウムのメタノール溶液）2mLを添加し、 Na_2CO_3 溶液でpH9-10に調整することにより、重金属錯体を十分生成させた。生成した重金属錯体をNuclepore Track-etch Membraneでろ過することにより回収・自然乾燥させ、東京工業大学ヴァンデグラーフ実験室に設置されているPIXEポートを使用して分析した。また、採取した固体の一部についてXANES及びPIXEを行い、水銀の化学形を検討した。

4. 結果と考察

平成12-13年度に実施した研究の成果について以下に述べる。

1) 対象地域における水銀の人為的バックグラウンドの検討

開発途上国あるいは中進国での主要な人為的水銀放出源は、製鉄所と苛性ソーダの生産工場、焼き畑農業などによる森林燃焼による寄与がこれらに次いでいる。しかし、フィリピンの場合は、現地行政担当官によると、まだ十分把握されていない。

2) 水銀の自然バックグラウンドの検討

研究地域は火山地帯であるにもかかわらず、一部を除いてppm以下の水銀しか報告されていない。現地の金鉱床では、比較的深部の鉱体が露出しているため水銀鉱物の産出が殆どなく、そのことが低い自然バックグラウンドの原因と考えられる。

3) 精錬工程の整理と年間水銀放出量の概算

金アマルガム精錬工程で、対象地域では以下のように、精錬に使用した水銀のほぼ全量が3段階に渡って環境に放出される。

a) 比重選鉱後の金鉱石を水銀と反応させて金アマルガムを作る。

金アマルガムを作成するには、回収された粗金に対して2-5倍の水銀を投入する¹⁰⁾。未反応の水銀はある程度再利用されるが、最終的には周辺のため池あるいは河川へ排出される。金アマルガムの水銀含有量は40%程度である¹⁰⁾。

b) 金アマルガムを加熱して粗金を作る。

この金アマルガムを加熱する際にオープンパンを使用しているため、アマルガム中の水銀はほぼ全量が環境中へ放出される。この過程で生産された粗金にはまだ重量にして2-5%の水銀を含むといわれる¹⁰⁾。

