

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

(1) 水銀の地球化学的挙動に関する基礎研究

独立行政法人 産業技術総合研究所

地圏資源環境研究部門 村尾 智・関 陽児・奥田義久

独立行政法人 国立環境研究所 久米 博

広島大学 工学部 西山文隆

秋田大学 工学資源学部 石山大三

東京大学 理学部 今井 亮

日本アイソトープ協会 ニッ川章二

<研究協力者> フィリピン University of the Philippines, Maglambayan V.B.
カンボジア Ministry of Industry, Mines and Energy,
General Department of Mineral Resources, Sieng S.
アメリカ United States Geological Survey, Rytuba J.

平成12～14年度合計予算額 17,226千円

(うち、平成14年度予算額 754千円)

[要旨]

初年度に金アマルガム法を用いて鉱石処理を行うゴールドラッシュ地域の水銀汚染について正確に記載する手法を検討した。外部PIXE法を用いて分析条件の最適化を行い、河川水の重金属含有量を測定した。また、フィリピンのフィールド調査に基づいて、水銀汚染の最も初期の状態がアーチファクトとして観察されることを指摘した。さらに、人体に影響を与えない金の回収方法について動向を調査した。次年度はゴールドラッシュ地区であるフィリピンのアクパン鉱山周辺の調査を行い、地域の汚染の地球化学的特長を明らかにした。最終年度は主にアクパン鉱山周辺で環境調査を行いゴールドラッシュに伴う水銀汚染の特徴を把握した。それによると、汚染はアーチファクトとして始まり、水中の懸濁物および底質へ移行してゆく。ただし河川水への水銀の溶存は極めて小さい。落ち葉にはメチル水銀が生成しており注意と今後の研究が必要である。

[キーワード] 水銀、地球化学、アーチファクト、外部PIXE、閾値

1. はじめに

ゴールドラッシュ地域において環境管理、環境計画を策定、実施し、また、リスクコミュニケーションを成功させるためには、その地域の汚染やリスク、あるいは問題となる元素のその地域における閾値について、データを迅速かつ正確に取得することが必要である。また、現地調査は時間、場所、経費等の制約が多く、また試料の種類が多岐にわたるため、用いる分析方法には汎用性があり、かつ要求する試料の量が少なくすむことが望ましい。このような要求を満たす装置として

本サブテーマではPIXEに注目し、特に水の分析について検討を行った。また、フィリピンのアクバン鉱山周辺をモデルフィールドに選び、水銀の閾値について調べるとともに、水銀汚染の状況を把握するための現地調査を行った。さらに、将来のリスクコミュニケーションで水銀を避ける指導を行った場合の質疑応答に備えるため、人体に無害な金の回収方法についても調査を実施した。本サブテーマでは各担当者が実施した研究が多岐なため、それぞれについて項目を立てて記述する。

2. PIXE法による水の分析

汚染された河川水について、広島大学のPIXEにより、その無機成分を分析する方法を検討した。本サブテーマでは水銀汚染が予想される金の採掘地帯及びその周辺地域を調査し、対策が必要な場所の優先順位決定に資するデータを提供する必要がある。このためには次のような分析条件を備えた装置が必要となる。

- ① 揮発性があり、かつ、存在度の低い水銀を正確に定量できること
- ② 試料の下処理が不要または簡単であること
- ③ 多数の試料を短時間に処理できること

分析対象である金属水銀、水銀化合物はともに常温、常圧での蒸気圧が高く、従来の真空中のPIXE分析では真空排気およびビーム照射による温度上昇で水銀の殆どが散逸してしまい正確な分析値を得ることは著しく困難である。そこで本研究では大気中にイオンビームを引き出し非真空PIXE分析を行う装置を開発した(写真 1)。

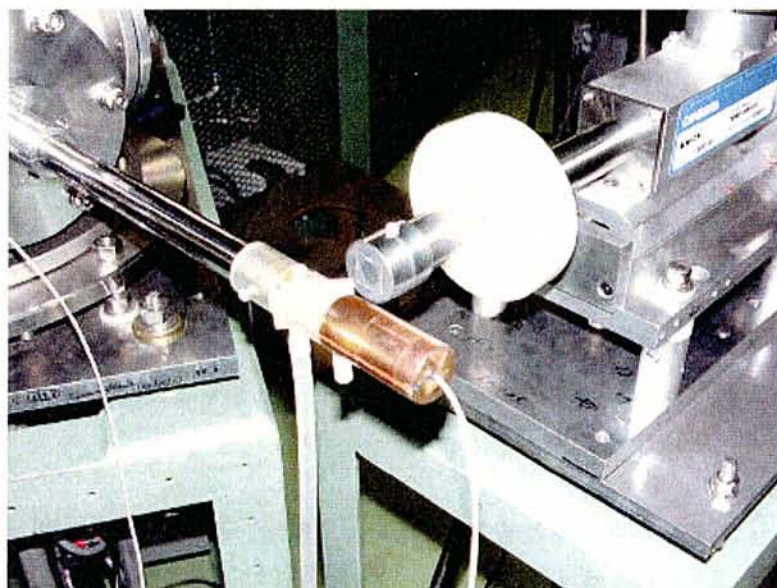


写真1 広島大学の非真空PIXEのビーム取り出し部分。画面左側から伸びているチューブに沿って走るビームに対して45度になるよう試料面がセットされている。右側の白い円盤の先端は検出器。

