

露天採掘場跡地のRa挙動調査及び物質移行解析

(2017.3.27 第18回鉈山跡措置技術委員会 資料)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
バックエンド研究開発部門
人形峠環境技術センター

目次

1. 取組みの概要
2. Ra挙動調査
3. 物質移行解析
 - 3.1 ヒープリーチング工程における 1 次元反応解析
 - 3.2 露天捨石部の 1 次元流動場における化学反応解析
4. 今後の課題と取組み

1. 取組みの概要

1. 取組みの概要

露天採掘場跡地の経緯と現状

○経緯

- S32～35 坑道掘削によるウラン採鉱
- S52～62 露天採掘によるウラン採鉱
 - 採掘深度は場所により異なる
- S54～63 露天採掘した鉱石からのヒープリーチングによるウラン回収
 - 鉱石55,650tから39.5tU回収
 - 中和処理ののち残渣(以降、捨石と称す)を埋設、覆土、植栽

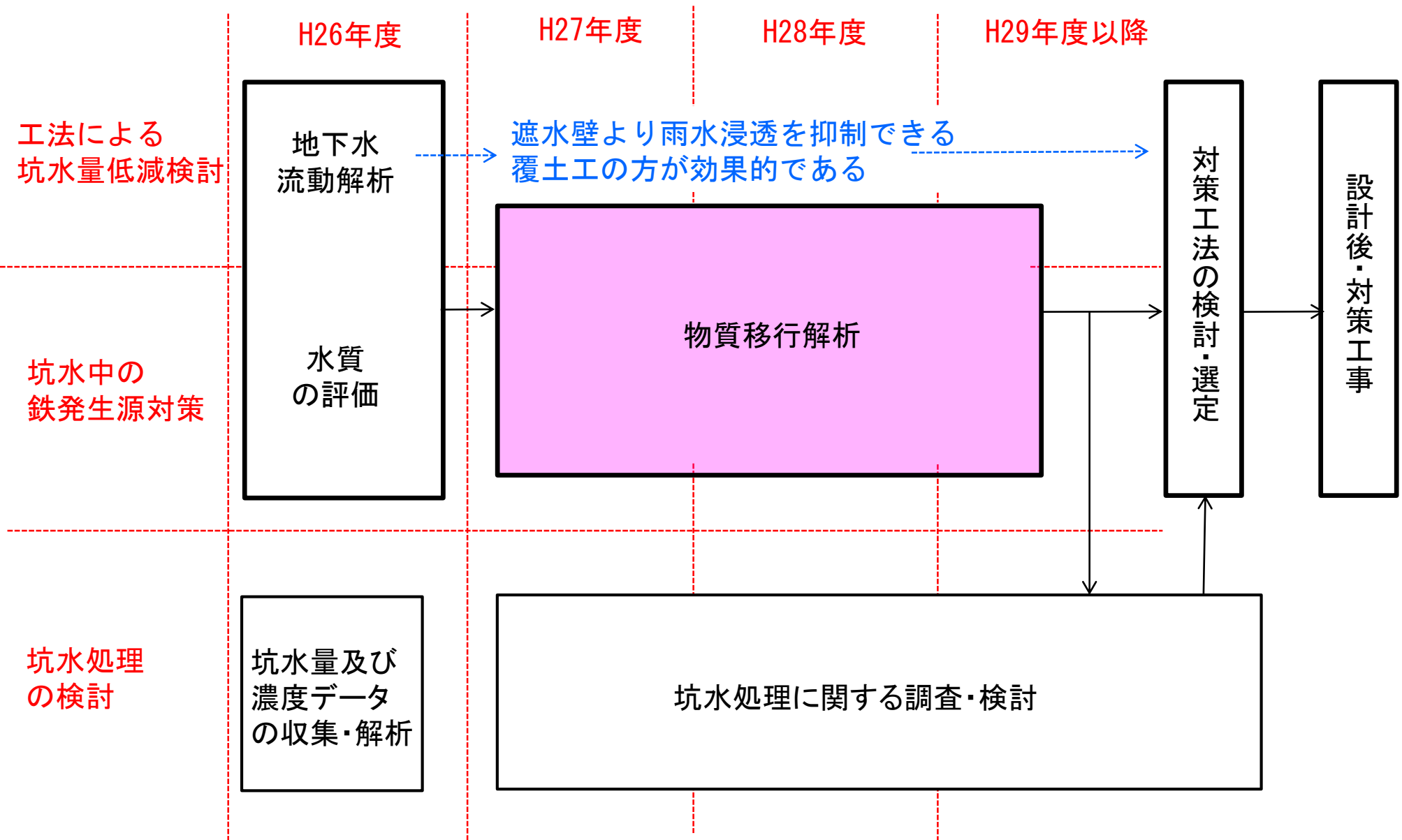
○現状

- ・ 規模 約29,600m²(E-W 約200m, N-S 約150m)
- ・ 旧坑道 排水用暗渠を設置し埋め戻し
- ・ たい積物 下位から捨石、表土(露天採掘前の地山。主に堆積岩)、客土(センター外から搬入したマサ土)
- ・ 坑水 暗渠により跡地南部の集水井へ集水し、のち鉱さいたい積場へ流送
 - 水量: 約2万m³/年
 - 水質: 鉄濃度(19.7mg/L)が法令値(10mg/L)及びセンターの定める排出基準値(1.0mg/L)を超過
 - ⇒ 将来における坑水処理の負荷低減化のため、水量低減化・水質改善が必要



露天採掘場跡地

1. 取組みの概要 調査・解析の経緯



1. 取組みの概要

物質移行解析

物質移行解析

移流分散解析

H27年度

移流分散解析
(DTRANSU-3DEL)