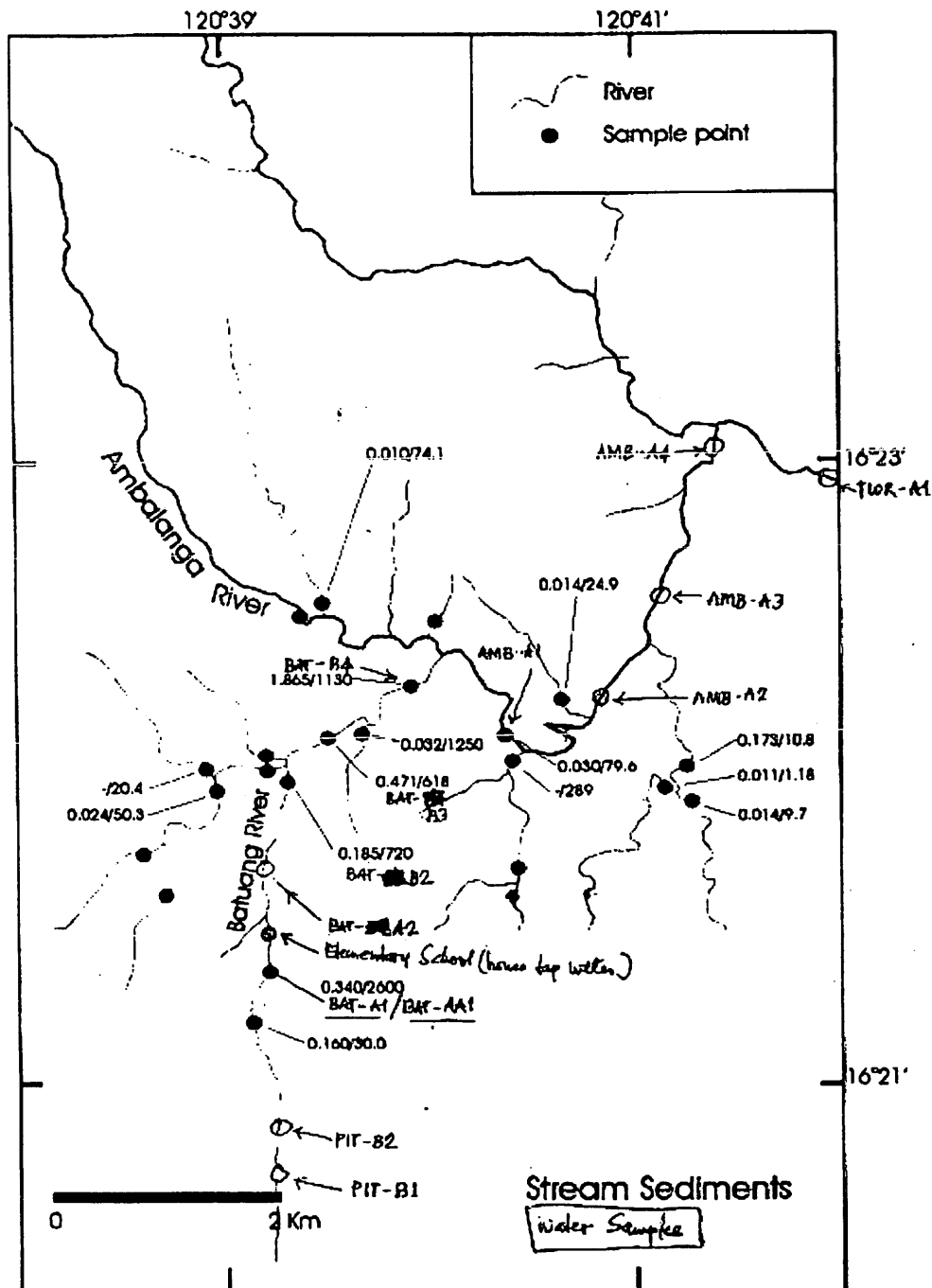


図1 調査地域と河川水・土壌・底質採取場所

c) ゴールドショップで粗金を加熱溶融して金製品を作る。

最終的にゴールドショップで粗金を加熱溶融して金製品を作るが、残留水銀全量が環境に排出される。当プロジェクトが入手した精製後の金の水銀含有量もほぼゼロであった。以上をまとめると、生産された粗金に対して2-5倍の水銀が使用され、そのほぼ全量が環境中へ排

出されることになる。この値は、アマゾン川流域で推定された水銀放出率45% (Veiga and Meech, 1995)¹¹⁾よりも悪い。仮にこの地域の100家族がゴールドマイニングに従事し、各家族で毎日500kgの金鉱石(品位220ppmを想定)を処理すると、年間約3トンの水銀が排出される事になる。

しかしながら、周辺の土壌には殆ど水銀が検出されない。現地土壌試料を偏光顕微鏡で検査した結果、水銀の吸着や蓄積に効果的な粘土等の細粒成分が少ないことによると推定された。この地域は、多雨地域であるために雨水によって流され、原位置に保持されていないと考えられる。こうして排出された水銀は土壌への一時的な滞留はあるものの、基本的には、1)河川水によって下流域に速やかに運搬されるとともに、2)大気中へ排出された水銀粒子は速やかに拡散するものと思われる。このような特徴は、フィリピン南部ミンダナオ島でも認められているが^{12, 13)}、汚染被害が直接の水銀精錬地帯に加えて下流の都市にも発生し易いことを示唆している。環境に排出された水銀の半量は大気に、残りは土壌に移行するとしたMason, et al. (1994)¹⁴⁾の水銀移行モデルに従うと、この地域では年間約1.5トンの水銀が河川に流入している可能性がある。しかし、この水銀排出量推算是極めて粗い設定条件でのモデル値に過ぎず、もっと詳細な現場条件を確認する必要がある。一地域の小集落でこれだけの水銀が排出されることは考えにくい。

平成14年度の調査研究では、現地密着型の調査を行い、上に示した調査地域において地質試料を採取し、水銀分布を測定した。

試料採取地点の様子を図2に示す。調査を行った時期が乾季(3月)であったため河川の水量は少なく、底質を採取できた。底質は、細粒及び水分を含んでいるので、フィルターシステムを用いて濾過することにより出来るだけ、水分を除去した。採取した河川水は濁っており、その濁度(京都電子工業製濁度計を使用)は、測定上限の500ppmを超えるものもあった。ろ過した河川水の一部は硝酸酸性としてポリエチレンビンに保存した。

