HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	坑道充てんによる休廃止鉱山の酸性坑廃水の水量削減と水質改善に関する研究
Author(s)	山口, 耕平
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14892号
Issue Date	2022-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14892
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/85422
Type	doctoral thesis
File Information	Kohei_Yamaguchi.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

坑道充てんによる休廃止鉱山の酸性坑廃水の水量削減と水質改善に関する研究

Study on reduction of acid mine drainage flow rate and remediation of water quality in abandoned mines by backfilling excavated underground space

令和 4 年 3 月

北海道大学大学院 工学院

環境循環システム専攻

山口　耕平

目次

第 1 章　序論 1
1.1 背景 1
1.2 既往の研究 1
1.3 目的 3
1.4 本論文の研究サイト 3
1.5 本論文の構成と内容 3
第 2 章　宮崎県富高鉱山における地表面被覆効果と坑廃水の地化学モデルの検討 9
2.1 背景 9
2.2 鉱山の概要 9
2.3 調査及び解析方法 11
2.3.1 コア試料の分析方法 11
2.3.2 採水方法及び水質分析方法 11
2.3.3 観測井の水位と坑口からの坑廃水量の計測方法 11
2.3.4 地下水流動解析方法 12
2.3.5 地化学解析方法 13
2.4 結果 15
2.4.1 コア試料の分析結果 15
2.4.2 採水試料の同位体組成と溶存成分濃度 17
2.4.3 観測孔井の水位と坑口からの坑廃水量の計測 21
2.4.4 地下水流動解析 23
2.4.5 地化学解析 24
2.5 考察 26
2.6 まとめ 28
第 3 章　秋田県尾去沢鉱山における坑道充てんが AMD の削減に与える効果予測 31
3.1 背景 31
3.2 鉱山の概要 31
3.3 調査及び解析方法 32
3.3.1 地下水位及び AMD の量の計測方法 32
3.3.2 地下水流動解析モデル 33
3.3.2.1 概念モデル 33
3.3.2.2 数値モデル 33
3.4 結果及び考察 36
3.4.1 観測結果 36
3.4.2 新第三紀層の透水係数によるキャリブレーション 36
3.4.3 埋め戻しの影響予測 38

3.5 まとめ 41
第 4 章　秋田県尾去沢鉱山における坑道充てんが AMD の水質回復に与える効果予測 43
4.1 背景 43
4.2 鉱山の概要 43
4.3 調査及び解析方法 45
4.3.1 採取場所と分析方法 45
4.3.2 岩石試料の分析方法 46
4.3.3 地化学解析方法 46
4.4 結果 50
4.4.1 採水試料の水質分析結果 50
4.4.2 鉱物組成 51
4.4.3 坑道を埋め戻す前の計算結果 52
4.4.4 坑道を埋め戻した後の計算結果 55
4.4.5 坑道の埋め戻し前後の二次鉱物の分布 57
4.5 考察 59
4.6 まとめ 59
第 5 章　結論 62
5.1 各章の結論 62
5.2 本研究成果の活用 62
第 6 章　謝辞 64

図目次

図 2-1　富高鉱山における水試料の採取地点（既往の地質図[1]に加筆修正）.....10
図 2-2　TT-1 孔におけるコア試料の 1 m 長さあたりの亀裂本数と透水係数の鉛直分布図（縦棒は既往のルジオンテストの結果[1]を示す）: (a)TT-1 孔の GL-6.45 m における高角度の亀裂の概観、(b)亀裂密度と透水係数.....16
図 2-3　採水試料のデルタダイヤグラム（実線は定義されている天水線[15]）.....19
図 2-4　採水地点の標高に対してプロットした採水試料の δD 及び $\delta^{18}O$.....19
図 2-5　採水試料のトリリニアダイヤグラム.....20
図 2-6　各採水試料のヘキサダイヤグラム.....21
図 2-7　富高鉱山における降水量、TT-1 孔と TT-2 孔の地下水位、坑口出口（本坑及び二坑）の坑廃水量と、地下水流動解析結果の比較.....22
図 2-8　富高鉱山の地下水流動解析（大王山の東西断面）.....24
図 2-9　地化学解析結果で得られた pH、pe、溶存酸素、SO_4^{2-}濃度、全 Fe 濃度、Fe^{2+}濃度、Fe^{3+}濃度及び涵養地点から富高鉱山の坑口までの鉱物量の変化（三角形と正方形の記号は実測値を示し、pe=16.9×Eh（25℃での水素スケールの電極電位）である）.....25
図 2-10　坑廃水の pH（左）と鉱物組成（右）に対する 10～0.1 wt%の菱鉄鉱の感度解析の計算結果.....26
図 2-11　0.2 及び 0.001 bar の酸素分圧にて地化学解析した pH 及び溶存酸素濃度分布図.....27
図 2-12　地表及び浅部を低透水性とした地下水流動解析 : (a)鉱山への雨水の浸透を防ぐために地表及び浅部へのセメント充てんで一部を低透水性とした地下水流動解析モデル、(b)酸性の坑廃水の量に対するセメントで主要な割れ目の地表面付近を封鎖する効果の計算結果.....28
図 3-1　掘削された坑道と立坑の分布.....32
図 3-2　地下水流動とその流出に関する概念モデル.....33
図 3-3　三次元地下水流動のシミュレーションモデル.....34
図 3-4　砂質スライム、尾鉱、安山岩の vanGenuchten モデルを使用した含水量と透水係数の曲線（van Genuchten モデルに使用するパラメーターは表 3-3 に示す[8]）.....35
図 3-5　降雨量が多い期間（右）と少ない期間（左）の AMD のシミュレーションと実測流量との比較.....36
図 3-6　降水量及び AMD 流量の変化.....37
図 3-7　B-2 孔と B-3 孔での降水量と地下水位の変化.....38
図 3-8　地下水流動解析結果の鉛直断面図：(a)地下水流動解析モデルの鉛直断面、(b)埋め戻し前（左）と埋め戻し後（右）の全水頭値の分布、(c)埋め戻し前（左）と埋

め戻し後（右）のダルシー流速の分布 40
図 4-1 休廃止鉱山内における坑道分布、水試料の採取場所とヘキサダイヤグラム .. 44
図 4-2　地下水流動の概念図 45
図 4-3　地化学解析モデル（3D モデルの中心部の鉛直断面が示されている）: (a)埋め戻し前、(b)埋め戻し後 48
図 4-4　採水試料の水質特性を示すトリリニアダイヤグラム 51
図 4-5　B-1 孔から採取されたコア試料の X 線回折分析結果 52
図 4-6　ケース 1 の計算結果 : (a)pH、(b)全 Fe 濃度（mol/L）、(c)SO_4^{2-}濃度（mol/L）、(d)埋め戻し前の溶存酸素濃度（酸素原子としての mol/L） 54
図 4-7　t = 50 年での埋め戻し後の pH と全 Fe 濃度の分布 : (a)pH（ケース 2-1）、(b)pH（ケース 2-2）、(c)全 Fe 濃度（mol/L）（ケース 2-1）、(d)全 Fe 濃度（mol/L）（ケース 2-2） 56
図 4-8　t = 50 年での沈殿した $Fe(OH)_3$（mol/L）の分布 : (a)ケース 1、(b)ケース 2-1、(c)ケース 2-2 58

表目次

表 2-1　地下水流動解析の透水係数及び有効間隙率の設定値 13
表 2-2　岩石と水の地化学反応の地化学解析で設定した初期の鉱物組成 14
表 2-3　地化学解析における地化学反応の平衡定数と速度論的設定値 15
表 2-4　コア試料中の硫化鉱物の組成 17
表 2-5　コア試料の鉱物組成（粉末 X 線回折法） 17
表 2-6　採水試料の溶存化学成分及び同位体組成 18
表 3-1　数値モデルの基本的な構成 34
表 3-2　各地層の透水係数 35
表 3-3　残留水割合 θr、飽和水分割合 θs、及び van Genuchten パラメーター a, l, and n (Van Genuchten, 1980)[8]. 35
表 4-1　解析ケース一覧 47
表 4-2　地下水流動の境界条件と地化学計算 49
表 4-3　透水係数と空隙率 49
表 4-4　地化学計算で考慮した鉱物 49
表 4-5　地化学反応においてモデル化した反応とパラメーター 50
表 4-6　採水試料の分析結果 51
表 4-7　X 線回折の結果 52

第 1 章　序論

1.1 背景

鉱山の開発が終了した後、休廃止鉱山において重金属を含んだ坑内水やたい積場からの浸透水が流出し、周囲の環境を汚染するという特性が鉱害にはある。対策を実施しない場合は、周囲の河川流域の住民の健康被害を引き起こしたり、農作物への被害が発生したりする可能性がある。また、被害とともに大きな社会問題を引き起こす可能性がある。中国においては、鉱山開発などの発生源から流出した重金属が蓄積し、公共の場を汚染しているデータが報告されており、特に鉛において、健康被害への危険性が指摘されている(Peng et al., 2019)[1]。

考えられる鉱害防止の対策は、汚染された坑廃水が坑道あるいはたい積場から発生しないようにすることであり、すなわち発生源対策である。発生源対策の１つとして、汚染された坑内水の発生量を低減する対策が考えられる。坑内充てんに伴い、地下水流動状況が掘削前の状態に復元することによって、副次的な効果として、坑廃水の水質が改善される可能性がある。

特定の鉱山からの坑廃水を対象として、坑廃水の水量削減と水質の改善を同時に研究した事例は乏しい。休廃止鉱山の酸性の坑廃水は、河川等に放水できる水質とするため、継続的に処理されている。この継続的な処理の負担を軽減することは、休廃止鉱山管理負担の軽減につながる。

1.2 既往の研究

日本には 5,000 以上の非鉄金属鉱山が休廃止状態で存在し、それらの鉱山から Pb、Zn、As などの重金属を含む酸性の坑廃水が発生している。酸性の坑廃水（AMD）は、世界中の多くの掘削中の鉱山、あるいは、閉鎖され放棄された鉱山で発生している。AMD は鉱業という産業において深刻な環境問題であり(Younger et al.(2001)[2], Gault et al., 2005[3], Molson et al., 2005[4], Boularbah et al., 2006[5], Lim et al., 2008[6], Hien et al., 2012[7], Hierro et al., 2014[8], Skierszkan et al., 2016[9], Zhao et al., 2017[10])、低 pH と高濃度の硫酸塩、重金属（銅（Cu）、鉛（Pb）、亜鉛（Zn）、カドミウム（Cd））(Tabelin et al., 2018[11], Igarashi et al., 2020[12])、及び半金属（例えばヒ素（As））(Migaszewski et al., 2018)[13]が特徴的である。低 pH は、硫化鉱物の酸化によって引き起こされ、低 pH によって母岩中の重金属が溶出する。特に大気と接触しやすいために酸素を溶存しうる不飽和帯において、雨水と黄鉄鉱とが接触すると、化学反応（1）-（4）(Stumm and Morgan, 1995)[14]にしたがい、地下水の低 pH 化を引き起こす。

$$FeS_2(s) + 7/2O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ = Fe^{3+} + 1/2H_2O \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \quad (3)$$

$$FeS_2(s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

閉鎖または放棄された鉱山からの AMD は、通常、消石灰または水酸化ナトリウムによる中和によって処理される。この処理方法で、ほとんどの有毒な重金属が沈殿して除去され(Kalin et al., 2006)[15]、処理された水は近くの川に放出される。日本では過去 40 年間、石灰による中和が効果的に使用されてきたが、AMD の処理は経済的観点から大きな負荷がある。約 50 年間の補助金の総費用は約 700 億円である(Kawabe, 2017)[16]。年間の総処理費としては約 30 億円/年(Ueda and Masuda, 2005)[17]が報告されている。2018 年度の酸性の坑廃水の処理プロジェクトにおいては 70 の閉鎖された鉱山で AMD 対策が実施されており、政府は約 22 億円を対策に費やしている(online accessed on 1 May 2021)[18]。

これらの処理コストを削減するために、いくつかの工学的対策が調査されてきた。硫化鉱物の酸化を避けることに着目して対策がレビューされている報告がある(Pozo-Antonio et al., 2014)[19]。休廃止鉱山の現地における対策として、地表面の水の流れを分散させて発生源への流入を防ぐ対策、土壌を押し固めて流入量を減らす対策、地表面からの浸透を防ぐために覆う対策、浸透する地点をスラッジで覆う対策、泥質な物質でふさぐ対策、石灰石などを浸透域に配置する対策、化学的な材料を供給する対策などが示されている。一方で、発生した後の坑廃水の対策として、化学的な溶剤を使用した中和策、河川水による中和策などが示されている。

AMD を削減するための工学的対策を立案するためには、休廃止鉱山内及び周辺の地下水流動を評価することは必要である。地下水流動モデルと地下水中の地化学反応のシミュレーションは、鉱山の坑廃水を安全に処理するための最も適切な方法を決定するために役立ち(Tomiyama et al., 2010)[20]、国内(Okumura, 2003[21], Iwatsuki and Yoshida, 1999[22], Mahara et al., 2006[23], Tomiyama and Ii, 2008[24], Tomiyama et al., 2009[25])及び国外(Razowska, 2001[26], Hazen et al., 2002[27], Sracek et al., 2004[28], Lee and Chon, 2006[29], Gammons et al., 2010[30])で先行事例がある。これらの研究には、坑廃水の化学的及び同位体組成の分析が含まれている。これらの地球化学的アプローチは、地化学的反応による坑廃水の発生に関する情報を提供するが、鉱山の地下を通過する地下水流動を予測することはできていない。一方、地下水の地球化学的特性に基づいて、地下水流動の数値モデルが作成され([20], [25], Wunsch et al., 1999[31], Sracek, et al., 2004[32], Tomiyama et al., 2010[33], Tomiyama et al., 2010[34], Kageyama et al., 2010[35])、また、いくつかの地域での地下水と岩石の地化学反応が研究されている(Bain et al., 2000[36], Molson et al., 2005[37], Castendyk and Webster-Brown, 2007[38])。

掘削された地下空洞を埋め戻すと、動水勾配が減少するため、AMD の量が減少する可能性がする(Park et al., 2019[39], Tabelin et al., 2020[40])。地盤の表層を低浸透性の層で覆うことなどが AMD の減少を達成する方法として報告されている([20], [26], [33], Tomiyama et al., 2016[41], Tomiyama et al., 2019[42], Tomiyama et al., 2020[43], Tokoro et al., 2020[44])。地表を低浸透性の薄い層で被覆する、あるいは、掘削された地下の領域を埋め戻すことによって AMD の流量を減らすなど、対策として考えられる方法はいくつ

かある([20], [26], [33], [41], [42], [44])。AMD の流量の減少に加えて、掘削された坑道の埋め戻しによって、坑道を支えて崩壊を避けることに関する報告(Shen et al., 2017[45], Sheshpari, 2015[46])がある。

掘削された地下空洞を埋め戻すと、掘削前の地下水流動の復元する可能性がある。その場合、低下していた地下水位が回復し、酸素を溶存した雨水と黄鉄鉱の接触が減少する可能性がある。既往の論文において、休廃止鉱山における坑廃水量を減らす対策が、同時に、水質を改善する点については、触れられていることは少ない。空洞となっている坑道などの地下空間を埋め戻すことによって、休廃止されている鉱山から流出してくる AMD の水質を改善することに関する報告はほとんどない。

1.3 目的

休廃止鉱山の AMD の量あるいは地下水位を地下水流動解析で再現することによって検証解析を実施し、さらに、地化学解析にて、酸性の坑廃水の水質を再現した地化学解析モデルを作成する。現状を再現し検証した地下水流動解析モデル及び地化学解析モデルを用いて、坑廃水を低減する手法の効果を定量的に予測する。すなわち、地表面を低透水性の構造物で覆う対策あるいは地下空間の埋め戻しによって、酸性の坑廃水の減少とともに、坑廃水の水質が改善されることを定量的に示す。これらの手順を国内の休廃止鉱山に適用することによって、本手法の有効性を示すことを目的とする。

1.4 本論文の研究サイト

宮崎県の富高鉱山と、東北地方の休廃止鉱山を研究サイトとした。宮崎県の富高鉱山は、宮崎県の北東部の日向市にある。1870 年ごろから 1958 年にかけて操業され、金を含む石英と硫化鉱物を生産した。

秋田県の尾去沢鉱山は、鹿角市中央部の西側に位置する。主要な鉱床は銅鉱であり、ほとんど垂直に分布し、脈数約 470 条に及ぶ。鉱石は黄銅鉱、黄鉄鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱などを含む。鉱山の記録が明確にあるのは、慶長年間（1596～1614）以降である(Saito, 1979)[47]。

1.5 本論文の構成と内容

本論文は５章から構成されている。各章の内容は以下のとおりである。

第１章では、休廃止鉱山の酸性の坑廃水に対する対策を研究することの必要性を示した。

第２章では、富高鉱山で地下水流動解析と地化学解析で、酸性の坑廃水の発生のメカニズムを研究した。AMD の流出量及び地下水位を再現することで検証した地下水流動解析モデルを使用して、地表面を低透水性の構造で覆う対策の予測解析を実施し、坑廃水が減少することを示した。同休廃止鉱山の坑廃水が酸性化するメカニズムについて、地化学モデルを作成し、坑廃水の酸性化の地化学反応を明らかにした。地化学的な観点からは、酸素の供給遮断とシデライトが一定量存在することが坑廃水の酸性化の緩和に重要であることが分かっ

た。

第３章では、東北地方の休廃止鉱山を対象とし、地下水流動解析にて、坑廃水の量及び地下水位を再現したモデルを作成した。本モデルを使用し、坑道の充てんによって削減される坑廃水の量を解析によって求めた。その結果、降水量が多い時期及び少ない時期の両時期において、一定の少ない坑廃水の量に抑えられる可能性があることが分かった。坑道の充てんは、坑廃水量の低減とともに、地下水位の上昇をもたらすことが分かった。

第４章では、第３章と同じ東北地方の休廃止鉱山を対象とし、坑道の充てんによる地下水位の上昇によって、坑廃水の酸性化が緩和される効果を、地化学解析によって定量的に解析した。東北の休廃止鉱山において、坑廃水の削減と坑廃水の酸性化を抑制する効果を定量的に研究した。

第５章では、地表面を低透水性の構造で覆うことあるいは坑道の充てんが AMD の量の低減につながり、かつ、AMD の水質改善につながることを定量的に評価した一連の手法は、実測値との比較による検証を行っており、国内の休廃止鉱山に展開できることをまとめた。

引用文献

1. Peng, T.; O'Connor, D.; Zhao, B.; Jin, Y.; Zhang, Y.; Tian, L.; Zheng, N.; Li, X.; Hou, D. Spatial distribution of lead contamination in soil and equipment dust at children's playgrounds in Beijing, China, Environmental Pollution. 2019, 245, 363-370.
2. Younger, P.L. Mine water pollution in Scotland: Nature, extent and preventative strategies. Sci. Total Environ. 2001, 265, 309-326.
3. Gault, A.G.; Cooke, D.R.; Townsend, A.T.; Charnock, J.M.; Polya, D.A. Mechanisms of arsenic attenuation in acid mine drainage from Mount Bischoff, western Tasmania. Sci. Total Environ. 2005, 345, 219-228.
4. Molson, J.W.; Fala, O.; Aubertin, M.; Bussiere, B. Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. J. Contam. Hydrol. 2005, 78, 343-371.
5. Boularbah, A.; Schwartz, C.; Bitton, G.; Morel, J.L. Heavy metal contamination from mining sites in south Morocco: I. Use of a biotest to assess metal toxicity of tailings and soils. Chemosphere 2006, 63, 802-810.
6. Lim, H.S.; Lee, J.S.; Chon, H.T.; Sager, M. Heavy metal contamination and health risk assessment in the vicinity of the abandoned Songcheon Au-Ag mine in Korea. J. Geochem. Explor. 2008, 96, 223-230.
7. Hien, N.T.T.; Yoneda, M.; Matsui, A.; Hai, H.T.; Pho, N.V.; Quang, N.H. Environmental contamination of arsenic and heavy metals around Cho Dien lead and zinc mine, Vietnam. J. Water Environ. Technol. 2012, 10, 253-265.

8. Hierro, A.; Olias, M.; C?novas, C.R.; Martin, J.E.; Bolivar, J.P. Trace metal partitioning over a tidal cycle in an estuary affected by acid mine drainage (Tinto estuary, SW Spain). Sci. Total Environ. 2014, 497-498, 18-28.
9. Skierszkan, E.K.; Mayer, K.U.; Weis, D.; Beckie, R.D. Molybdenum and zinc stable isotope variation in mining waste rock drainage and waste rock at the Antamina mine, Peru. Sci. Total Environ. 2016, 550, 103-113.
10. Zhao, Q.; Guo, F.; Zhang, Y.; Ma, S.; Jia, X.; Meng, W. How sulfate-rich mine drainage affected aquatic ecosystem degradation in northeastern China, and potential ecological risk. Sci. Total Environ. 2017, 609, 1093-1102.
11. Tabelin, C.B.; Igarashi, T.; Villacorte-Tabelin, M.; Park, I.; Opisod, E.M.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Arsenic, selenium, boron, lead, cadmium, copper, and zinc in naturally contaminated rocks: A review of their sources, modes of enrichment, mechanisms of release, and mitigation strategies. Sci. Total Environ. 2018, 645, 1522-1553.
12. Igarashi, T.; Herrera, P.S.; Uchiyama, H.; Miyamae, H.; Iyatomi, N.; Hashimoto, K.; Tabelin, C.B. The two-step neutralization ferrite-formation process for sustainable acid mine drainage treatment: Removal of copper, zinc and arsenic, and the influence of coexisting ions on ferritization. Sci. Total Environ. 2020, 715, 136877.
13. Migaszewski, Z.M.; Gałuszka, A.; Dołęgowska, S. Arsenic in the Wi´sniówka acid mine drainage area (south-central Poland)—Mineralogy, hydrogeochemistry, remediation. Chem. Geol. 2018, 493, 491–503.
14. Stumm, W.; Morgan, J.J. Aquatic Chemistry, 3rd ed.; Wiley: New York, NY, USA, 1995; pp. 690–691.
15. Kalin, M.; Fyson, A.; Wheeler, W.N. The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage. Sci. Total Environ. 2006, 366, 395-408.
16. Kawabe, N. The significance of the soil environment, aqueous environment and planting trees measures in mine pollution control. In Proceedings of the MMIJ and EARTH 2017, Sapporo, Japan, 26–28 September, 2017; pp. 89–90.
17. Ueda, H.; Masuda, N. An analysis on mine drainage treatment cost and the technical development to prevent mine pollution. J. Min. Mater. Process. Inst. Jpn. 2005, 121, 323–329.
18. JUDGIT! Available online: https://judgit.net/projects/3758 (accessed on 1 May 2021).
19. Pozo-Antonio, S.; Puente-Luna, I.; Lagüela-López, S.; Veiga-Ríos, M. Techniques to correct and prevent acid mine drainage: A review. Dyna. 2014, 81(186), 38436.
20. Tomiyama, S.; Ueda, A.; Ii, H.; Nakamura, Y.; Koizumi, Y.; Saito, K. Sources and flow system of groundwater in the Hosokura mine, Miyagi Prefecture, using

geochemical method and numerical simulation. J. MMIJ 2010, 126 (1), 31–37.
21. Okumura, T., Hydrogeochemical study of the 3 M level adit drainage at the old Matsuo mine. Resour. Geol. 2003, 53, 173–182.
22. Iwatsuki, T.; Yoshida, H. Groundwater chemistry and fracture mineralogy in the basement granitic rocks in the Tono uranium mine area, Gifu Prefecture, Japan. Groundwater composition, Eh evolution analysis by fracture filling minerals. Geochem. J. 1999, 33 (1), 19–32.
23. Mahara, Y.; Nakata, E.; Oyama, T.; Miyakawa, K.; Igarashi, T.; Ichihara, Y.; Matsumoto, K. Proposal for the methods to characterize fossil seawater: distribution of anions, cations and stable isotopes, and estimation on the groundwater residence time by measuring ^{36}Cl at the Taiheiyou Coal Mine. J. Jpn. Assoc. Groundw. Hydrol. 2006, 48 (1), 17–33.
24. Tomiyama, S.; Ii, H. Sources and flow system of groundwater in the Shimokawa Mine, North Hokkaido, estimated by hydrogen and oxygen isotopes. Proceedings of the IAH Congress, 2008 Toyama, Japan, Integrating Groundwater Science and Human Well-being (CD-R), October. 2008.
25. Tomiyama, S.; Ii, H.; Miyaike, S.; Hattori, R.; Ito, Y. Estimation of the sources and flow system of groundwater in Fuji-Gotenba area by stable isotopic analysis and groundwater flow simulation. J. Jpn. Soc. Anal. Chem. (Bunseki Kagaku) 2009, 58(10), 865–872.
26. Razowska, L. Changes of groundwater chemistry caused by the flooding of iron mines (Czestochowa Region, Southern Poland). J. Hydrol. 2001, 244 (1-2), 17–32.
27. Hazen, J.M.; Williams, M.E.; Stover, B.; Wireman, M. Characterisation of acid mine drainage using a combination of hydrometric, chemical and isotopic analyses, Mary Murphy Mine, Colorado. Environ. Geochem. Health. 2002, 24 (1), 1–22.
28. Sracek, O.; Choquette, M.; Gélinas, P.; Lefebvre, R.; Nicholson, R.V. Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. J. Contam. Hydrol. 2004, 69 (1-2), 45–71.
29. Lee, J.S.; Chon, H.T. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea. J. Geochem. Explor. 2006, 88 (1-3), 37–40.
30. Gammons, C.H.; Duaime, T.E.; Parker, S.R.; Poulson, S.R.; Kennelly, P. Geochemistry and stable isotope investigation of acid mine drainage associated with abandoned coal mines in central Montana, USA. Chem. Geol. 2010, 269 (1-2), 100–112.
31. Wunsch, D.R.; Dinger, J.S.; Graham, D.R. Predicting ground-water movement in

large mine spoil areas in the Appalachian Plateau. Int. J. Coal Geol. 1999, 41 (1-2), 73–106.