非真空PIXEによる分析では揮発性の試料でも散逸は少なく、照射雰囲気をヘリウムガスで置換して試料の温度上昇を抑えればさらに散逸を少なくできる。外部PIXE法では取り出し窓材 (exit foil) として厚さ数 μm のポリイミドやアルミの薄膜等がよく用いられるが、今回のアセンブリではバックグラウンドを考慮して、あえて射出損傷に弱いKapton Foil ($8.5 \mu\text{m}$) を採用した。ただし、膜の損傷は真空系や加速器本体にダメージを与えるので、一定の照射電気量 ($100 \mu\text{C}$) を超えた時点でビーム出射プラグを交換して破損を未然に防いでいる。これにより直径6 mmのイオンビームを大気中に引き出ししている。

今回は環境水分析のために試料支持膜上に液体を滴下、乾燥させて試料を調整する方法を考えた。また、この場合試料スポットが数 mmに広がるためそれをカバーする意味でビーム径を6 mmとした。試料支持膜の材料としては、できるだけ薄く調整できることと含まれる不純物が少ないことが条件となる。そこで本研究では電子顕微鏡の試料支持膜として普及しているフォルムバールを選定し、支持膜として使いうるか否かを検討した。具体的には、第1表の製造条件によってフォルムバールの薄膜が均質に作成できるかどうか、他の材料に比べてバックグラウンド強度が十分低くなるかどうかを確認した。

第1表 非真空PIXEによる水分析のための試料支持膜作成手順

メスシリンダーにフォルムバールのテトラヒドロフラン溶液 (2.5 wt%) を底面から1/3ほど入れる。

石英ガラス基盤を準備し、その表面を清浄にする。

清浄にした石英ガラス基盤をナイロンテグスの先端に取り付ける。

ナイロンテグスの反対側を滑車を通してプーリーに取り付ける。

溶液中に石英ガラスを静かに浸し、その後、一定速度で引き上げる。スピードはコントロールモーターで制御する。

引き上げた基板上的薄膜を純水を用いて分離する。薄膜は純水の上に浮く。

分離した薄膜はデシケータ中で乾燥する。

第1表の手順で作成した薄膜は十分に均質でビーム照射の際のバックグラウンド強度もNucleoporeやKimfol等他の材料に比べて十分低かった。そこで以降の水分析はフォルムバール製の薄膜を使用することにした。

薄膜の選定終了後、照射条件の検討に入った。一般のPIXE分析では特性X線発生断面積とバックグラウンドとなる制動X線の強度の兼ね合いから2~3 MeVのプロトンビームが選ばれている。この条件は、原子番号が40から50あたりの元素を分析するには適しているが、軽元素分析には不向きである。しかし、河川水には軽元素が多種類含まれているので、本研究ではプロトンと他のビームとを併用する方法を検討した。広島大学のPIXEシステムではヴァンデグラーフ型加速器からプロトンに加えて H_2^+ も加速できる。2 MeVの H_2^+ は1 MeVの H^+ イオン2個と等価であり、照射電気量が同じならば感度はイオンの2倍になる。実験の結果、軽元素側で H_2^+ を、重元素側でプロトンを用いると効率よく分析を行えることが判明した。

水中の水銀についてはイオンビーム照射による散逸が懸念される。そこで試料に錯形成剤であるEDTA(エチレンジアミン四酢酸)を添加して錯体を形成させる効果を検証した。実験ではHgCl₂(Hg 200 ppm)溶液5 μlを蒸発固化させた試料を用いた。試料調整時に10 mM EDTAを2.5 μl添加したものと未添加のものを用意し、イオンビーム照射後の変化を比較した。ビーム電流5 nA、照射電気量 3 μCの条件でも添加しない試料では散逸を生じ L-X線強度は添加した場合の50-60%にとどまった。NISTの標準物質SRM1641d (Mercury in Water, Hg 1.59 mg/kg)を使用した場合もEDTA添加の効果はあったが得られた感度曲線を用いて水銀を定量するとca. 11 ngとなり推奨値から求めた値 15.9 ngとずれる結果となった。このずれについては、①添加量の最適化を行っていないため水銀の一部が揮散した、②照射中に錯体が熱分解した、③スペクトル解析に誤差がある等の原因が考えられるが、現時点で明らかになっていない。

以上をふまえて最終年度に汚染地帯の実試料分析を試みた(第2表)。分析試料はカンボジア王国産業鉱山エネルギー省鉱物資源総局から依頼のあったゴールドラッシュ地帯「Sampov Loon」の河川水である。この地域では1998年まで金アマルガム法を用いる精錬がスモールスケールマイナーによって行われていた。現在は青化物処理に変わっているが水銀は土壌中に残留していると推定される。