表1に、採取した土壌・底質の総水銀濃度を示す。土壌・底質試料中の総水銀濃度は最大18ppmから最小0.03ppmまで変動している。これは、排出源からの距離・排出後に受けた化学的・生物学的作用が様々に働いた結果であると考えられる。人為的な水銀汚染を受けていない岩石・底質中の水銀含有量は数〜数10ppbであるので、0.1ppmを超える試料は明らかに水銀汚染を受けていると推定される。この基準を表1に当てはめて見ると、PIT-B1とPIT-B2以外は水銀汚染を受けた試料であると推定できる。

PIT-B1とPIT-B2は、調査河川の最上流域で採取した試料であり、水銀汚染を受けていないと考えられる。ここは、研究対象とした地域の住民が利用している水源でもある。この水源は、山の中腹にある透水層からの湧水であり、無着色、無味無臭、透明であった。



図2 試料採取場所（一例）

図1、2に河川中流域の様子を示す。乾季における水量は、この図が示すように、川底が見える程度の水が流れているのみであり、底質に吸着されている水銀は移行することなく、その場に止まっている。大量の雨水が河川に流入する雨季にこれらの底質・土壌が流され、それらと共に水銀が移行するものと考えられる。

表 1 土壌・底質試料中総 Hg 濃度(ppm)

| 試料名(採取場所) | 内容 | 総 Hg 濃度(ppm) |
|------------|---------------------|--------------|
| PIT-A4 | Leach pad sediments | 12.4 |
| BAT-E1 | Stream sediments | 17.6 |
| BAT-1 Gold | Dry tailings | 3.84 |
| BAT-A2 | Soil 1 | 0.812 |
| BAT-A2 | Soil 2 | 1.28 |
| BAT-B2 | Soil | 10.4 |
| BAT-B2 | Stream sediments | 5.32 |
| BAT-B3 | Stream sediments | 0.140 |
| BAT-B4 | Soil | 0.413 |
| BAT-B4 | Stream sediments | 0.221 |
| AMB-A1 | Stream sediments | 0.178 |
| AMB-A2 | Stream sediments | 0.207 |
| AMB-A3 | Stream sediments | 0.159 |
| AMB-A3 | Soil | 0.0990 |
| AMB-A4 | Stream sediments | 0.237 |
| TWR-A1 | Stream sediments | 0.149 |
| PIT-B1 | Stream sediments | 0.0295 |
| PIT-B2 | Stream sediments | 0.0402 |

表 2 に水試料中の総水銀濃度を示す。水試料中の総水銀濃度は、0.3ppb以下であり、調査対象地域の住民が利用している飲料水源の周辺で採取した試料及び小学校近くの民家で使用している飲用水中の総水銀濃度はその10分の1程度であり、特に問題となる濃度ではないと考えられた。

これらの水試料と接触している底質の性質を、水銀の分布係数として表 3 にまとめた。いずれも大きな値を示すことから分かるように、底質・懸濁物に大半の水銀が吸着しており、これらの底質成分は大きな水銀吸着力を持っていることを示している。したがって、本調査で使用したフィルターを用いて濾過するだけで河川水中の大部分の水銀を除去できるものと考えられる。

5. 平成 14 年度の研究により得られた成果

本調査は、スモールスケールマイナーによる金採掘活動地域の土壌・底質とそれらに接触している水の分析を行い、その水銀分布を調べたものである。本研究により、河川底質や周辺の土壌は、自然の水銀濃度と比べて100-1000倍の水銀を含むことが判明した。土壌に排出された水銀の大部分が吸着されており、また、これらの水銀汚染が、水銀排出源から遠く離れた地域でも見られることから、水銀を含む土壌が主として雨水とともに下流へ運ばれ、再

分布していくものと推定される。ルソン島のゴールドラッシュ地域の住民の毛髪中に、極めて高い水銀濃度が見出されている⁶⁾が、これは排出された水銀蒸気の吸入による曝露及び水銀汚染された地域で採取された動物・植物を摂取することにより起こったものかもしれない。