32. Sracek, O.; Choquette, M.; Gélinas, P.; Lefebvre, R.; Nicholson, R.V. Geochemical characterization of acid mine drainage from a waste rock pile, Mine Doyon, Québec, Canada. J. Contam. Hydrol. 2004, 69 (1-2), 45–71.
33. Tomiyama, S.; Ii, K.; Koizumi, Y.; Metugi, H. Modeling of groundwater recharge and discharge in Tomitaka mine, Miyazaki Prefecture. J. Japan. Assoc. Groundw. Hydrol. 2010, 52 (3), 261–274.
34. Tomiyama, S.; Ueda, A.; Kitai, A.; Aoi, S. Estimation of the sources of groundwater used for food materials in Sayama city, Saitama Prefecture by geochemical methods and numerical simulation. J. Jpn. Soc. Anal. Chem. (Bunseki Kagaku) 2010, 60 (2), 131–142.
35. Kageyama, S.; Ikeda, M.; Tomiyama, S. Water balance analysis considering runoff of ungauged basin in Shimokawa area, Hokkaido. J. Jpn. Soc. Hydrol. Water Resour. 2010, 23 (4), 301–311.
36. Bain, J.G.; Blowes, D.W.; Robertson, W.D.; Frind, E.O. Modelling of sulfide oxidation with reactive transport at a mine drainage site. J. Contam. Hydrol. 2000, 41(1-2), 23–47.
37. Molson, J.W.; Fala, O.; Aubertin, M.; Bussière, B. Numerical simulations of pyrite oxidation and acid mine drainage in unsaturated waste rock piles. J. Contam. Hydrol. 2005, 78 (4), 343–371.
38. Castendyk, D.N.; Webster-Brown, J.G. Sensitivity analyses in pit lake prediction, Martha mine, New Zealand 2: geochemistry, water–rock reactions, and surface adsorption. Chem. Geol. 2007, 244 (1-2), 56–73.
39. Park, I.; Tabelin, C.B.; Jeon, S.; Li, X.; Seno, K.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. A review of recent strategies for acid mine drainage prevention and mine tailings recycling. Chemosphere 2019, 219, 588–606.
40. Tabelin, C.B.; Corpuz, R.D.; Igarashi, T.; Villacorte-Tabelin, M.; Alorro, R.D.; Yoo, K.; Raval, S.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Acid mine drainage formation and arsenic mobility under strongly acidic conditions: Importance of soluble phases, iron oxyhydroxides/oxides and nature of oxidation layer on pyrite. J. Hazard. Mater. 2020, 399, 122844.
41. Tomiyama, S.; Igarashi, T.; Ii, H.; Takano, H. Sources and flow system of groundwater in the Shimokawa mine, north Hokkaido, using geochemical method and numerical simulation. J. MMIJ. 2016, 132, 80–88.
42. Tomiyama, S.; Igarashi, T.; Tabelin, C.B.; Tangviroon, P.; Ii, H. Acid mine drainage

sources and hydrogeochemistry at the Yatani mine, Yamagata, Japan: A geochemical and isotopic study. J. Contam. Hydrol. 2019, 225, 103502.

43. Tomiyama, S.; Igarashi, T.; Tabelin, C.B.; Tangviroon, P.; Ii, H. Modeling of the groundwater flow system in excavated areas of an abandoned mine. J. Contam. Hydrol. 2020, 230, 103617.
44. Tokoro, C.; Fukaki, K.; Kadokura, M.; Fuchida, S. Forecast of AMD quantity by a series tank model in three stages: Case studies in two closed Japanese mines. Minerals 2020, 10, 430.
45. Shen, B.; Poulsen, B.; Luo, X.; Qin, J.; Thiruvenkatachari, R.; Duan, Y. Remediation and monitoring of abandoned mines. Int. J. Min. Sci. Technol. 2017, 27, 803-811.
46. Sheshpari, M. A Review of Underground Mine Backfilling Methods with Emphasis on Cemented Paste Backfill. EJGE 2015, 20, 5183-5208.
47. Saito, S. The Changes of a Community with the Decline of its Mining Industry-A Case of the Osarizawa Mining Industry Ltd. Ann. Tohoku Geogr. Assoc. 1979, 31, 1-7.

第 2 章　宮崎県富高鉱山における地表面被覆効果と坑廃水の地化学モデルの検討

2.1 背景

本章では、西日本で休廃止されている非鉄鉱山である富高鉱山の坑廃水の地化学的及び同位体特性を説明し、地下水流動と岩石との地化学反応モデルを使用して酸性の坑廃水に至るまでの地化学的反応について論じた。この地域の地下水流動の数値モデルは、既往の地下水流動モデル(Tomiyama et al., 2010)[1]に加えて、地下水位と地下水流量の季節的変動を再現した。目的は、富高鉱山の地下水流動と地化学的反応を解析コードによって計算し、鉱山の主要な雨水浸透領域を封鎖した場合の坑廃水の流れを推測することである。本章では、鉱山内の地下水流動と地化学反応を再現し、さらに、シーリングの効果を認識することができた。

2.2 鉱山の概要

富高鉱山は、宮崎県の北東部の日向市にある鉱脈型鉱床である（図 2-1)。鉱山は 1870 年ごろから 1958 年にかけて操業され、金を含む石英と硫化鉱物を生産した（最大 1,000 トン/日)。富高鉱山の鉱石は、鉱山の坑道から上向きに掘削するシュリンケージ法により採掘された。鉱脈を掘削した後の空洞の大部分は、母岩で埋め戻されたが、鉱体の一部は現在も空気と接触している。地層は古第三紀の砂岩と頁岩（日向層）であり、調査地域の東部に北北東-南南西方向の 2 つの大きな断層（梅日断層とニコウヒ断層）が位置する[1]。対照的に、富高鉱山の主要な鉱脈は北西-南東方向の断層に沿って観察され、梅日断層とニコウヒ断層を切断している(Kinoshita, 1961)[2]。鉱山本体には、長さ 100～200 m、厚さ 0.4～1 m の 7 本の鉱脈が見られる。砂岩層では比較的太い鉱脈が発生し、頁岩層では比較的細い鉱脈が発生している(Inai, 1963)[3]。鉱山には、鉱石鉱物の回収に使用された 1 つの主要な坑道と、掘削された鉱脈に接続するために横断している坑道がある。

主要な坑道は以下で本坑と示し、横断している坑道は二坑と示す。ここでは 2 つの領域からの坑廃水が課題となっている。1 つ目は、鉱山内の内径 150 mm の管からのもので、本坑の坑口から 14 m 奥の位置から、坑口まで延びている。２つ目は、すでに埋め戻されている二坑の坑口からの坑廃水である。

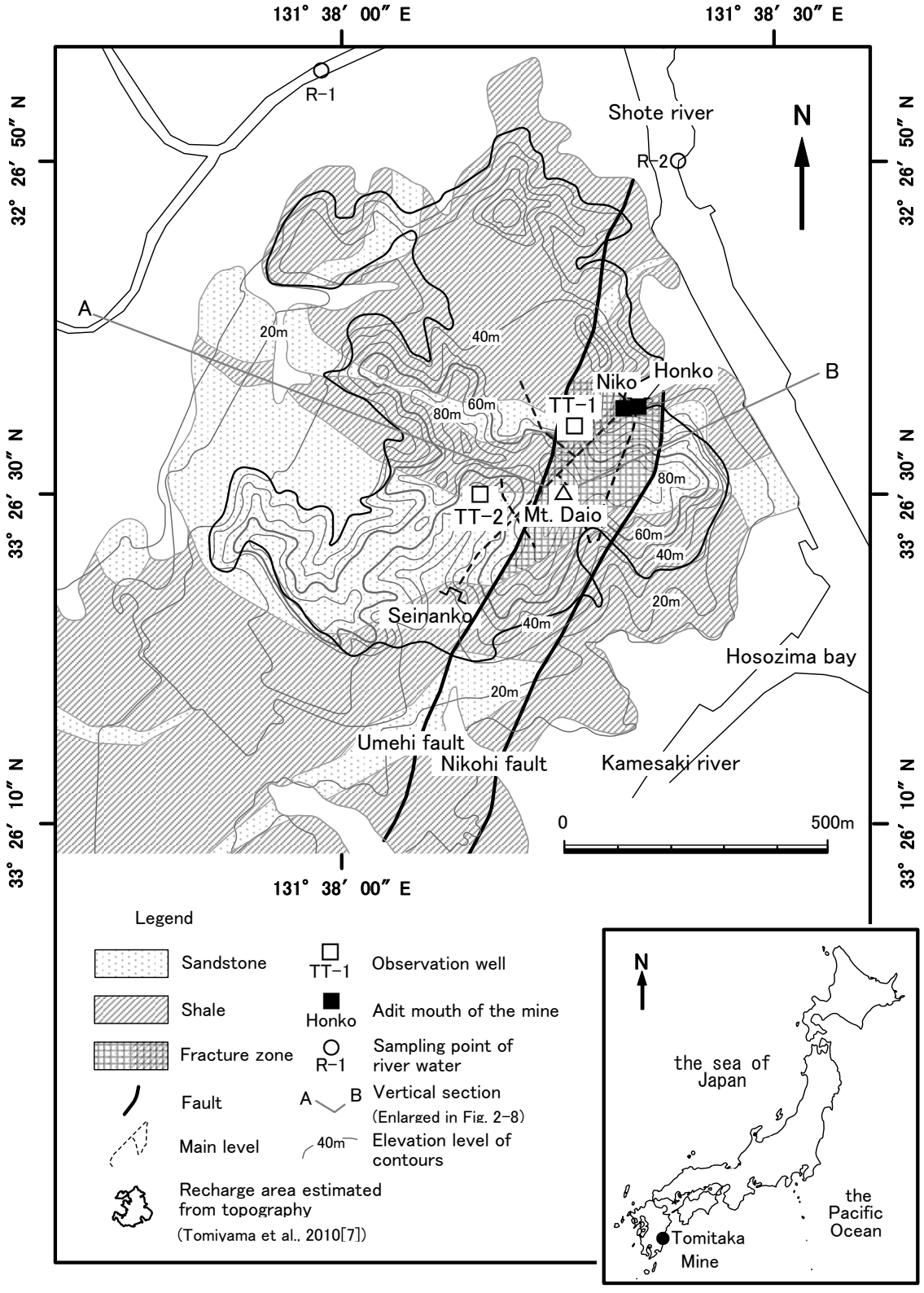

図 2-1　富高鉱山における水試料の採取地点（既往の地質図[1]に加筆修正）

2.3 調査及び解析方法

2.3.1 コア試料の分析方法

調査地域北西部の TT-1（深さ 40 m）と TT-2（深さ 30 m）にそれぞれ観測井が掘削されている（図 2-1）。硫化鉱物の顕微鏡検査とモード分析を TT-1 孔と TT-2 孔のコア試料からの 6 つの研磨薄片で実施した。亀裂の空間分布と伏角を坑井のコア試料で測定した。

2.3.2 採水方法及び水質分析方法

採水場所を図 2-1 に示す。採水は、坑道の坑口、観測孔井、河川で実施した。これらの試料は、2006 年 3 月 8 日に採水ボトル（1 L 容量）に収集した。水温、pH、EC（電気導電率）、及び ORP（酸化還元電位）を採水時に測定した。水温及び pH の測定には、KS-701（新電元工業株式会社）を使用し、EC の測定には、EC 計（B-173、堀場製作所）を使用し、ORP の測定には、ORP 計（RM-12P、東亜ディーケーケー株式会社）を使用した。比較電極を用いて ORP を測定し、必要に応じて、比較電極と水素電極の電位差を加算し、Eh（水素スケールでの電極電位）に変換した。溶存イオン濃度については、ろ過した水試料中の主要な陰イオンとして塩化物イオン（Cl^-）及び硫酸イオン（SO_4^{2-}）を、IonPac As14 カラム（DionexDX-120 及び IonPacAs14 カラム、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社に引き継がれた日本ダイオネクス社製）を使用したイオンクロマトグラフで分析した。

アルカリ度は、HCl による標準滴定を使用して決定した。陽イオンは、ICP-MS（Agilent 7700X、アジレント・テクノロジー株式会社）及び ICP-AES（ICAP-575、サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社）を使用し、三菱マテリアルテクノ株式会社の分析センターにて測定した。得られた溶存イオン濃度のチャージバランスは±5%以内であり、溶存イオン濃度の分析誤差は 5%以内である。酸素同位体及び水素同位体測定は、三菱マテリアルテクノ株式会社の分析センターで実施した。酸素同位体比は、CO_2 平衡法 (Epstein and Mayeda, 1953)[4]によって測定した。同位体比は、Coleman 他(1982)の方法[5]によって決定した。$\delta^{18}O$(‰) $(((^{18}O/^{16}O)_{試料}/(^{18}O/^{16}O)_{V\text{-}SMOW} - 1) \times 1{,}000)$ 及び δD(‰) $(((^{2}H/^{1}H)_{試料}/(^{2}H/^{1}H)_{V\text{-}SMOW} - 1) \times 1{,}000)$ の値は、V-SMOW（ウィーン標準平均海水）と比較し、分析精度はそれぞれ 0.1‰と 1‰である。

2.3.3 観測井の水位と坑口からの坑廃水量の計測方法

2008 年 7 月 1 日から 2009 年 7 月 24 日まで、2 本の観測井（TT-1 孔及び TT-2 孔、図 2-1）の水位と坑道の坑口からの坑廃水量を 60 分間隔で継続的に計測した。坑廃水量は、坑口に三角形の V ノッチがあるダムの背後にあるタンク内の水位から計算した。年間降水量は、調査地域から 4.5 km 離れた気象庁の日向観測所（標高 20 m）の AMeDAS（自動気象データ収集システム）の観測データから引用した。

2.3.4 地下水流動解析方法

富高鉱山の周辺の地下水流動の解析は、飽和-不飽和地下水流動解析を適用して、Dtransu-3D-EL ソフトウェア(Hishiya et al., 1999)[6]と Dtransu-3D 用の G-TRAN / 3D 前処理及び後処理ソフトウェア([1], Tomiyama et al., 2010[7])を使用して地下水流動を評価した。Dtransu-3D-EL ソフトウェアは、質量保存とダルシーの方程式から導き出された飽和-不飽和地下水流の方程式を解く。方程式は次のように書くことができる。

$$\rho_f \theta \gamma \frac{\partial c}{\partial t} + \rho\{\beta Ss + Cs(\theta)\}\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i}\{\rho K_{ij}^S K_r(\theta)\frac{\partial \varphi}{\partial x_j} + \rho K_{i3}^S K_r(\theta)\rho_r\}$$

ここで、φは圧力水頭、θは（体積）含水量、Ssは貯留係数、$Cs(\theta)$は特定の水分量、K_{ij}^Sは飽和透水係数の各方向の成分、K_rは相対透水係数である。tは時間、ρ_fは溶媒の密度、ρは流体の密度、ρ_rはρ_fとρの比率、$\beta = 1$は飽和ゾーン、$\beta = 0$は不飽和ゾーン、γは溶質密度比である[6]。

不飽和での透水係数は、van Genuchten モデル(Van Genuchten, 1980)[8]の次式によって設定した。

$$S_e(\varphi) = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} = \left[\frac{1}{1 + |a\varphi|^n}\right]^m$$

$$K_r\{S_e(\varphi)\} = S_e^{\,l}\left[1 - \left(1 - S_e^{\,1/m}\right)^m\right]^2$$

ここで、S_eは有効含水量、θsは飽和含水量、θrは残留含水量、a、m、nは van Genuchten パラメーター[8]、lは細孔の接続性の程度を表すパラメーター（単位なし）である。

地質層序[1]及び既述の地下水位と坑廃水の量に関して計測したデータに基づいて、富高鉱山の地下水や坑廃水の流動の概念モデルを図 2-8a に示す。透水性の高い領域は、断層、断裂帯、あるいは、シュリンゲージ法を採用しながら鉱石を掘削した後に埋め戻された領域で発生すると考えられる。大王山の斜面に降った雨水は、これらの浸透性の高い地帯から浸透し、その後、周囲の河川に流れ込む可能性がある。2 本の観測井の水位と坑口からの廃水量の計測データは、大王山の斜面の透水性の高いゾーンから降雨量が多い時期に雨水が浸透し、坑口からの水量を増加させたことが示された（図 2-7）。このため、降水量が少ない時期と比較して、降水量が多い時期には、地下水位が上昇し、飽和領域が増加する。透水性が高いゾーンと坑口の間の全水頭値の差は、地下水位の上昇とともに増加する。ここでの地下水流動の概念モデルでは、降水量が多い時期に地下水位が上昇し坑口からの坑廃水の量が増加するモデルとしている（図 2-8a）。

地下水流動解析の対象領域は、東西 1 km（80 セル）×南北 1.2 km（46 セル）×高さ 0.2 km（12 セル）の大きさであり、大王山を中心とした領域である（図 2-8b）。側面境

界は、河川と同じ標高に水位を設定し、地下水流動解析モデルの下面は不透水境界とした。透水係数及び有効間隙率の設定値を表 2-1 に示す。

表 2-1　地下水流動解析の透水係数及び有効間隙率の設定値

Formation	Hydraulic conductivity k (m/sec)	Effective porosity (%)	Applied recharge
Surface soil	1×10^{-4}	20	Differential values of daily precipitations and potential daily evapotranspirations by the Thornthwaite method are set to recharges.
Backfill of stopes	1×10^{-5}	20	
Hyuga Formation (fresh)	7×10^{-9}	1	
Hyuga Formation (fracture zone)	9×10^{-8}	2	
Umehi and Nikouhi faults	3×10^{-6}	5	
Mine level (fresh)	1×10^{-2}	40	
Mine level (altered)	1×10^{-4}	15	
Bonanza	1×10^{-3}	15	

2.3.5 地化学解析方法

岩石と水の地化学反応は、米国地質調査所の PHREEQC 地球化学解析コード(Parkhurst and Appelo, 1999)[9]を使用して解析した。

富高鉱山では、地表から浸透した雨水が、母岩の高浸透性の領域と、採掘後に埋め戻された坑道を通過して、岩盤中を移動すると推定される。これらの推定は、地下水流動解析で得られた地下水流動解析結果とも一致し、地下を移動する間に、硫化鉱物と地化学反応し、式(1)から(4)に従って酸性となる。

$$FeS_2(s) + 7/2O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ = Fe^{3+} + 1/2H_2O \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \quad (3)$$

$$FeS_2(s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+}\ 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

黄鉄鉱は、式 (1) に示すように溶存酸素と反応する。この際、H^+が水中に放出される。式 (2) は Fe^{2+}から Fe^{3+}への酸化を示している。式 (3) は、$Fe(OH)_3$ の沈殿と H^+の放出を示している。黄鉄鉱は Fe^{3+}によって酸化され、H^+が放出される (式 (4))。式(4)で放出された Fe^{2+}は、式(2)に供給される(Stumm and Morgan, 1999)[10]。

地化学解析の初期条件は次のとおりである。(1) 雨水は、流れの途中で水の出入りが無い状態で柱状体 (長さ 450 m) を流れるように設定した。(2) 柱状体は 20 個のセルに分割し、各セルで水は岩石と地化学的に平衡になるまで反応することとした。(3) 岩石中の初期の鉱物組成と、孔隙水の水質は、それぞれ表 2-2 と表 2-6 に示されている値とした。(4) 入口と出口の両端から内側へ 50 m の範囲までのセルで、酸素分圧を 0.2 bar (大気圧を想定) に設定し、溶存酸素濃度はこの分圧で 25° で平衡となるように設定した。(5) モデルの初期孔隙率は 0.15 と仮定した。地化学解析で使用した岩石の鉱物組成は、この鉱山のコア試料の観察結果から設定し (表 2-2)、菱鉄鉱は微量に存在するが地化学解析上の設定では 10 wt%とした。菱鉄鉱は、後述するように酸性の坑廃水を中和する鉱物の 1 つであるため、岩石と地下水との地化学反応中に結果として得られる pH に及ぼす影響

を、10〜0.1 wt%の範囲で菱鉄鉱の存在量が変化するとして感度解析を実施した。

坑廃水の量は、既述の地化学流動解析の結果から 0.1 m/日に設定すると、浸透した雨水はモデル化された涵養領域から鉱山の坑口出口まで移動する際、675 日かかる。浸透した雨水と岩石との地化学反応によって生成される二次鉱物は、方解石（$CaCO_3$）、ドロマイト（$CaMg(CO_3)_2$）、水酸化鉄（$Fe(OH)_3$）及び硫酸鉄（$FeSO_4$）である。地化学解析で使用される速度論的設定値を表 2-3 に示す。菱鉄鉱を除く鉱物の速度論的設定値は、複数の文献(Lasaga, 1984[11], Williamson and Rimstidt, 1994[12], U.S. Geological Survey, 2004[13])を参照し設定した。菱鉄鉱は瞬時平衡となる鉱物とした。地化学解析における涵養領域へ浸透する水の組成は、2006 年 5 月 8 日の TT-2 孔の地下水組成とした（表 2-6）。浸透する水の溶存酸素濃度は、大気圧と同一の 0.2 bar とし、また、感度解析として 0.001 bar に相当する濃度とした。地化学モデル中の初期水溶液の地化学組成は、浸透する水と同一とした。初期の鉱物組成を表 2-2 に示す。図 2-9 は、富高鉱山における岩石と水の地化学解析のシミュレーション結果を示している。 X 軸の 0〜50 m の区間は、図 2-8 に示す地表から本坑までの鉛直方向の水みちに対応する。50〜400 m の区間は、地下水面下にある飽和した本坑に対応する。400〜450 m の区間は、坑口に近い範囲で不飽和状態の本坑に相当する。450 m は本坑の坑廃水が廃水される坑口に相当する。

表 2-2　岩石と水の地化学反応の地化学解析で設定した初期の鉱物組成

Mineral	Abundance (wt.%)	Volume (mol/L solid)
Quartz (SiO_2)	30	69
Microcline ($KAlSi_3O_8$)	10	5
Albite ($NaAlSi_3O_8$)	10	5
Muscovite ($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$)	10	3
Pyrite (FeS_2)	10	12
Siderite ($FeCO_3$)	10	12

表 2-3　地化学解析における地化学反応の平衡定数と速度論的設定値

Mineral	reaction	log of equilibrium constant	kinetic parameters	
			k(mol m^{-2} s^{-1}) (*1) (*2)	n (*1)
Quartz	$SiO_2 = SiO_2(aq)$	-3.9993	$10^{-13.4}$ (*3)	-
Microcline	$KAlSi_3O_8 + 4H^+ = Al^{3+} + K^+ + 2H_2O + 3SiO_2$	-0.2753	$10^{-10.06}$ (*3)	0.5 (*3)
Albite	$NaAlSi_3O_8 + 4H^+ = Al^{3+} + Na^+ + 2H_2O + 3SiO_2$	2.7645	$10^{-10.16}$ (*3)	0.457 (*3)
Muscovite	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 10H^+ = K^+ + 3Al^{3+} + 3SiO_2 + 6H_2O$	13.5858	$10^{-11.85}$ (*3)	0.37 (*3)
Pyrite	$FeS_2 + H_2O = 0.25H^+ + 0.25SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 1.75HS^-$	-24.6534	(*4)	
Siderite	$FeCO_3 + H^+ = Fe^{2+} + HCO_3^-$	-0.192	reactions reaching equilibrium	

(*1) Rate equation is Lasaga(1984)[11]. $Rate = kA(a_{H+})^n(1-Q/K)$ where $Rate$ is the mineral reaction rate, k is a rate constant, A is the mineral surface area, $(a_{H+})^n$ is the dependence of the mineral dissolution rate on the activity of H^+, Q is the ion activity product and K is the equilibrium constant.
(*2) This is the dissolution rate at pH = 0.
(*3) USGS(2004)[13]
(*4) Equation for the case with oxygen present is Rate = $6.3\times10^{-4}\times m(Fe^{3+})^{0.92}\times(1+m(Fe^{2+})/10^{-6})^{-0.43}$. Equation for the case without oxygen is Rate = $1.9\times10^{-6}\times m(Fe^{3+})^{0.28}\times(1+m(Fe^{2+})/10^{-6})^{-0.52}\times m(H^+)^{-0.3}$. Here, $m(Fe^{2+})$, $m(Fe^{3+})$ and $m(H^+)$ are molality of Fe^{2+}, Fe^{3+} and H^+ (Williamson and Rimstidt, 1994)[12].

