

江戸時代における越中での金銀開発史

: 立山弥陀ヶ原泥炭コアの鉛同位体比分析

松山幸弘（富山大学大学院 理工学教育部 生物圏環境科学専攻）

●はじめに

湿地帯に発達する泥炭堆積物は、そのほとんどが植物遺骸と水によって構成されている。その為堆積物中の全有機炭素放射性炭素年代を測定することによって、堆積年代を比較的容易に得やすいという特徴がある。この特徴を利用して、堆積物中の花粉を用いた植生の変遷解析（吉井、1988）や、無機粒子を用いた汚染起源の解明（Kamenov et al., 2009）などに用いられている。泥炭堆積物は、立山弥陀ヶ原湿原にも形成されている。弥陀ヶ原泥炭では、泥炭としての特徴に加えて高山帯である為、動物による堆積物の攪拌が少なく、また標高が 1900m と高く低温である為、微生物による分解が少ないという特徴がある。従って堆積当時の状態を維持していると予想され、周辺植生の変遷や人為汚染の変遷など、環境変動記録を良好な状態で保存していると期待される。弥陀ヶ原泥炭堆積物の化学分析によって、人為汚染や黄砂起源の変遷、火山灰の降下時期などが明らかになると期待される為、本研究では化学分析を用いて、泥炭堆積物中の環境変動記録の解明を目的とした。

●分析試料

試料の泥炭堆積物は、立山弥陀ヶ原のラムサール条約登録範囲の外で採取された。堆積物は 60cm の長さがあり、最表層から 55cm までは泥炭層が形成されており、最下部の 5cm では粘土層が得られた。深度 51cm には約 7300 年前に降灰した鬼界アカホヤテフラが確認された。分析試料には、堆積物コアを深度 0.5 cm 毎に分取した 120 試料に加えて、富山市天文台で採取された降水中のダスト試料、及び室堂平の積雪中から採取されたダスト試料を用いた。

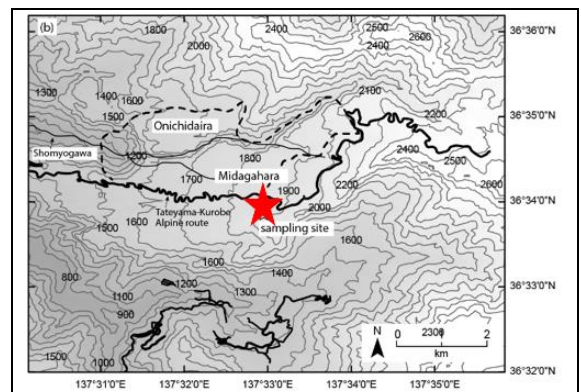


図 1：サンプリング地点

●分析手順－含有濃度定量－

まず、泥炭中の含有元素濃度の定量分析を行った。手順は表 1 に示す通りで、本研究では泥炭堆積物中の無機粒子を用いる為、不要な有機物を燃焼によって除去している。また測定機器に ICP-MS を用いる為、無機粒子は完全に溶液化させる必要があり、濃硝酸と濃フッ酸の混酸を用いて完全溶解処理を行っている。測定を行った元素は、鉄、アルミニウム、鉛などの人為汚染に係る元素と、希土類元素などの黄砂起源を推定に係る元素を合わせて 36 元素測定した。

表 1：泥炭堆積物中含有濃度の分析手順

有機物の除去	450℃で 4 時間燃焼×2 回
残渣の分取	灰化後の残渣を 2~10 mg 分取
試料溶解	68%-HNO ₃ と 50%-HF の混酸(3:1)添加, 110 ℃で還流
測定溶液調整	蒸発乾固, 2%-HNO ₃ で再溶解
測定	ICP-MS(Element2, HP4500)を用いて 36 元素を定量分析

●分析結果－泥炭堆積物中の含有元素濃度

分析の結果 9 元素において、コアの上部約 7cm（最近約 100 年間）に、それ以前と比べて含有濃度が高くなる傾向（図 2 中赤枠内）が確認された。この 100 年間における高濃度化の原因として、人為的活動による影響が考えられる。フロリダにおいて人為汚染の履歴を調べた研究においても、最近 100 年間に幾つもの元素で濃度の上昇傾向が確認されている（Kamenov et al., 2009）。また北海道利尻島において大陸から飛来する鉛汚染について調べた研究でも、同様に最近 100 年間において、濃度の上昇傾向が確認されている。加えて日本