表2 濾過済水試料中総 Hg 濃度

| 試料名(採取場所) | pH, 温度, 濁度 | 総 Hg 濃度(ppb) |
|-----------|-------------------------|--------------|
| BAT-A1 | pH7.60, 28.6°C, 300ppm | 0.16 |
| BAT-AA1 | 同上 | 0.17 |
| BAT-E1 | 底質濾液 | 0.17 |
| ES | 家庭飲用水 | 0.06 |
| BAT-A2 | pH7.31, 23.3°C, N/A | 0.15 |
| BAT-B2 | pH7.39, 24.4°C, >500ppm | 0.03 |
| BAT-B2 | 底質濾液 | 0.28 |
| BAT-B3 | pH7.18, 26.6°C, >500ppm | 0.09 |
| BAT-B4 | pH7.10, 28.6°C, 210ppm | 0.13 |
| AMB-A1 | pH7.00, 31.7°C, 200ppm | 0.32 |
| AMB-A2 | pH7.31, 33.0°C, 225ppm | 0.16 |
| AMB-A3 | pH7.41, 31.4°C, 150ppm | 0.05 |
| AMB-A4 | pH7.39, 30.4°C, 160ppm | 0.13 |
| TWR-A1 | pH7.28, 29.4°C, 130ppm | 0.27 |
| PIT-B1 | pH7.17, 19.8°C, N/A | <0.03 |
| PIT-B2 | pH7.18, 20.9°C, 70ppm | 0.05 |

排出された水銀は、排出源から離れた地域の土壌・底質においても見出され、明らかに上流から下流へ水銀を吸着した微細な粘土鉱物等が河川水によって運ばれ、広い地域に分布していくものと予想された。したがって、水銀排出量の算定には、本研究で実施した地域のみならず周辺地域についても水銀を含む土壌・底質の量、土壌・底質における水銀鉛直分布、河川水量の季節変動、河川水によって運搬・移行される粘土鉱物の量のほか、本研究では実施しなかった植物の水銀含有量測定を行う必要があるものと考えられる。

河川水のpHは、採取後ろ過をせずにそのまま測定した値である。得られたpHはどの採取地点でも同様であり、ややアルカリ性(7-7.6)を示している。また、このpH条件は、水銀がイオンになっていればより吸着しやすい環境を与えている。共存する主な電解質は、Na⁺, Ca²⁺等であるが、Hgイオンがこれらの成分との競合に打ち勝って吸着するとすればHg²⁺であろうと推定される。

表3 底質におけるHgの分布係数(K_d)

| 試料名(採取場所) | pH, 温度 | K_d (cm^3/g) |
|-----------|--------------|----------------------------------|
| BAT-A1 | 7.60, 28.6°C | N/A* |
| BAT-AA1 | 同上 | N/A |
| BAT-E1 | 底質濾液 | 1.0×10^5 |
| ES | 家庭飲用水 | N/A |
| BAT-A2 | 7.31, 23.3°C | 8.5×10^3 |
| BAT-B2 | 7.39, 24.4°C | N/A |
| BAT-B2 | 底質濾液 | 1.9×10^4 |
| BAT-B3 | 7.18, 26.6°C | 1.5×10^3 |
| BAT-B4 | 7.10, 28.6°C | 1.7×10^3 |
| AMB-A1 | 7.00, 31.7°C | 5.5×10^2 |
| AMB-A2 | 7.31, 33.0°C | 1.3×10^3 |
| AMB-A3 | 7.41, 31.4°C | 3×10^3 |
| AMB-A4 | 7.39, 30.4°C | 1.8×10^3 |
| TWR-A1 | 7.28, 29.4°C | 5.5×10^2 |
| PIT-B1 | 7.17, 19.8°C | 9.8×10^2 |
| PIT-B2 | 7.18, 20.9°C | 8.0×10^2 |

*N/A: not available.

採取した河川水（ナルゲンフィルタシステムを用いてろ過した河川水）の重金属を化学濃縮PIXE法によって分析した。検出された重金属は、Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Zr, Asであるが、いずれの成分も環境基準値以下である。ヒ素濃度は、ppbレベルに止まっている。このpH条件下では、土壌・底質に含まれているとしても溶出してくる可能性は低いと推定される。