カンボジア側研究協力者が採取した試料は広島大学工学部に輸送し、分析前に観察とpH測定を行った。

SLW1:濁りなく清澄、植物片あるいは泥と思われるゴミあり、pH~7で中性。

SLW2:うすく黄濁、沈殿物なし、pH~10でアルカリ性。

SLW3:濁りなく清澄、泥と思われる沈殿物あり、pH~1、採取時に硝酸添加。

SLW4:濁りなく清澄、深緑色の沈殿物あり、pH~1、採取時に硝酸添加。

これらは24時間静置ののち、それぞれから10 μlを分取し、前述の方法で分析した。ただし、SLW2については超純粋で5倍に希釈してから分析に供した。分析の結果、Sampov Loonの水は化学的に多様であり、かつ重金属に汚染されていることがわかった。しかし、水銀についてはいずれの試料からも信号を検出できなかった。これはおそらく分析前に試料をフィルターで吸引し懸濁物を除去したためである。水銀が河川では懸濁物に吸着されて運搬されていることは米国地質調査所等によって報告されている。

カンボジアではその金の全量がスモールスケールマイニングによって産しており、今後、このようなモニタリングを全国的に実施することと懸濁物を含めた環境試料の分析を行うことが必要である。水中の懸濁物の分析はニュージーランドの地質核科学研究所に実績があるので同研究所と緊密な協力をしてゆく予定である。

第2表 カンボジアの汚染地帯から採取した河川水の分析例

Element	Sampov Loon #1	Sampov Loon #2	Sampov Loon #3	Sampov Loon #4	Memong
Na	95.6±2.3	560±8.4	4.66±0.42	88.0±2.2	34.1±1.88
Mg	2.84±0.19	11.9±0.60	0.77±0.10	4.32±0.24	65.0±1.50
Al	0.19±0.04	2.75±0.25	1.43±0.11	0.04±0.02	0.10±0.04
Si	2.70±0.15	4.40±0.31	6.38±0.25	6.40±0.23	14.0±0.54
P	0.59±0.08	6.80±0.42	0.05±0.02	0.23±0.05	1.20±0.18
S	105±1.4	106±2.0	3.06±0.20	53.0±0.91	395±4.7
Cl	71.2±1.2	1760±17	57.0±1.04	143±1.9	42.5±0.85
K	5.16±0.12	29.4±0.06	0.54±0.03	6.34±1.2	20.9±0.47
Ca	79.9±0.36	65.0±0.58	5.09±0.07	30.6±1.9	327±1.6
Ti	—	0.88±0.05	0.009±0.002	0.03±0.004	0.11±0.02
Cr	—	0.48±0.04	0.02±0.002	0.02±0.003	0.05±0.01
Mn	2.95±0.04	—	0.32±0.01	3.44±0.46	10.1±0.18
Fe	—	55.2±0.45	4.33±0.05	0.83±0.024	53.5±0.44
Co	0.18±0.01	4.99±0.14	—	0.09±0.008	—
Ni	0.13±0.01	4.35±0.14	0.007±0.003	0.03±0.005	0.20±0.03
Cu	0.92±0.03	81.9±0.75	0.17±0.01	1.96±0.05	0.19±0.03
Zn	15.9±0.16	3643±15	0.40±0.03	2.01±0.05	0.16±0.03
As	—	6.58±0.32	0.05±0.01	0.25±0.03	—
Br	—	—	0.04±0.01	0.06±0.02	—
Rb	—	—	0.02±0.01	—	—
Sr	0.13±0.04	—	0.02±0.01	0.06±0.03	0.99±0.22

3. フィリピンのフィールドにおける研究

ゴールドラッシュに伴う水銀汚染の実情を記載するためフィリピンのアクパン鉱山周辺を調査した。アクパン鉱山は200トンの金を産したエピサーマル系鉱床だが、その閉山後はスモールスケールマイニングの対象となっている。まず、アクパン鉱山上流にあるスモールスケールマイナーの居住地のひとつ(ACCUCA)を訪問し、採掘、選鉱、精錬について作業の実態について聞き取りと現場の見学を行った。また地形調査を行い、完成した大縮尺地形図に住居、精錬場、坑口等の情報をプロットした。

採掘については、鉱脈の追跡方法、残存鉱量の推定法など、資源地質学的な要請が強かった。また、系統的な採鉱計画を立てる知識があり資金があるなら起業の可能性があると考えの人が多く、スモールスケールマイニングが現場では環境問題というよりビジネスや経営の問題としてとらえられていると感じた。この感想はサブテーマ4の心理学的調査によって裏付けられることになった(サブテーマ4の記述参照)。

精錬については、水銀を用いていること、作業が屋内で行われること、したがって作業場が一

般居住区内にあることを確認した。住居や作業スペースは殆ど全てが谷川に沿って建てられており水銀が何らかの原因で環境中に放出された場合、ただちに水系に拡散するおそれがある。

本研究では鉱夫らが精錬を行う部屋の壁や天井に煤状あるいはタール状、埃状のゴミがたまっていることを観察した。このゴミは水銀を気化させたときに排煙が冷却されて生成したもの、つまりアーチファクトであると思われる。そこで日本アイソトープ協会滝沢研究所で化学分析を行ったところ、いずれも水銀を多量に含む汚染物質であることが判明した。最初の訪問地のみなら