Ra濃度の試算
(吸着等を考慮しない)



解析値は露天坑水
Ra濃度と同程度

H28年度

Raの挙動調査
(水質調査)

Raの吸着を示唆する
結果をえた

化学反応解析

PHREEQC解析
(0次元)

鉄・硫酸イオンを発生する
主要な鉱物を選定

Fe濃度の発生鉱物
→ 黄鉄鉱

pH 6 程度を維持
→ 方解石
石膏

PHREEQC解析
(1次元)

選定した鉱物を用いた解析

①ヒープリング工程解析
→ 黄鉄鉱の残存を確認

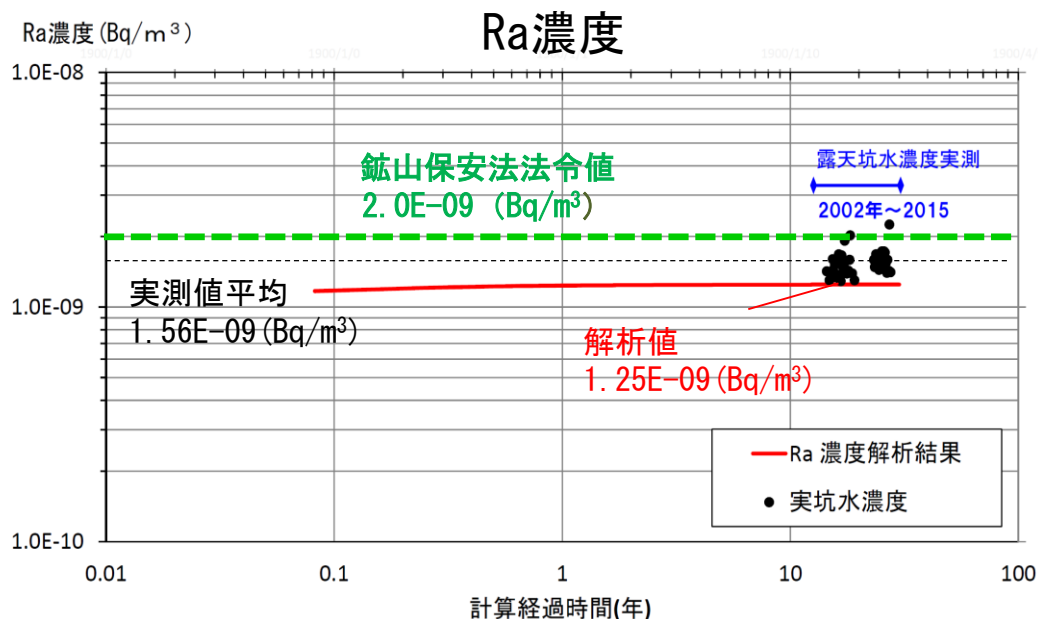
②捨石部の流動・反応解析
→ 鉄、硫酸イオン発生
pH 6~7

2. Ra挙動調査

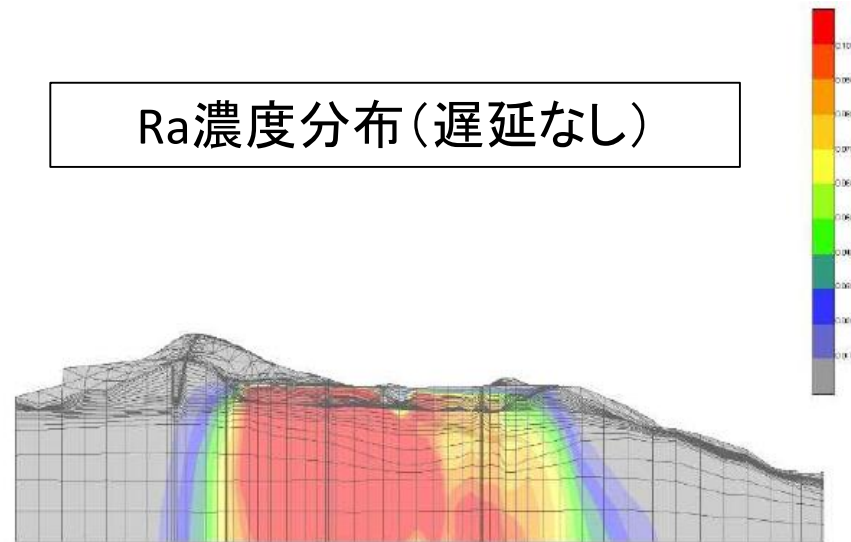
2. Ra挙動調査

Raの吸着等を考慮しない移流分散解析結果

■ Ra濃度解析値と濃度分布解析結果



Ra濃度分布(遅延なし)