図3に、金アマルガム精錬所小屋で採取したススのPIXEスペクトル（1000 μm のポリエチレンを吸収体として用いた）を示す。検出された元素は、Si, Ca, Sr, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Hg, Pb, Zrであり、水銀濃度は天井に付着したススで特に高かった。ススは、精錬時に排出される化石燃料の未燃部分であり、小さな炭素粒子から成っているものと考えられる。その吸着活性は、活性炭と同様に極めて高いと推定される。金属粒子、特に水銀のように数 μm 以下の微小粒子として大気中に排出されたものは、ススの化学構造内に高度に吸着されるであろう。水銀と同時に検出された鉛が何によって供給されたかは、この分析だけでは不明であるが、その濃度レベルは、決して低いものではなく、その曝露による健康影響が懸念されるので、早急に調査を行う必要があるものと考えられる。

壁に付着したススの低エネルギー側のPIXEスペクトルには、これらの元素のほか、Mg, Al, P, S, Kが、天井に付着していたススの低エネルギー側のPIXEスペクトルには、Mg, Al, S, Kが検出された。これらは、ススと混じっている粘土成分（アルミノケイ酸塩）に由来するものと推定される。

表4 化学濃縮 PIXE 法による河川水の重金属分析

| Sample | Concentration (ppm) | | | | | | |
|---------|---------------------|-------|--------|--------|-------|-------|---------|
| | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Zr | As |
| AMB-A3 | NA | 0.119 | 0.006 | 0.012 | 0.046 | NA | 0.00324 |
| BAT-B2 | 0.051 | 0.032 | 0.002 | 0.004 | 0.04 | 0.031 | 0.00012 |
| AMB-A1 | 0.489 | NA | NA | NA | 0.068 | NA | 0.00491 |
| AMB-A2 | 0.015 | 0.014 | 0.003 | 0.005 | 0.035 | NA | 0.00153 |
| BAT-A2 | 2.98 | NA | 0.055 | NA | 0.035 | 0.178 | 0.00118 |
| ES | 0.008 | 0.02 | 0.001 | 0.0004 | 0.044 | NA | 0.00205 |
| TWR-A1 | 0.028 | 0.03 | 0.0021 | 0.001 | 0.017 | NA | 0.00156 |
| AMB-A4 | 0.004 | 0.047 | 0.004 | 0.003 | 0.042 | NA | 0.00218 |
| BAT-B3 | 0.016 | 0.067 | 0.079 | 0.184 | 0.03 | NA | 0.00195 |
| BAT-B4 | 0.163 | 0.001 | 0.005 | 0.004 | 0.045 | NA | 0.00408 |
| PIT-B1 | NA | 0.017 | 0.001 | NA | 0.024 | NA | 0.00217 |
| PIT-B2 | NA | 0.048 | 0.002 | 0.004 | NA | NA | 0.0129 |
| BAT-AA1 | 0.014 | 0.021 | 0.001 | 0.004 | 0.02 | NA | 0.00111 |
| BAT-A1 | 0.059 | 0.024 | 0.002 | 0.004 | 0.019 | 0.017 | 0.00298 |

NA - not analyzed (<0.001ppm)

これらの炭素テープ上に試料を固定し、測定した。測定中、試料は、真空下に置かれる（約 10^{-6} Torr）。したがって、水銀の結合状態によっては揮散しているものもあると推定されるが、定かではない。より高真空中で測定されるESCAによるスペシエーションでは、より揮散しやすい環境になる可能性がある。これらの測定条件による検討は今後の研究課題としたい。

