

地下水のフッ素汚染源と推定される鉱石の分析

廣田敏郎¹・中牟田啓子¹・廣中博見¹

Analysis of the Ore Presumed the Cause of Groundwater Pollution by Fluoride Ion

Toshiro HIROTA , Keiko NAKAMUTA and Hiromi HIRONAKA

要旨

フッ素汚染原因究明のため、汚染地区近くの採石場で花崗岩等を採取したところ、高濃度のフッ素を溶出する石が見つかった。この石についてX線解析を行った結果ホタル石(CaF₂)が含まれていることがわかった。このことから地下水フッ素汚染の原因は地下花崗岩層にホタル石を含む鉱脈が存在しフッ素が地下水に溶出している可能性が高いと考えられた。

Key Words : 地下水汚染 Groundwater pollution , フッ素イオン Fluoride ion,
花崗岩 Granite, ホタル石 Fluorite , X線解析 X-ray analytical

はじめに

平成 11 年度の地下水概況調査で福岡市内の井戸水から広範囲にわたって基準値(0.8mg/L)を超えるフッ素が検出された。この時行った汚染原因調査についてはすでに報告した¹⁾が概要は以下の通りである。この地区の汚染井戸は地下 30 ~ 50m の花崗岩層からくみ上げている井戸が多く、地下水のフッ素とモリブデンには高い相関(0.82)が見られた。そこで近くのK採石場の花崗岩層にモリブデン鉱脈が存在することに着目しその石を採取し溶出試験および含有量試験を行った。その結果 3.7mg/L と非常に高濃度のフッ素を溶出する石が見つかりこの石が汚染源の可能性が高いと考えられた。今回はこの石のX線解析を行い、汚染源と推定される石の組成を明らかにしたので以下報告する。



図 1 採取付近図

実験方法

1. 試料

K採石場で見つかった高濃度フッ素を含有する岩石を鉄製の乳鉢ですりつぶしたものを測定用試料とした。

2. 使用機器

日本電子製走査型電子顕微鏡(SEM)JSM5600
エネルギー分散型X線分光器(EDS)JED2200



図 2 分析に用いた岩石

実験結果及び考察

1. 採取地図および岩石

図 1 の K 採石場で採取した岩石のうち最もフッ素を多

1. 福岡市保健環境研究所環境科学部門

く含んでいた岩石（フッ素含有量 3,850mg/kg（硫酸分解）、溶出量 3.7mg/kg（環境庁告示第 46 号））について X 線解析を行った。この石の特徴は、花崗岩部分は黒雲母を含み青黒く、花崗岩と花崗岩の間に薄緑に見える石英鉱脈が見られた。また、金色の黄銅鉱が石英鉱脈と花崗岩との間に見られた。（図 2）