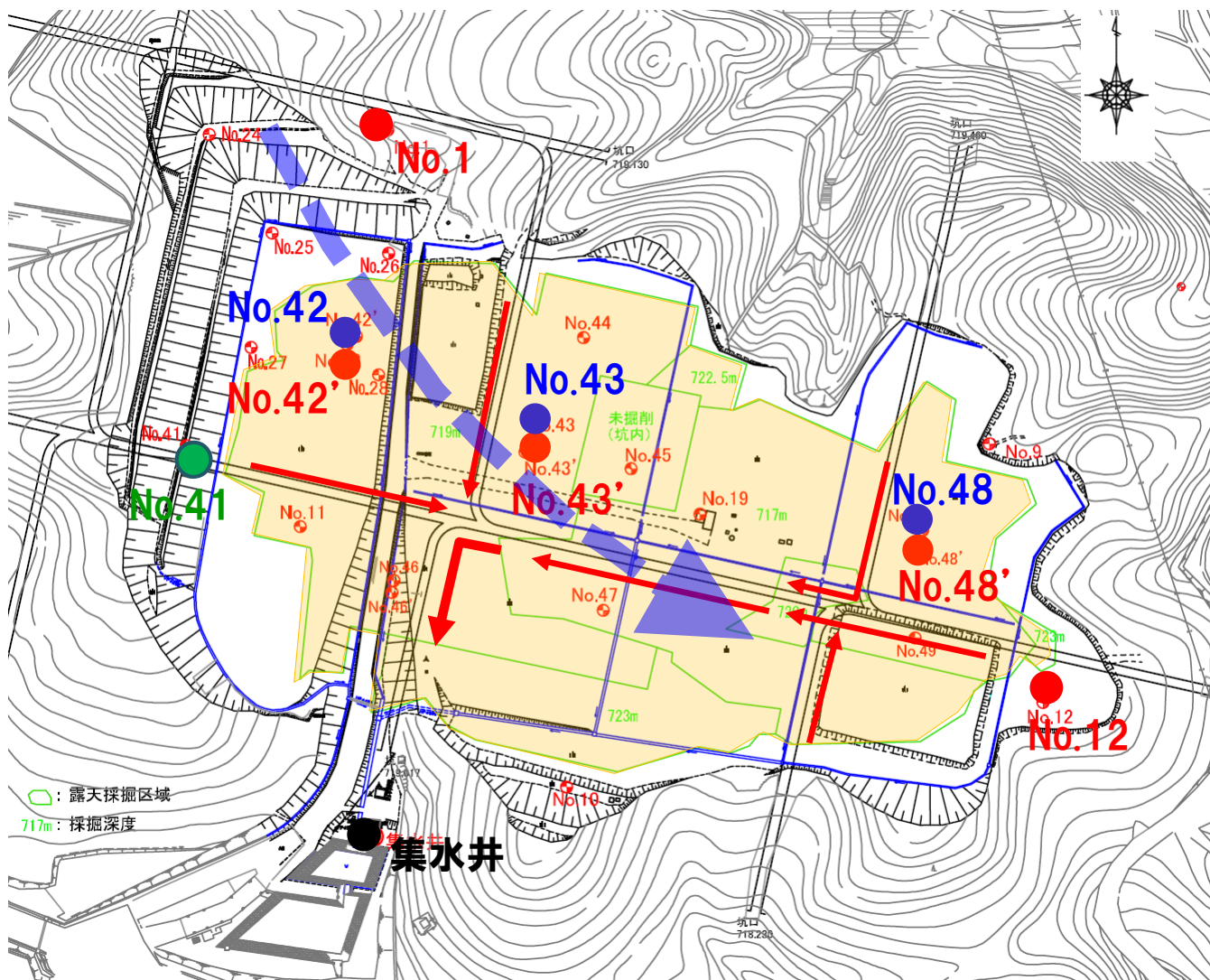


- ・ Ra濃度の解析値は、現状の露天坑水Ra濃度とほぼ同等の濃度となった。
- ・ 濃度分布の解析結果では、Raが捨石から深度方向へ移流分散することを示した。

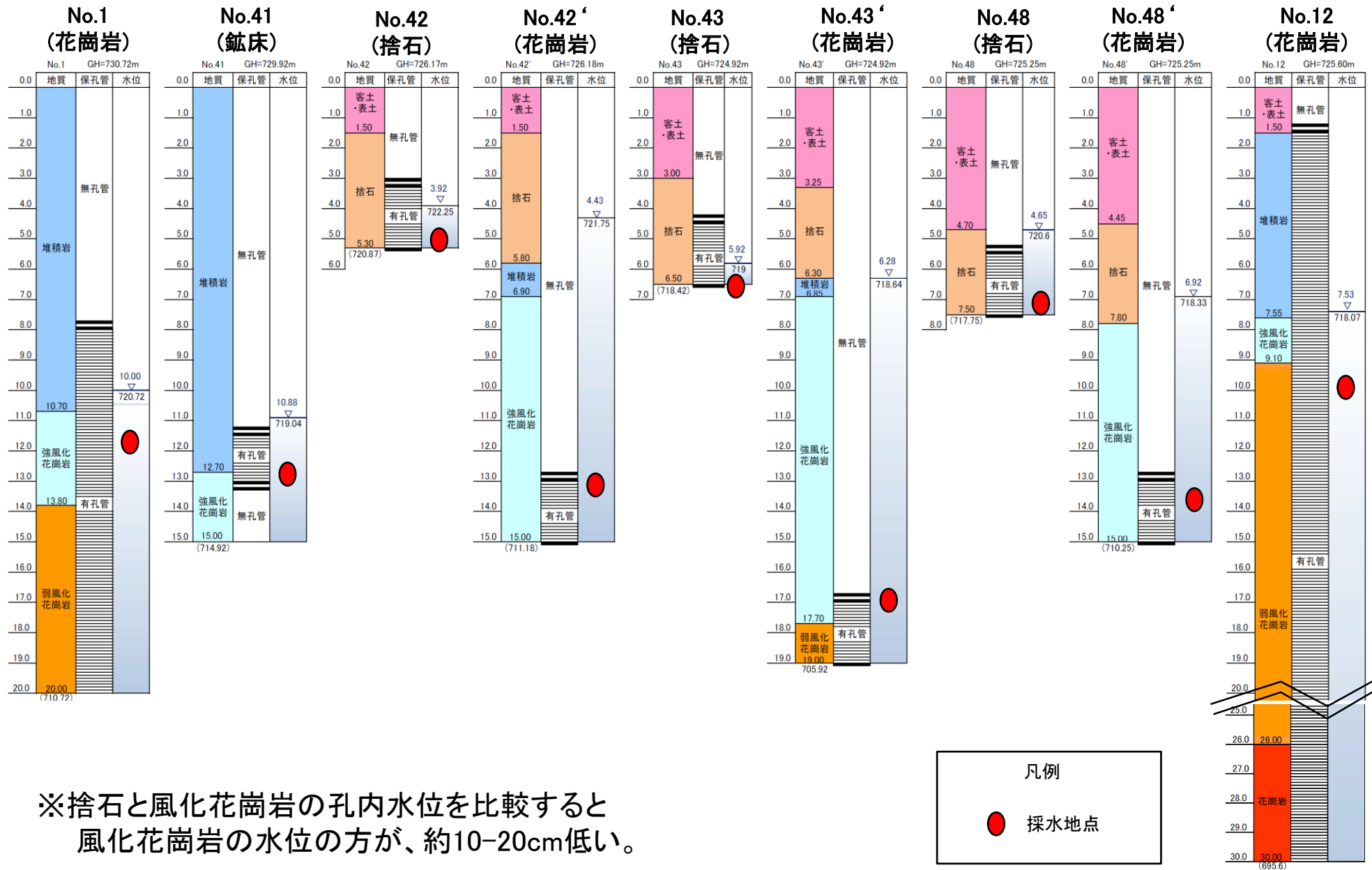


Ra挙動の実態を確認するため、水質分析を実施

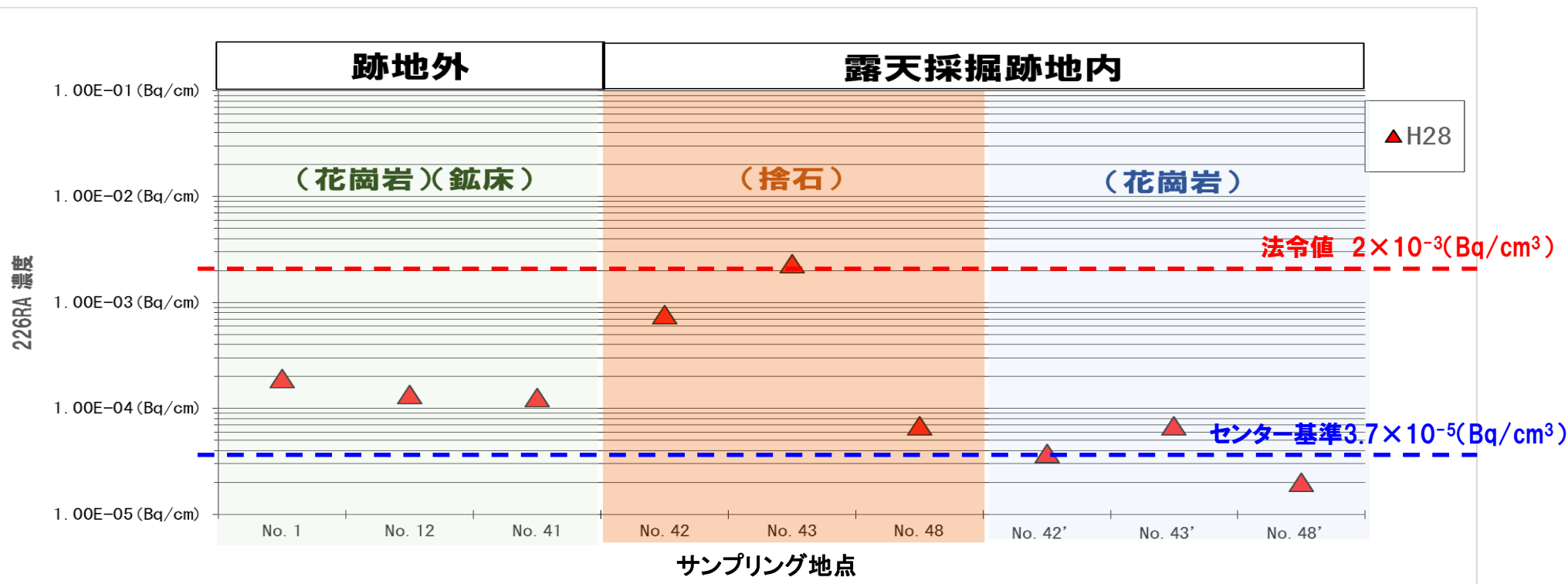