第3表 フィリピン各地の鉱石処理に伴うアーチファクトの分析例

Sample number	Hg (error)	Sample	Description
Spl 5	4,888 (232)	Soot	Soot deposited on the floor of an amalgamation hut
Spl 6	2,594 (166)	Tar	Tar sticked on the ceiling of an amalgamation hut
2000-1	48,999 (2,072)	Soot	Soot from a smelting room
2000-2	3,333 (185)	Ash	Smelter residues from a smelting room. Ash and charcoal mixture.
Ls-1	3,029 (164)	Charcoal	Contaminated charcoal after the heating of amalgam
Ls-2	91 (17)	Tailings	Hg drops can be seen mixed with the tailings material. This was obtained from the preliminary panning operation wherein the feed of this procedure is the discharge of the rod mill.
Ls-3	70,505 (3,685)	Soot	White or grayish dust-like sample obtained in an old rod mill cylinders which are used as cylindrical furnace.
Ls-4	6,907 (476)	Soot	Perched on the top of cylindrical furnace
Ls-5	29,851 (1,875)	Soot	The soot material is scraped from braces, beams, and "nipa" roofing directly above the furnace.
Ls-6	124,797 (7,324)	Soot	ditto
Ls-7	153,045 (8,283)	Soot	The inner linings of the cylinder were scraped with the hand covered with these gloves.
Ls-8	77 (8.5)	Black coating	Black coating on the surface of a crucible in which gold amalgam was placed and heated.
Ls-9	42 (18)	Black coating	ditto
Ls-10	53 (8.1)	Black coating	ditto
Ls-11	140 (12)	Black coating	ditto
Ls-12	3,076 (98)	Black coating	ditto

分析：日本アイソトープ協会 滝沢研究所 仁科メモリアルサイクロトロンセンター

ず他にも同様の水銀汚染物質が存在すると疑われたため、フィリピン側の研究協力者が他の採掘場数箇所を調査し、同様の試料を採取した。いずれも精錬作業に用いる部屋の壁や炉壁あるいは増焔の表面に残留していた煤や灰である。それらの分析値の例を第3表に示す。これまで金アマルガム法による作業では、水銀は粉碎した鉱石と水銀を混合する際の皮膚から吸収されるとともに、金アマルガムを過熱して気化させる際の水銀蒸気の吸入によって人体に入るとされてきた。今回の観察ではこの2種類の吸収以外にアーチファクト（ハウスダスト）の吸入という第3の吸収経路があることが示されたことになる。

主に初年度に採掘場近傍及び居住区の調査を行ったのち、次年度からは周辺の環境調査に着手した。調査地域はアクバン鉱山の周辺で平均標高900メートルの山岳地帯である。アンバラング川が域内を流れ、これはルソン島北部の主要河川であるアグノ川に合流する。アグノ川は最終的にはリングエン湾に流れ込む。一帯は地質学的にはジグザグ層、クロンダイク層、トゥウィンリバー複合岩類、ヴィラック複合岩類から構成される。ジグザグ層は玄武岩類と安山岩類から成る。クロンダイク層は礫岩を主とし、砂岩、頁岩、シルト岩が挟在する。またアンタモク鉱床のエピサーマル系の延長部を胚胎する。トゥウィンリバー複合岩類はクロンダイク層に貫入し、カダントロニウム岩、イトゴン石英閃緑岩、アンタモク閃緑岩、リアン斑レイ岩の各岩体から構成される。金の鉱化作用に関係するのはアンタモク閃緑岩である。ヴィラック複合岩類は後期中新世-更新世のヴィラック花崗閃緑岩とルクブバン斑レイ岩から構成される。ヴィラック花崗閃緑岩はアクバン鉱床を構成するエピサーマル系の母岩である。

今回は乾季の11月を選んで、アンバラング川沿いに、土壌、落ち葉、河川水、底質のサンプリングと分析を行った。採取地点はサブテーマ3による分析値と比較できるよう、同サブテーマと同じ流域が選定されている（第1図）。土壌は河川堤防で採取した。落ち葉の種類はマンゴー、ガバ、アボカド等である。採水にあたっては60 mlのシュリンジを用いて吸引なしおよび吸引ありの試料を採取し、酸を加えた。吸引に際しては0.45 μm のメンブレンフィルターを用いた。採水地点では流量とpHも測定した。底質は主にシルトサイズであった。

河川水と底質は米国地質調査所およびフロンティアジオサイエンス社でCV-AFS法 (cold vapor atomic fluorescence spectrophotometry)で分析した。河川水に含まれるCl、F、NO₃、SO₄については米国地質調査所がイオンクロマトグラフで分析した。土壌の成分は、水銀以外はICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)で、水銀はCV-AFS法によってCHEMEX社が分析した。落ち葉はCV-AFS法でフロンティアジオサイエンス社が分析した。

河川水の総水銀値は、吸引後のものはほとんどが検出限界の5 ng/l以下であったが（第4表）、吸引前のものでは500 ng/lに達した。底質の総水銀は1.18から2600 ng/gの範囲を持つ。メチル水銀は<0.007から1.865 ng/gであった。土壌中の総水銀値は範囲が10~880 ppbで平均値が271 ppbであった。落ち葉の総水銀値は範囲が70.9から8670 ng/gで、メチル水銀の値は0.214から38.7 ng/gであった。