2. 低倍率での X 線解析

図 3 に SEM 画像、図 4 ~ 図 13 にそれぞれの物質の X 線像を示す。



図 3 SEM 画像

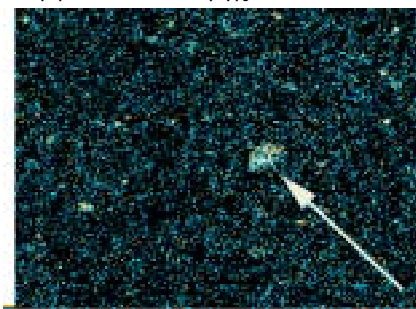


図 4 Fe の X 線像

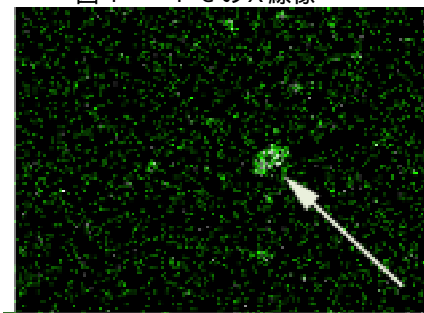


図 5 Cu の X 線像



図 6 Mo の X 線像

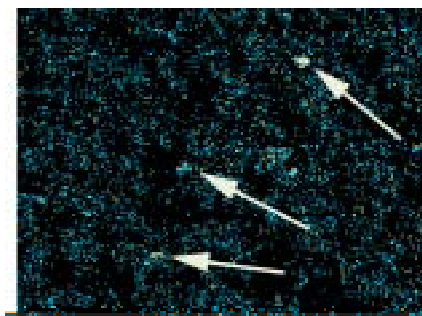


図 7 F の X 線像

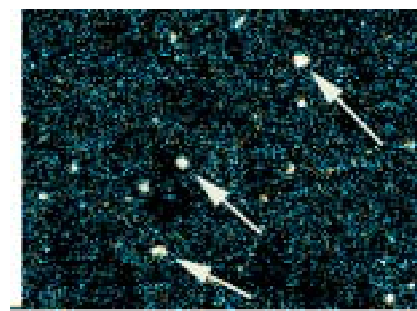


図 8 Ca の X 線像

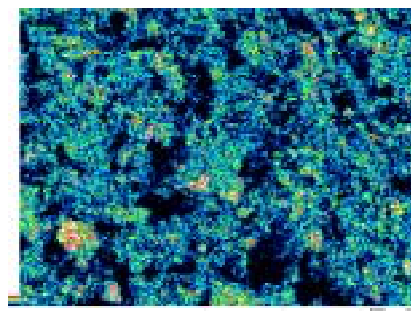


図 9 Si の X 線像

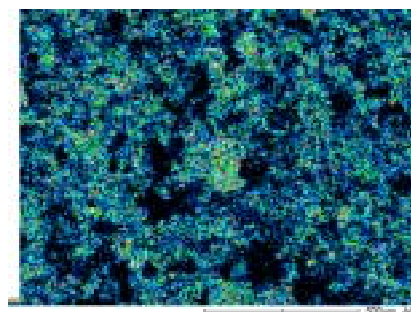


図 10 Al の X 線像

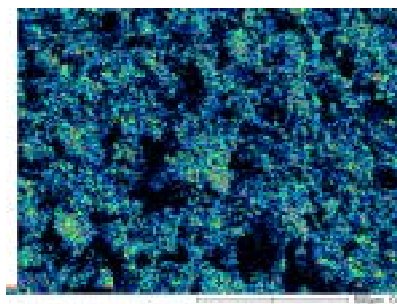


図 11 O の X 線像



図 1 2 Mg の X 線像

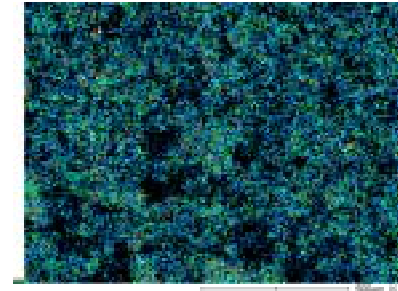


図 1 3 K の X 線像

この X 線像の結果から Fe, Cu, Mo を含む石 (図 4 ~ 図 6), F, Ca を含む石 (図 7 ~ 図 8) および花崗岩 Si, Al, O, K, Mg (図 9 ~ 図 1 3) や石英 Si, O が含まれていることがわかった。

