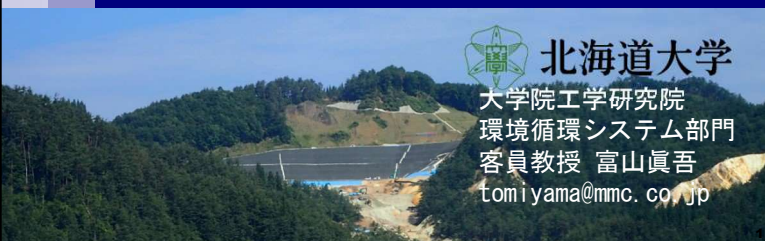




## 02.「北海道内鉱山を対象とした グリーンレメディエーション研究会 による取り組みの紹介」



 **北海道大学**  
大学院工学研究院  
環境循環システム部門  
客員教授 富山真吾  
tomiyama@mmc.co.jp

## 概要

我が国休廃止鉱山の鉱害防止事業はこれまで50年間にわたる産官学の取り組みにより、重篤な災害発生を防止するなど大きな成果を上げてきた。残された千余りの鉱山を改善するべく、経産省事業下の委員会や日本鉱業協会による勉強会などが継続的に行われ、成果が上がっている。これらと時期を同じくして2019年、関係者有志によりグリーン・レメディエーション研究会が立ち上がった。その活動を紹介するとともに、現在進められている北海道内義務者不存在鉱山を対象とした取り組みについて紹介する。

## 研究会設立の背景

- 休廃止鉱山の鉱害防止事業は、国（経済産業省）による『特定施設に係る鉱害防止事業の実施に関する基本方針』を骨幹として取り組まれており、10年ごとの進捗により、大きな成果が上がっています（下図）。
- 一方で坑廃水処理を終了した鉱山は、直近の20年間で6鉱山に留まっており、抜本的な改善が困難であることを示しています。
- このような閉塞感を打破するべく、研究者ら有志によってグリーン・レメディエーション研究会（以下、GR研究会）が立ち上がりました。

	第1次 (当初)	第1次 (見直し)	第2次	第3次	第4次	第5次	第6次
鉱害防止工事	739	435	142	116	51	80	51
坑廃水処理	—	—	—	80	80	79	74

【出典】経済産業省作成(令和4年11月末時点)

鉱害防止事業の進捗

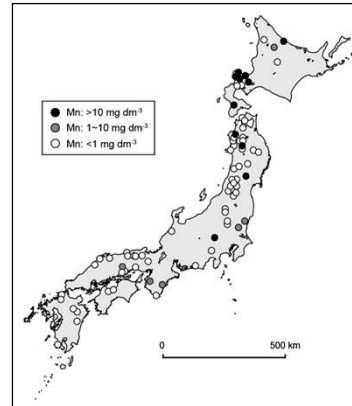
## 活動理念

- 鉱害防止事業の進展に寄与するべく、連携した研究を行うことで共有知を醸成し、得られた知見を関係者に広く周知することを理念とします。
- 上記に加えて若手研究者が参画できる機会を創出するため、2019年に現地検討会が開催されました（日本鉱業振興会の試験研究助成を主たる財源として実施）。

写真削除

## 研究テーマ

- 坑廃水が処理されている79の休廃止鉱山（2021年時点）のうち、約10箇所でMn濃度が一律排水基準値（10mg/L）を超えます。
- Mnを中和処理で除去するにはpHを10以上まで上げる必要があり、逆中和等の追加処理が必要となります。
- 上記課題の改善策として、微生物を活用した処理技術の確立に寄与するべく、Mn濃度が高い国内2鉱山（青森県内鉱山、北海道内鉱山）を対象に現地検討会が行われました。



坑廃水に含まれるMn濃度  
(淵田ほか, 2021)

5

## 現地検討会

- 現地検討会では早稲田大学、秋田県立大学、産総研、九州大学、北海道大学、立命館大学の研究者をメンバーとして経産省、JOGMEC、事業者である自治体職員らと交え今後の研究方針が議論され、研究分担などが定められました。
- 検討会開催を機会として、学生らの参加のもと坑内水およびMn酸化物試料が採取され、各研究者が行う水質化学分析、放射光による固体分析、Mn酸化物中の菌叢解析、Mn酸化菌の単離等の試験に供せられました。