2.4 結果

2.4.1 コア試料の分析結果

調査地域北西部の TT-1（深さ 40 m）と TT-2（深さ 30 m）にそれぞれ観測井が掘削されており、TT-1 孔井の岩相は、表層土（GL 0 ～ -5 m）、頁岩（GL -5 ～ -28 m）、砂岩（GL -28 m 未満）である（図 2-2）。硫化鉱物の顕微鏡検査とモード分析を、TT-1 孔井と TT-2 孔井のコア試料からの 6 つの研磨薄片で実施した。主要な硫化鉱物は、黄鉄鉱（40～95 wt%）と閃亜鉛鉱（5～55 wt%）であった。微量の黄銅鉱、方鉛鉱、磁硫鉄鉱も存在した（表 2-4）。硫化鉱物以外の部分は、石英、微斜長石、曹長石、白雲母、及び微量の菱鉄鉱で構成されていた（表 2-5）。

亀裂の空間分布と伏角は坑井のコア試料で測定された（図 2-2）。その結果、コア試料の 1 m 長さごとに 1 から 13 個の亀裂が観察され、亀裂の平均分布は頁岩で 4.3／m、砂岩で 6.6／m であった。TT-1 坑井でのルジオン試験による透水係数は、GL -5.0 から-7.0 m、GL-17.0 m から-22.0 m、GL-26.0 m から-31.0 m、GL-35.0 m から-40.0 m の深度で、それぞれ 7.9×10^{-4}、8.8×10^{-5}、9.0×10^{-6}、7.0×10^{-7} m/s であった（図 2-2）。

透水係数は、60° 以上の高角度の亀裂が多い区間において高かった。例えば、GL-6.45 m で傾斜角の大きい亀裂が 2 つあり、GL-5.0 から-7.0 m 区間の透水係数は 7.9×10^{-4} m/s

であり、GL-35.0 から-40.0 m の区間の透水係数（7.0×10^{-7} m/s）より三桁高かった（図 2-2）。

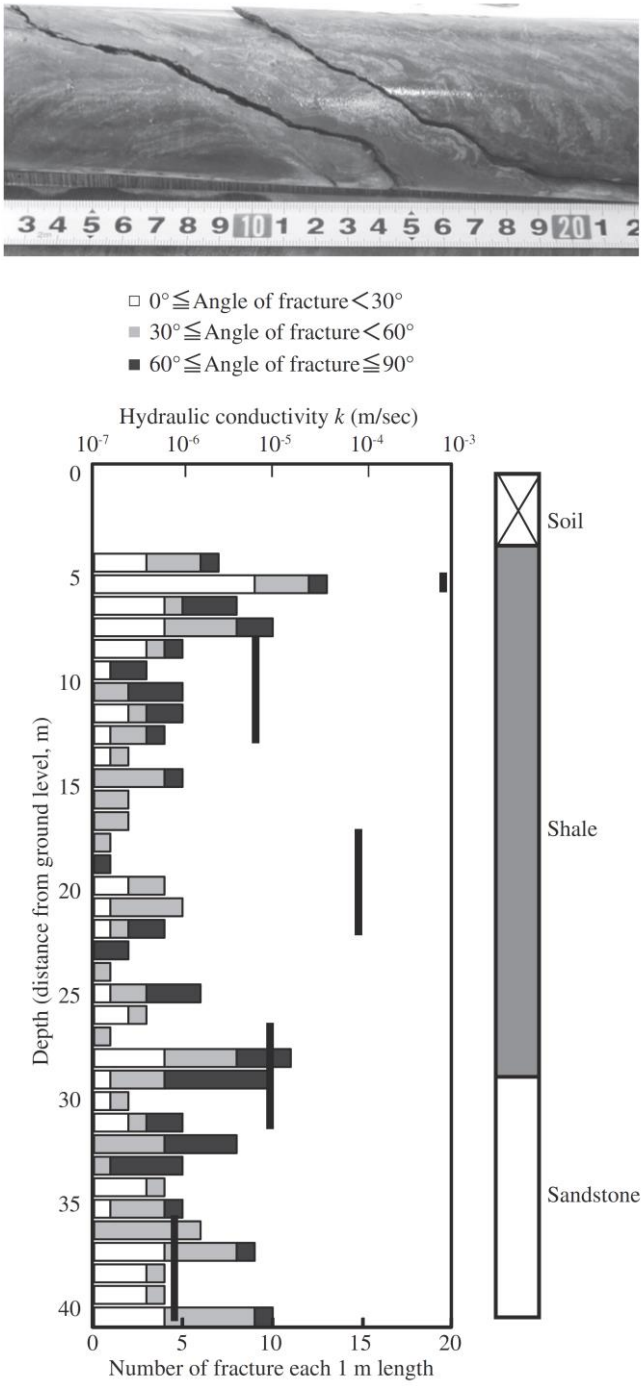

図 2-2　TT-1 孔におけるコア試料の 1 m 長さあたりの亀裂本数と透水係数の鉛直分布図（縦棒は既往のルジオンテストの結果[1]を示す）：(a)TT-1 孔の GL-6.45 m における高角度の亀裂の概観、(b)亀裂密度と透水係数

表 2-4　コア試料中の硫化鉱物の組成

Mineral	Abundance (wt.%)					
	TT-1 : 6.4 m	TT-1 :12.1 m	TT-1 :27.3 m	TT-1 :39.3 m	TT-2 : 5.6 m	TT-2 : 18.4 m
Pyrite (FeS_2)	50	40	80	50	60	95
Sphalerite (ZnS)	40	55	20	50	40	5
Chalcopyrite ($CuFeS_2$)	–	–	–	–	<1	<1
Galena (PbS)	–	–	–	–	<1	<1
Pyrrhotite (FeS)	10	5	<1	<1	–	<1

TT-1 and TT-2 refer to the observation wells.

表 2-5　コア試料の鉱物組成（粉末 X 線回折法）

Mineral	Ratio to the number of counts of quartz				
	TT-1 : 6.4 m	TT-1 :12.1 m	TT-2 :5.6 m	TT-2 :7.25 m	TT-2 :18.4 m
Quartz	25.7	53.2	40.7	46.1	25.3
Albite	5.3	1.3	8.7	4.0	–
K-feldspar	–	–	1.7	–	–
Sericite	2.2	2.6	–	–	–
Sericite/Smectite mixed-layer	–	1.6	1.8	1.5	2.0
Chlorite	3.0	–	–	1.7	–
Chlorite/Smectite mixed-layer	–	–	0.9	–	0.9
Siderite	–	–	–	–	2.9
Pyrite	–	–	–	–	1.3
Sphalerite	–	–	–	–	1.6

2.4.2 採水試料の同位体組成と溶存成分濃度

水試料の溶存イオン濃度及び同位体比を表 2-6 に示す。ここで、試料番号は図 2-1 中の試料番号に対応している。調査地域の採水試料のδD 値とδ^{18}O 値は、それぞれ-57.2‰から-36.1‰と、-8.7‰から-5.8‰の範囲であった（図 2-3）。今回の採水試料のうち、河川水の試料は、地下水及び酸性の坑廃水と比較して、δD 及びδ^{18}O 値が大きく変動している。その理由として、調査地域の降水に対する同位体組成の経年変化を反映している可能性がある。坑廃水のδD とδ^{18}O の値は、それぞれ-39.0‰から-40.5‰と、-6.4‰から-6.8‰であり、地下水の値と類似しており、中性の pH とあわせて、既往報告である値（δD= -40‰とδ^{18}O= -7‰）(Matsubaya et al., 1975)[14]を持つ宮崎県の河川水や雨水に類似している。採水試料のほとんどのデータは、天水線(Craig, 1961[15], Dansgaard, 1964[16])に沿ってプロットされ、天水起源の水であると推測される。

水試料の同位体値を、採水地点の標高に対してプロットすると、図 2-4 となる。同位体値と標高の間には弱い関係があり、標高 600 m と 700 m で採水された地表水はもっとも低い値を示した（δD= -57.2‰、図 2-4）。同位体値と標高の関係は高度効果によって説明できる[16]。この効果は速度論的同位体分別の 1 種であり、質量の軽い同位体は揮発性が高く、質量が重い同位体は大気中で凝結しやすくなる(Mizota and Kusakabe, 1994)[17]。このプロセスを通じて、標高が高い地域での降水の同位体比は低くなる。こ

のような同位体分布は世界で報告されている([16], [17], Lawrence and White, 1991[18])。図 2-4 及び図 2-5 を見ると、調査地域の坑廃水と地下水は、標高 100 m 未満の大王山の斜面での降水によるものであることがわかる。高度に対する同位体勾配は、δ D について約 2.5 ‰/100 m、δ ^{18}O について 0.3 ‰/100 m である。

採水試料の主要な化学成分の濃度を図 2-3、図 2-5 及び図 2-6 に図示する。pH、EC、ORP は、それぞれ 7.3～8.2、0.8～400 mS/m、+138～+200 mV（Eh として+337～+399 mV）で分布している。採水試料の主要な溶存成分は、Na と Cl が優勢である R-2 試料を除くと、Ca と HCO_3^-であった。坑廃水の採水試料は、地下水及び地表水よりも高い EC（131～162 mS/m）及び ORP（ORP として+450 mV、Eh として+649 mV）を示し、全 Fe 及び SO_4^{2-}の濃度が高かった（表 2-6）。全 Fe 及び SO_4^{2-}の濃度が高かった理由として、硫化鉱物の酸化による溶解が考えられる。TT-1 孔の採水試料の化学組成は、坑廃水の化学組成と類似していた。対照的に、TT-2 孔の採水試料は Ca^{2+}と HCO_3^-の濃度が低く、降水の水質組成を反映している可能性がある。

表 2-6　採水試料の溶存化学成分及び同位体組成

Sample type	Sample	Sampling date	pH	Water temperature (°C)	EC (electrical conductivity) (mS/m)	ORP (oxidation-reduction potential) (mV)	Concentration (mg/L)									Stable isotope(‰)	
							Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Total-Fe	Fe^{2+}	δD	$\delta^{18}O$
Mine drainage	Adit mouth (Honko)	8 May 2006	2.8	17.8	131	460	6.9	1.8	11	8.1	14	0	480	260	22	−39.6	−6.4
	Adit mouth (Niko)	8 May 2006	2.9	17.2	158	424	6.4	3.6	16	14	12	0	580	240	21	−39.0	−6.4
	Adit mouth (Honko)	12 April 2009	3.1	17.9	137.4	473	7.2	2.0	16	11	8.2	0	550	–	–	−40.5	−6.8
	Adit mouth (Niko)	12 April 2009	3.2	17.8	161.7	436	7.0	3.9	12	13	8.6	0	700	–	–	−39.4	−6.6
Groundwater in well	TT-1	8 May 2006	5.4	18.4	38.2	184	10	2.3	50	8.9	11	4.3	160	13	6.1	−39.9	−6.5
	TT-2	8 May 2006	6.1	17.5	7.3	264	9.2	0.6	2.6	2.3	12	5.5	8.3	7.8	7.5	−41.6	−6.7
	TT-1	12 April 2009	4.5	18.8	29.6	361	7.9	2.2	32	7.5	8.4	0	110	–	–	−44.9	−7.2
	TT-2	12 April 2009	7.4	18.1	7.39	208	8.8	0.5	1.7	1.9	9.5	5.1	12	–	–	−49.1	−7.7
River water	R-1	12 April 2009	7.3	20.7	12.5	190	7.1	1.1	8.4	3.7	6.5	20	23	–	–	−42.0	−6.9
	R-2	12 April 2009	7.7	23.3	400	200	810	32	47	100	1500	71	210	–	–	−36.1	−5.8
	R-3	12 April 2009	8.2	13.2	0.8	165	4.4	0.6	6.2	2.0	3.7	25	6.9	–	–	−46.4	−7.5
	R-4	12 April 2009	7.7	13.4	7.8	173	4.2	0.5	5.5	1.6	4.0	23	4.0	–	–	−46.0	−7.5
	R-5	12 April 2009	8.0	15.4	8.5	196	4.9	0.6	6.5	1.8	4.1	26	5.2	–	–	−47.4	−7.6
	R-6	12 April 2009	8.0	15.0	14.8	138	6.7	0.7	13	4.9	3.3	43	23	–	–	−42.5	−7.0
	R-7	12 April 2009	8.0	14.4	11.3	141	8.4	0.7	7.6	5.2	5.7	38	16	–	–	−40.8	−6.7
	R-8	12 April 2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	−45.6	−7.1
	R-9	12 April 2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	−45.0	−7.0
	R-10	12 April 2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	−40.6	−6.3
	R-11	12 April 2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	−53.0	−7.7
	R-12	12 April 2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	−57.2	−8.7
	R-13	12 April 2009	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	−55.9	−8.3

(*) ORP was measured by using the comparison electrode. ORP could be converted to Eh (electrode potential on the hydrogen scale) with respect to hydrogen electrode by adding the difference of electrical potential between the comparison and hydrogen electrode. Sampling points R-1 and R-2 are shown in Fig. 2-1. Sampling points of R-3 to R-13 are in Fig. 2-1 or outside Fig. 2-1 and altitudes of sampling points are between 10 and 680 m. $\delta D = (((^2H/^1H)_{sample} / (^2H/^1H)_{V\text{-}SMOW} - 1) \times 1000)$; $\delta^{18}O = (((^{18}O/^{16}O)_{sample} / (^{18}O/^{16}O)_{V\text{-}SMOW} - 1) \times 1000)$; V-SMOW: Vienna Standard Mean Ocean Water.

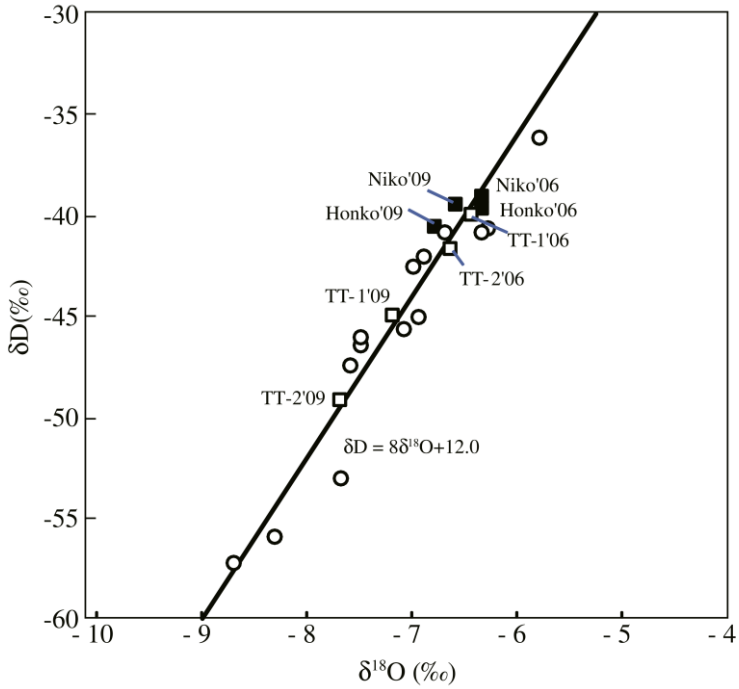

図 2-3　採水試料のデルタダイヤグラム（実線は定義されている天水線[15]）

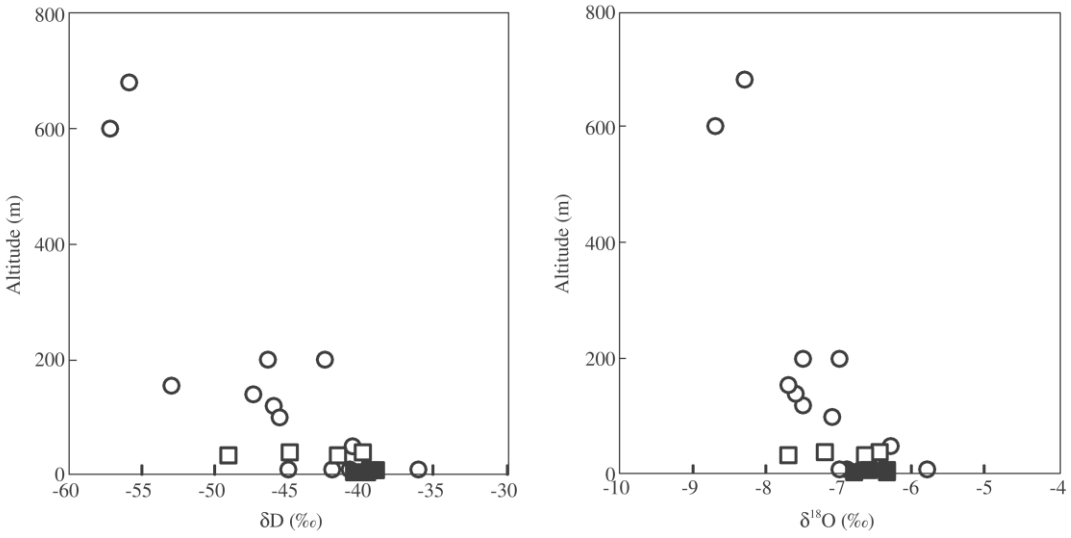

図 2-4　採水地点の標高に対してプロットした採水試料のδD及びδ18O

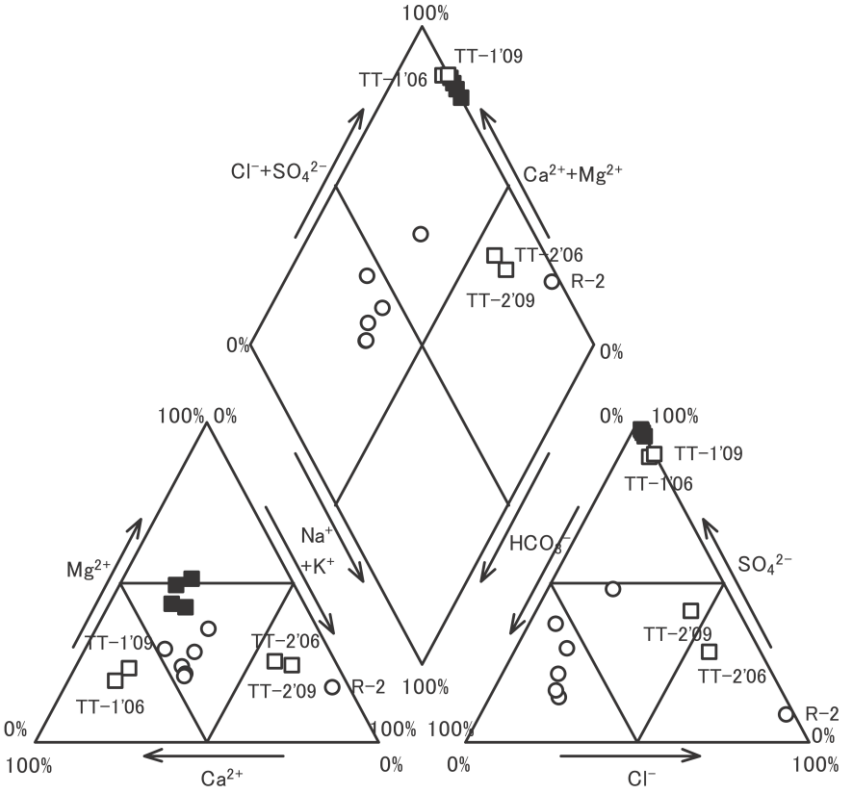

図 2-5　採水試料のトリリニアダイヤグラム

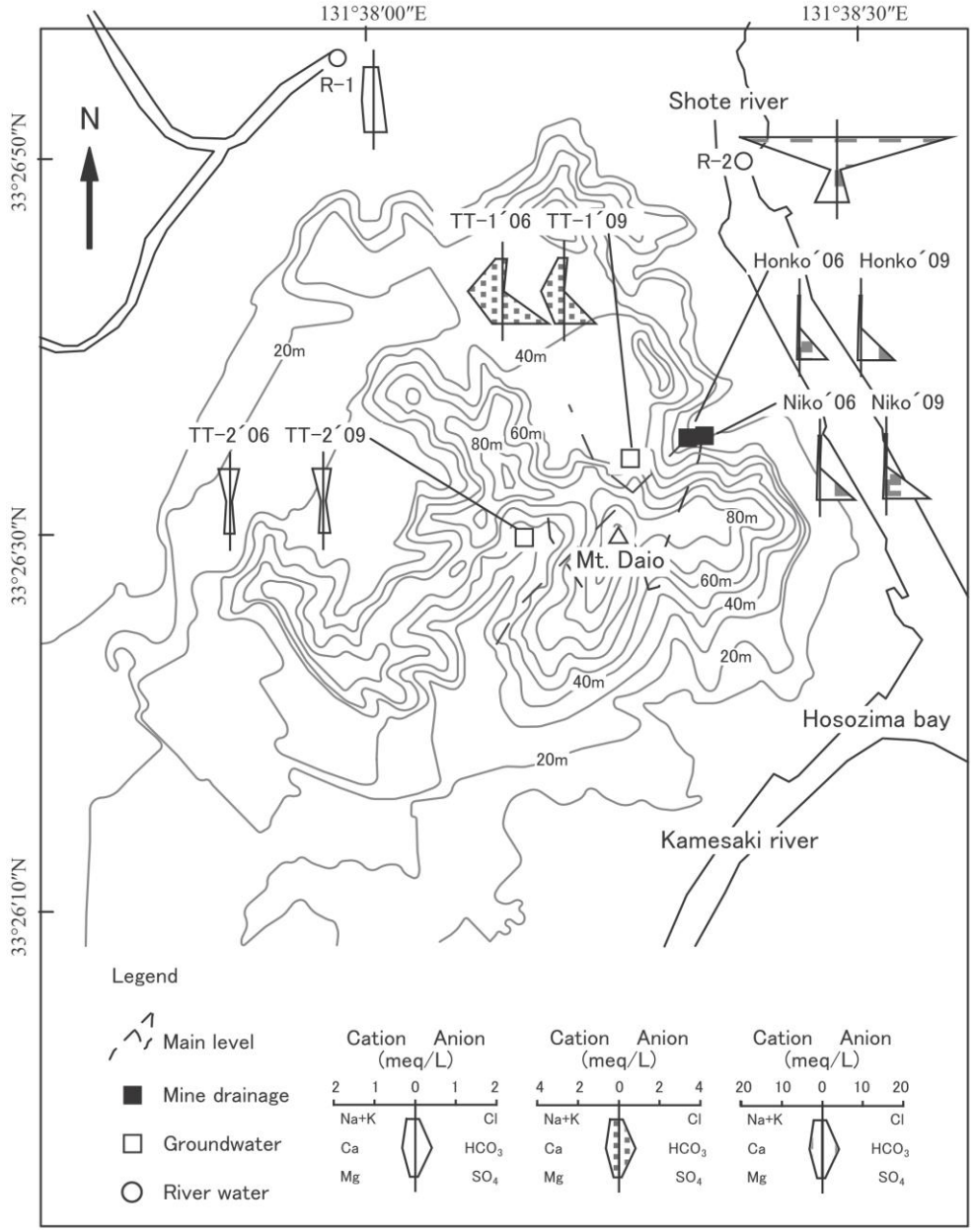

図 2-6　各採水試料のヘキサダイヤグラム

2.4.3 観測孔井の水位と坑口からの坑廃水量の計測

AMeDAS の観測データから引用した降水量を図 2-7 に示す。計測した流量は、本坑では 0～605 L/min（平均 144 L/min）、二坑では 12～71 L/min（平均 34 L/min）であった（図 2-7）。本坑からの流量は、大雨の数日後に最大 600 L/min まで上昇し、降水量との相関関係を示していた。対照的に、二坑からの坑廃水の量は降雨量の変化に反応していない。測定された年間降水量（2,322 mm /年）と、浸透する領域である涵養面積（0.44 km^2）、及び計測期間（391 日）から、浸透量は約 1 Mton /年[1]と計算されている。計測期間中、

本坑と二坑からの坑廃水の量は、それらの流量から 74,000 トン/年と 17,000 トン/年と計算され、涵養される降水量のそれぞれ 7.2%と 1.7%に相当している。図 2-7 に TT-1 孔と TT-2 孔の水位を示す。点線で示されている TT-1 孔の観測水位は、大雨後、最低水位（14.1 m）より 36.4 m まで上昇した。対照的に、TT-2 孔では、水位は 27.1 m から 34.0 m までの変化にとどまり、降水量の増加に応じた水位の上昇は少ない。両者の孔井の水位の違いは、TT-1 孔が高透水性の範囲の近くに存在しているという事実を反映している可能性がある（図 2-8a）。