河川の流量は<30~36000 gal/min.、pHは5から7であった。

以上より、ルソン島北部では、水銀は主に無機水銀の形態で河川中の懸濁物に付着して運搬されており、水に溶存成分として存在する水銀は極めて微量であると推定される。したがって採掘地帯の水銀は主に無機水銀として懸濁物量、流量ともに大きい雨季に運搬されると思われる。ゴミの表面に付着して物理的に運搬される場合もあると予想される。今後の課題として雨季の水銀の

存在状態と運搬を調査する必要がある。また、落ち葉が下流のどの地点まで到達するか、落ち葉の中のメチル水銀がどの程度水に溶出するかを確認することが必要である。

第4表 フィリピンの河川水の総水銀含有量(USGS分析)

Field Number	Lab Number	Hg, ng/l (ppT)
PIT-1A	1	<5
PIT-1B	2	<5
BAT-1A	3	105
BAT-1B	4	<5
BAT-2A	5	<5
BAT-2B	6	<5
SUR-1A	7	10
SUR-1B	8	<5
SUR-2A	9	<5
SUR-2B	10	<5
MAN-1A	11	40
MAN-1B	12	<5
BIR-1A	13	<5
BIR-1B	14	<5
MAU-1A	15	<5
MAU-1B	16	<5
SAP-1A	17	<5
SAP-1B	18	<5
TUK-1A	19	<5
TUK-1B	20	<5
BAT-3A	21	<5
BAT-3B	22	<5
DAL-1A	23	<5
DAL-1B	24	<5
BAT-4A	25	25
BAT-4B	26	<5
SIN-1A	27	<5
SIN-1B	28	<5
SAN-1A	29	<5
SAN-1B	30	<5
AMB-1A	31	95
AMB-1B	32	<5
GOL-1A	33	500
GOL-1B	34	5

第5表 河川水の陰イオン分析値 (ppm)

Lab. No.	Field No.	Cl	F	NO3	SO4
C-202302	PIT-1D	0.6	0.3	< 0.8	140
C-202303	BAT-1D	0.8	0.3	< 0.8	130
C-202304	BAT-2D	2.8	0.3	1.8	240
C-202305	SUR-1D	0.8	0.4	< 0.08	130
C-202306	SUR-2D	0.7	0.3	< 0.08	200
C-202307	MAN-1D	0.7	0.3	< 0.08	150
C-202308	BIR-1D	1.1	0.2	< 0.08	83
C-202309	MAU-1D	0.5	0.1	< 0.08	3.1
C-202310	SAP-1D	0.4	0.1	< 0.08	9.5
C-202311	TUK-1D	0.4	0.1	< 0.08	8.1
C-202312	BAT-3D	2.4	0.3	0.8	150
C-202313	DAL-1D	2.4	0.7	0.1	360
C-202314	BAT-4D	1.3	0.5	0.3	270
C-202315	SIN-1D	0.6	0.3	< 0.08	96
C-202316	SAN-1D	6.4	0.7	< 0.08	1100
C-202317	AMB-1D	17	0.4	< 0.08	350
C-202318	GOL-1D	1.3	0.3	< 0.08	190
C-202319	T137D	-	-	-	-
M-130 (standard)		1.2	22	-	56

第6表 底質の水銀分析値

Sample ID	Dry Fraction	Methyl Hg. Ng/g		Total Hg, ng/g	
		Wet wt basis	Dry wet basis	Wet wt basis	Dry wt basis
PIT-1E	0.673	0.108	0.160	20.2	30.0
BAT-1E	0.608	0.207	0.340	1580	2600
BAT-2E	0.728	0.135	0.185	524	720
SUR-1E	0.581	0.057	0.098	50.5	86.9
SUR-2E	0.657	ND (<0.007)	-	13.4	20.4
MAN-1E	0.573	0.014	0.024	28.8	50.3
BIR-1E	0.670	0.016	0.024	14.6	21.8
MAU-1E	0.757	0.008	0.011	0.89	1.18
SAP-1E	0.806	0.011	0.014	7.82	9.70
TUK-1E	0.761	0.132	0.173	8.24	10.8
BAT-3E	0.529	0.249	0.471	327	618
DAL-1E	0.563	0.018	0.032	706	1250
BAT-4E	0.363	0.677	1.865	410	1130
SIN-1E	0.730	0.010	0.014	18.2	24.9
SAN-1E	0.582	ND (<0.007)	-	168	289
AMB-1E	1.000	0.030	0.030	79.6	79.6
GOL-1E	1.000	0.010	0.010	74.1	74.1