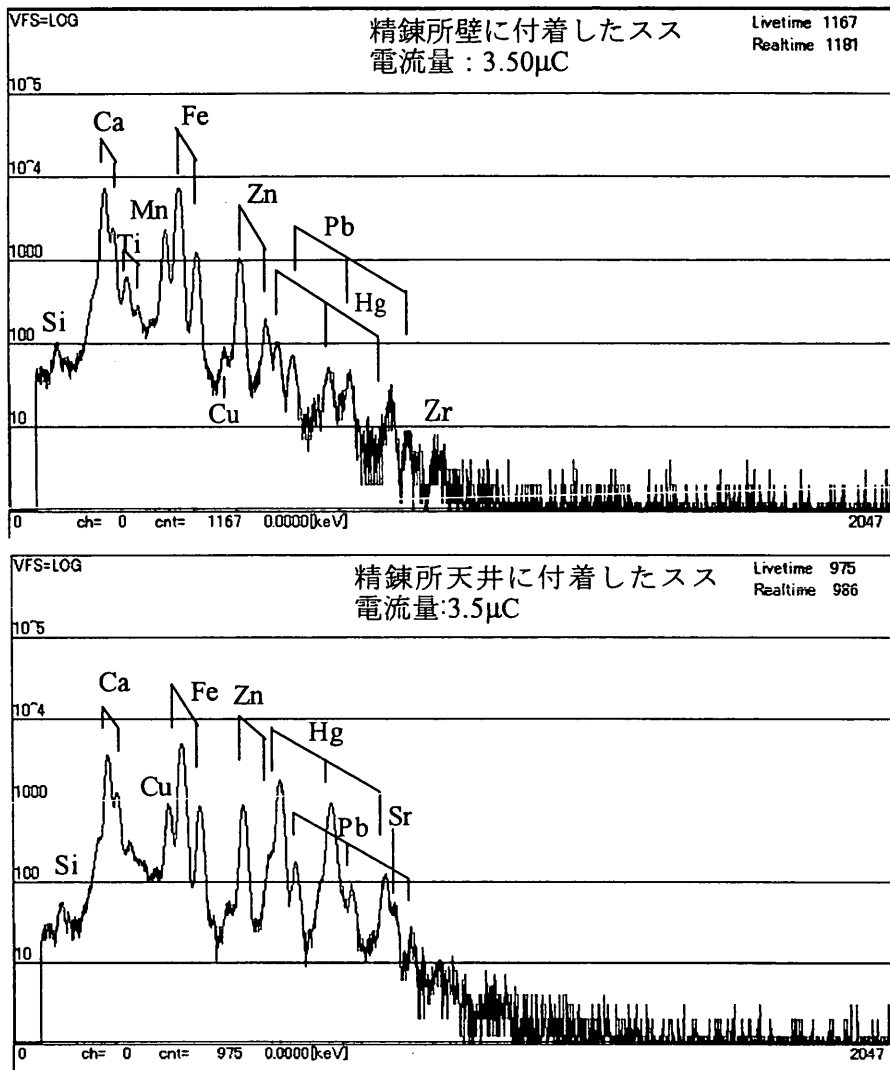


図3 ススのPIXEスペクトル

このスス中の水銀の化学形を調べるために、X線吸収端構造を調べた。参照物質としてHgCl、HgCl₂を使用し、同様の条件でスス（A 天井に付着していたスス、B 壁に付着していたスス）を測定した。図4の上は、EXAFSであり、下が吸収端構造XANESである。これらは、いずれもバックグラウンドを差し引いて規格化したグラフである。いずれの試料もHgClとHgCl₂の吸収端の間にある。参照物質のスペクトルをみると、HgClの吸収端の方が、HgCl₂の吸収端より高エネルギー側にシフトしている。この原因は、測定システムのエネルギー分解能が低いためである。化学形を決定するに十分なデータは得られていないが、EXAFS領域まで含めて比較検討すると、試料A中の水銀はHgClに近く、試料BはHgCl₂の化学状態に近いと推定される。