2. Ra挙動調査 露天採掘場跡地モニタリング孔採水箇所



モニタリング孔の構造と採水箇所



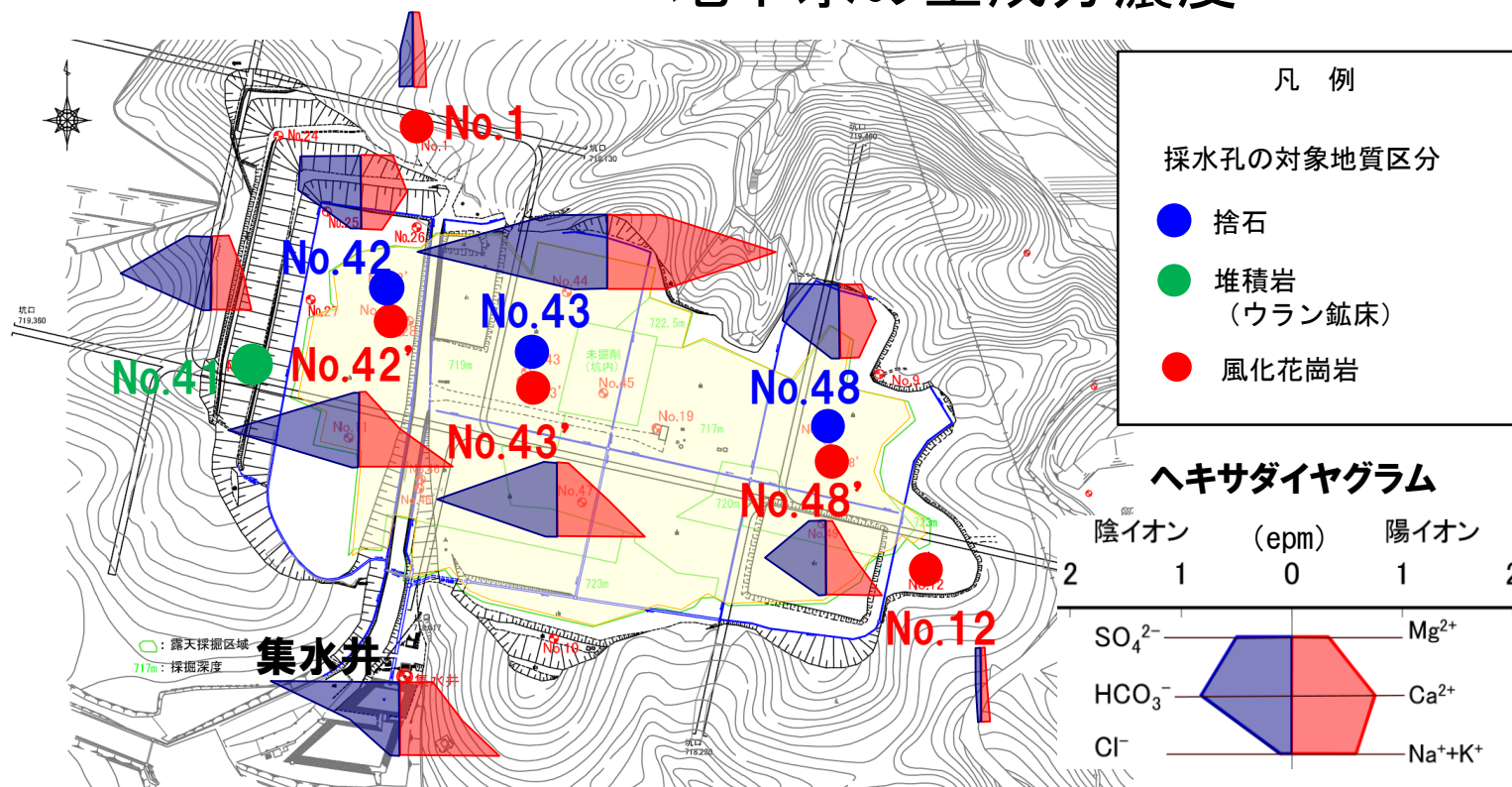
2. Ra挙動調査 Ra濃度分析結果



		場外（花崗岩）		場外（鉱床）	場内（捨石）			場内（花崗岩）		
		No. 1	No. 12	No. 41	No. 42	No. 43	No. 48	No. 42'	No. 43'	No. 48'
Ra	Bq/cm³	1. 91E-04	1. 36E-04	1. 27E-04	7. 64E-04	2. 32E-03	6. 87E-05	3. 77E-05	6. 84E-05	2. 01E-05

- ・ Raは、露天採掘場跡地外の花崗岩及び鉱床、捨石部の地下水で $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ (Bq/cm}^3\text{)}$ オーダーの濃度を示した。
- ・ 捨石下位の花崗岩の地下水は、 $10^{-5} \text{ (Bq/cm}^3\text{)}$ オーダーの低い値を示した。