第7表 土壌の分析値

element	Hg	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Ca	Cd	Ce	Co	Cr	Cs
unit	ppb	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
SIN-1H	60	1.02	5.61	5	188.5	0.45	0.06	1.35	0.12	12	10.9	46	2.5
TUK-1H	10	0.34	8.27	0.6	326	0.6	0.09	3.1	0.06	19.8	14.2	60	2
BAT-3H	880	1.46	8.03	69.2	296	0.8	0.35	1.4	1.16	26.6	27.7	101	15.15
SAP-1H	10	<0.02	8.42	<0.2	296	0.65	0.03	3.4	0.12	16.45	10.2	66	1.85
AMB-1H	620	0.34	8.78	137	278.5	0.7	0.32	1.35	0.4	22.5	17.1	51	12.2
BAT-2H	280	0.36	8.26	26.4	399	0.85	0.17	0.65	0.16	35.7	6.3	63	15.9
MAU-1H	40	0.4	8.07	<0.2	328	0.6	0.04	2.8	0.06	14.9	7.4	97	0.85

第8表 落ち葉の分析値

Sample ID	Species (common name)	Methyl Hg ng/g *	Total Hg ng/g**
PIT-1G	Persea Americana Mill. (avocado)	0.920	300
BAT-3GA	Psidium guajava L. (guava)	0.541	400
SIN-1G	Mangifera indica L. (mango)	0.312	70.9
BAT-3GB	Tithonia diversifolia A. Gray (Baguio sunflower)	1.48	761
BAT-1G	Persea Americana Mill. (avocado)	38.7	8670
DAL-1G	Persea Americana Mill. (avocado)	1.06	987
AMB-1G	Mangifera indica L. (mango)	0.235	101
BAT-2G	Mangifera indica L. (mango)	1.74	506
BAT-4G	Psidium guajava L. (guava)	11.7	560
GOL-1G	Neonauclea Sp. (bangkal)	0.214	270

* Blank and recovery corrected

** Blank corrected

4. フィリピン閩値の決定

アクパン鉱山周辺の閩値決定にはまず文献調査を行った。水銀鉱物の記載を中心に調査したところ、オリジナルな記載が見られるのはCallow and Worley (1965)¹⁾のみであった。彼らはアクパン鉱山からpyrite, marcasite, arsenopyrite, sphalerite, galena, chalcopyrite, tetrahedrite, pyrargyrite, proussite, famatinite, bornite, stibnite, cinnabar, hematite, petzite, hessite, altaite, sylvanite, calaverite, coloradoiteを記載し、水銀鉱物であるcinnabarは産出が極めて限られるとしている。この調査を担当した今井はアクパン鉱山を実際に訪問した経験があり標本も所蔵しているが、水銀鉱物をこれまで標本中に認めていない。アクパン鉱山周辺の鉱床からも水銀鉱物の報告はない。水銀を顕著に伴う浅熱水性鉱床としては例えばわが国の勢多鉱床を挙げることができる²⁾。勢多では温泉沈殿物であるシリカセンターの存在から古地表面が確定できるが、金の濃集部は地表から400mかそれ以上浅であることがわかる。アクパン鉱山周辺では鉱脈が鉛直方向に800m以上続くことがわかっている^{3,4)}、勢多よりは深い部分が地表に出ていると思われる。Cooke and Bloom (1990)⁵⁾は流体包有物の測定結果と推定した鉱脈の生成深度を述べているが、それによると場所によるが、深度は最も浅くて320m程度、深いところでは1500mにも達する。このように勢多のような典型的浅所生成の鉱床に比べてアクパン地区は生成深度が深く、したが

って侵食・剝削量が大きいと思われる。このため浅所に集まりやすい水銀鉱物が稀なのだと推定される。

アクパン鉱山の近くには変質岩類がみられるが、これらはアクパン鉱床の生成と時期を同じくするデイサイト質火山岩類が熱水変質を受けたものという解釈がある^{6,7)}。この解釈が正しいとするならば、変質岩類の水銀含有量は地域の閾値の最高値を与えると思われる。Mitchell and Balce (1990)によると水銀の含有量は2.0 ppmである⁸⁾。

続いて化学物質を用いずに金粒子のみを分離した後の尾鉱を入手し、その水銀分析を行った。この尾鉱は金を産するアクパン周辺の地質体、特にヴィラック花崗閃緑岩、の水銀含有量を代表すると考えられる。分析には日本アイソトープ協会協会のPIXEを用いた。尾鉱は粉末状にして、内部標準としてパラジウム-カーボン粉末を5 mg/gの割合で混合し、乳鉢で均質に混合した。照射ビームは2.9 MeVの陽子でビーム径は6 mm、試料電流は5 nA、吸収体は500ミクロンのマイラー、解析ソフトはSAPIXである。分析の結果、水銀の信号は全く検出されなかった。用いた解析ソフトで、最低限の水銀のピークが存在すると仮定して導出すると、水銀の濃度は10 $\mu\text{g/g}$ 程度であるので、アクパン地区では総水銀の閾値は10 $\mu\text{g/g}$ 以下と考えられる。

以上の議論から、この調査の段階ではアクパン周辺の地盤の持つ水銀の閾値は2ppm以下と推定した。後にフィールド調査を行い分析をしたところ閾値は2ppmよりはるかに低いことが判明した(後述)。