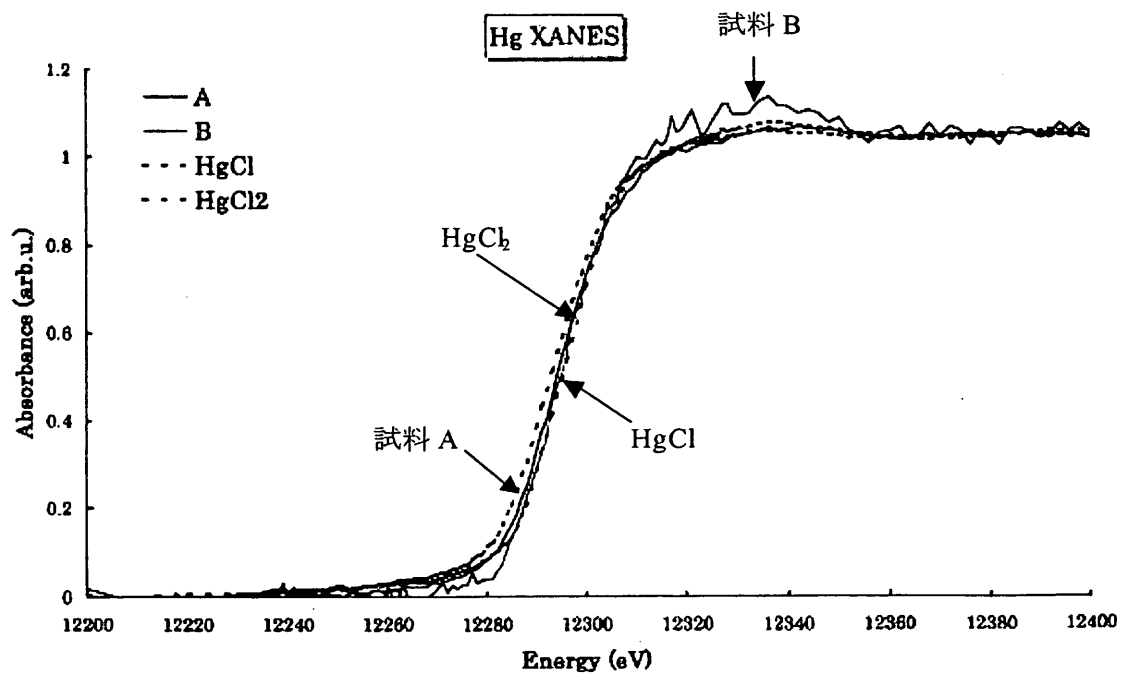
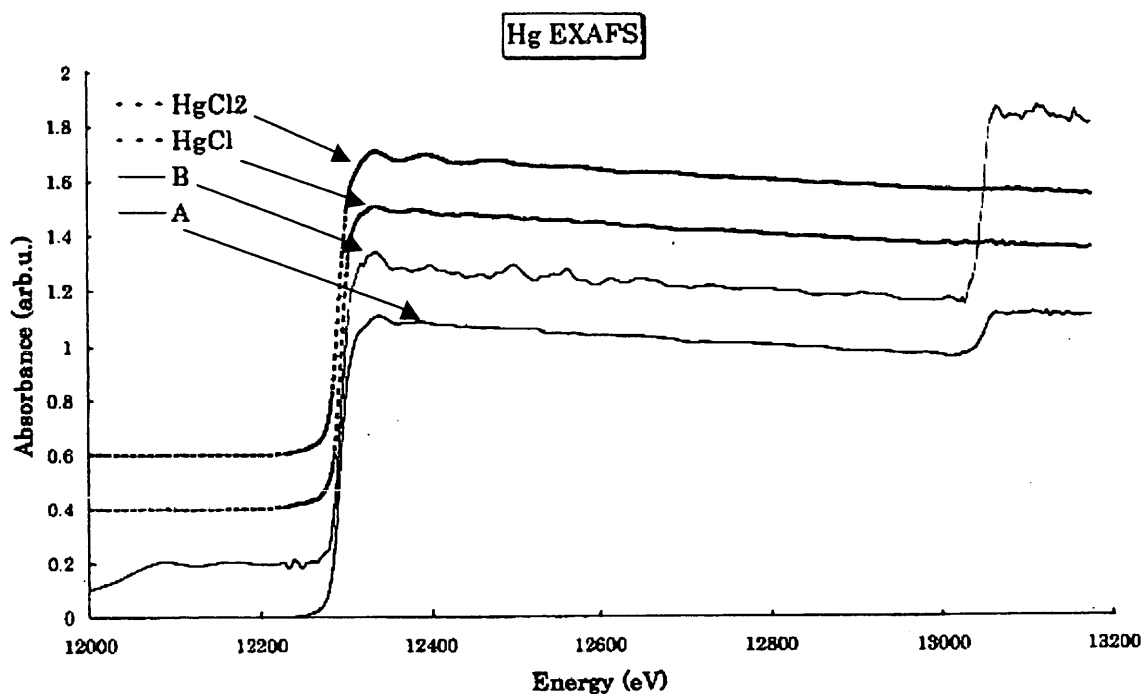