2. Ra挙動調査 地下水の主成分濃度



【地下水の特徴】

①捨石が分布範囲の捨石と下位の花崗岩及びウラン鉱床部の地下水は主成分濃度が高く、場外のNo.1、No.12は低い。

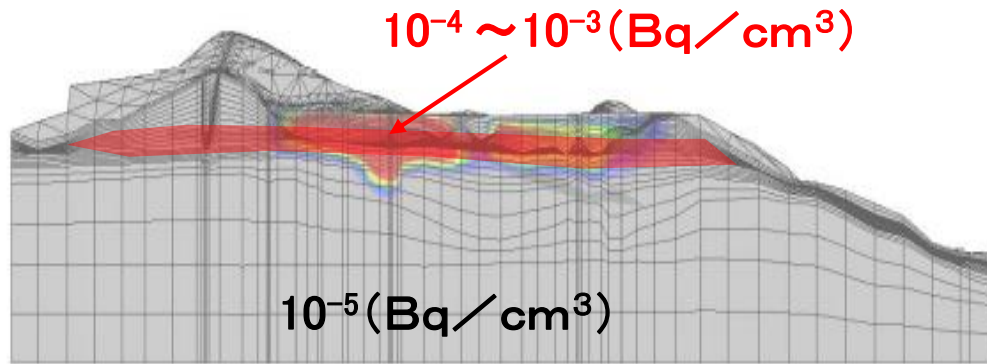
②陰イオンは、集水井がSO₄²⁻型を示すのに対し、他はHCO₃⁻型を示した。

③陽イオンは、捨石がCa²⁺型を示すのに対し、その他は集水井と同じNa⁺+K⁺型を示した。

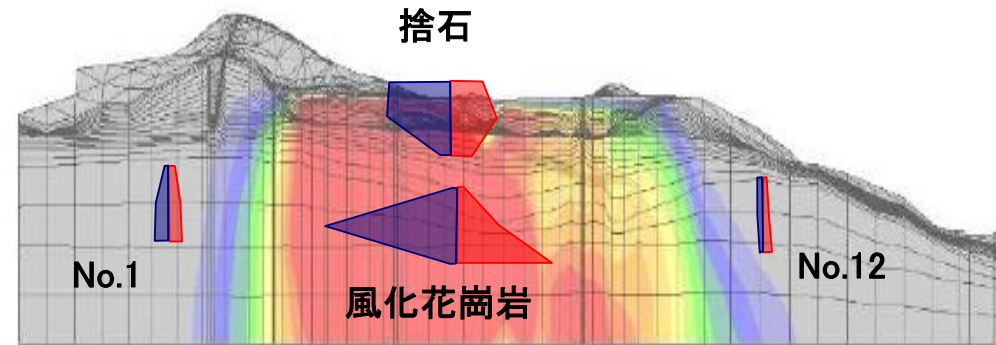
地点 (H28. 10. 3採水)				場外上流		露天探掘場内						場外下流	集水井※
				花崗岩	鉱床	捨石			花崗岩			花崗岩	
				No. 1	No. 41	No. 42	No. 43	No. 48	No. 42'	No. 43'	No. 48'	No. 12	
主成分	陽イオン	Mg ²⁺	epm	0.07	0.25	0.47	0.70	0.32	0.10	0.16	0.10	0.04	0.43
		Ca ²⁺	epm	0.16	0.45	0.67	2.31	0.52	0.59	0.70	0.40	0.07	0.80
		Na ⁺	epm	0.16	0.52	0.25	0.44	0.23	1.27	1.14	0.70	0.09	1.22
		K ⁺	epm	0.03	0.05	0.07	0.33	0.06	0.06	0.08	0.07	0.02	0.05
	陰イオン	SO ₄ ²⁻	epm	0.04	0.33	0.83	0.82	0.69	0.08	0.19	0.23	0.08	1.67
		HCO ₃ ⁻	epm	0.18	1.28	0.88	2.61	0.78	1.80	1.68	0.85	0.08	0.64
		Cl ⁻	epm	0.20	0.10	0.11	0.45	0.09	0.12	0.11	0.09	0.04	0.12
重金属	S-Fe	mg/L		0.09	14.71	9.99	2.33	0.92	0.31	0.08	0.09	0.11	16.0
放射性	Ra	Bq/cm		1.9E-04	1.3E-04	7.6E-04	2.3E-03	6.9E-05	3.8E-05	6.8E-05	2.0E-05	1.4E-04	1.6E-03

集水井※はH25. 12. 20 採水結果

2. Ra挙動調査 水質項目別の濃度分布



Ra濃度分布のイメージ図



主成分濃度分布のイメージ図

(Raが遅延しない場合の濃度分布図)

●Ra濃度分布

- ・露天採掘場跡地場外と捨石部の地下水で $10^{-4} \sim 10^{-3} (\text{Bq}/\text{cm}^3)$ オーダーの濃度を示した。
- ・捨石分布範囲の深部花崗岩の地下水は、 $10^{-5} (\text{Bq}/\text{cm}^3)$ オーダーの低い値を示した。

●主成分濃度分布

- ・主成分の濃度は捨石分布範囲の地下水が高く、露天採掘場跡地場外の地下水の濃度は低かった。



深部花崗岩に希釈効果があれば、主成分も約1/10に希釈されるはずだが、そうではないことから、Raが堆積岩と花崗岩の不整合部付近で吸着していることが推察される。

2. Raの挙動調査 (その他の地域との比較)

区分	Ra濃度
露天捨石部	$10^{-3} \sim 10^{-5}$ (Bq/cm ³) オーダー
露天捨石部下位の花崗岩中の地下水	10^{-5} (Bq/cm ³) オーダー
ウラン鉱床が分布する深度付近の地下水	10^{-4} (Bq/cm ³) オーダー
堆積岩が分布しない花崗岩中の地下水 (鉱さいたい積場左岸の花崗岩中の地下水)	10^{-6} (Bq/cm ³) オーダー

■Ra濃度分布

- ・露天捨石部の地下水は、ウラン鉱床部と同程度の 10^{-4} (Bq/cm³) オーダーを示す。
- ・捨石下部の花崗岩の地下水は、捨石より低い 10^{-5} (Bq/cm³) オーダーを示す。
- ・堆積岩が分布しない花崗岩中の地下水は 10^{-6} (Bq/cm³) オーダーを示す。

(参考: Ra濃度の法令値 2×10^{-3} (Bq/cm³)、センター基準 3.7×10^{-5} (Bq/cm³))

■Ra挙動

- ・Ra濃度の分布は、主成分濃度の分布と異なる分布を示す。
(Ra濃度は、主成分濃度の高低に関係ない)
- ・捨石を発生源とするRaは、花崗岩上部の強風化部で収着し、深部へ拡散していないと考えられる。