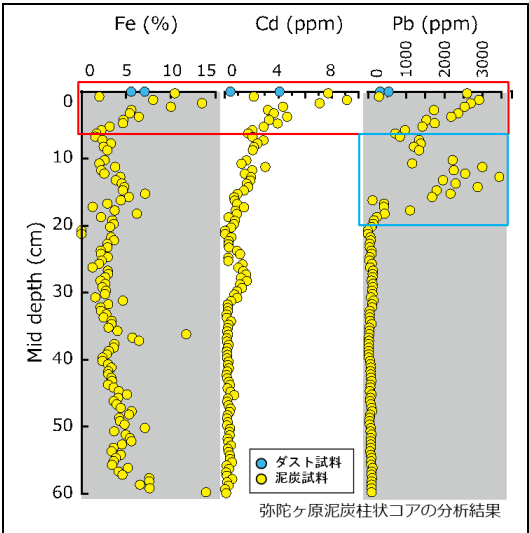


図 2：測定結果（3 元素抜粋）

の産業革命は、1900 年代初頭と言われており、弥陀ヶ原泥炭コア中の含有元素濃度の挙動や年代が符合する。したがって弥陀ヶ原泥炭中で確認された最近 100 年間における濃度の上昇傾向は、人為的な活動による影響を記録している事が示唆された。

また鉛にだけ、他の 35 元素には見られなかった特異的な傾向が見られた（図 2 中青枠）。深度 7 cm~20 cm（西暦 1600 年~1950 年頃）に、含有濃度の異常が確認された。この濃度異常は、最近 100 年間の人為的活動に伴う影響よりも高濃度な汚染である。この期間は江戸時代に相当しており、国内外の他の地域において同じ時期に同様の傾向を確認している先行研究はなく、弥陀ヶ原にのみ見られる傾向である可能性が高い。そこで弥陀ヶ原への鉛の給源特定を行う為に、鉛同位体比分析を行った。

●分析手順－鉛同位体比測定－

鉛同位体比の分析手順は、表 2 に示す通りである。鉛同位体比分析を行う為には、試料中から鉛のみを単離する必要がある為、陰イオン交換カラムを用いて単離作業を行った。また同位体比の測定は、同位体環境学共同研究として総合地球環境学研究所の MC-ICP-MS を使わせて頂いた。同位体比の測定を行った試料は、江戸時代に相当する鉛汚染層と汚染の無い層準である。

表 2：鉛同位体比の分析手順

残渣の分取	鉛量が 0.5-5.0 μg になる様に分取
試料溶解	68%- HNO_3 と 50%- HF の混酸(3:1)添加, 110 $^{\circ}\text{C}$ で還流
カラム試料調整	蒸発乾固, 0.5M- HBr で溶解
鉛の単離	陰イオン交換カラムを用いて, 鉛を単離
鉛濃度の定量	ICP-MS (Element2, Thermo Fisher)
鉛同位体比測定	総合地球環境学研究所, MC-ICP-MS(Neptune, Thermo Fisher)

●分析結果－鉛同位体比測定－

MC-ICP-MS による分析の結果を図 3 に示す。比較の為に、タクラマカン砂漠や黄土高原などの黄砂起源域の土壌の鉛同位体比 (Ferrat et al., 2012) や飛騨地域の方鉛鉱の鉛同位体比 (Sato et al., 1978) も図 3 中に示した。鉛汚染層と非汚染層それぞれの同位体比は分別され、鉛汚染層は飛騨地域の方鉛鉱の同位体比に近く、また非汚染層は黄砂起源域の土壌と近い値を示した。従って、弥陀ヶ原泥炭堆積物中においてみられた江戸時代相当層における鉛濃度異常は、飛騨地域と母岩を同じくする地域から何等かの方法によって排出され、大気輸送されて来た為に発生したと考えられる。

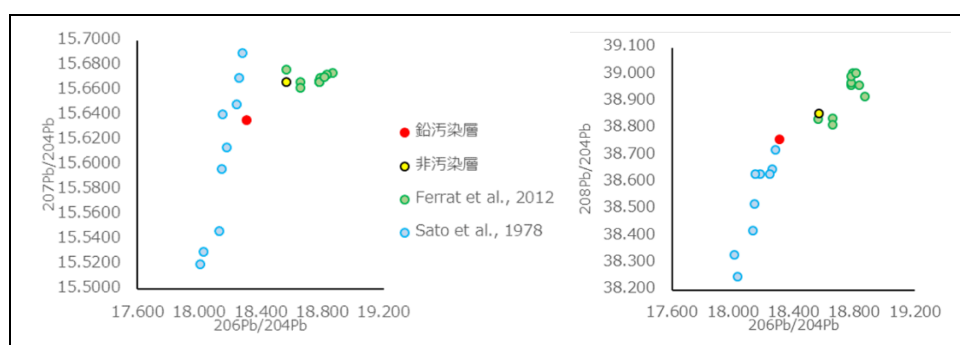


図 3：鉛同位体比の測定結果

●弥陀ヶ原における鉛濃度異常の原因－金銀製錬に伴う鉱山開発－

弥陀ヶ原への鉛の供給起源として、富山県内（越中）における金銀製錬が想定される。越中には七金山（図4）と呼ばれる鉱山が存在し、他にも片掛鉱山や庵谷鉱山、高清水鉱山など多数の鉱山が存在していた。立山弥陀ヶ原に最も近い位置にある鉱山は亀谷（かめがい）鉱山で、主に鉛と銀を産出していた。