図4 スズ中のX線吸収端構造測定によるHgの化学状態の推定

6. 引用文献

- 1) J. Domagalski: "Occurrence and transport of total mercury and methyl mercury in the Sacramento River Basin, California": *J. Geochem. Explor.*, **64**, 277-291 (1999).
- 2) M. Diamond, M. Ganapathy, S. Peterson, and C. Mach: "Mercury dynamics in the Lahontan Reservoir, Nevada: Application of the QWASI fugacity/equivalence multispecies model", *Water Air Soil Pollut.*, **117**, 133-156 (2000).
- 3) 丸本幸治 坂田昌弘: 「大気中の水銀に関する研究の現状」*地球化学* **34**, 59-75 (2000).
- 4) H. Akagi, O. Malm, R. J. P. Branches, Y. Kinjo, Y. Kashima, J. R. D. Guimaraes, R. B. Oliveira, K. Haraguchi, W. C. Pfeiffer, Y. Takizawa, and H. Kato: "Human exposure to mercury due to gold mining in the Tapajos River Basin, Amazon, Brazil: speciation of mercury in human hair, blood and urine", *Water Air Soil Poll.*, **80**, 85-94 (1995).
- 5) S. Murao, S. Futatsugawa, K. Sera, and V. B. Maglambayan: "Trace element analysis of tailings from an indigenous mining community, Benguet, Philippines", *Int. J. PIXE*, **12** (1&2), 61-69 (2002).
- 6) S. Murao, E. Daisa, K. Sera, V. B. Maglambayan, and S. Futatsugawa: "PIXE measurement of human hairs from a small-scale mining site of the Philippines", *Nucl. Instr. Method. Phys. Res. B* **189**, 168-173 (2002).
- 7) M. Tsuji, K. Kawasaki, and T. Niizeki: "Rapid monitoring of industrial wastewater by PIXE and anion chromatography", *Int. J. PIXE*, **10** [3&4], 147-153 (2000).
- 8) M. Tsuji, K. Kawasaki, T. Niizeki, and M. Saitou: "Determination of trace elements in river water sample by PIXE", **10** [1&2], 57-62 (2000).
- 9) 底質調査方法II 5.1.2 還元気化原子吸光法 ; S46環境庁告示第59号付表 1.
- 10) C. Beinhoff: *In: UNIDO's Assistance in Reducing Mercury Emissions in Highly Contaminated Gold Mining Areas in Mindanao/Philippines.* p.10, United Nations Industrial Development Organization report (2000).
- 11) M. M. Veiga and J. A. Meech: "HgHx-A heuristic system on mercury pollution in the Amazon". *Water Air Soil Poll.*, **80**, 123-132 (1995).
- 12) H. Akagi, E. S. Castillo, N. Cortes-Maramba, A. T. Francisco-Rivera, and T. D. Timbang: "Health assessment for mercury exposure among schoolchildren near a gold processing and refining plant in Apokon, Tagum, Davao del Norte, Philippines", *Sci. Total Environ.*, **259**, 31-43 (2000).
- 13) J. D. Appleton, T. M. Williams, N. Breward, A. Apostol, J. Miguel, and C. Miranda: "Mercury contamination associated with artisanal gold mining on the island of Mindanao, the Philippines", *Sci Total Environ.*, **228**, 95-109 (1999).
- 14) R. P. Mason, W. F. Fitzgerald, and F. M. M. Morel: "The biogeochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influence", *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 3191-3198 (1994).

7. 国際共同研究等の状況

本研究で実施したフィールド調査は、フィリッピン大学地球科学研究所、フィリッピン鉱山地球科学局CAR支所と共同で行ったものである。また、研究の進展のために両機関の長を招聘し、意見交換、データの検討を行った。

8. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表 (学術誌・書籍)

<学術誌 査読あり>

- ① Murao, S., Futatsugawa, S., Sera, K. and Maglambayan, V.B.: “Trace element analysis of tailings from an indigenous mining community, Benguet, Philippines” International Journal of PIXE 12, 61-69 (2002)

(2) 口頭発表

- ① Corpus, T.J., Maglambayan, V.B., Daisa, E., Rytuba, J. and Murao, S.: “Estimate of Hg loading from small-scale mining communities in the upper Ambalanga River, Benguet”, NIGS 2002 Res. Symp., Quezon City (2002)
- ② Maglambayan, V.B., Murao, S., Rytuba, J., Daisa, E., Sera, K., Futatsugawa, S. and Corpus, T.J.C.: “Mercury contamination associated with small-scale gold mining in the upper Ambalanga River, Benguet, Philippines” GEOCON 2002, Quezon City (2002)
- ③ Murao, S., Maglambayan, V.B., Sera, K. and Futatsugawa, S.: “Gold concentration of the tailings at Dalicno indigenous community: confirmation of gold peak by peak separation of PIXE signals” GEOCON 2002, Quezon City (2002)

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

なし

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

なし