5. 金の回収方法

環境の保全と人間の健康を保ちつつ金を有効に回収するには①鉱石中の金を濃縮するプロセスと②濃縮試料から環境や人体に無害な方法で金を抽出するプロセスが必要である。文献調査を行ったところ、①については比重選鉱の条件を最適化すること⁹⁾と、それによって得られた試料についてアルコール系、カルバメート系、フォスフィン系捕集剤を用いて金をさらに濃縮する方法が考案されている¹⁰⁾ことが判明した。②のプロセスについては硫酸酸性チオ尿素溶液による方法¹¹⁾、次亜塩素酸溶液による方法¹²⁾、ヨウ化物による方法¹³⁾が提唱されている。現地では選鉱法によっては尾鉱に回収可能な量の金が残留している場合があるので¹⁴⁾、金の回収方法の指導は、環境面のみならずスモールスケールマイナーの生活安定の観点からも、将来に渡る重要な課題である。

6. 研究により得られた成果

水中の総水銀の分析方法として外部PIXE法が有効であることが明らかになった。試料支持膜としてフォルムバルを選定し、試料に錯形成剤としてEDTAを添加した。PIXEのプロトンビームは取り出し窓材に厚さ数 μm のポリイミドやアルミ薄膜を用いて直径6mmで大気中に引き出した。これにより無機水銀を検出する装置を完成させた。これを用いてカンボジアのゴールドラッシュ地域の水を分析し、その一部が異様に高い重金属含有量を示すことを見出した。

アクパン鉱山周辺の環境調査では、まず、スモールスケールマイニングが居住地区に隣接あるいは重複して行われていること、設備が谷川沿いに集中することを確認した。ついで水銀汚染の最も初期の形態が水銀蒸気のみならず精錬場に蓄積する煤やほこりなどのアーチファクトであることを明らかにした。これらのアーチファクトは高度の水銀汚染物質であり、精錬場の位置からして、河川に流入する可能性が高い。鉱山下流の河川沿いに採取した河川水、底質、土壌、落ち葉

の分析を行ったところ、河川水に水銀はほとんど溶存せず、懸濁物に伴うこと、落ち葉の中に最高38.7 ng/gのメチル水銀が生成していることが判明した。

研究対象地の一つであるアクパン鉱山周辺では水銀の閾値がはっきりしなかったが、文献調査と補足分析の結果、2ppm以下と推定された。その後のフィールド調査で得た試料の分析値から、現時点では閾値は15 ng/g程度と考えている。しかし、水銀の閾値は場所によって異なり、南米ではmg/gのオーダーの値が報告されていることもある¹⁵⁾ので注意が必要である。今後はMDLの低い手法でさらに正確に閾値を求めて底質、土壌の汚染を論ずる必要がある。

7. 引用文献

- 1) Callow, K. J. and Worley, B. W. Jr: The occurrence of telluride minerals at the Acupan gold mine, Mountain Province, Philippines, *Econ. Geol.* 60, 251-268 (1965)
- 2) Yahata, M. and Matsueda, H.: Plio-Pleistocene hydrothermal activity related to gold mineralization in the Seta area, northern Hokkaido, Japan, *Res. Geol.* 49, 131-145 (1999)
- 3) Fernandez, H. E. and Damasco, F. V.: Gold deposition in the Baguio district and its relationship to regional geology, *Econ. Geol.* 74, 1852-1868 (1979)
- 4) Fernandez, H. E., Damasco, F. V. and Sangalang, L. A.: Gold ore shoot development in the Anthamok mines, Philippines, *Econ. Geol.* 74, 606-627 (1979)
- 5) Cooke, D. R. and Bloom, M. S.: Epithermal and subjacent porphyry mineralization, Acupan, Baguio District, Philippines: a fluid inclusion and paragenetic study. *J. Geochem. Expl.* 35, 297-340 (1990)
- 6) Pena, R. E.: Stratigraphy of Baguio Quadrangle, Conference and Field Symposium on the Geology and Mineral Resource of the Baguio District and Adjacent Areas, DENR, Cordillera Administrative Region, Baguio, Oct. 26-28 (1994)
- 7) Comsti, M. E. and Pena, R. E.: Pinatubo lahars - Baguio gold and copper mines, In: Field Guide for Fieldtrip No. 2, Eighth Regional Conference on Geology, Minerals and Energy Resources of Southeast Asia, 19-40 (1995)
- 8) Mitchell, A. H. G. and Balce, G. R.: Geological features of some epithermal gold systems, Philippines, *J. Geochem. Expl.* 35, 241-296 (1990)
- 9) 藤田豊久: 「非青化リーチングのための低品位金鉱石の比重選鉱による濃集」平成8年度鉱物資源探査技術開発調査報告書 新探査・生産技術の開発 (II) 通産省・資源エネルギー庁 XI-1-XI-19 (1997)
- 10) 藤田豊久: 「低品位鉱石からの金回収技術の研究」 鉱物資源探査技術開発調査報告書 新探査・生産技術の開発 (II) 通産省・資源エネルギー庁 VII-1-VII-46 (1999)
- 11) 後藤佐吉 小川 修 朝倉岩三 中村成子: 「硫酸酸性チオ尿素溶液による金および銀鉱石の浸出」 *日本鉱業会誌* 101, No. 1164, 75-79 (1985)
- 12) 藤田豊久: 「非青化法による低品位鉱石のリーチング」平成9年度鉱物資源探査技術開発調査報告書 新探査・生産技術の開発 (II) 通産省・資源エネルギー庁 VI-1-VI-23 (1998)