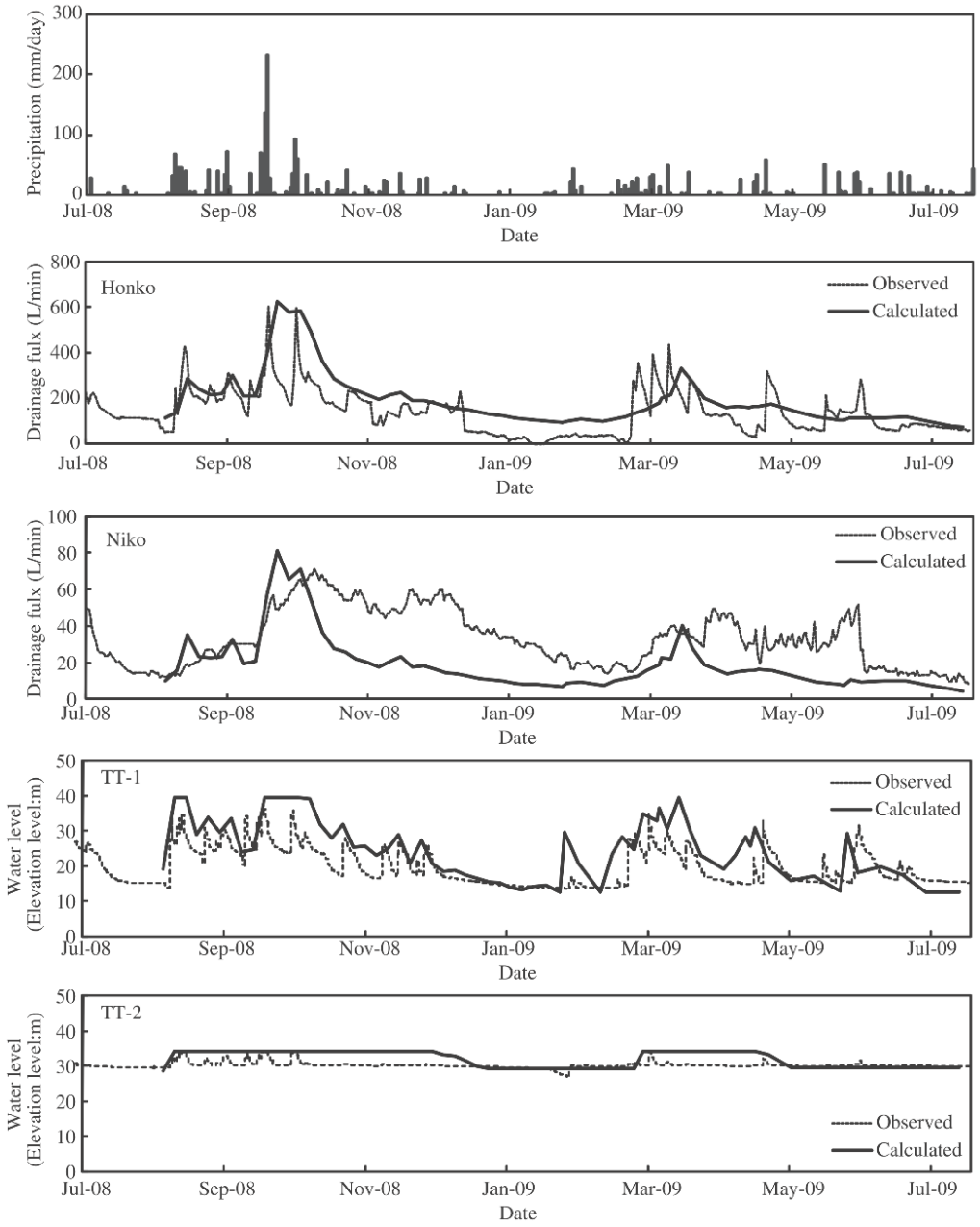

図 2-7　富高鉱山における降水量、TT-1 孔と TT-2 孔の地下水位、坑口出口（本坑及び二坑）の坑廃水量と、地下水流動解析結果の比較

2.4.4 地下水流動解析

最初に、2008 年 6 月 21 日と 8 月 4 日のそれぞれの定常状態の解析において、ルジオン試験の透水係数の結果から地下水流動解析モデルの透水係数を設定し、実測された地下水位及び鉱山からの坑廃水量の実測値に一致するように、坑道及び鉱体の透水係数を調整することによって地下水流動解析モデルを修正した。結果として、坑道と鉱体の透水係数はそれぞれ 1×10^{-2} m/s と 1×10^{-3} m/s となった。

次に、図 2-7 に示すように、2008 年 8 月 5 日から 2009 年 7 月 25 日までの間に観測された観測井の地下水位と坑口からの坑廃水量の変化を解析するために非定常解析を実施した。

図 2-7 に本坑及び二坑の坑廃水量と、TT-1 孔及び TT-2 孔の地下水位の変動を示す。解析結果から、観測結果とほぼ一致していることがわかる。しかし、本坑で観測されたような、降雨期間に対して 10 日間後に本坑の坑廃水量が増加する現象は解析結果と一致していない。この不一致は、現在の地下水流動解析モデルに組み込まれていない、微小な未検出の割れ目が存在し、対象領域の地下水流動に影響を与えている可能性がある。図 2-8c に全水頭の分布を示す。透水性の高い領域から降水が浸透し、地下水面が上昇する状況を再現している。なお、本坑と二坑のダルシー流速の解析結果は 1 m/日を超えている。

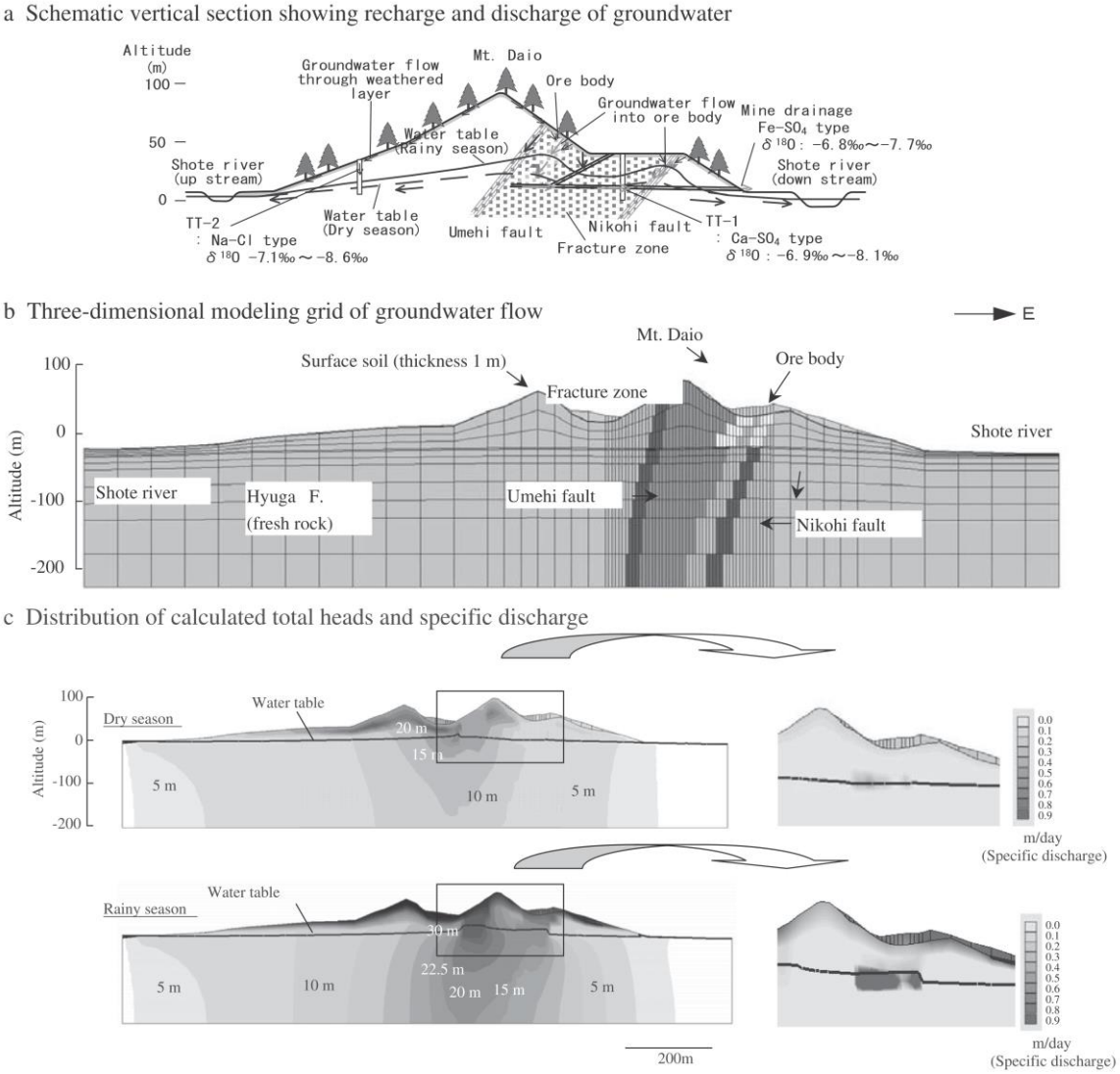

図 2-8　富高鉱山の地下水流動解析（大王山の東西断面）

2.4.5 地化学解析

地化学解析で入力された雨水の pH7 は、不飽和帯の埋め戻し後の範囲に分布する黄鉄鉱などの硫化鉱物が酸化されるため、pH3 程度に低下した（図 2-9a）。また、不飽和帯にある本坑の 400～450 m の領域では pH が 3 であった。対照的に、本坑の中央部では、岩石中の硫化鉄との反応による水中の酸素は消費され、pH は 5.5 でほぼ一定となった（図 2-9b 及び c）。また、本坑は水で飽和しているため大気との接触は無く、大気からの酸素の供給はない。50 m 以降の pH の上昇に伴い、本坑の 50 m の地点から離れた範囲で Fe^{2+} と SO_4^{2-} の濃度が上昇した（図 2-9d 及び e）。これらの計算された Fe^{2+} と SO_4^{2-} の濃度は、Fe^{2+} と SO_4^{2-} の濃度が 0 m で低く、坑口に該当する 450 m の坑廃水で高くなる傾向に合致し、さらに、450 m に相当する坑口で測定された Fe^{2+} と全 Fe の濃度に一致した。地化

学モデル内の鉱物の存在量を図 2-9f に示す。富高鉱山では、TT-1 孔の地下水の pH は 4.5～5.4 であった（表 2-6）。これは、一部の鉱物が、水と岩石の地化学反応によって、酸素の溶存量を減らし、鉱山を流れる酸性の坑廃水の pH を中和できることを意味する。地化学解析の結果から、菱鉄鉱は坑廃水の pH を制御するための最も重要な鉱物であると考えられた。次の式は、菱鉄鉱の溶解を示している。ここで、H^+は菱鉄鉱の溶解によって消費される。

$FeCO_3 + 2H^+ = Fe^{2+} + CO_2(g) + H_2O$

地化学解析での菱鉄鉱の初期の存在量は、コア試料の微量ではなく 10 wt%に設定した（表 2-2）。図 2-10 は、坑廃水の pH に対する菱鉄鉱の存在量の影響を示している。菱鉄鉱の初期量が 1 wt%の場合、菱鉄鉱が消失したため、鉱山の坑道の入口から坑道の 200 m 超える地点まで pH は 2.4 のままであり、鉱山の中央部から出口までは菱鉄鉱による緩衝により 5.4 に上昇した（図 2-10b）。図 2-10c は、菱鉄鉱がより微量であるため酸性の坑廃水と全量が反応し、pH を緩衝できないことを示している。これらの地化学解析結果によると、富高鉱山には酸性の坑廃水の pH を緩衝する微量の菱鉄鉱が存在していれば緩衝されるが、水みち上で菱鉄鉱が消失した後は、坑廃水の pH は強酸性になると予想された。

地化学解析結果から、水酸化鉄（$Fe(OH)_3$）は、酸化及び還元条件が変化する地表面の入口から 70～80 m 及び 410 m にのみ存在できることを示している。富高鉱山では、入口と出口の両方で水酸化鉄がよく観察される。これらの観察結果は、地化学解析結果とよく一致していた。また、TT-1 孔の地下水の pH は計算値である 4.5 に近かった（図 2-9a）。

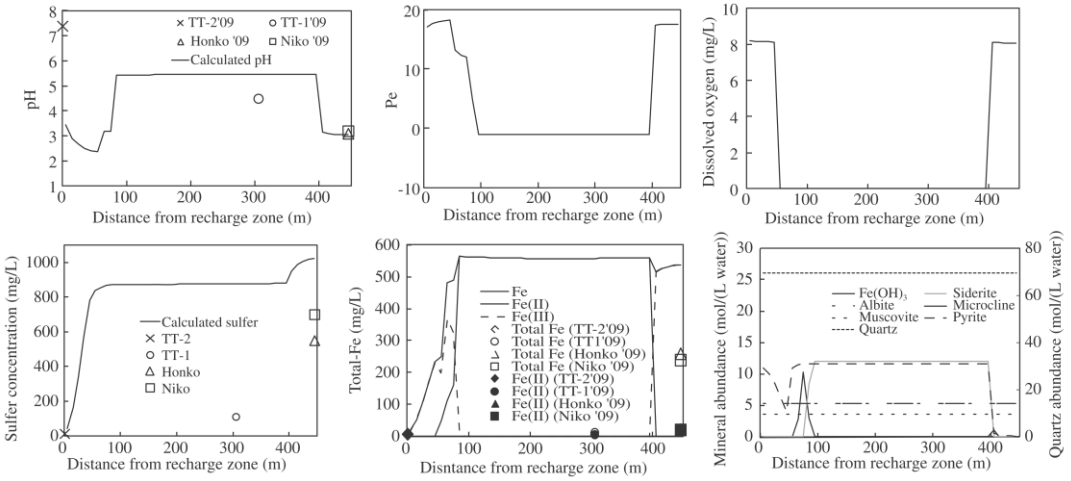

図 2-9　地化学解析結果で得られた pH、pe、溶存酸素、SO_4^{2-}濃度、全 Fe 濃度、Fe^{2+}濃度、Fe^{3+}濃度及び涵養地点から富高鉱山の坑口までの鉱物量の変化（三角形と正方形の記号は実測値を示し、pe=16.9×Eh（25℃での水素スケールの電極電位）である）

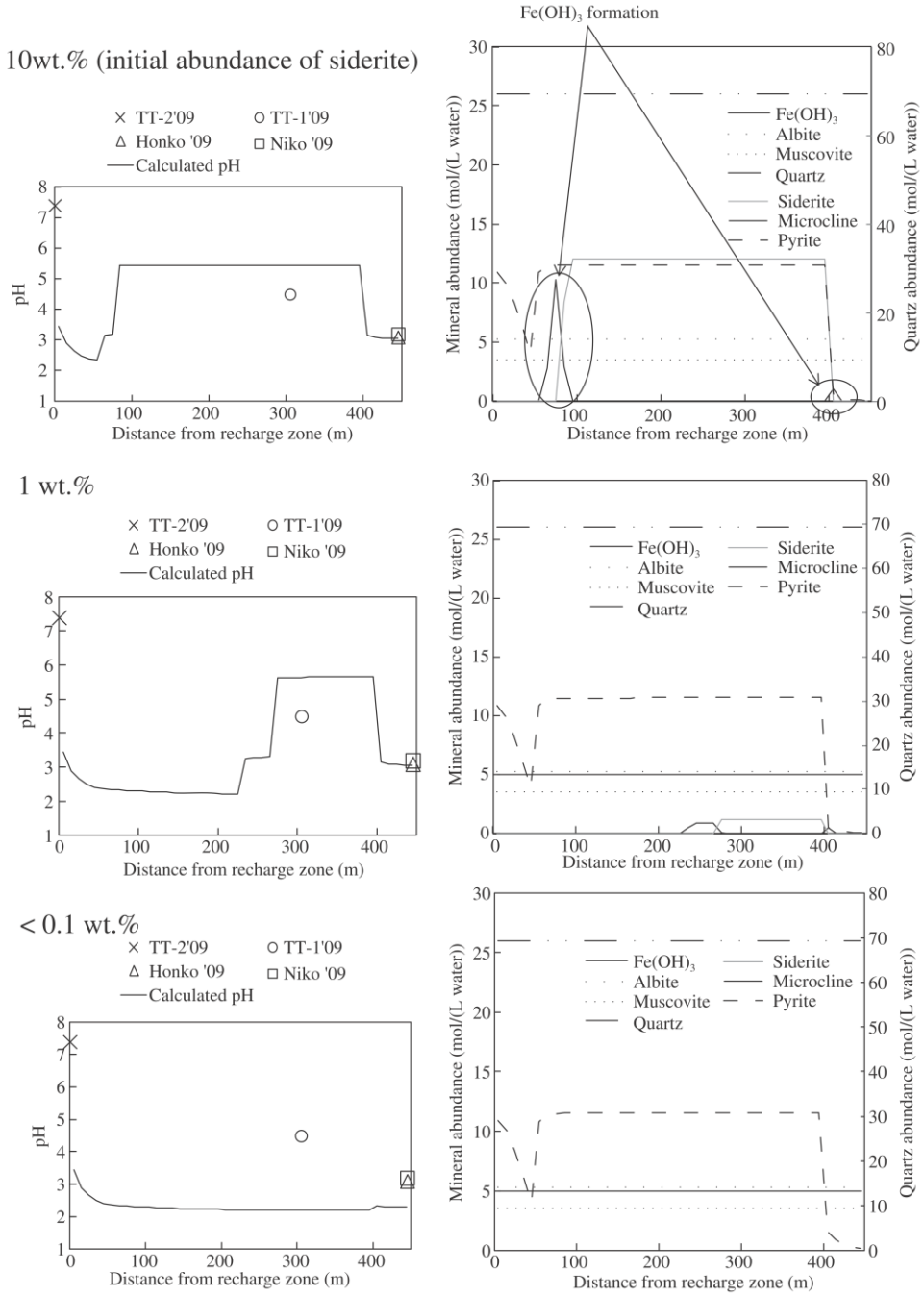

図 2-10　坑廃水の pH（左）と鉱物組成（右）に対する 10～0.1 wt%の菱鉄鉱の感度解析の計算結果

2.5 考察

一般的に、酸性の坑廃水は、$Ca(OH)_2$ などを添加して中和し重金属を沈殿除去することで処理され、河川に排出される。坑廃水処理のコストを削減するために、以下の対策が提案できる。(1) 酸素分圧を下げ、それによって黄鉄鉱からの SO_4^{2-} の発生を抑制するための措置

を講じる対策。(2) 涵養領域の地表面は、降雨が地中に浸透することを最小限に抑えるために、低透水性の材料で覆う対策。(3) 毎年の降雨量が多い時期（6 月中旬から 8 月上旬）の鉱山の坑口出口での最大の坑廃水量と坑廃水の pH を予測し、最大廃水量の時の対策が必要とされる際に適切なレベルでの水処理を準備しておく対策。

図 2-11 は、0.2 及び 0.001 bar の酸素分圧で地化学解析を実施した坑廃水の pH の変化を示している。どちらの場合も、酸素圧に関係なく、pH は 5.6 でほぼ一定である。Eh-pH 図に基づくと、黄鉄鉱と菱鉄鉱の両方が還元状態で安定である（Eh <0 V の状態で既往の文献 Garrels et al.(1965)[19], Krauskopf(1979)[20]参照）。これらの結果は、微量の酸素が黄鉄鉱を SO_4^{2-}に酸化する可能性があり、鉱山内の黄鉄鉱の酸化による坑廃水の酸性化を防ぐことは難しいことを意味する。雨水の鉱山への浸透を防ぐために、涵養領域の地面はセメントなどの低透水性の材料で覆われている必要がある。この工事対策により、酸性の坑廃水の坑口からの流出量が減少することが見込まれる。図 2-12 に、涵養域と想定される地域の浅い地盤の採掘面積の約半分を封鎖した場合の地下水流動解析結果を示す。この地下水流動解析で低透水性とした面積と体積は、それぞれ 6,875 m^2 と 10,399 m^3 である（図 2-12a）。その結果、坑廃水の pH は大きくは変化しないが、鉱山の坑口出口からの坑廃水量は大幅に減少し（図 2-12b）、TT-1 孔の地下水の水位はほぼ一定であることがわかった。これらの結果は、主要な亀裂帯をセメントで固めることによって坑廃水の量を大幅に削減し、坑廃水の処理コストを節約できることを示している。日本では、鉱山の坑道を完全に埋め戻し封鎖したという実績はない。坑道のシーリングの工法を調査検討することは有意義である。

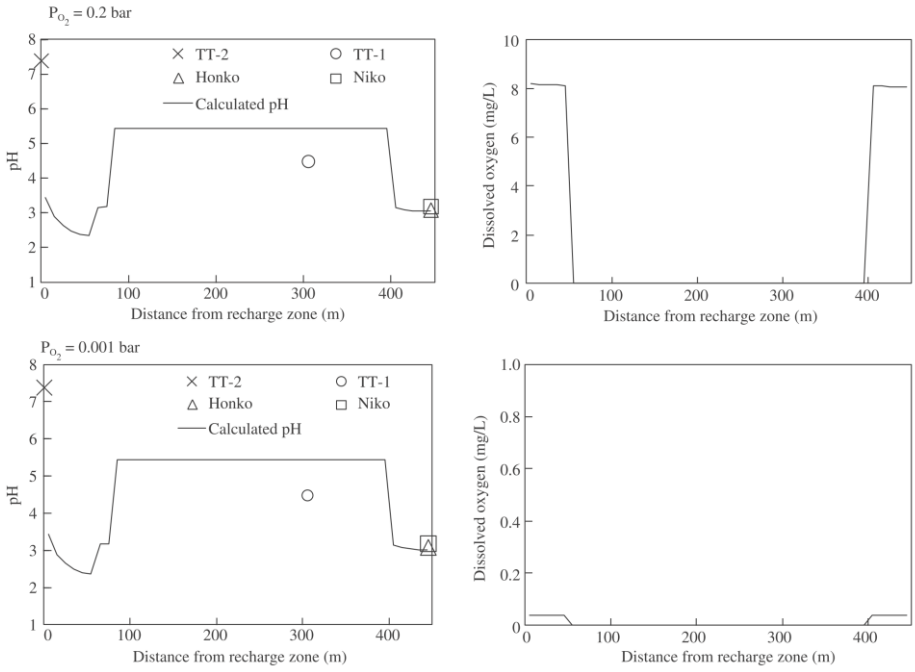

図 2-11　0.2 及び 0.001 bar の酸素分圧にて地化学解析した pH 及び溶存酸素濃度分布図

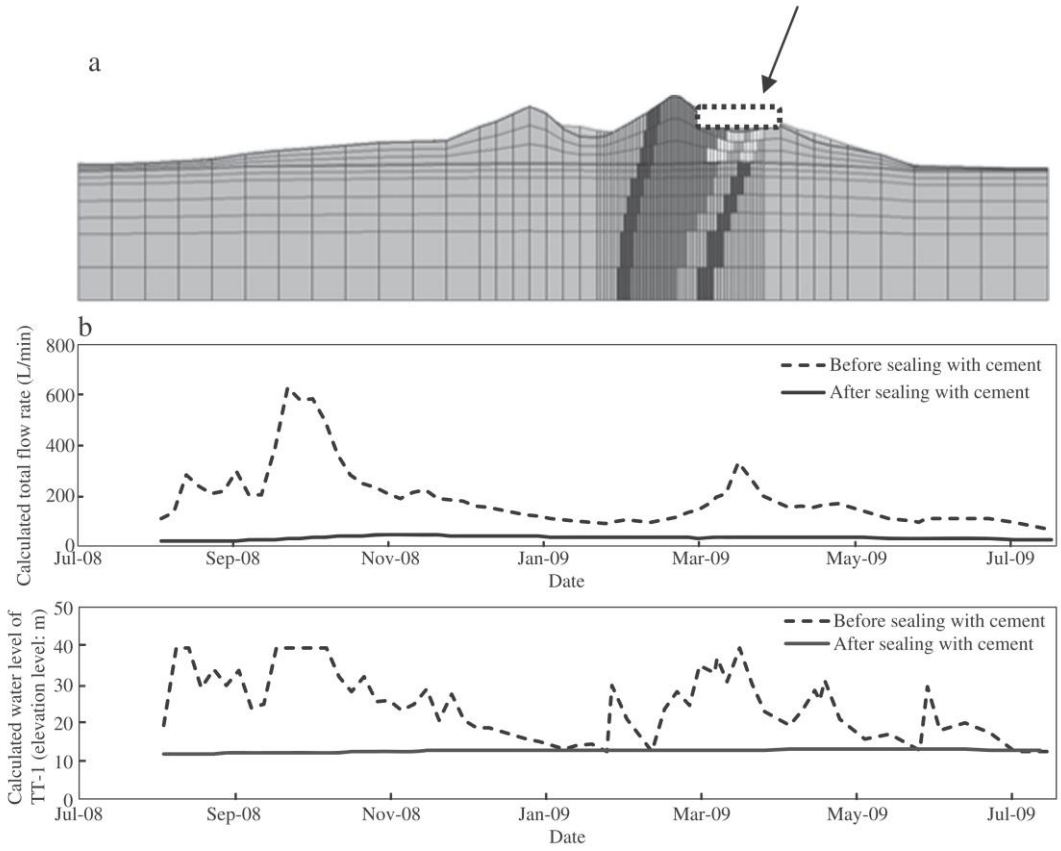

図 2-12　地表及び浅部を低透水性とした地下水流動解析：(a)鉱山への雨水の浸透を防ぐために地表及び浅部へのセメント充てんで一部を低透水性とした地下水流動解析モデル、(b)酸性の坑廃水の量に対するセメントで主要な割れ目の地表面付近を封鎖する効果の計算結果

2.6 まとめ

宮崎県北東部の日向市に位置する富高鉱山の地下水及び地表水について、水素と酸素の同位体と溶存化学組成を分析した。さらに、地下水流動解析及び地化学解析を実施した。結果として次のことが明らかになった。

1. 雨水は、坑道の掘削による残留物（鉱石や母岩）で部分的に埋め立てられている浸透性の高い領域を通過して、より深い深度に浸透していた。
2. 溶存酸素が黄鉄鉱を酸化すると、地下水は酸性（pH 3～4）になった。
3. 岩盤中を通過する水みちに沿って、地下水の酸化還元電位が低下し、黄鉄鉱が安定し、坑廃水の pH が中性になっていることがわかった。
4. 鉱山の坑口から排出されると大気にさらされ、周辺の黄鉄鉱の酸化により坑廃水は再び酸性になっていることがわかった。
5. 地下水流動解析では、鉱山中で坑廃水が移動する主要な経路と全水頭分布の主な特徴を再現解析できた。休廃止鉱山での黄鉄鉱の酸化を避けるために、主要な断裂帯の

地表付近をセメントで密閉することを提案した。

引用文献

1. Tomiyama, S.; Ii, K.; Koizumi, Y.; Metugi, H. Modeling of groundwater recharge and discharge in Tomitaka mine, Miyazaki Prefecture. J. Japan. Assoc. Groundw. Hydrol. 2010, 52 (3), 261–274.
2. Kinoshita, K. Japanese Local Ore Deposit, Kyushu District, 1961, pp. 415–417.
3. Inai, N. Report on Tomitaka mine, Miyazaki. Report of Geological Survey of Japan, 1963; 72, pp. 1–7.
4. Epstein, S.; Mayeda, T. Variation of the ^{18}O content of waters from natural waters. Geochim. Cosmochim. Acta 1953, 4 (5), 213–224.
5. Coleman, M.L.; Shepherd, T.J.; Durham, J.J.; Rouse, J.E.; Moore, G.R. Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. Anal. Chem. 1982, 54 (6), 993–995.
6. Hishiya, T.; Nishigaki, M.; Hashimoto, N. The three dimensional numerical analysis method for density dependent groundwater flow with mass transport. J. Constr. Man. Eng. 1999, 638, 59–69.
7. Tomiyama, S.; Ueda, A.; Ii, H.; Nakamura, Y.; Koizumi, Y.; Saito, K. Sources and flow system of groundwater in the Hosokura mine, Miyagi prefecture, using geochemical method and numerical simulation. J. MMIJ 2010, 126, 31–37.
8. Van Genuchten, M.T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 1980, 44, 892–898.
9. Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J. Users guide to PHREEQC (version 2)—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report. U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 1999; pp. 99–4259.
10. Stumm, W.; Morgan, J.J. Aquatic Chemistry. 3rd. ed. Wiley, New York, 1995; 1022p.
11. Lasaga, A.C. Chemical kinetics of water–rock reactions. J. Geophys. Res. 1984, 89 (B6), 4009–4025.
12. Williamson, M.A.; Rimstidt, J.D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta 1994, 58 (24), 5443–5454.
13. U.S. Geological Survey. A compilation of rate parameters of water–mineral interaction kinetics for application to geochemical modeling. U.S. Geological Survey Open File Report, 2004; pp. 1–64.
14. Matsubaya, O.; Ueda, A.; Kusakabe, M.; Matsuhisa, Y.; Sakai, H.; Sasaki, A. An isotopic study of the volcanoes and the hot springs in Satsuma–Iwojima and some

areas in Kyushu. Bull. Geol. Surv. Jpn. 1975, 26, 375–392.
15. Craig, H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science 1961, 133 (3467), 1833–1834.
16. Dansgaard, W. Stable isotopes in precipitation. Tellus 1964, 16 (4), 436–438.
17. Mizota, C.; Kusakabe, M. Spatial distribution of δD-δ^{18}O values of surface and shallow groundwater from Japan, south Korea and east China. Geochem. J. 1994, 28 (5), 387–410.
18. Lawrence, J.R.; White, S.D. The elusive climate signal in the isotopic composition of precipitation, in Stable Isotope Geochemistry. In: Taylor Jr., H.P., O'Neil, J.R., Kaplan, I.R., et al. (Eds.), A Tribute to Samuel Epstein. The Geochemical Society. Special Publication, No 3, New York, 1991; pp. 169–185.
19. Garrels, R.M.; Christ, C.L. In: Garrels, R.M., Christ, C.L. (Eds.), Solutions, Minerals and Equilibria. A Harper International Student Reprints, New York, 1965; 450p.
20. Krauskopf, K.B. In: Krauskopf, K.B. (Ed.), Introduction to Geochemistry International Series in the Earth and Planetary Sciences. McGraw-Hill, Tokyo, 1979; 545p.