3. Mo, Fe, Cu を多く含む鉱石の X 線解析および元素分析

Mo, Fe, Cu を多く含む部分について拡大した SEM 画像および X 線像を図 1 4 ~ 図 1 9 に示す。

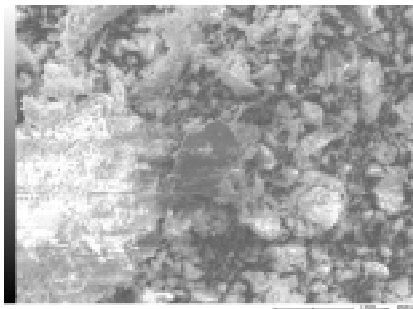


図 1 4 SEM 画像

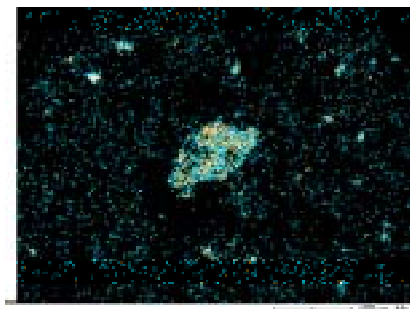


図 1 5 Mo の X 線像

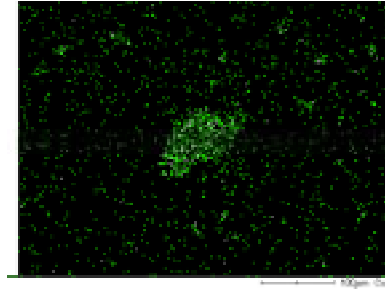


図 1 6 Cu の X 線像

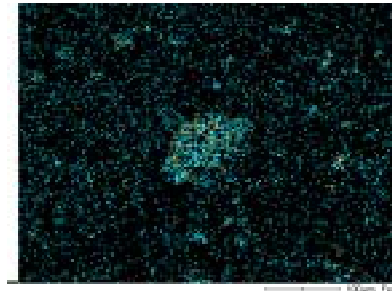


図 1 7 Fe の X 線像

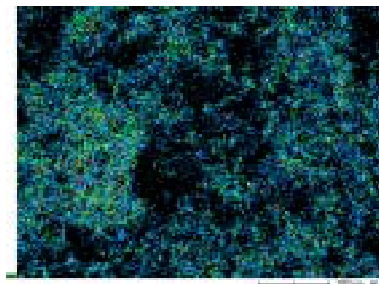


図 1 8 Al の X 線像

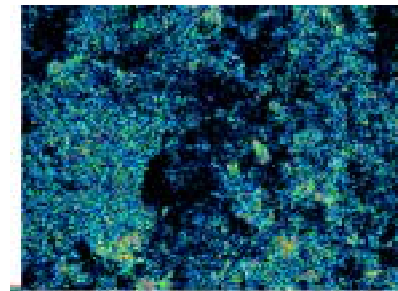


図 1 9 Si の X 線像

この K 採石場の鉱脈は少量の輝水鉛鉱 (MoS_2) と黄銅鉱 (CuFeS_2) を含むという報告もあり²⁾, この図 1 5 ~ 1 7 より Mo, Cu, Fe が同じ鉱石に多く含まれていることが確認できた。また, その石には花崗岩の主成分である Si, Al が少ないことがわかった。Cu および Fe の高濃度部分について元素分析を行った結果を図 2 0 に示す。元素分析の結果原子数%は Cu 27.1 %, Fe 22.7 % および S 29.8 % であり, 黄銅鉱の組成 (分析値 Cu 33.96 %, Fe 31.99 %, S 33.48 %) とほぼ一致した。この結果からこの石には黄銅鉱が存在することがわかった。

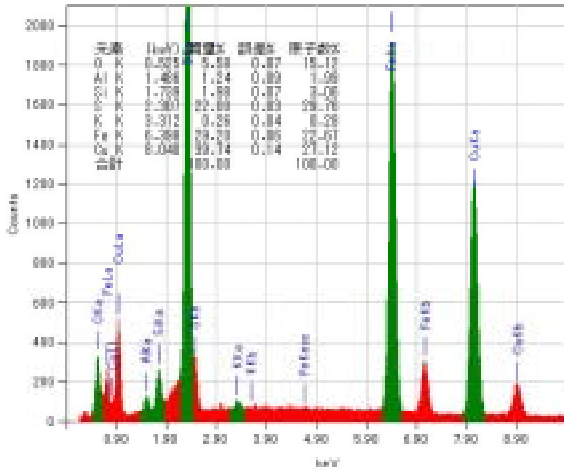


図 2 0 元素分析結果

4. Ca, F を多く含む鉱石の X 線解析および元素分析
 図 7, 図 8 の F および Ca の密度が高い部分を拡大した SEM 画像を図 2 1 に X 線像を図 2 2 ~ 図 2 6 に示す。その結果 F と Ca が同じ鉱石に多く含まれていることがわかった。図 2 5 および図 2 6 の F と Ca が多く含まれている部分について元素分析を行った結果を図 2 7 に示す。その結果 F の含有率が質量数%, 50 % 原子数%, 66.9 %, Ca は質量数%, 44.7 %, 原子数%, 28.4 % とほとんどを F と Ca で占めることがわかった。またこの割合はホタル石 (CaF₂: F の質量%, 48.3 %, Ca の質量数%, 51.2 %) とほぼ一致したことからこの地区の鉱石はホタル石を含むことがわかった。ホタル石の溶解度は F イオンとして 8.7mg/L であり, F の含有量が 1000PPM の岩石から 2 ~ 5mg/L の F が溶出するとの報告もあることから³⁾, 高密度の F の溶出はこの石に含まれるホタル石によるものと考えられる。