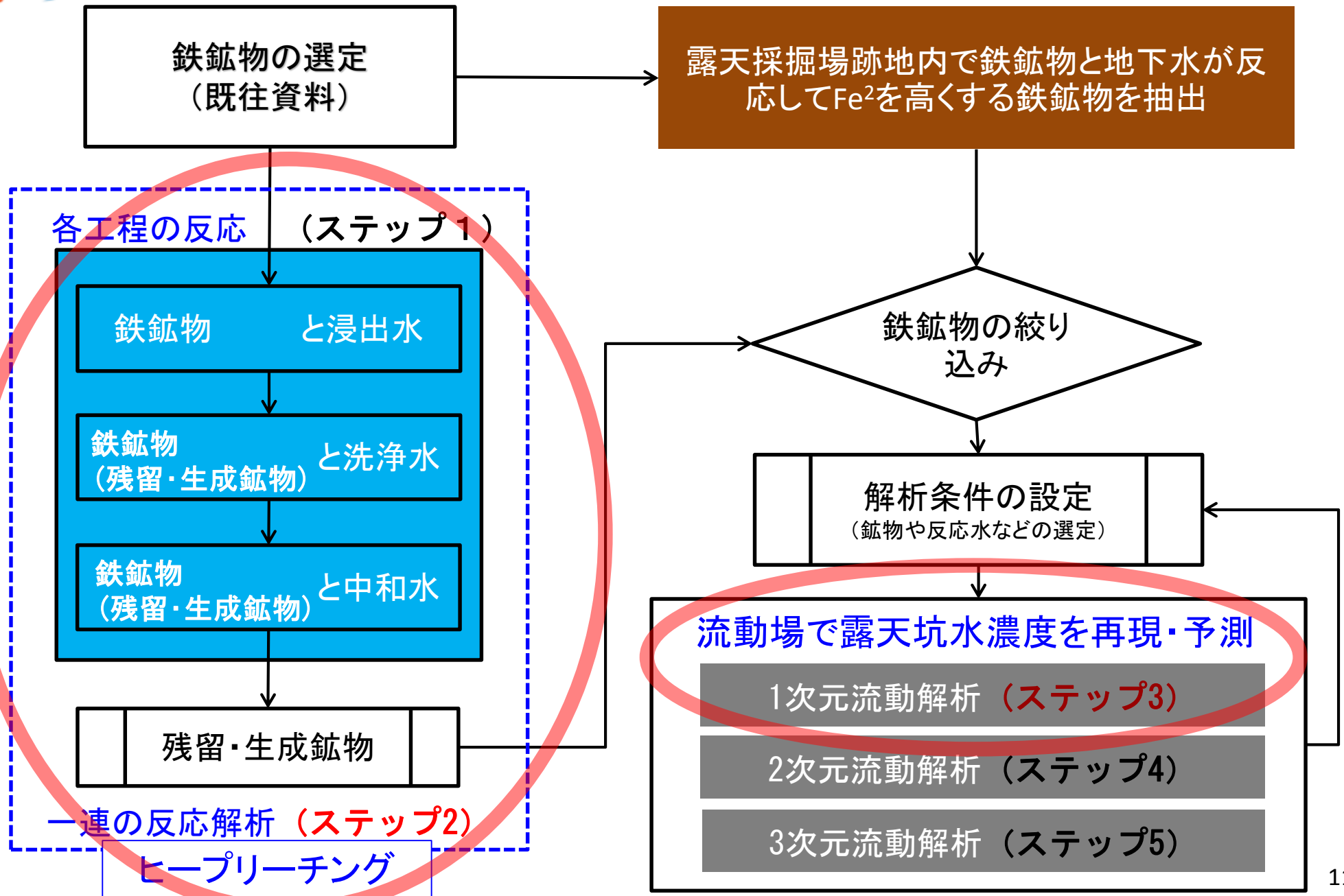
3. 物質移行解析 (PHREEQC : 移流・拡散・反応輸送解析)

3.1 ヒープリーチング工程における 1 次元反応解析

3.2 露天捨石部の 1 次元流動場における化学反応解析

3. 鉄化合物反応系解析のフロー

(ステップ0)



3. PHREEQC 解析で用いる鉱物及び反応式

■ 捨石中の反応鉱物

反応鉱物		鉱物選定根拠	割合	モル (mol/L)	反応式	
鉄鉱物	黄鉄鉱 FeS_2	ヒープリーチングの鉱石には黄鉄鉱換算で約1%の量の硫黄が含まれた（ヒープリーチング操業試験報告書 総まとめ）	1%	0.6	反応速度	$\text{FeS}_2 + 7/20\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 2\text{SO}_4^{2-}$
	磁鉄鉱 Fe_3O_4	磁選鉄鉱物の平均値（H23, 24調査報告書）	0.5%	0.15		$\text{Fe}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$
	赤鉄鉱 Fe_2O_3	不明（推定値）	0.2%	0.1		$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
	針鉄鉱 $\text{FeO}(\text{OH})$	蛍光X線分析の3～5%の鉄の大部分は褐鉄鉱と推定（H23, 24調査報告書）	3%	2.4	瞬時平衡	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO}(\text{OH}) + 3\text{H}^+$
中和	方解石 CaCO_3	消石灰が方解石に変化したと推定 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		0.005	瞬時平衡	方解石の中和反応 $\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$
	石膏 CaSO_4	消石灰と硫酸から石膏の析出を推定 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		0.005	瞬時平衡	Ca^{2+} と SO_4^{2-} から石膏が析出 $\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- ・ 露天地下水中に2価鉄イオンと硫酸イオンを溶出する鉄鉱物は黄鉄鉱(FeS_2)である
- ・ 露天坑水中の鉄と硫酸イオンの全量が「黄鉄鉱」を発生源とした場合の黄鉄鉱の量は約27 t（捨石全量に対して0.6%）である。捨石中に1%含有すれば十分である。
- ・ 鉱石には黄鉄鉱換算で1%前後の硫黄(S)が含まれていた（「ヒープリーチング操業試験報告書総まとめ」より）