第 3 章 秋田県尾去沢鉱山における坑道充てんが AMD の削減に与える効果予測

3.1 背景

ここで対象とした休廃止鉱山である尾去沢鉱山は多くの掘削された地下空間を保持している。発生している AMD を減少させるために、休廃止鉱山の地下空間を埋め戻すことの効果を 3 次元地下水流動モデルによって推定した。

3.2 鉱山の概要

検討対象とした地域は、標高 300～400 m の谷の地形にある（図 3-1）。

基盤岩は主に新第三紀以前の花崗岩で構成されている。新第三紀凝灰岩、安山岩、流紋岩が噴火によって移動してきて、海中の花崗岩の基盤上に堆積した。対象とした休廃止鉱山には、新第三紀層の断層や割れ目で形成された鉱脈型の鉱床が分布する。本鉱山には、新第三紀層の断層や割れ目中に形成された鉱脈型の鉱石が分布する(Arribas and Mizuta, 2018[1], Shimizu and Matsunaga, 1964[2])。鉱脈中の鉱物は、黄鉄鉱（Py）、黄銅鉱、閃亜鉛鉱、galena、マイナー鉱物としてヘマタイト、白鉄鉱、自然銅、エレクトラムなどで構成されている[1]。石英や亜塩素酸塩などは、脈石や変質岩の主要な鉱物であり、赤銅鉱などは二次鉱物である[1]。

対象とする鉱山の開発について、記録が明確に残されているのは慶長時代（1596–1614）の後の時代であり、操業が開始されて以降は 1978 年 5 月に閉鎖された(Saito, 1979)[3]。採掘面積の分布は、鉱山の稼働期間中に作成された坑道分布図に記録された。採掘深度は、地表から 60、90、150 m の深さ（それぞれ、-2 L、-3 L、-5 L レベル）である（図 3-1）。その中で、-5 L レベルの坑道は、休廃止鉱山の地下水を坑口から廃水するために使用されている。新第三紀層の母岩が固く、新第三紀層の鉱脈が 70° から 90° の傾斜で傾斜しているため、採掘は操業開始時にはシュリンケージ法で行われた。鉱山では AMD の中和により発生するスラッジを生成しているため、その一部をセメント（砂質スライム）と混合し、掘削により発生した地下空間に埋め戻すことで、地下空間の崩壊を防止した。これは、操業の進行に伴い母岩がもろくなったため実施された。

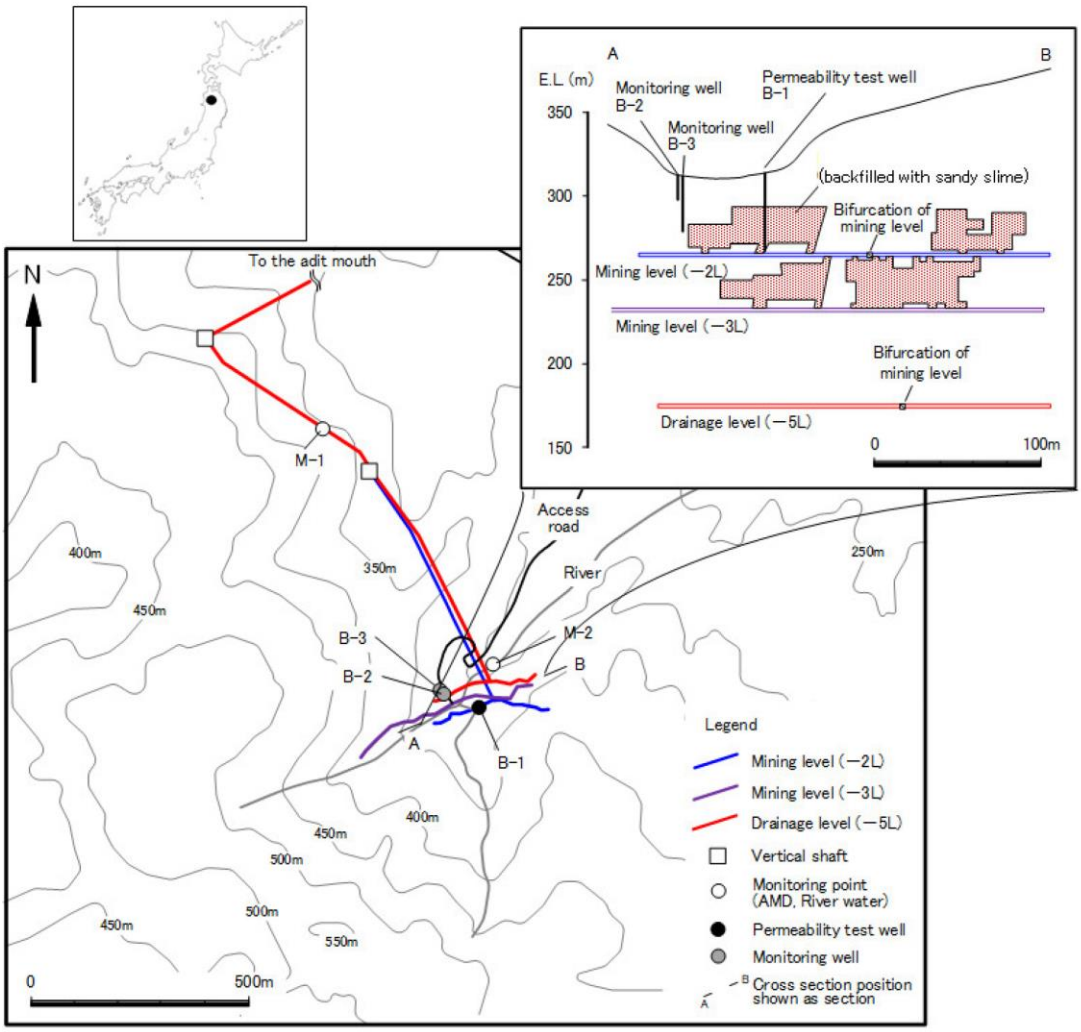

図 3-1　掘削された坑道と立坑の分布

3.3 調査及び解析方法

3.3.1 地下水位及び AMD の量の計測方法

地下水位は、2014 年 8 月 4 日から 2016 年 12 月 17 日まで 60 分間隔で B-2 と B-3 で継続的に測定した。ストレーナーパイプは、B-2 孔の深さ 15.0～35.0 m、B-3 孔の深さ 3.0～15.0 m に設置した。 B-2 孔は B-3 孔から 10 m 以内の水平離間距離に位置し、両方の孔井は同じ高さの地表面にある。B-2 孔がより深い地下水位を観測するためで、B-3 孔はより浅い地下水位を観測するために使用した。これらの孔井の位置は、採掘範囲の上方に位置し、地表付近から採掘範囲へ地下水が移動する場所に位置している。すなわち、AMD の発生源となる地表水が供給される範囲に位置している。AMD の流量は、トンネルの廃水管に設置された三角形の堰を使用して、図 3-1 の M-1 で測定した。AMD の流量は、2014 年 8 月 4 日から 2016 年 12 月 17 日まで 60 分間隔で測定した。毎日の降水

量は、休廃止鉱山内の調査地域から 2 km 離れた場所で測定された 1 時間ごとの降水量を累積することによって計算した。

3.3.2 地下水流動解析モデル

3.3.2.1 概念モデル

対象とした休廃止鉱山では、表層土と風化層から成る、地表近くの帯水層を通って、雨水が流れ込む。地表近くの帯水層中の地下水は、図 3-2(Yamaguchi et al., 2015)[4]に示すように、断層や鉱脈を通って、さらに深部にある採掘領域に流れ込む。採掘領域の地下水は、採掘坑道（-2 L、-3 L、及び 5 L）を通って、廃水坑道（-5 L）の出口に向かって流れる。このように、地下水の全水頭は地表から地下深部に向かって減少し、それによって二つの帯水層、すなわち、浅い帯水層とより深い帯水層が形成される。

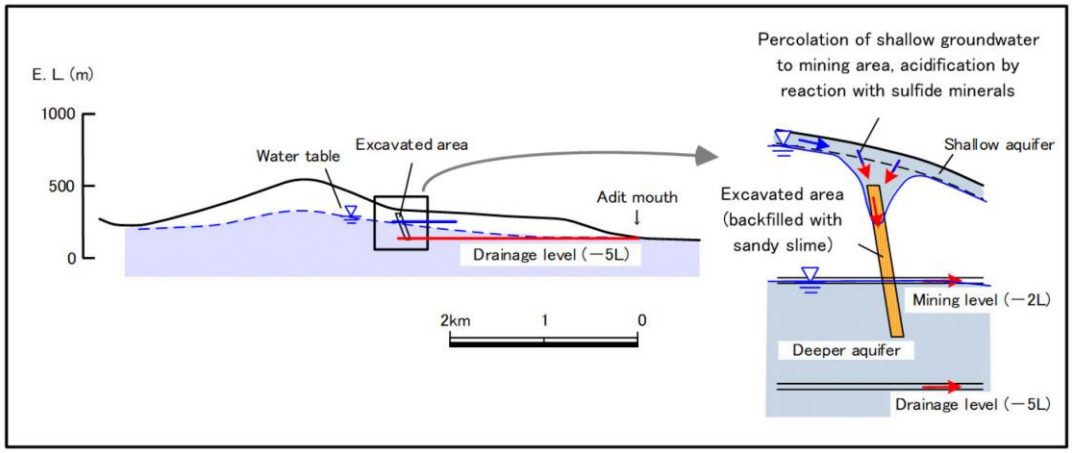

図 3-2　地下水流動とその流出に関する概念モデル

休廃止鉱山全体から排出される AMD の総量は、約 4〜10 m^3/min である。本章で対象とした-5 L 坑道の坑口から排出される AMD は約 0.04〜0.16 m^3/min である。

3.3.2.2 数値モデル

数値モデルの基本的な構成を表 3-1 に示す。モデル範囲の水平面積は 0.58 km^2 で、標高は 520 m で、図 3-3 に示すように、尾根地形で囲まれている。採掘坑道（-2 L 、-3 L、及び 5 L レベル）より上の範囲は、不飽和帯と想定された。航空測量による数値地図に基づいて作成された数値標高モデル（DEM）を使用して、地表面の地形を再現した。数値モデルのメッシュ図では、三千分の一スケールの手書きの坑道分布図と坑道図に基づいて、母岩、採掘坑道（-2 L、-3 L、-5 L）、掘削領域（砂質スライムで埋め戻された範囲）を作成した。まず、地表面を一辺 20 m の正方形に分割した。次に、地表面の二次元の正方形を地下方向に伸ばして四角柱を形成し、3 次元メッシュモデルを作成した。

表 3-1　数値モデルの基本的な構成

Items		Configurations
Boundary conditions	Side and bottom	Impermeable
	Ground surface	Infiltration: 5.0 mm/day (days with high rainfall) 0.47 mm/day (days with little rainfall)
	River	Pressure head: 0 m
	Mining levels (−2 L, −3 L, and −5 L)	Seepage
Finite element method grid	Number of elements	19,890
	Number of layers	12
	Basic element size	x = 20 m; y = 0.5–140 m; z = 20 m
Method of analysis		Saturated-unsaturated three-dimensional seepage analysis

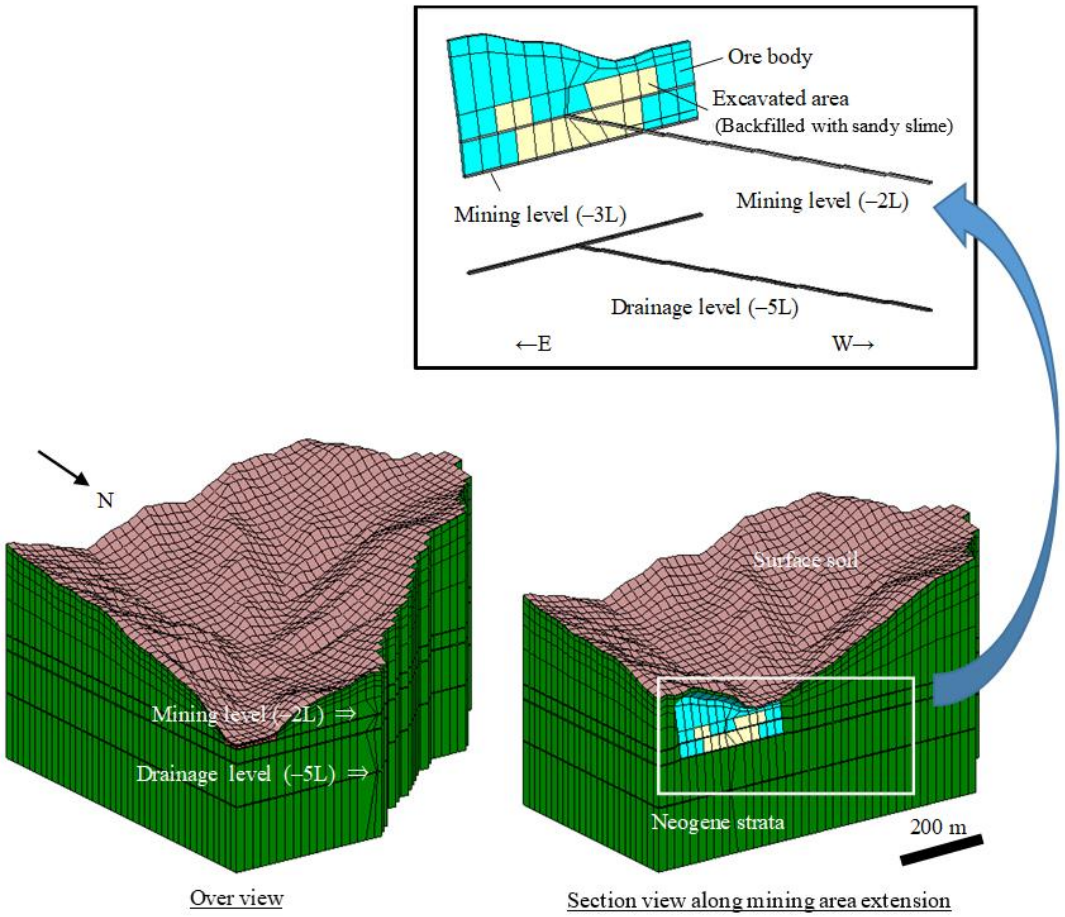

図 3-3　三次元地下水流動のシミュレーションモデル

表 3-2 に示すように、表層土、盛土、新第三紀層、及び掘削範囲を表現するメッシュの透水係数と不飽和特性は、現位置での測定結果または既往の論文の結果から推定した。透

水係数は、現場の透水性試験で計測された値、あるいは国内で収集された岩盤の透水係数の値から設定した(Umeda et al., 1995)[5]。地下水流動解析に使用した van Genuchten パラメーターを表 3-3 に示し、対応する関数を図 3-4 に示す。

表 3-2　各地層の透水係数

Type of Geological Stratum	Hydraulic Conductivity K (m/s)	Reference
Surface soil	1.1×10^{-5}	Umeda et al.(1955)[5]
Embankment	7.0×10^{-7}	Ethier et al.(2018)[6]
Neogene strata	1.0×10^{-9}, 9.2×10^{-9}, 1.9×10^{-8}, 9.4×10^{-8}	in situ measurements
Ore body	1.9×10^{-6}	in situ measurements
Mining levels (−2 L, −3 L, and −5 L)	1.0×10^{-1}	Tomiyama et al.(2010)[7]
Excavated area (backfilled with sandy slime)	7.3×10^{-6}	in situ measurements

表 3-3　残留水割合 θr、飽和水分割合 θs、及び van Genuchten パラメーター a, l, and n (Van Genuchten, 1980)[8].

	θr (-)	θs (-)	a (m^{-1})	l (-)	n (-)	Reference
Tailings	0.00	0.42	0.15	0.5	1.87	Ethier et al.(2018)[6]
Sand slime	0.01	0.29	3	0.5	3.72	Fala et al.(2005)[9]
Andesite	0.00	0.104	0.06	0.5	3.57	Imai et al.(2013)[10]

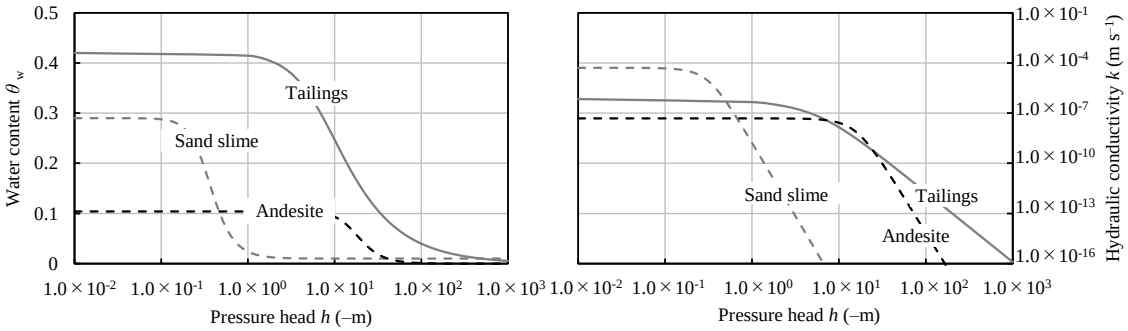

図 3-4　砂質スライム、尾鉱、安山岩の vanGenuchten モデルを使用した含水量と透水係数の曲線（van Genuchten モデルに使用するパラメーターは表 3-3 に示す[8]）

数値モデルにおける採掘範囲と坑道（-2 L、-3 L、-5 L 坑道）の分布は、操業期間の記録に基づいている。当時、採掘範囲の厚さは、実際の空間大きさに基づいて 3 m に設定し、採掘坑道の高さと幅は 2 m に設定した。2014 年 8 月の平均降雨量は 13.5 mm/日（以下、降雨量の多い日）、2015 年 8 月の平均降雨量は 3.5 mm/日（以下、降雨量の少ない日）であった。浸透率は、水収支分析に基づいて、降雨量の多い日：5.0 mm/日と降雨量

の少ない日：0.47 mm/日）に基づいて計算した。採掘坑道（-2 L 坑道）と廃水坑道（-5 L 坑道）の両方を浸透境界条件と設定した。数値シミュレーションの境界条件として、河川水は地下水面と連続していると想定し、水頭固定の境界条件（圧力水頭 0 m）として設定した。地表面（河川を除く）は浸透境界条件として設定した（表 3-1）。シミュレーションのフローチャートは、Nishigaki et al.(1995)[11]と同じである。

3.4 結果及び考察

3.4.1 観測結果

深部帯水層中の地下水位を測定した B-2 孔の地下水位は標高約 287 m でほぼ一定であったが、浅部帯水層の B-3 孔の地下水位は降雨に応じて変化した。その理由として、B-3 孔の地下水位が雨に敏感であるのに対し、B-2 孔の地下水位は雨にそれほど敏感ではないと推定できる。AMD の流量を図 3-5 に示す。融雪期の 4 月の最大値は 0.16 m^3/min であった。AMD の流量は融雪期に増加する傾向があったが、夏の AMD は年ごとに異なり、2014 年に高く、2015 年に低くなった。このことから、雨水の浸透量により AMD の流量が増減することを理解できる。

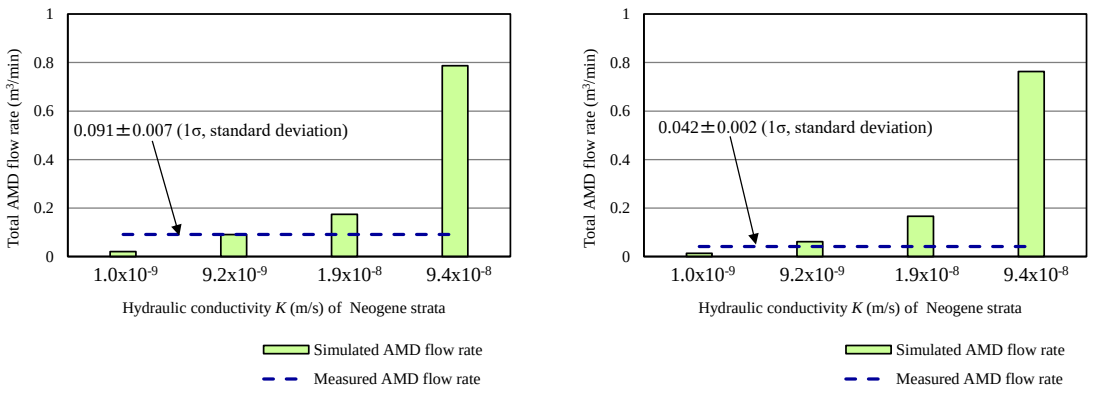

図 3-5　降雨量が多い期間（右）と少ない期間（左）の AMD のシミュレーションと実測流量との比較

3.4.2 新第三紀層の透水係数によるキャリブレーション

対象とした地域では冬に雪が降り、雪解け水により春（3 月から 5 月）に AMD の量が増加する。一方、夏の雨量は年によって異なる。雪解け水の影響を避けた夏の時期において、降雨量の多い年（2014 年 8 月）と降雨量の少ない年（2015 年 8 月）を選択して、AMD 流量の再現性が高くなるよう、キャリブレーションを実施した。降雨量の多い年と少ない年を選択することによって、降雨量の多い期間と少ない期間の両方で、AMD の流量の再現性を高めることが可能となる。これらの地下水流動解析は定常状態で実施した。新第三紀層の透水係数を 1.0×10^{-9} m/s から 9.4×10^{-8} m/s の範囲で変更して解析した AMD の流量を、図 3-5 及び図 3-6 に示すように、実測値と比較した。新第三紀層の透水係数は 1.0×10^{-9} m/s