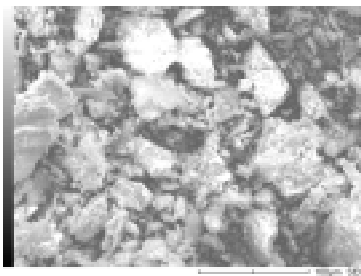


図 2 1 SEM 画像

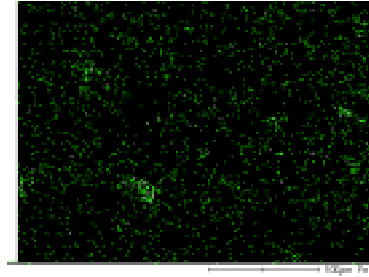


図 2 2 Fe の X 線像

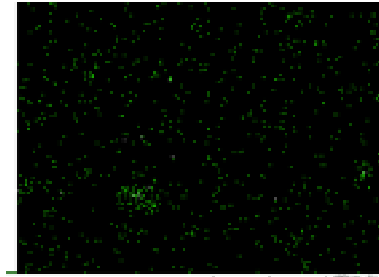


図 2 3 Cu の X 線像

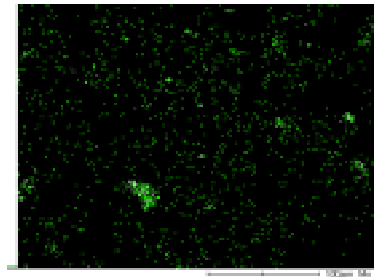


図 2 4 Mo の X 線像

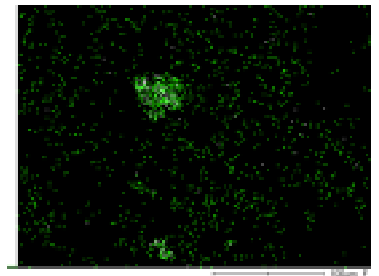


図 2 5 F の X 線像

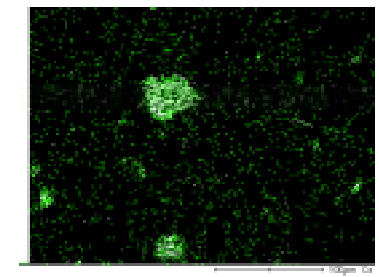


図 2 6 Ca の X 線像

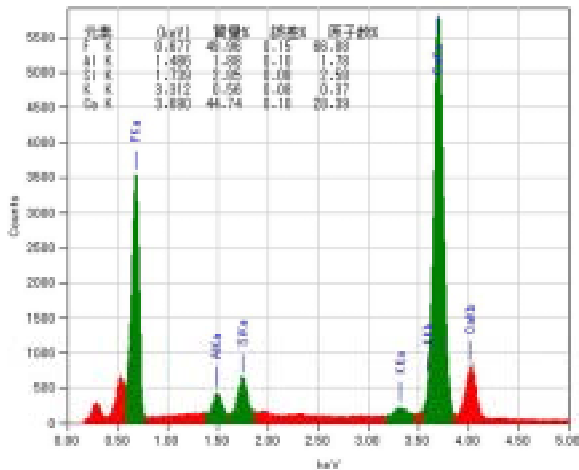


図 2 7 元素分析

まとめ

地下水フッ素汚染原因調査で汚染地区周辺の採石場より採取した岩石から高濃度のフッ素を含む石が見つかりX線解析および元素分析を行った。

この石は花崗岩層と花崗岩層の間に石英鉍脈を含んだもので、元素分析などの結果、ホタル石、黄銅鉍脈、輝

水鉛鉍を含んでいることがわかった。この石を用いた溶出試験で高濃度のフッ素が溶出した原因はホタル石によるものと考えられ、この地区の花崗岩層にホタル石が存在しフッ素が地下水に溶出している可能性が高いと推測された。今後さらに繊細な調査を行うことでフッ素による地下水汚染のメカニズムの解明を行っていきたい。

謝辞

これらの調査を行うに当たり、ご指導、ご助言を賜った九州大学 島田允堯教授に深謝いたします。

文献

- 1)中牟田啓子他：福岡市における地下水のフッ素汚染について、福岡市保健環境研究所報，26，98～102，2001
- 2)石原舜三他：白亜紀 - 古第三紀花崗岩類に伴う鉍床の鉍化年代 - 1987 年における総括，地質調査所月報，39-2，81～94，1988
- 3)関陽兎他：高取スズ・タングステン鉍脈鉍床の水地化学探査 - フッ素の有効性 - ，鉍山地質，39-5，311～323，1989