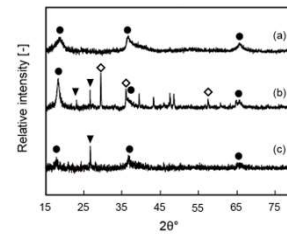
写真削除

現地検討会と採水状況（試験研究助成報告書、2020）

6

## メンバーにより得られた成果

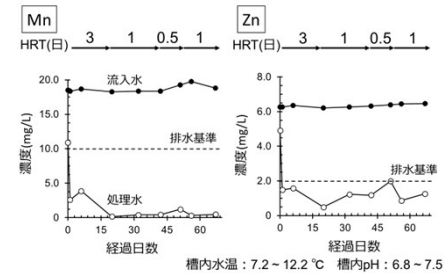
- 坑廃水中に含まれる溶存態Mn(II)は、酸化を伴わない水酸化物ないしは炭酸塩の生成と酸化物の生成といった、異なる凝集沈殿プロセスがあることが知られています。
- 北海道内鉱山の場合、溶存態Mn(II)の大部分は空気酸化によってMn(III)酸化物として沈殿し、一部はMn酸化菌によってMn(IV)まで酸化除去されている可能性が考えられました。
- 一方、秋田県内鉱山ではMnとZnの混合鉱物であるヘテロ鉱物( $ZnMn_2O_4$ )の生成が確認されました。これは溶存態Mn(II)の酸化に伴う共沈作用によって生成したと考えられ、Mn(II)の酸化に伴って他の重金属元素が除去されている可能性が示唆されました。



Mn酸化物のXRD分析結果  
(試験研究助成報告書、2020)

7

- 石灰石を充填した接触酸化槽を坑道内に設置した現地試験では、滞留時間3日で試験を開始したところ、処理水中のMnおよびZn濃度は流入水に対して大きく低下しました。
- 滞留時間（HRT）を1日に短縮した場合においても一律排水基準値以下で推移することが確認されました。

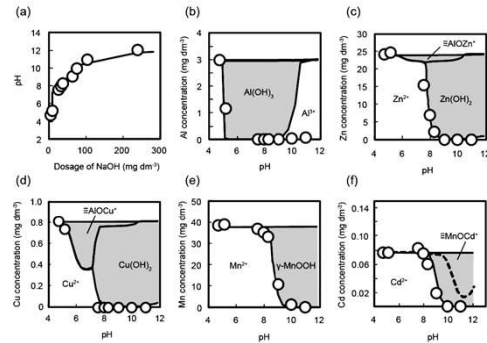


現地試験結果（試験研究助成報告書、2020）

黒色マンガン酸化物の生成  
(試験研究助成報告書、2020)

8

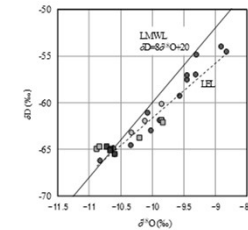
- Cdは、中和処理に難しさのある重金属のひとつです。一般にMn 酸化物に対して高い親和性を持つことが知られており、前述した溶存態Mn(II)の酸化に伴う共沈作用は、Cdに関する効果的な除去として注目されます。
- 処理原水を用いた室内試験と地化学モデルの計算結果が比較され、考察されたメカニズムが淵田ほか（2021）として論文化されました。



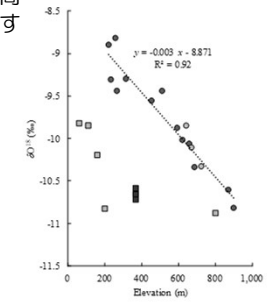
中和試験の結果（淵田ほか、2021）

9

- 青森県内鉱山の別途研究として、水の水素・酸素同位体比を用いたアプローチにより、坑内水の起源が検討されました。
- それまでの先行研究により蓄積された近隣河川水のデータでは、河川の集水標高と同位体比に負の相関があることが明らかになっていました。
- それらと対比することで、坑内水は標高750~900m程度の山腹斜面を起源とすることが推定されました。



デルタダイアグラム  
（試験研究助成報告書、2020）



水の酸素同位体比と標高の関係  
（試験研究助成報告書、2020）

10

## 北海道内義務者不存在鉱山の取り組み

- GR研究会では活動の一環として、北海道内に存在する義務者不存在鉱山の鉱害防止事業を支援するべく、北海道庁や北海道総合研究機構の関係者をメンバーに加えワーキングを立ち上げました。
- 各鉱山について様々な将来オプションを提示し、ワーキングで議論を進めています。



北海道内の休廃止鉱山（荻野、2019）

11

- 対象鉱山のひとつ伊達鉱山では、過去坑廃水に起因する鉱害が発生した経緯があり、中和処理が行われていますが、毎年4千万円もの経費が使われています。
- ワーキングでは現在、自然力活用型処理方法への切り替えを前提とした検討を進めています。そこで理論的な土台とされているのが、それまでに行った研究の成果です。