- 1 3) 芝田隼次：「ヨウ素ヨウ化物浸出・溶媒抽出・電解採取法による金鉱石および金銀を含む廃さいからの金銀の分離回収プロセスの開発 平成10年度鉱物資源探査技術開発調査報告書 新探査・生産技術の開発 (II) 通産省・資源エネルギー庁 VI-1-VI-15 (1999)
- 1 4) 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)
- 1 5) 村尾 智(編)：「エクアドル共和国のスマールスケールマイニングに関する資料集」産総研地圏資源環境研究部門 (2003)

7. 国際共同研究等の状況

村尾がフィリピン大学客員教授として渡航し共同研究を実施した。水中の懸濁物分析等で協力するためニュージーランド地質核科学研究所とMOUを取り交わした。国連工業開発機関より同機関の実施する水銀汚染プロジェクトへの参加を要請された(受託研究契約に産総研側が要する時間と先方の求める作業のスピードとが合わないため辞退した)。

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 西山文隆 菊地哲也 村尾 智：「PIXE法による水分析の高度化 -軽元素分析へのアプローチ-」地質調査所月報 51 485-594 (2000)
- ② 世良耕一郎 村尾 智：「PIXE法が持つ環境科学支援ツールとしての可能性について」地質調査所月報 51 317-324 (2000)
- ③ Sera, K., Terasaki, K., Murao, S., Futatsugawa, S. and Saitoh, Y.: "A three-detector measuring system using a pure-Ge detector" International Journal of PIXE (in print)

<書籍>

Murao, S., Maglambayan, V.B. and De la Cruz, N.: Small Scale Mining of Asia: Observations Towards a Solution of the Issue, Mining Journal Books, Ltd., London, 62pp. (2002)

(2) 口頭発表

- ① 世良耕一郎 ニッ川章二 斎藤義弘 畠山 智 石山大三：試料内X線自己吸収補正法を併用した粉末内部標準法の地質学、環境学、生物学試料への応用 NMCC研究成果発表会 盛岡市 (2000)
- ② 石山大三 佐藤比奈子 水田敏夫 世良耕一郎：温川含金黒鉱を形成した流体の特徴 NMCC研究成果発表会 盛岡市 (2000)
- ③ 世良耕一郎 ニッ川章二：応答関数、escape peakを考慮したスペクトル解析(SAPIX version 4) 第17回PIXEシンポジウム 函館市 (2000)
- ④ 西山文隆 中野宏明：広島大学工学部の外部ビームPIXE装置 第17回PIXEシンポジウム 函館市 (2000)

- ⑤ Maglambayan, V.B., Murao, S., Sera, K., Futatsugawa, S., Clemente, E., Lanticse, L. and Daisa, E. : Mercury content of soot, ash and tar in small-scale gold mining sites in the Baguio district, GRASP, Geological Society of the Philippines, Baguio (2001)
- ⑥ Maglambayan, V.B. and Corpus, T.J.C. : Study to assess Hg concentration in water, sediments, soil and biota in the watershed of Ambalanga river, Benguet, NIGSCON, Quezon City (2001)
- ⑦ Murao, S., Futatsugawa, S., Sera, K., Clemente, E., Lanticse, L. and Maglambayan, V.B. : Mercury content of amalgamation-related artifacts from small-scale mining sites in the Philippines, 6th ICMGP, Minamata (2001)
- ⑧ Maglambayan, V.B., Murao, S., Sera, K., Futatsugawa, S., Clemente, E., Lanticse, L. and Daisa, E. : Mercury content of soot, ash and tar in small-scale gold mining sites in the Baguio district, Geological Research Applications for Social progress, Baguio (2001)
- ⑨ 西山文隆 早川慎二郎 村尾 智 : PIXEによる水銀分析の問題点 第18回PIXEシンポジウム 千葉市 (2001)
- ⑩ 西山文隆 村尾 智 : 広島大学工学部の外部ビームPIXE装置(2) 第18回PIXEシンポジウム 千葉市 (2001)
- ⑪ 世良耕一郎 ニッ川章二 : 応答関数、escape peakを考慮したスペクトル解析 NMCC共同利用成果発表会 盛岡市 (2001)
- ⑫ Maglambayan, V.B., Murao, S., Rytuba, J., Daisa, E., Sera, K., Futatsugawa, S., Corpus, J. : "Mercury contamination associated with small-scale gold mining in the upper Ambalanga River, Benguet, Philippines" Intern. Symp. Celebrating 55th Anniversary of the Geol. Soc. Korea, Kongju (2002)

(3) 出願特許

なし

(4) 受賞等

なし

(5) 一般への公表・報道等

Mining Environmental Management: "Small-scale mining in the Philippines - problems and remedies" March (2001)

9. 成果の政策的な寄与・貢献について

平成13年度、外務省を通じて国連ESCAP大海渡桂子次長との面会を実現し、ESCAP会議室にて域内のスモールスケールマイニングに関するブリーフィングを行った。