江戸時代における金銀の製錬には、主に灰吹法が用いられていた。溶かした鉛に金銀を含む鉱石を入れると、金銀が熔融鉛に溶け込む。この熔融鉛を灰と共に加熱する事で鉛だけが灰に染み込むので、灰をふいごで吹き飛ばす事により純度の高い金や銀を得る事が出来る。すなわち製錬に使用された鉛は、灰と共に吹き飛ばし周囲に飛散させていた。実際富山県全域の表層土壌の化学分析を行った表層土壌評価基本図によると、亀谷鉱山周辺では最大で 5,000 mg/kg（環境基準値 0.01 mg/kg）の鉛の溶出が確認されており、当時の製錬による影響が現在まで残るほど、亀谷鉱山での金銀生産量は多かったと推察される。

亀谷鉱山の盛衰史は、過去の文献等より明らかになっている。その盛衰史と弥陀ヶ原泥炭堆積物中の鉛含有濃度を図6に示す。亀谷鉱山が発見され規模が拡大している時期には、泥炭中含有濃度も上昇している。また亀谷鉱山が衰退し規模が縮小している時には、泥炭中含有濃度も減少している事が見て取れ、弥陀ヶ原泥炭堆積物中の鉛濃度異常と亀谷鉱山との間には、関係性があると考えられる。

以上のことから、弥陀ヶ原泥炭堆積物中の鉛濃度異常は、亀谷鉱山における金銀製錬の影響である可能性が示唆される。

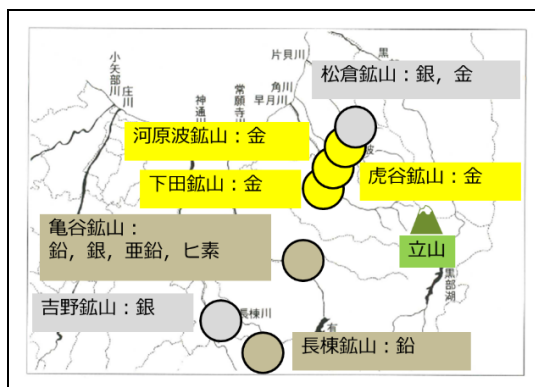


図4：越中の金銀鉱山分布（三鍋., 1991）

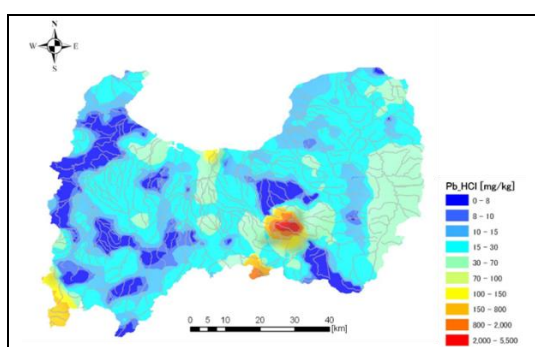


図5：表層土壌評価基本図（原ほか., 2012）

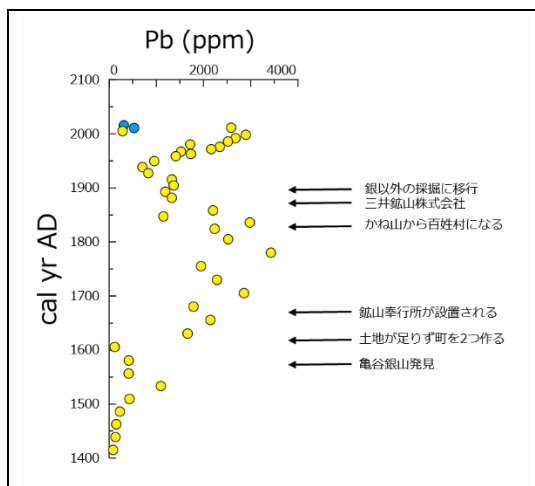


図7：亀谷鉱山の盛衰と鉛濃度異常との関係

●まとめ

2012 年に採取した立山弥陀ヶ原泥炭堆積物について、碎屑物粒子の元素分析および鉛同位体比分析を行った。これらの結果から、以下の事を明らかにした。

【含有元素濃度分析】

- ・ 最近 100 年間に人為的活動の影響が記録されている。
- ・ 鉛にのみ、1600-1950 年頃（江戸時代）に特異な濃度異常がみられた。

【鉛同位体比分析】

- ・ 鉛汚染層の同位体比は、飛騨地方の方鉛鉱の同位体比に近い。
- ・ 非汚染層の同位体比は、黄砂起源とされる砂漠の同位体比に近い。

【弥陀ヶ原における鉛濃度異常の原因】

- ・ 越中七金山が存在し、弥陀ヶ原に最も近い亀谷鉱山では鉛と銀を産出していた。
- ・ 製錬には灰吹法が用いられており、その影響と推察される汚染が現在でも確認されている。
- ・ 泥炭堆積物中の鉛濃度異常と、亀谷鉱山の盛衰傾向が一致している。
- ・ 泥炭堆積物中の江戸時代相当層における鉛濃度異常は、亀谷鉱山における金銀製錬の影響である可能性が示唆された。