から 9.4×10^{-8} m/s の範囲であり、その範囲の中で透水係数を変化させ、複数のシミュレーションを実施した。計算された AMD 流量は、新第三紀層の透水係数に強く依存していた。AMD の流量は、透水係数が 9.4×10^{-8} m/s の場合に最も大きく、透水係数が 1.0×10^{-9} m/s の場合にもっとも小さかった。新第三紀層の透水係数が 9.2×10^{-9} m/s の場合、AMD の流量は、降雨量が多い期間と少ない期間の両方で、それぞれ実測値ともっとも一致した。これは、新第三紀層と同じ透水係数が降雨量の多い時期と少ない時期の両者に適用できることを意味する。

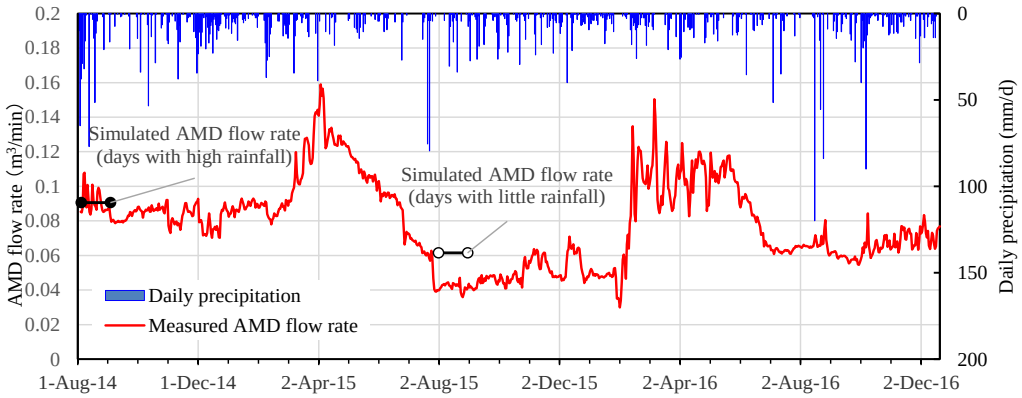

図 3-6　降水量及び AMD 流量の変化

母岩の透水係数の感度解析を実施し、-5 L 坑道の上側に分布する母岩が AMD の流量に影響を与えるかどうかを解析した。母岩の透水係数を 1.9×10^{-5} m/s に下げると、AMD は 20 %増加し、透水係数を 1.3×10^{-5} m/s に上げると、AMD は 10%減少した。-5 L 坑道の上部にある母岩の透水係数が大きくなり、上部にある母岩がより多くの地下水を集めると、より深い-5 L 坑道からの AMD の量が減少することが分かった。また、AMD の流量に対する影響は、新第三紀層の透水係数のほうが、母岩の透水係数よりも大きいことを示している。

計算された地下水位は、図 3-7 に示すように、坑井で観測した地下水位と比較した。実測された地下水位は、新第三紀層の透水係数 9.2×10^{-9} m/s を使用した場合に、雨量が多い時期と少ない時期の両者において、計算された地下水位と一致した。B-3 孔の実測地下水位及びシミュレーションされた地下水位は、降雨量の多い時期には上昇し、雨量の少ない時期には下降した。シミュレーションされた B-2 孔の地下水位は、降雨量が多い時期と少ない時期で約 4 m の差があった。一方、B-2 孔の実測値は降雨量に影響なく一定であった。これは、地下水流動解析では、浅い地下水流動は再現性が高いが、深い地下水流動の再現性は比較的低いことを示している。

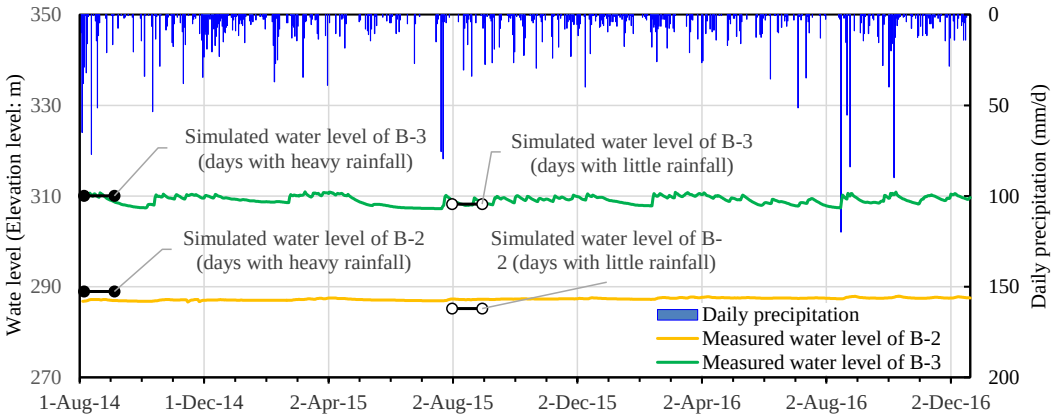

図 3-7　B-2 孔と B-3 孔での降水量と地下水位の変化

図 3-7 に、B-2 孔及び B-3 孔の観測孔の地下水位の変化を示している。この図から、地下水流動解析結果は観察結果と一致した。キャリブレーションされた地下水流動モデルが、降雨量に応じで地下水位が変化する孔と降雨量に地下水位が反応しない孔の両者の地下水位を評価するのに効果的であることを示している。

B-2 孔のシミュレーションされた地下水位は、降雨量の増減に応じて変化しており、降雨量の多い時期と少ない時期の間の水位差は 3.8 m である。降雨量が多い場合でも、表層を通過する場合は、水位上昇に寄与しない可能性がある。そこで、表層土の透水係数を 10%増加させた感度分析を実施した。その結果、降雨量の多い日と少ない日の水位差は 3.7 m であった。水位差の増減を小さくする効果はあるものの、その影響は 0.1 m 程度と小さかった。

3.4.3 埋め戻しの影響予測

図 3-8 は、三次元地下水流動モデルによって解析された結果を示す。疎水坑道に沿った鉛直断面で、全水頭分布とダルシー流速の分布を示している。図 3-8b に示すように、地下の掘削後の空間を埋め戻す前では、全水頭は地表から採掘深度（-2 L 坑道）まで低下している。埋め戻す前の地下水流動解析結果では、採掘深度（-2 L 坑道）周辺の浅い深度と、より深い深度の両深度で地下水面が再現された（図 3-8b)。採掘深度（-2 L 坑道）付近のダルシー流速として AMD の流速は 1.0 m/日を超えた（図 3-8c)。この流量は、実測されている AMD の 0.091 m^3/min に相当する。掘削坑道（-2 L 坑道、-3 L 坑道、及び 5 L 坑道）を埋め戻した後、降雨量の多い時期の AMD 流量は、埋め戻し前の AMD 流量の 64.9 %（35.1 %の減少）である 0.059 m^3/min と計算された。降雨量が少ない時期では、AMD の流量は埋め戻し後 0.059 m^3/min と計算された。これは、埋め戻し前の流量の 95.1 %である（4.9 %の減少)。降雨の量が多い時期、少ない時期にかかわらず、埋め戻し後に AMD の流量が減少した。特に、降雨量が多い時期には地下の掘削された空間の埋め戻しがより効果的であっ

た。一方、地下水位は、採掘された空間が埋め戻された後に上昇した（図 3-8b）。さらに、-2 L 坑道付近の地下水流速は、埋め戻し後に減少した（図 3-8c）。地下水位が高くなれば、大気中の酸素と地下の硫化鉱物との間の反応を緩和する可能性がある。したがって、地下水位の上昇は AMD の形成を抑制する可能性がある。地下水が飽和している範囲で DO（溶存酸素）が消費された場合、新たな酸素の供給はなく、黄鉄鉱の酸化反応は発生が限定される。黄鉄鉱の酸性化の量を推定するには、地化学反応のモデル化や実験(Tabelin and Igarashi, 2009[12], Tabelin et al., 2017[13], Tabelin et al., 2017[14])のような地球化学的検討が必要である。

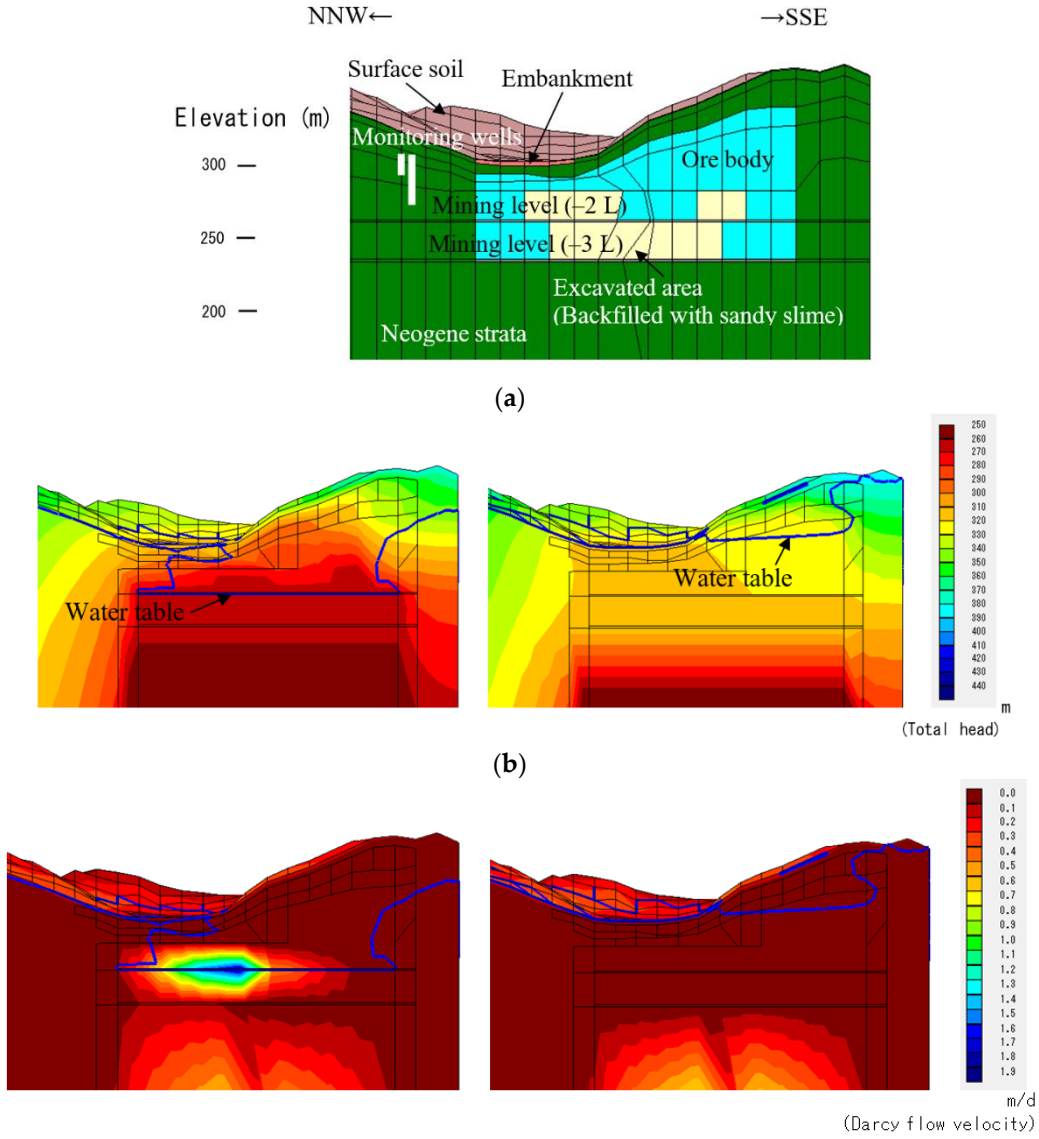

図 3-8　地下水流動解析結果の鉛直断面図：(a)地下水流動解析モデルの鉛直断面、(b)埋め戻し前（左）と埋め戻し後（右）の全水頭値の分布、(c)埋め戻し前（左）と埋め戻し後（右）のダルシー流速の分布

AMD の実測値は、図 3-8 に示すように、降雨量の多い時期と降雨量の少ない時期で約 2 倍、地下水流動解析では 1.5 倍の差を示した。降雨量の多い時期と降雨量の少ない時期での AMD の量は、埋め戻し後には降雨量の影響をあまり受けなく、降雨量の多寡に関わらず、ほぼ同じであった。

地下水流動解析の結果、地下の掘削された空間の埋め戻しは AMD の流量を減らすことに効果的であり、地下水位の上昇により AMD の生成を防ぐことも期待され得ることが示唆された。掘削された地下空間や割れ目などの傾斜した透水性ゾーンが休廃止鉱山にある場合、AMD の発生量を減らす方法として埋め戻し方法は有望である。この結果に基づいて、

地下空間を埋め戻す適切な方法を設計、実行して、休廃止鉱山において AMD の負荷を軽減することができる。AMD の生成に対する地下の掘削された空間の埋め戻しの影響は、各鉱山に固有の地質状況と水理地質に依存するため、埋め戻しの効果を定量的に評価するためには、この方法をさまざまなサイトに適用する必要がある。

3.5 まとめ

秋田県の尾去沢鉱山を対象とした地下水流動解析における充てん効果の予測解析の結果、次のことがわかった。

1. 複数の地層と掘削坑道を含む 3 次元メッシュモデルを構築した。キャリブレーションされた地下水流動解析モデルの再現性を確認した結果、休廃止鉱山周辺の地下水位と AMD の流量の両方が、降雨量の多い時期及び少ない時期の両方において実測値と一致した。
2. 本休廃止鉱山では、地下の掘削された空間を埋め戻した後の AMD は、降雨量の多い時期には 30%以上、降雨量の少ない時期には 5%減少することが分かった。
3. 地下水位の上昇により、地下水の酸性化が抑制される可能性が考えられる。これらの結果は、地下の掘削された空間の埋め戻しが対象とした休廃止鉱山の AMD の削減に効果的であることを示唆していた。

引用文献

1. Arribas, A.; Mizuta, T. Potential for Porphyry Copper Deposits in Northern Tohoku (or the Exploration Potential for Base and Precious Metal Deposits in Japan 2020). Resour. Geol. 2018, 68, 144-163.
2. Shimizu, H.; Matsunaga, E. Observations on the Tanosawa veins at the Osarizawa mine. Min. Geol. 1964, 14, 126-113.
3. Saito, S. The Changes of a Community with the Decline of its Mining Industry-A Case of the Osarizawa Mining Industry Ltd. Ann. Tohoku Geogr. Assoc. 1979, 31, 1-7.
4. Yamaguchi, K.; Tomiyama, S.; Metsugi, H.; Ii, H.; Ueda, A. Flow and geochemical modeling of drainage from Tomitaka mine, Miyazaki, Japan. J. Environ. Sci. 2015, 36, 130–143.
5. Umeda, K.; Yanagisawa, K.; Yoneda, S. Creation of permeability coefficient database for Japanese soils. J. Groundw. Hydol. 1995, 37, 69–77.
6. Ethier, M.-P.; Bussière, B.; Broda, S.; Aubertin, M. Three-dimensional hydrogeological modeling to assess the elevated-water-table technique for controlling acid generation from an abandoned tailings site in Quebec, Canada. Hydrogeol. J. 2018, 26, 1201–1219.

7. Tomiyama, S.; Ii, H.; Koizumi, Y.; Metsugi, H. Modeling of groundwater recharge and discharge in Tomitaka mine, Miyazaki Prefecture. J. Groundw. Hydol. 2010, 52, 261–274.
8. Van Genuchten, M.T. A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 1980, 44, 892–898.
9. Fala, O.; Molson, J.; Aubertin, M.; Bussière, B. Numerical modelling of flow and capillary barrier effects in unsaturated waste rock piles. Mine Water Environ. 2005, 24, 172–185.
10. Imai, H.; Amemiya, K.; Matsui, H.; Sato, T.; Saegusa, H.; Watanabe, K. The proposals relevant to seepage flow simulation in rockmass around tunnel under unsaturated condition. Method for estimating unsaturated seepage parameters of stones and setting of boundary condition on tunnel wall. J. Jpn. Soc. Civ. Eng. C Geotech. 2013, 69, 285–296.
11. Nishigaki, M.; Hishiya, T.; Hashimoto, N.; Kohno, I. The numerical method for saturated-unsaturated fluid density dependent groundwater flow with mass transport. J. Jpn. Soc. Civ. Eng. 1995, 511, 135–144.
12. Tabelin, C.B.; Igarashi, T. Mechanisms of arsenic and lead release from hydrothermally altered rock. J. Hazard. Mater. 2009, 169, 980–990.
13. Tabelin, C.B.; Sasaki, R.; Igarashi, T.; Park, I.; Tamoto, S.; Arima, T.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Simultaneous leaching of arsenite, arsenate, selenite and selenate, and their migration in tunnel-excavated sedimentary rocks: I. Column experiments under intermittent and unsaturated flow. Chemosphere 2017, 186, 558–569.
14. Tabelin, C.B.; Sasaki, R.; Igarashi, T.; Park, I.; Tamoto, S.; Arima, T.; Ito, M.; Hiroyoshi, N. Simultaneous leaching of arsenite, arsenate, selenite and selenate, and their migration in tunnel-excavated sedimentary rocks: II. Kinetic and reactive transport modeling. Chemosphere 2017, 188, 444–454.

第 4 章　秋田県尾去沢鉱山における坑道充てんが AMD の水質回復に与える効果予測

4.1 背景

本章では、坑道を埋め戻す前と埋め戻し後にそれぞれ鉱山から流出した AMD の水質を比較した。第 3 章で評価した地下水流動を組み込んだ 3 次元の地化学解析モデルを作成した。休廃止鉱山の周辺の水質（pH、全 Fe、SO_4^{2-}）の測定値と計算値と比較し、再現性を確認した後、古い坑道を埋め戻した際に AMD の水質が改善されるかどうかを評価した。坑道を埋め戻すことによって、休廃止鉱山から流出する AMD の流量が減少するだけではなく、AMD の水質がどの程度改善するかを評価することにより、処理施設の負担の改善が定量的に予測可能となる。

4.2 鉱山の概要

対象とした休廃止鉱山は、第 3 章と同一である。図 4-1 に示すように、日本の東北地方に存在する休廃止鉱山である。地表から 60 m と 150 m の深さ（それぞれ-2 L と-5 L レベル）で坑道が存在し、-5 L レベルの坑道を酸性の地下水が通過し、その坑口まで到達し、AMD として排出されている。降水は新第三紀層を通過し、降水起源の地下水は、新第三紀層内の古い坑道（-2 L 及び 5 L レベル）に集水している（図 4-2)。

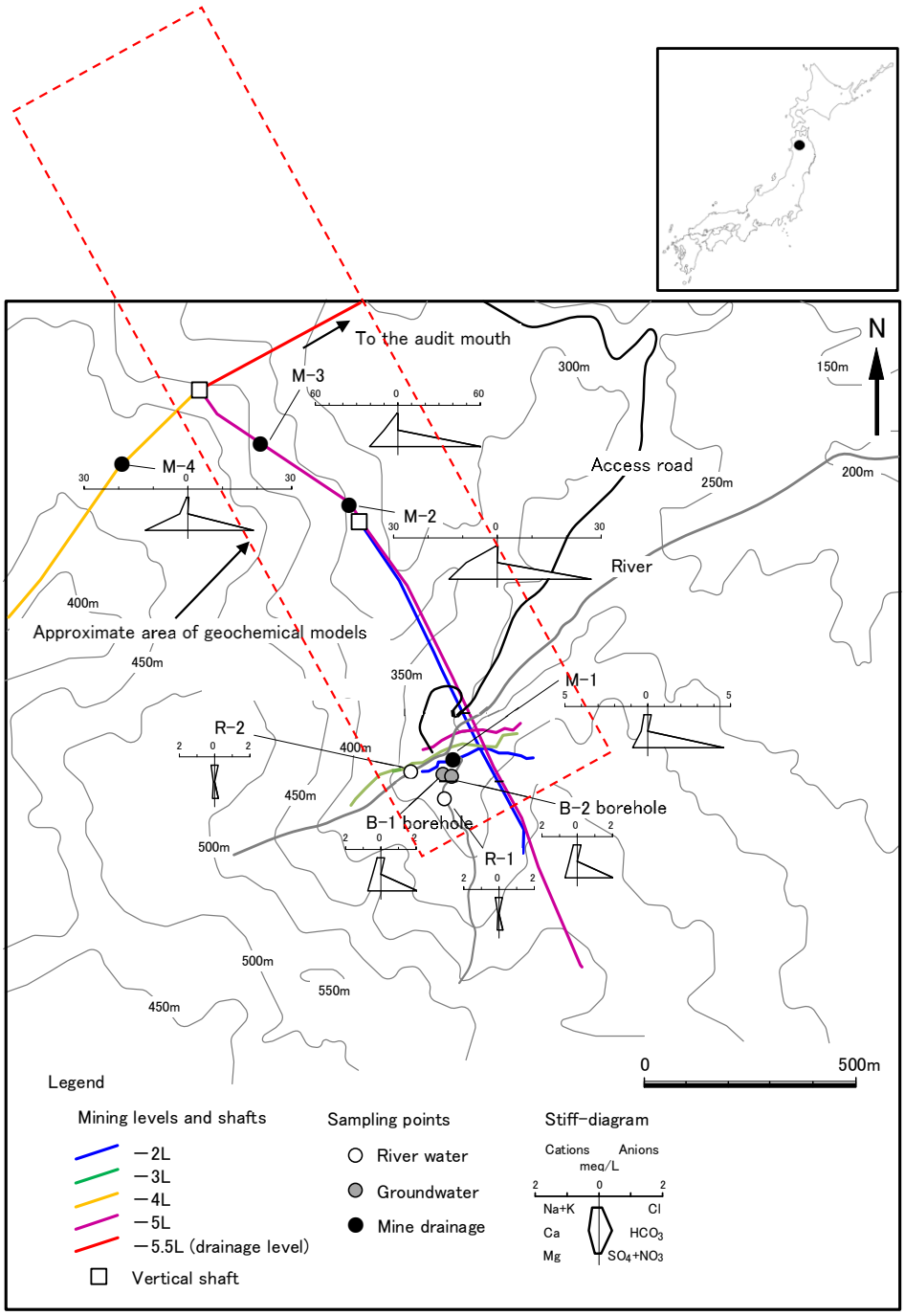

図 4-1 休廃止鉱山内における坑道分布、水試料の採取場所とヘキサダイヤグラム

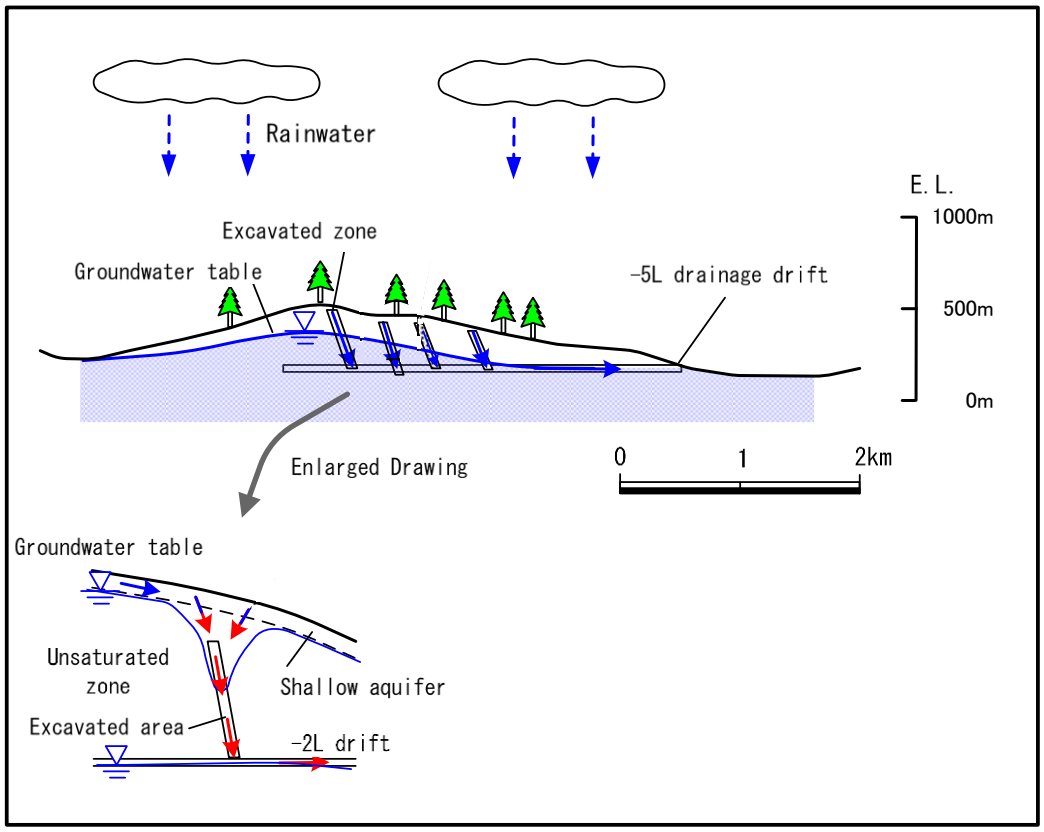

図 4-2　地下水流動の概念図

4.3 調査及び解析方法

4.3.1 採取場所と分析方法

岩石と反応する前の水として、河川水（R-1 及び R-2）を地表水として採水した。さらに、浅い深度の地下水（B-1 及び B-2）を、地表と地下の坑道の間の範囲で採水した。坑道中の AMD から採水した試料（M-1、M-2、M-3、及び M-4）は、岩石と反応した後の水として採水した。採水場所を図 4-1 に示す。2014 年 11 月 24 日と 26 日に 8 つの水試料を採水した。河川の水試料（R-1 と R-2）は地表で採水した。地下水試料（B-1 及び B-2）は、-2 L レベルの坑道よりも浅い深度で採水した。B-1 試料は、GL-46.0 ～ -51.5 m に設置されたストレーナを備えたボーリング孔からベイラーを使用して採水した。B-2 試料は、GL-2.0 ～ -15.2 m に設置されたストレーナを備えたボーリング孔からベイラーを使用して採水した。M-1 試料に関しては、まず、試錐孔を掘削した後、-2 L 坑道の地下水が約 20～30 cm の深さまで回復したことを確認した後、-2 L 坑道内の AMD をベイラーで採水した。坑道内のその他の AMD 試料（M-2、M-3、及び M-4）は、-4 L または-5 L レベルの坑道に徒歩で侵入した後にボトルで採水した。