伊達鉱山の坑廃水処理施設

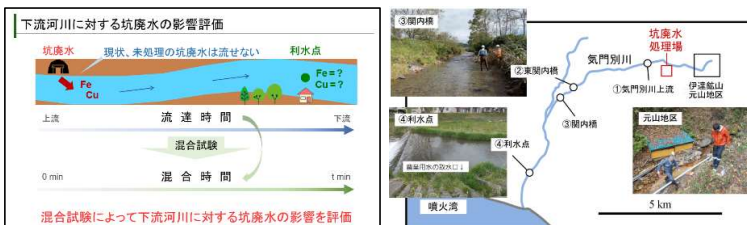
pH3.1、S-Fe162、  
Cu5.7、Zn0.7mg/L

写真削除

写真削除

12

- 過去研究では、処理原水が直接河川へ流入した場合、下流河川の水質が受ける影響について評価されています（北海道大学・JOGMEC）。
- 未処理の坑廃水を河川へ放流することは現実的ではなく、このためピーカー試験で坑廃水と河川水を混合させ、模擬的に河川水質への影響を評価する方法が採られました。
- 併せて処理原水と下流河川をモニタリングし、流量の実測値にもとづき混合試験の条件が設定されました。

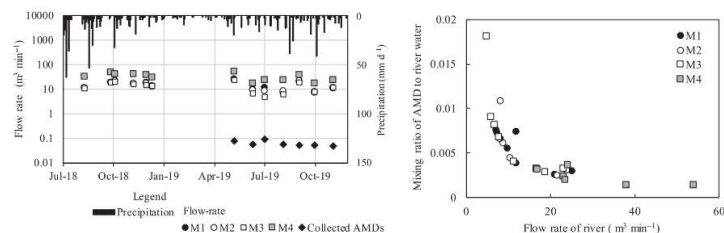


坑廃水流入を想定した河川水質への影響評価 (萩野修論, 2020)

モニタリング地点 (萩野修論, 2020)

## モニタリング結果(河川流量と坑廃水量)

- 2ヶ年にわたるモニタリングの結果、以下が判明しました。
  - ✓ 河川流量は年間を通して融雪期に最大となり、雨が少ない夏季に最少となる
  - ✓ 坑廃水量は40~90L/分程度で、降水量に対する変動は大きくない
  - ✓ 河川流量が少ない時期ほど、混合比(河川流量に対する坑廃水量の割合)が高くなる傾向がある

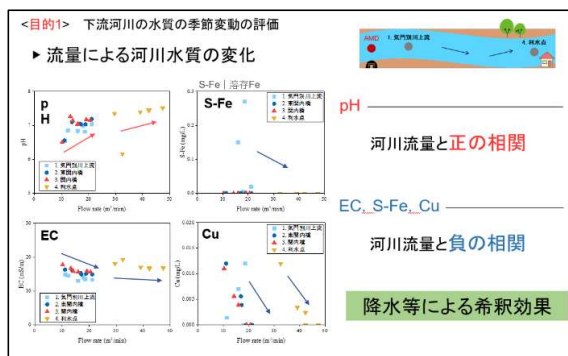


坑廃水と下流河川の流量 (富山ほか, 2021)

坑廃水と河川流量の混合比 (富山ほか, 2021)

## バックグラウンド(河川水中の重金属類濃度)

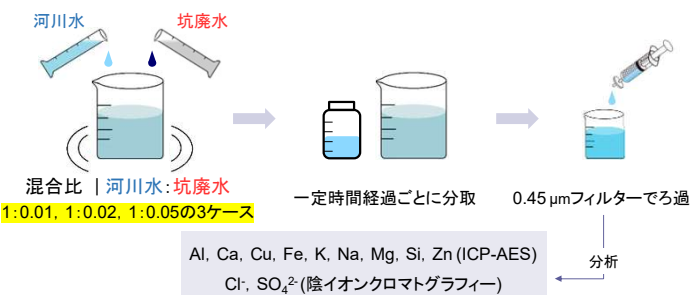
- 河川水中には自然由来負荷による重金属類が一定濃度で含まれています。
- 河川流量の増減に応じて水質が変動し、それらには相関性が認められることから、降雨や融雪水による希釈効果が窺われます。



河川流量と水質の関係(萩野修論, 2020)