採水試料の温度、pH、電気伝導度（EC）、及び酸化還元電位（ORP）を測定した後、

採水した水試料を、酸洗浄及び事前に同じ採水試料で共洗いした 2 本の 100 mL ポリエチレンボトルに移した。pH は KS701（新電元工業製）を使用して測定し、EC と水温は堀場アドバンストテクノ製 B-173 を使用して測定した。ORP は DKK-TOA 社製 RM-12P を用いて測定した。重炭酸イオン（HCO_3^-）濃度は、0.01 M（mol/L）の塩酸（HCl）溶液で滴定することにより、アルカリ度から計算した。主要な陰イオンである Cl^-、SO_4^{2-}、及び NO_3^-は、イオンクロマトグラフ（Dionex 社製の DX-120）によって測定した。主要な陽イオン Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、全 Fe 及び Pb の濃度は、ICP-MS（Agilent Technologies 製の Agilent 7700X）で測定した。

4.3.2 岩石試料の分析方法

図 4-1 に示すように、B-1 孔は、古い坑道の上部にある。古い坑道へ集水されていく雨水は、B-1 孔を含む領域を通過する。これは、雨水が B-1 孔の周辺の岩石と反応することを意味する。したがって、B-1 孔のコア試料は、雨水と反応する代表的な岩石の 1 つと考えられる。

B-1 孔の深さ GL -9.00～-9.07 m のボーリングコア試料の鉱物学的特性を X 線回折（XRD）によって分析した。分析には XRD6000（島津製作所製）を使用した。新第三紀層を構成する凝灰角礫岩のコア試料は、鉱山の採掘範囲の上部に位置し、コア試料中の高角度（傾斜 60°及び 90°）の亀裂には水酸化鉄が沈殿している。Yokoyama et al.(2011)[1]は鉱山周辺の岩石の化学組成を報告している。

4.3.3 地化学解析方法

表 4-1 に示すように、3 次元モデルを使用した地化学解析は、(1) 古い坑道を埋め戻す前、(2) 古い坑道を埋め戻した後、(3) 古い坑道を方解石が含まれる材料で埋め戻した後、の計 3 ケースで実行した。ケース 1 は、AMD の現在の水質を再現するために実施した。ケース 2 とケース 3 では、地下空間を埋め戻した後の AMD の水質の改善が起こるかどうかを解析した。ケース 3 では、坑道を充填する材料に方解石が含まれているとしたため、充填材の pH 緩衝能力が評価された。地下水と新第三紀の岩石の間の地球化学反応は、地化学解析コード PHAST(Parkhurst et al., 2010)[2]を使用した。PHAST は、3 次元の地下水流動場における溶質の輸送と地化学反応を解析することができる。PHAST は、PHREEQC と HST3D で構成される。地化学反応は PHREEQC で解析される(Parkhurst and Appelo, 1999)[3]。地下水流動と溶存物質の輸送は HST3D によって計算される(Kipp, 1997)[4]。PHAST においては、まず、地下水流速が計算され、その後、溶質の輸送が計算され、最後に、地化学反応が計算される。これらの一連の手順は、シミュレーションが終了するまで繰り返される。

表 4-1　解析ケース一覧

Case	Target	Content
1	Reproducing current quality of AMD	Before backfilling
2-1	Estimating improved quality of AMD	After backfilling
2-2	Same as above	After backfilling with calcite

地下水は採掘領域に浸透し、-2 L 坑道と、坑道間を接続する立坑を経由して、-5 L 坑道まで流れ落ちる。-2 L トンネルの周囲では、不飽和帯が発生する。

地下水流動に関する概念モデルを、境界条件とともに図 4-3 に示す。立坑からの雨水の浸透によって、AMD を形成する地下水が供給されていると考えて、立坑周辺の領域をモデルの範囲とした。解析モデルの水平面における境界は、図 4-1 に赤い点線で示した。坑道は、坑口へ直接到達する。境界条件を表 4-2 に示す。坑道を埋め戻す前の地下水位は低かったが、坑道を埋め戻すことで地下水位は上昇した(Yamaguchi et al., 2020)[5]。2014 年 8 月に坑口で測定された 0.091 m^3/min の AMD 流量[5]を、坑口での一定流量の境界条件として設定した。地下水位より上には、地下水が大気と接触している不飽和帯がある。不飽和帯の地下水の溶存酸素濃度は大気中の酸素と平衡状態にあるとし、大気中の酸素分圧に応じた飽和度 100%に等しいとした。

地下水流動に関して、解析モデルの全領域において、全水頭の初期条件はゼロとした。地化学シミュレーションの初期条件として、河川水の組成（表 4-6 の R-1）が解析モデル内のすべての領域に分布していると仮定した。XRD の結果に基づき、初期の鉱物組成を設定した。

表 4-3 は、地質媒体の空隙率と透水係数を示している。新第三紀（凝灰角礫岩）の透水係数は、掘削ボーリング中に水注入法で測定され、測定値は 9.2×10^{-9} m/s であった[5]。地下水位と坑道の坑口からの AMD の流量は、透水係数の感度解析を実施した地下水流動解析によって解釈された[5]。凝灰角礫岩の空隙率は 3.6 %とした(Kojima and Nakao, 1995)[6]。地化学解析モデルの初期鉱物の鉱物組成は、XRD の結果に基づいて決定した。表 4-4 は、地化学解析モデルにおける初期鉱物及び二次鉱物を示している。初期の鉱物は徐々に地下水に溶解し、ある鉱物の飽和度が正になると、過飽和の二次鉱物が空隙内に沈殿する。

表 5 は、地化学反応式、平衡定数、及び地化学解析モデルの速度論的パラメーターを示している。地化学解析モデルでは、黄鉄鉱、クリノクロア、方解石の溶解速度が考慮された。

雨水が地表から浸透し、地下水として採掘地域に浸透すると、不飽和帯の黄鉄鉱などの硫化鉱物と反応して（以下の反応（1）-（4）(Stumm and Morgan, 1995)[7]）、地下水は酸性化し、SO_4^{2-}の濃度が上昇する。酸性化は、Fe、銅（Cu）、亜鉛（Zn）などの重金属の放出を促進する。

$$FeS_2(s) + 7/2O_2 + H_2O = Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+ \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + 1/4O_2 + H^+ = Fe^{3+} + 1/2H_2O \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \quad (3)$$

$$FeS_2(s) + 14Fe^{3+} + 8H_2O = 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ \quad (4)$$

方解石が共存すると、反応（5）に従って AMD に溶解し、H^+が消費される。つまり、pH が上昇する。

$$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^- \quad (5)$$

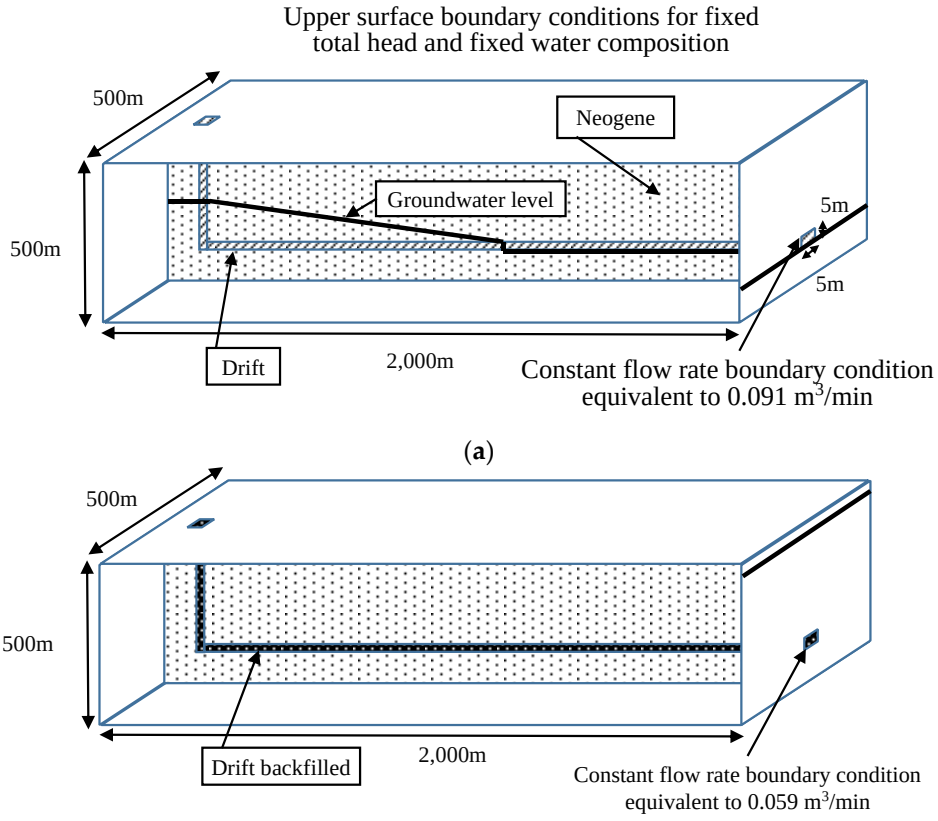

図 4-3　地化学解析モデル（3D モデルの中心部の鉛直断面が示されている）：(a)埋め戻し前、(b)埋め戻し後

表 4-2　地下水流動の境界条件と地化学計算

Boundary	Groundwater Flow Calculation	Geochemical Calculations
Upper surface	Total head fixed	Fixed composition of river water (R-1 in Table 6) in equilibrium with atmospheric CO_2
The exit of the mine where AMD is released (5 m × 5 m)	Fixed flow rate (before backfilling: 0.091 m^3/min; after backfilling: 0.059 m^3/min) [5]	same as above
Side and bottom surfaces	Impermeable	Zero concentration gradient

表 4-3　透水係数と空隙率

Materials	Hydraulic Conductivity	Porosity
Neogene	9.2×10^{-9} m/s [5]	0.036 [6]
Drift (before backfilling)	1×10^{-3} m/s (The hydraulic conductivity was set to be significantly larger than that of the surrounding Neogene.)	0.80 (Although the porosity in the old drift has not been measured, the wall surface has collapsed in some places, so 0.8 was assumed.)
Drift (after backfilling)	1×10^{-3} m/s (Since the groundwater flow field after backfilling is controlled by the flow rate with the same boundary conditions, the hydraulic conductivity was set to be the same as before backfilling.)	0.15 (Since there was no reference value of porosity after backfilling, the porosity in mortar (Sugiyama et al., 2004)[8] was used here.)

表 4-4　地化学計算で考慮した鉱物

Initial minerals in the Neogene in cases 1, 2-1 and 2-2	Pyrite	10 wt% (Percentage estimated by the results of XRD)
	Clinochlore (Chlorite identified by XRD is modeled.)	5 wt% (same as above)
Initial mineral in drift after backfilling in case 2-2	Calcite	65.5 % (Ito et al., 2008)[9]
Secondary minerals that appear when supersaturated in cases 1, 2-1 and 2-2	$Fe(OH)_3$	-

表 4-5　地化学反応においてモデル化した反応とパラメーター

鉱物		化学反応式	平衡定数の対数	速度論的パラメーター [1]	
				k (mol/(m²·s))	n
Initial minerals (Neogene)	Pyrite	$FeS_2 + H_2O = 0.25H^+ + 0.25SO_4^{2-} + Fe^{2+} + 1.75HS^-$	−24.6534	[2]	
	Clinochlore	$Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8 + 16H^+ = 2Al^{3+} + 3SiO_2 + 5Mg^{2+} + 12H_2O$	67.2391	$10^{-11.11}$ (U.S.G.S., 2004)[10]	0.5 [10]
Initial mineral (drift after backfilling)	Calcite	$CaCO_3 + H^+ = Ca^{2+} + HCO_3^-$	1.8487	$10^{-0.3}$ [10]	1 [10]
Secondary mineral that appear if supersaturated	$Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$	5.6556	Reactions reaching equilibrium	

[1] The rate equation is from Lasaga (1984) [11]. Rate = $k\,A\,(a_{H^+})^n(1 - Q/K)$, where Rate is the mineral reaction rate, k is the rate constant, A is the mineral surface area, $(a_{H^+})^n$ is the dependence of the mineral dissolution rate on the activity of H^+, Q is the ion activity product, and K is the equilibrium constant.

[2] Equation in the case of oxygen present is Rate = $6.3 \times 10^{-4} \times m(Fe^{3+})^{0.92} \times (1 + m(Fe^{2+})/10^{-6})^{-0.43}$. Equation in the case without oxygen is Rate = $1.9 \times 10^{-6} \times m(Fe^{3+})^{0.28} \times (1 + m(Fe^{2+})/10^{-6})^{-0.52} \times m(H^+)^{-0.3}$. Here, $m(Fe^{2+})$, $m(Fe^{3+})$, and $m(H^+)$ are the molality of Fe^{2+}, Fe^{3+}, and H^+ (Williamson and Rimstidt, 1994)[12].

4.4 結果

4.4.1 採水試料の水質分析結果

河川、地下水、及び坑廃水の水試料の水質を表 4-6 に示す。ヘキサダイヤグラムを図 4-1 に示し、トリリニアダイヤグラムを図 4-4 に示す。河川水試料（R-1 及び R-2）は、pH 4.2～4.9、EC 6.5～9.0 mS/m、ORP +329～+388 mV、温度 13.1～13.8 °C の範囲であった。陽イオンの主要な成分は Na イオンで、陰イオンの主要な成分は SO_4^{2-}であった。河川水の試料は Na-SO_4 型であり、全 Fe 濃度は 0.05～0.15 mg/L の範囲であった。Pb 濃度は 0.01 以下から 0.02 mg/L の範囲であった。

深い深度の地下水（B-1）と浅い深度の地下水（B-2）は、いずれも河川水よりも pH は 3.5～3.7 と小さく、Mg-SO_4 型を示した。全 Fe 濃度は 4.6～4.8 mg/L であり、河川水よりも高かった。Pb 濃度は 0.08～0.34 mg/L であり、河川水よりも高かった。

坑道内の水試料（M-1、M-2、M-3、及び M-4）の pH は、3.3～3.9、EC は 46～375 mS/m、ORP は +301～+523 mV、温度 9.8–15.0 °C の範囲であった。-2 L 坑道から採水した M-1 試料は、他の水試料（M-2、M-3、及び M-4）よりも SO_4^{2-}濃度が低かった。坑道から採水した試料の全 Fe の最大濃度は 610 mg/L であり、Pb 濃度は 0.22～0.58 mg/L であった。

表 4-6　採水試料の分析結果

Sample No	Locality	pH[1]	EC (mS/m) [1]	ORP (mV) [1]	Temp (°C) [1]	Chemical composition (mg/L)[1]									
						Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Cl^-	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	T-Fe	Pb
R-1	River	4.2 ± 0.1	9.0 ± 0.7	388 ± 36	13.8 ± 5.2	4.5 ± 0.3	0.5 ± 0.0	1.5 ± 0.2	1.3 ± 0.0	6.9 ± 0.2	<5	11 ± 0.7	1.4 ± 0.1	0.15 ± 0.11	0.02 ± 0.01
R-2	River	4.9 ± 0.2	6.5 ± 0.4	329 ± 31	13.1 ± 4.3	4.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.1	7.4 ± 0.1	<5	11 ± 0.7	0.2 ± 0.0	0.05 ± 0.04	<0.01
B-1	Deep depth well (GL– 46.0~51.5 m)	3.5	33	530	10.3	4.8	0.9	9.4	9.0	7.5	<5	100	0.1	4.6	0.08
B-2	Shallow depth well (GL– 2.0~15.2 m)	3.7	37	504	9.7	5.0	0.8	8.9	8.4	7.7	<5	99	<0.1	4.8	0.34
M-1	Mining level (−2 L)	3.3	46	523	9.8	5.0	0.9	7.9	11	7.8	<5	220	0.7	300	0.58
M-2	Mining level (−5 L)	3.6 ± 0.1	233 ± 8	404 ± 26	12.6 ± 0.5	9.7 ± 0.2	8.7 ± 0.5	200 ± 28	180 ± 14	6.9 ± 0.4	<5	1250 ± 71	<0.1	22 ± 15	0.38 ± 0.01
M-3	Mining level (−5 L)	3.9 ± 0.1	375 ± 45	301 ± 7	15.0 ± 0.3	19	9.6	200	250	7.3	<5	2900	<0.1	610 ± 24	0.55 ± 0.04
M-4	Mining level (−4 L)	3.5 ± 0.2	190 ± 10	407 ± 25	12.5 ± 0.3	7.8 ± 0.2	3.5 ± 0.5	49 ± 2	160 ± 14	10 ± 1	<5	890 ± 28	<0.1	27 ± 6	0.22 ± 0.01

[1] Data are expressed in average ± standard deviation.

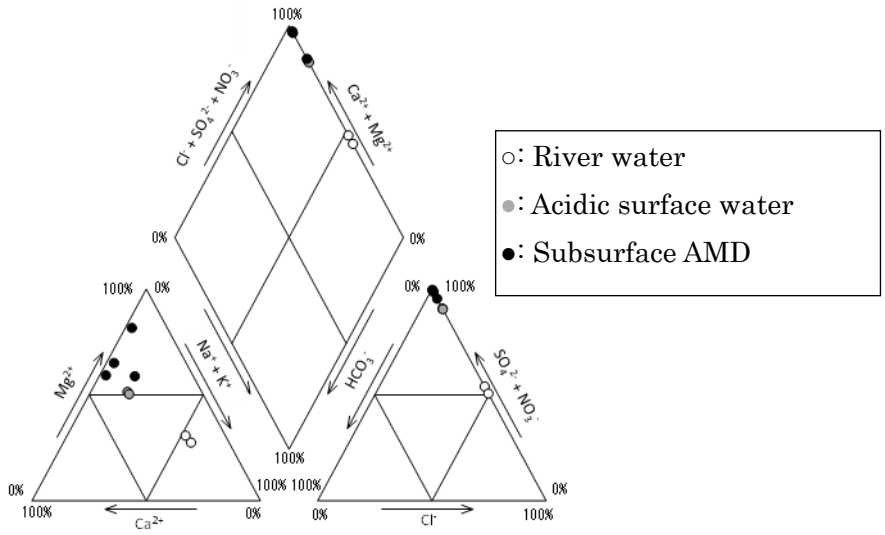

図 4-4　採水試料の水質特性を示すトリリニアダイヤグラム

4.4.2 鉱物組成

XRD の結果によると、検出された鉱物のほとんどは石英（Qz）であり、少量の黄鉄鉱、雲母（Mc）、及び緑泥石（Chl）が検出された（表 4-7 及び図 4-5）。地下水の酸性化を引き起こす黄鉄鉱は、地化学反応として解析モデルにおいてモデル化した。緑泥石はシート状ケイ酸塩鉱物のグループであり、緑泥石の端成分の 1 つであるクリノクロア(Brigatti et al., 2013)[13]としてモデル化した。

表 4-7　X 線回折の結果

Sample No	Depth	Qz [1]	Pl	Kf	Py	Mc	Chl
B-1 borehole	GL −9.00~−9.07 m	◎ [2]	−		＋	＋	−

[1] Qz: Quartz, Pl: Plagioclase, Kf: K-feldspar, Py: Pyrite, Mc: Mica, and Chl: Chlorite. [2] ◎: very large amount, ＋: small amount, and −: trace amount.

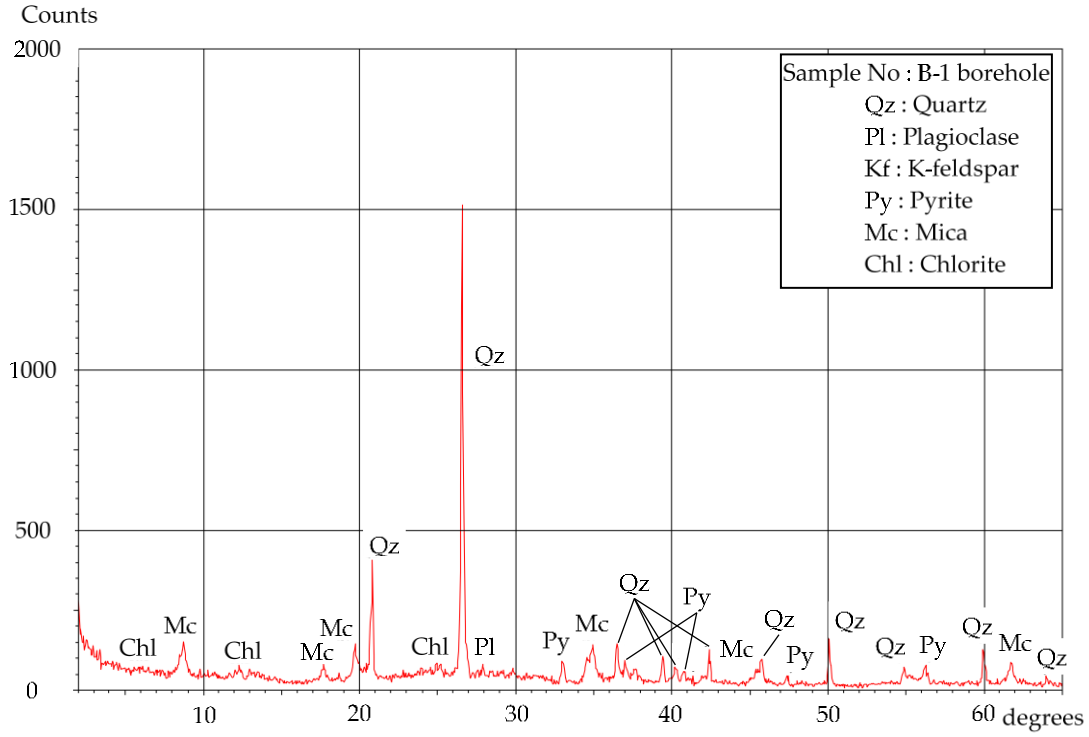

図 4-5　B-1 孔から採取されたコア試料の X 線回折分析結果

4.4.3 坑道を埋め戻す前の計算結果

地下水流動解析の結果によると、地下水は透水性の高い立坑と水平方向の坑道を周囲の岩盤中よりも大きな流速で移動し、坑道の坑口に到達した。

地化学解析の結果から、地表面から浸透した雨水がより深い層に移動するにつれて酸性になることが示された。水平坑道より下部の深い位置に分布する地下水は、大気中の酸素と接触しないため、中性を維持している。図 4-6 は、t = 50 年での pH、全 Fe 濃度、SO_4^{2-} 濃度、及び溶存酸素濃度の分布の結果を示している。地化学解析で解析結果として得られた pH の分布は 50 年後もほぼ一定であった。

図 4-6a に示されている坑道の坑口での計算結果として得られた pH は約 4 であり、これは坑道内の AMD として測定された 3.3～3.9 の pH（表 4-6）とほぼ同じである。地下水中の全 Fe 濃度の分布を図 4-6b に示す。坑道から排出される坑廃水の全 Fe 濃度は、約 0.002 mol/L（約 110 mg/L）と計算された。実測された分析値は 22 mg/L から 610

mg/L であり（表 4-6)、計算の結果得られた全 Fe 濃度と分析値は一致した。地下水の SO_4^{2-}濃度の分布を図 4-6c に示す。坑道の坑口での SO_4^{2-}濃度は 0.003 mol/L～0.005 mol/L（約 290～490 mg/L）の範囲で解析結果として得られ、220～2900 mg/L の実測値とほぼ一致した。計算結果として得られた SO_4^{2-}濃度は、全 Fe 濃度が高い領域で高い値を示し、黄鉄鉱の溶解とともに全 Fe と SO_4^{2-}の両方の濃度が増加していることが示されている。大気が存在する不飽和な範囲では、地下水の pH は酸性であり、範囲として一致していた。これらは、岩石中の黄鉄鉱が不飽和帯に存在する大気中から供給された酸素によって酸化され、酸性の地下水につながることを示している。地下水中の溶存酸素濃度の分布は、酸性の地下水が分布している地域で高かった（図 4-6d)。地下水の酸化還元電位が高いと黄鉄鉱の溶解が促進される(Chandra and Gerson, 2010)[14]ため、酸化還元電位を高くする可能性がある溶存酸素濃度が高い領域で、酸性の pH が分布した。これらの地化学解析結果より、地化学モデルにより現状の AMD の発生とその分布が良く再現されていることを示している。

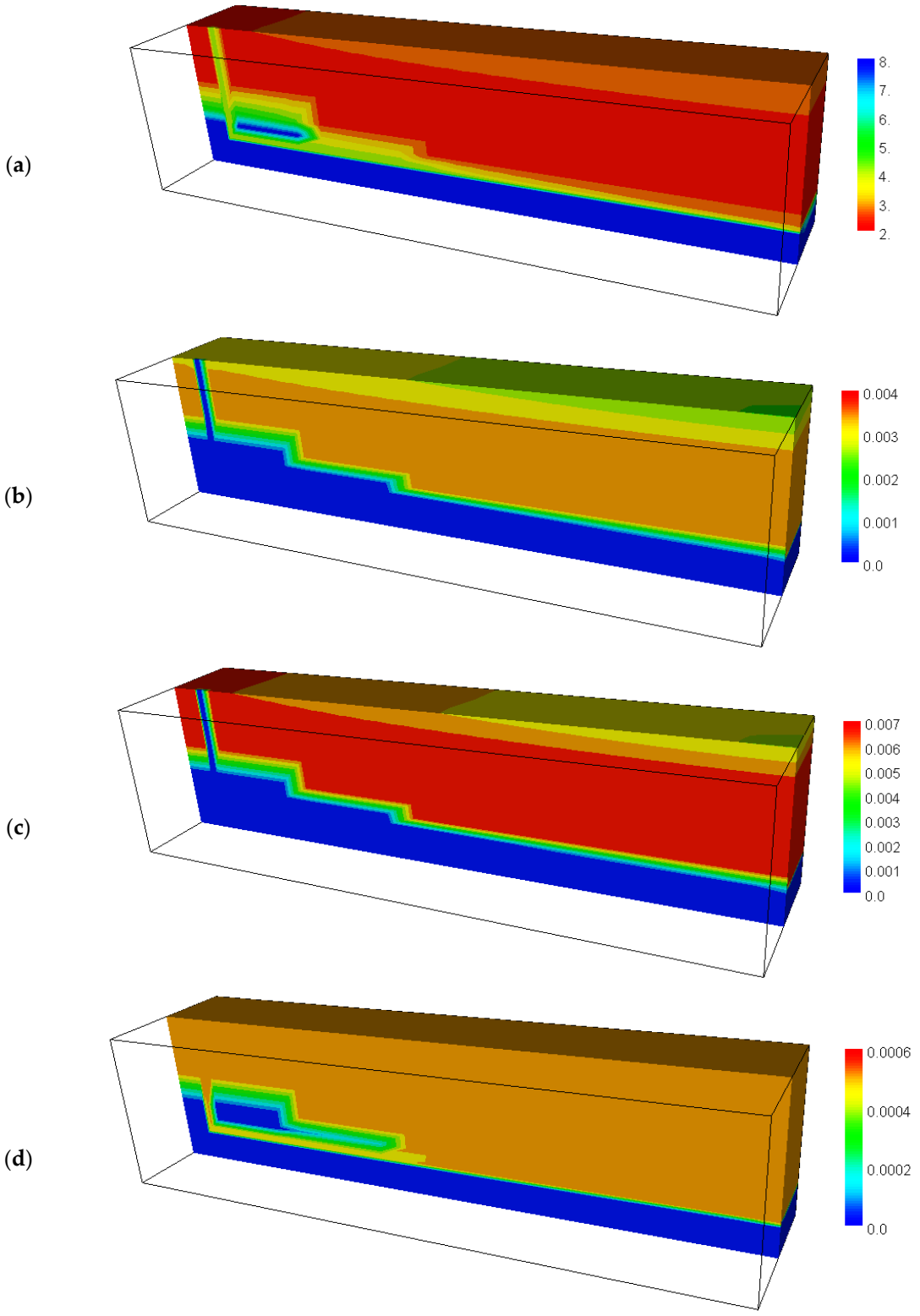

図 4-6　ケース 1 の計算結果：(a)pH、(b)全 Fe 濃度（mol/L）、(c)SO_4^{2-}濃度（mol/L）、(d)埋め戻し前の溶存酸素濃度（酸素原子としての mol/L）

4.4.4 坑道を埋め戻した後の計算結果

埋め戻し前の地下水流動と同様に、地表から浸透した雨水が立坑を通過し、水平方向に分布する坑道中を流れている。坑道中を流れた地下水は、坑道の坑口から流出している。立坑と水平坑道以外の領域での地下水流速は小さかった。

図 4-7 は、t = 50 年での pH と全 Fe 濃度の分布の解析結果を示している。図 4-7a に示すように、大気から供給される酸素は浅い層にのみ分布しているため、地下水は地表近くでのみ酸性となっている。地表付近で酸性となった地下水は、地下水流速が大きい立坑と水平坑道を経由して、より深い深度へ移動している。地化学解析での pH の分布は、50 年後もほぼ一定であった。

埋め戻し後の地化学解析では、坑道中の地下水の pH は、埋め戻し前の pH 3.3～3.8 と比較して、pH4～5 へやや中性に近いほうへ変化した（図 4-7a）。坑道が、坑廃水の中和に使用された後の方解石を含む沈殿物で埋め戻されたものとした解析結果では、pH は約 pH 6 に変化した（図 4-7b）。しかし、石膏がカルサイト中和反応によって生成される場合、中和反応は石膏によって阻害される(Herrera et al., 2007[15], Igarashi et al., 2020[16])。ここでの地化学解析では、埋め戻された坑道における地下水流量が多かったため、方解石の溶解に対する石膏形成の影響は無視した。全 Fe 濃度の分布を図 4-7c、d に示す。坑道の坑口付近では、全 Fe 濃度はケース 2-1 で 0.0004 mol/L 以下、ケース 2-2 で 0.0004 mol/L 以下であり、どちらも埋め戻し前よりも充分に低い値となった。

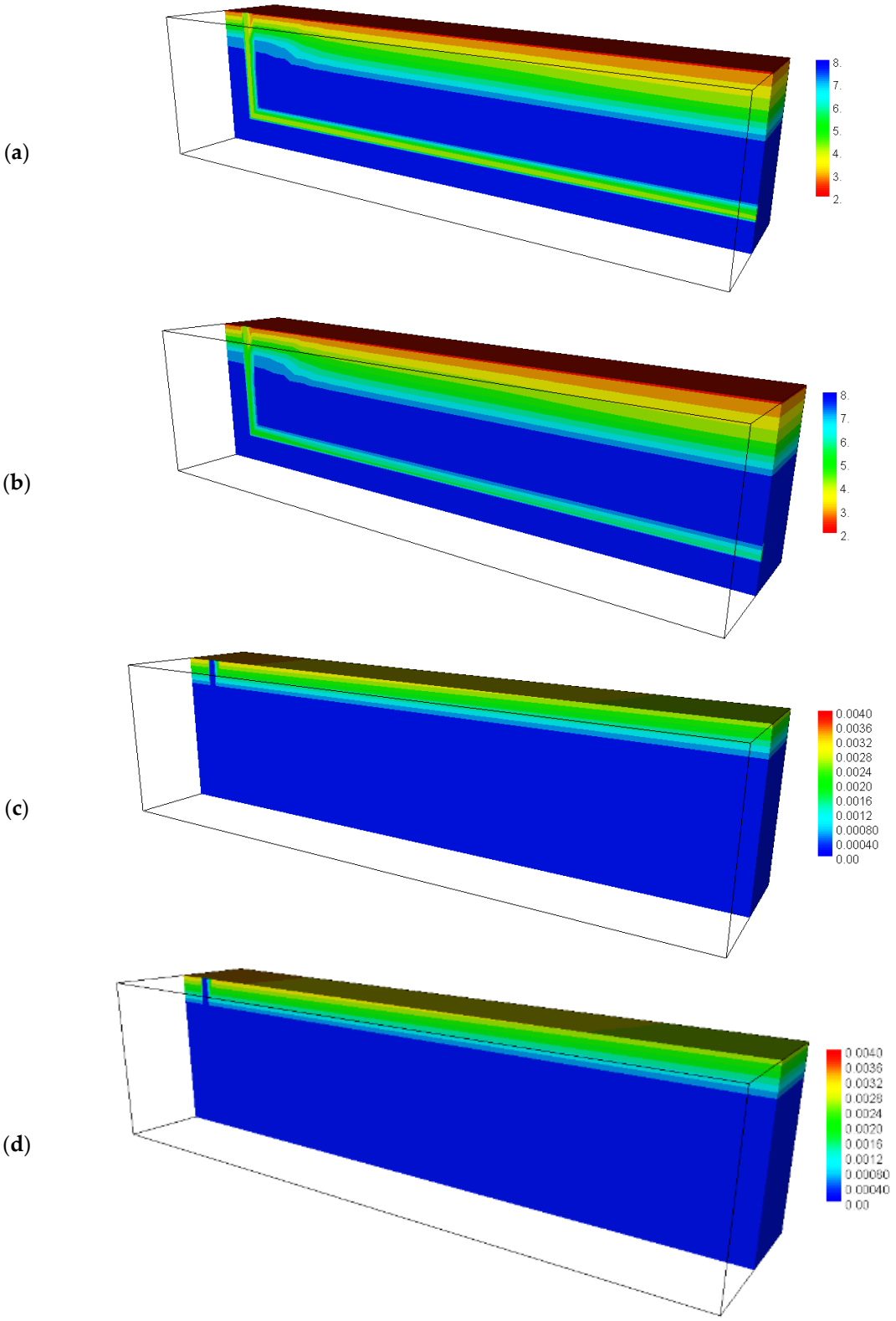

図 4-7　t = 50 年での埋め戻し後の pH と全 Fe 濃度の分布：(a)pH（ケース 2-1）、(b)pH（ケース 2-2）、(c)全 Fe 濃度（mol/L）（ケース 2-1）、(d)全 Fe 濃度（mol/L）（ケース 2-2）

4.4.5 坑道の埋め戻し前後の二次鉱物の分布

廃坑または閉鎖された鉱山では、特に不飽和帯で黄鉄鉱が溶解すると、地下水が酸性になる。地下水中の全 Fe 濃度は酸性化とともに増加する。埋め戻し前の地化学計算の結果（図 4-8a）によると、地下水の pH がほぼ中性（図 4-8）になると、地下水に溶解していた Fe が水酸化鉄（$Fe(OH)_3$）として沈殿した（図 4-8a）。立坑及び坑道が埋め戻されることによって、地下水位は回復した。埋め戻し前に分布していた不飽和帯が水没して飽和状態になると、地表から酸素が供給されにくくなった。結果として、大気中の酸素は地表面から近い地下水にのみ供給され、地表面に近い範囲では黄鉄鉱は溶解し、浅い範囲でのみ pH は酸性となった（図 4-7a、b）。次に、地下水に溶解した Fe は、より深い深度で $Fe(OH)_3$ として沈殿した（図 4-8b、c）。$Fe(OH)_3$ としての Fe の沈殿は、地下水中の全 Fe 濃度を低下させ、AMD の処理の負担を軽減した。

赤褐色の水酸化鉄が、掘削されたコアの亀裂に沿って沈殿していた。坑道を埋め戻した後、地化学解析結果（図 4-8）から推測されるように、水酸化鉄が広範囲に沈殿すると考えられた。

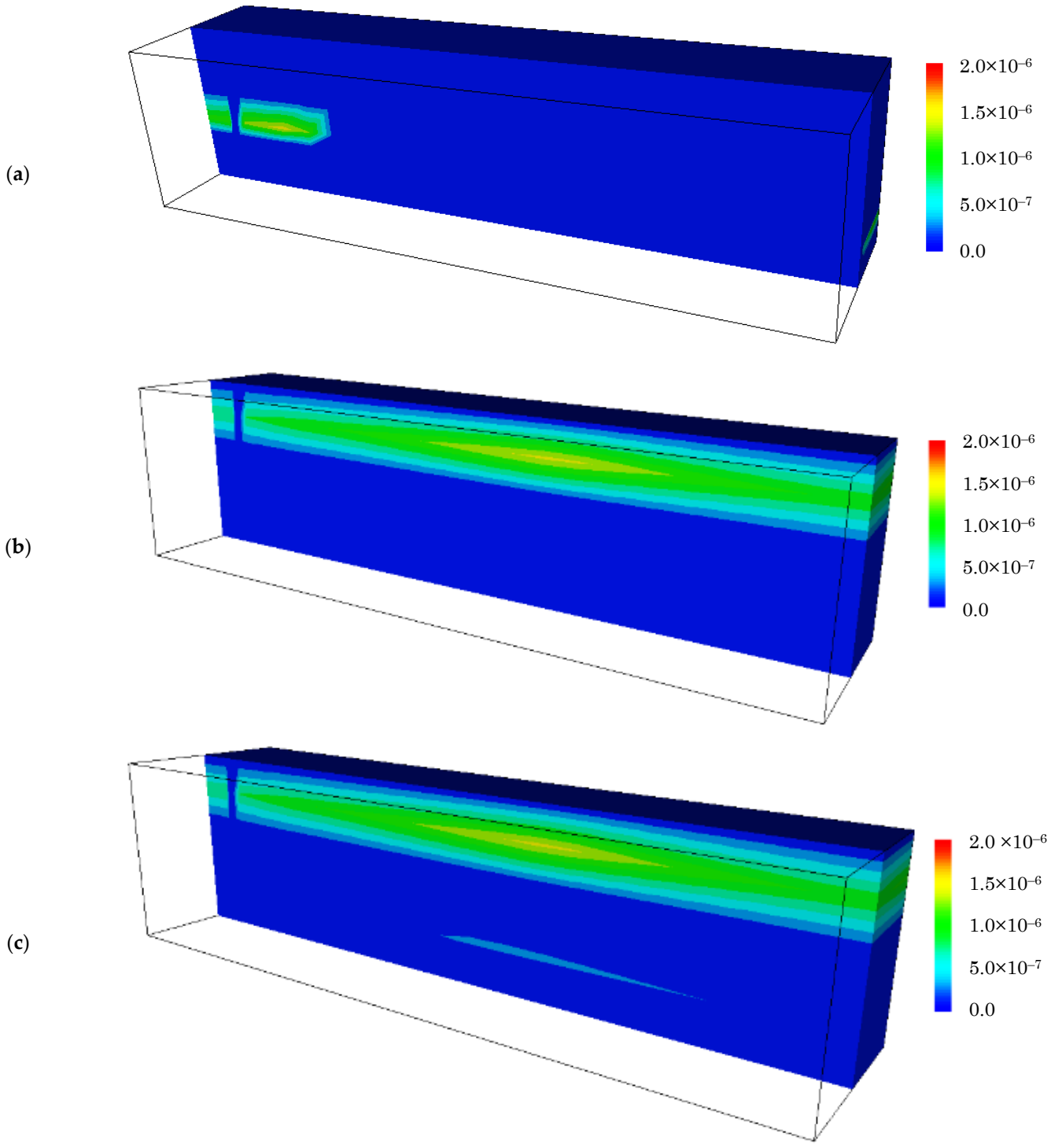

図 4-8　t = 50 年での沈殿した $Fe(OH)_3$（mol/L）の分布：(a)ケース 1、(b)ケース 2-1、(c)ケース 2-2

4.5 考察

坑道から排出される全 Fe 濃度は、図 4-6 に示すように、約 0.002 mol/L（約 110 mg/L）と計算された。坑口での流量 0.091 m^3/min を掛けると、鉱山から排出される Fe の合計は 5.26 トン/年であった。坑道を埋め戻した後の全 Fe 濃度は、ケース 2-1 とケース 2-2 で 0.0004 mol/L（22 mg/L）以下であった（図 4-7）。埋め戻し後、0.059 m^3/min を掛けると、排出される Fe の総量は 0.68 トン/年と計算された。坑道を埋め戻した後、坑廃水に溶解して放出される Fe の総量は 7 分の 1 未満に減少した。

実測値の全 Fe と Pb の間の相関係数を、検出限界未満の Pb を含む R-2 を除いて、表 4-6 の 7 つの試料について計算した。実測された全 Fe と Pb の濃度の相関係数は 0.74 であり、坑道中において全 Fe 濃度が高い場合に Pb の濃度も高い傾向が示された。黄鉄鉱が溶存酸素と接触して溶存を促進した化学反応と同じように、galena が溶解したと推測できる。坑道を仮に埋め戻した場合、地下水位が掘削前の元のレベルに戻れば、大気からの酸素の供給が遮断され、全 Fe と同様に Pb の濃度が低下することが予想される。Fe 沈殿物への Pb の共沈または収着は、液相中の Pb の濃度を制限することが報告されている(Gonzalez et al., 2020)[17]。Fe の沈殿を発生させることによって、鉛の溶存濃度の低下が期待できる。

4.6 まとめ

坑道の埋め戻しにより地下水位が回復した地下水流動解析の結果と合わせて、地化学解析を行った。地下水位が上昇すると、溶存酸素の供給が減少した。その結果、岩石に含まれる黄鉄鉱の溶解は制限された。

坑道を埋め戻す効果により、AMD の流量が減少するだけでなく、AMD の水質も改善された。地化学解析によると、埋め戻し前の AMD の pH 3～4 は pH 4～5 に上昇した。地下水の pH が中性に近づくと、$Fe(OH)_3$ の沈殿が発生し、全 Fe 濃度も低下した。さらに、坑道を埋め戻す材料に方解石を添加すると、pH 5～6 となり AMD の水質がさらに改善された。大気からの酸素の供給が遮断されれば、方鉛鉱の溶解は起こらず、鉛の濃度も合わせて低下すると予想された。

地化学計算の結果から、AMD の処理の負担の軽減を定量的に評価した。坑道を埋め戻した後、全 Fe の総量は 7 分の 1 未満に減少した。AMD に対する地下空間の埋め戻しの影響を評価するために、廃坑や閉鎖された鉱山に地化学モデルを適用することで定量的な推測が可能となる。

引用文献

1. Yokoyama, K.; Takeuchi, S.; Nakai, I.; Tsutsumi, Y.; Sano, T.; Shigeoka, M.; Miyawaki, R.; Matsubara, S. Chemical compositions of electrum grains in ore and placer deposits in the Japanese islands. Natl. Mus. Nat. Sci. Monogr. 2011, 42, 1-80.
2. Parkhurst, D.L.; Kipp, K.L.; Charlton, S.R. PHAST Version 2-A Program for

Simulating Groundwater Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions; U.S. Geological Survey: Denver, CO, USA, 2010; 235p.
3. Parkhurst, D.L.; Appelo, C.A.J. User's Guide to PHREEQC (Version 2)-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations; Water-Resources Investigations Report 99-4259; U.S. Geological Survey: Denver, CO, USA, 1999; 312p.
4. Kipp, K.L. Guide to the Revised Heat and Solute Transport Simulator HST3D-Version 2; Water-Resources Investigations Report 97-4157; U.S. Geological Survey: Denver, CO, USA, 1997; 149p.
5. Yamaguchi, K.; Tomiyama, S.; Igarashi, T.; Yamagata, S.; Ebato, M.; Sakoda, M. Effects of Backfilling Excavated Underground Space on Reducing Acid Mine Drainage in an Abandoned Mine. Minerals 2020, 10, 777.
6. Kojima, K.; Nakao, K. Basics and Practices of Geological Technology; Kajima Institute Publishing Co., Ltd.: Tokyo, Japan, 1995; 391p.
7. Stumm, W.; Morgan, J.J. Aquatic Chemistry, 3rd ed.; Wiley: New York, NY, USA, 1995; pp. 690-691.
8. Sugiyama, T.; Shimizu, S.; Ritthichauy, W.; Tsuji, Y. Determination of Pore Structure Characteristic of Mortar Using a Steady State Migration Test. Proc. JSCE 2004, No.767/V-64, 227-238.
9. Ito, K.; Fukushi, K.; Hashimoto, K.; Tanaka, C.; Ikeda, H.; Sato, T.; Yoneda, T. A Novel Remediation Method for Arsenic Bearing Acid Mine Drainage Learnt from Natural Attenuation Process. J. MMIJ 2008, 124, 519-528.
10. U.S. Geological Survey. A Compilation of Rate Parameters of Water-Mineral Interaction Kinetics for Application to Geological Modeling; U.S. Geological Survey: Denver, CO, USA, 2004; 64p.
11. Lasaga, A.C. Chemical Kinetics of Water-Rock Interactions. J. Geophys. Res. 1984, 89, 4009-4025.
12. Williamson, M.A.; Rimstidt, J.D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta 1994, 58, 5443-5454.
13. Brigatti, M.F.; Galan, E.; Theng, B.K.G. Chapter 2-Structure and Mineralogy of Clay Minerals. In Developments in Clay Science; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; Volume 5, pp. 21-81.
14. Chandra, A.P.; Gerson, A.R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. Surf. Sci. Rep. 2010, 65, 293-315.
15. Herrera, P.S.; Uchiyama, H.; Igarashi, T.; Asakura, K.; Ochi, Y.; Ishizuka, F.; Kawada, S. Acid mine drainage treatment through a two-step neutralization ferrite-

formation process in northern Japan: Physical and chemical characterization of the sludge. Miner. Eng. 2007, 20, 1309-1314.

16. Igarashi, T.; Herrera, S.P.; Uchiyama, H.; Miyamae, H.; Iyatomi, N.; Hashimoto, K.; Tabelin, C.B. The two-step neutralization ferrite-formation process for sustainable acid mine drainage treatment: Removal of copper, zinc and arsenic, and the influence of coexisting ions on ferritization. Sci. Total Environ. 2020, 715, 136877.
17. Gonzalez, R.M.; Canovas, C.R.; Olias, M.; Macias, F. Seasonal variability of extremely metal rich acid mine drainages from the Tharsis mines (SW Spain). Environ. Pollut. 2020, 259, 113829.

第 5 章 結論

5.1 各章の結論

本論文では休廃止鉱山を題材として取り上げ、地下水流動と地化学環境を再現する解析モデルを作成した。本モデルを使用して、坑道の埋め戻しの効果が与える影響を定量的に示す手法を研究した。各章の結論は以下のとおりである。

第 1 章では、休廃止鉱山の酸性の坑廃水量を研究することの必要性を示した。その結果、坑廃水量の減少と、坑廃水の水質改善を、両者同時に解析している研究はほとんど存在していないことが分かった。

第 2 章では、富高鉱山で地下水流動解析と地化学解析で、酸性の坑廃水のメカニズムを研究した。地下の空間の一部を埋め戻す地下水流動解析を実施した結果、坑廃水が減少することが分かった。次に地化学解析を実施した。富高鉱山の坑廃水が酸性化する地化学反応を取り込んだ地化学モデルを作成し、坑廃水の酸性化の地化学反応を明らかにした。その結果、坑道内の通過する坑廃水の特性から、坑道内への酸素の供給遮断とシデライトの共存によって、坑廃水の酸性化は緩和される可能性があることが分かった。

第 3 章では、東北地方の休廃止鉱山を対象とし、地下水流動解析にて、降雨量が多い時期と少ない時期の両者において、坑廃水の量及び地下水位を再現したモデルを作成した。同モデルを使用し、坑道を充てんすることによって低減される坑廃水の量を地下水流動解析から求めた。降水量が多い時期及び少ない時期の両方の時期において、一定量の少ない坑廃水量に抑えられる可能性があることが分かった。坑道の充てんは、坑廃水量の低減とともに、地下水位の上昇をもたらすことが分かった。

第 4 章では、第 3 章と同じ東北地方の休廃止鉱山を対象とし、坑道の充てんによる地下水位の上昇によって、坑廃水の酸性化が緩和される効果を、地化学解析によって定量的に解析した。さらに、全 Fe 濃度の減少から坑廃水中の総量は 7 分の 1 に低減される可能性があることが分かった。

5.2 本研究成果の活用

酸性の坑廃水を排出する鉱山を対象として、地下空間の埋め戻しの効果を評価する手法を以下のような手順に従うと評価できることを明らかにした。すなわち、地下水流動解析と地化学解析を用いて、まず、実測値を再現する解析モデルを構築する。次に、考えられる対策として坑道の充てんを解析モデル上で行う。その結果として得られる坑廃水量の削減効果と、水質の改善効果は、実測値と比較することによって検証できたことから、本手法の有効性、信頼性を構築できた。

具体的には、地下水流動解析として、高透水性の鉱山内の断層あるいは亀裂、坑道などの分布が分かればモデルを作成し、降水量や坑廃水量の実測値を再現するような解析モデルを作成する。休廃止鉱山ごとに異なっている特徴を持つ水みちを把握し、主要な地表水の浸透と地下水の流動をモデル化することが重要である。 地化学解析と地下水流動を同時に行

うモデルにて再現モデルを作成し、地下空間を埋め戻すことによって、坑廃水の水質の改善を定量的に推測することができる。水質の改善は、AMDの処理費の低減につながる。今後、AMDの量が多く、処理費がかかっている休廃止鉱山を対象に、本手法を適用することによって、坑道充填による坑廃水量の低減量と水質の改善効果を定量的に評価することができる。

第 6 章 謝辞

北海道大学大学院工学研究院環境循環システム部門五十嵐敏文教授には、博士後期課程の在学中、授業やゼミにおけるご指導、投稿論文へのアドバイス、本学位論文への助言など、多くのご支援をいただき、感謝に堪えません。社会人と平行してここまで続けることができたのは、先生の導きがあったからと思っています。

学位論文の作成にあたっては、北海道大学大学院工学研究院環境循環システム部門廣吉直樹教授、富山眞吾教授に副査としてご指導いただき、ここに記し、心から感謝申し上げます。研究を進めるにあたり、独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構、応用地質株式会社の方々にはご協力をいただき感謝いたします。所属する三菱マテリアル株式会社の方々には博士後期課程に在籍することを認めていただき、見守っていただいたことに感謝いたします。最後に、家族、友人、両親に感謝をし、謝辞といたします。

2022 年 2 月

山口　耕平