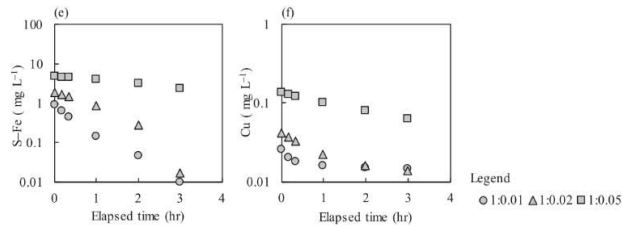
## 坑廃水と河川水の混合試験

- 河川等に流入した坑廃水中の重金属類は希釈、沈殿、吸着等の影響により濃度を低減することが知られており、**自然減衰**と呼ばれます(経済産業省, 2022)。
- 現地ピーカー試験により、複数ケースの混合比で坑廃水と河川水を混合させ、時間経過に伴う自然減衰の程度を調べました。



## 混合試験の結果(S-FeとCu濃度の推移)

- S-Feは初期濃度が混合比に依存するとともに、時間経過に従い濃度が低下し、混合比が小さいほど濃度低下の程度が大きい傾向を示しました。
- 別途分析ではS-Fe濃度はFe<sup>2+</sup>濃度ほぼ一致しており、このことを考え合わせると時間経過とともにFe<sup>2+</sup>がFe<sup>3+</sup>に酸化し、自身の水酸化物を生成することでS-Fe濃度の低下をもたらしている推定されます。
- さらにCuはS-Feの濃度低下傾向と類似することから、共沈の可能性が示唆されます(下右図)。



時間経過に伴うS-FeとCu濃度の推移(富山ほか、2021)

17

## 地化学解析

- Fe<sup>2+</sup>の酸化速度は溶液の条件によって異なることが知られています。
- 試験では酸化速度定数kは主にpHに依存し、pH値が高いほどk値も高く(右上図)、併せて混合比が低いほどkが大きくなる結果となりました(下右図)。

① Fe酸化速度式<sup>1)</sup> 1) Singer, P.C. and Stumm, W. "Acidic mine drainage: the rate-determining step"

Fe<sup>2+</sup>→Fe<sup>3+</sup>への大気下での酸化を再現

$$\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = -(k_1 + k_2(OH^-)^a) P_{O_2} (Fe^{2+})^a$$

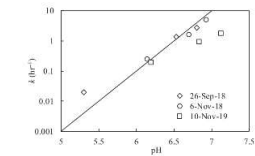
$k_1 = 2.91 \cdot 10^{-9}$   
 $k_2 = 1.33 \cdot 10^{12}$   
 $a = 2$   
 $P_{O_2}$ : 酸素分圧

② 沈殿生成

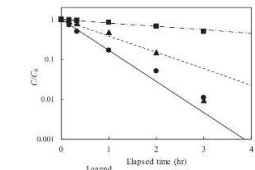
沈殿種	交換容量	考慮したイオン種
Ferrihydrite (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·0.5H <sub>2</sub> O	≒ Fe 0.205 (mol/mol)	H <sup>+</sup> , OH <sup>-</sup> , Zn <sup>2+</sup> , ...
Copper(II) hydroxide Cu(OH) <sub>2</sub>		Cu <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , ... Mg <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

③ 表面錯体モデル

拡散層モデルにて計算。S = 600 (mg/g), N<sub>s</sub> = 2.31 (mm<sup>3</sup>)



溶液のpHと定数kの関係(富山ほか、2021)

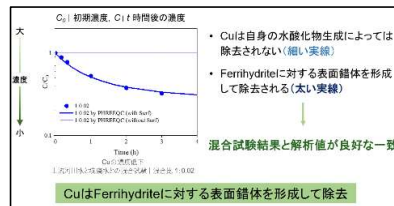


混合比による定数kの差異(富山ほか、2021)

地化学解析の内容(萩野修論、2020)

18

- Cuについては自身の水酸化物生成によっては除去されず、鉄水酸化物である Ferrihydrite への表面錯体を考慮した場合に、混合試験の結果が再現されました(下左図)。
- 坑廃水と河川水を混合した場合の反応については明らかになってきましたが、自然力活用型水処理の導入に向けた検討はこれからです。
- 伊達鉱山現地における『生物ろ過法水処理』の現地試験に向け、現在準備が進められています。メカニズムの解明に向けた解析が急務です。



表面錯体形成によるCuの濃度低下(萩野修論、2020)

写真削除

伊達鉱山現地視察(2023年3月)

19

本日、GR研究会の活動内容と成果を一部ながらも紹介しました。発起人の早稲田大学所先生はじめ、精力的に活動されているメンバー各位に敬意を表するとともに、日頃のご尽力に感謝申し上げます。併せて経産省、JOGMEC、日本鉱業協会、日本鉱業振興会、地元自治体、民間事業者などの関係各位には、日頃ご支援・ご協力をいただいております。この場を借りてお礼申し上げます。

20