➡ 鉄及び硫酸イオンの発生鉱物を「黄鉄鉱」として化学反応解析を実施

3. PHREEQC 解析で用いる反応速度式

	反応	反応速度式	記号の説明
1	溶液中の $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ の反応	$\frac{dm_{\text{Fe}^{2+}}}{dt} = -(k_1 + k_2 a_{\text{OH}^{-2}} P_{\text{O}_2}) m_{\text{Fe}^{2+}}$ $k_1 = 2.91 \times 10^{-9}$ $k_2 = 1.33 \times 10^{12}$	$m_{\text{Fe}^{2+}}$; Fe^{2+} のモル濃度(mol l^{-1}) P_{O_2} ; O_2 の分圧(atm) t ; 時間(s) k_i ; 反応速度定数(cm s^{-1}) ai ; 化学種 iの活量
2	黄鉄鉱(Pyrite)の溶解・沈殿反応	$R = 10^{-8.19} \frac{m_{\text{O}_{2(aq)}}^{0.5}}{m_{\text{H}^{+}}^{0.11}}$	R ; 反応速度($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) $m_{\text{O}_{2(aq)}}$; $\text{O}_{2(aq)}$ のモル濃度(mol l^{-1}) $m_{\text{H}^{+}}$; H^{+} のモル濃度(mol l^{-1})
3	方解石(Calcite)の溶解・沈殿反応	$R_f = k_1 a_{\text{H}^{+}} + k_2 a_{\text{CO}_{2(aq)}} + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}}$ $\log_{10} k_1 = 0.198 - 444/T$ $\log_{10} k_2 = 2.84 - 2177/T$ $\log_{10} k_3 = -5.86 - 317/T \quad (25^\circ\text{C以下})$ $\log_{10} k_3 = -1.10 - 1737/T \quad (25^\circ\text{C以上})$ $R = R_f \left(1 - 10^{\frac{2}{3}SI}\right)$	R ; 反応速度($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) SI ; 飽和指数 T ; 温度(K) k_i ; 反応速度定数(cm s^{-1}) ai ; 化学種 iの活量

- 1) Singer P. C., and Stumm W., 1970. Acid mine drainage—The rate determining step, Science, v. 167, pp. 1121-1123.
- 2) Mark A. Williamson and J. Donald Rimstidt, 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 58. No. 224, pp. 5443-5454.
- 3) L. N. Plummer, T. M. L. Wigley and D. L. Parkhurst, 1978. The kinetics of calcite dissolution in CO_2 -water systems at 5 to 60°C and 0.0 to 1.0 atm CO_2 , American Journal of Science, Vol. 278, pp. 179-216.

3.1 ヒープリーチング工程における 1次元反応解析 (PHREEQCを用いた1次元移流拡散解析)

■基本方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R$$

C : 濃度

t : 時間

v : 流速

x : 距離

D : 拡散係数

$$D = D_e + \alpha v$$

R : 反応に伴う物質量的変化

$$R = \frac{\partial q}{\partial t}$$

D_e : 有効拡散係数

α : 分散度

q : 固相における濃度

3.1 ヒープリーチング工程における1次元反応解析

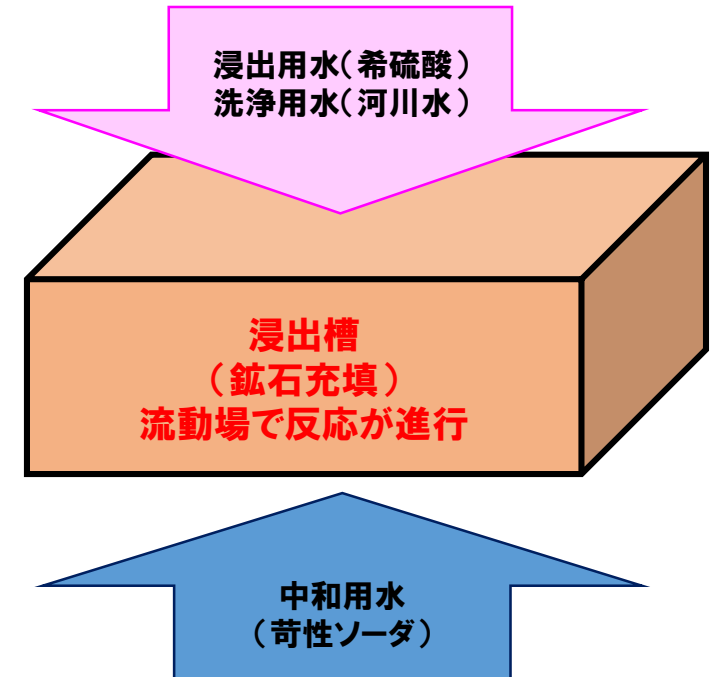
ヒープリーチングの浸出・洗浄・中和工程を想定した1次元反応解析

■ヒープリーチングの流れを想定した1次元解析の概要

表3.1 浸出槽の浸透水の流れに関する設定値

項目	設定値	
500t浸出槽の平面積	100	(m ²)
鉱石の充填高さ	3.4	(m)
飽和透水係数	3.80E-06	(m/sec) (= 0.33 m/日)
有効空隙率	0.4	
有効空隙の体積	136	(m ³)
上部から注水する場合の水圧	0.2	(m)
上部からの注水量(日量)	35	(m ³ /日)
下部から注水する場合の水圧	8	(m)
下部からの注水量(日量)	45	(m ³ /日)

項目	初期設定値
期間	各工程・時期における期間
長さ(モデル長)	3.4 (m)
格子幅	0.34 (m)
実流速	浸出・洗浄工程：0.83 (m/d)※、中和工程：1.07 (m/d)※
拡散係数	1.0×10^{-9} (m ² /s) = 8.6×10^{-5} (m ² /d)
分散長	0.034 (m)



※実流速

浸出・洗浄工程注入量35 (m³/d)、
中和工程注入量45 (m³/d)、
浸出槽面積105 (m²)、
空隙率0.4から算出

3.1 ヒープリーチング工程における1次元反応解析

化学反応解析の解析条件 (1)

表3.2 ヒープリーチング工程で用いる処理水の水質

	浸出工程		中和工程			
	硫酸濃度		苛性ソーダ濃度		消石灰濃度	
	(g/mol)	(mol/L)	(g/mol)	(mol/L)	(g/mol)	(mol/L)
初期 (S54-56)	130	1.325	20	0.5	1	0.013
中期 (S57-59)	70	0.714	20	0.5	3	0.040
後期 (S60-62)	90	0.918	20	0.5	1	0.013

	洗浄工程									
河川水※ (mol/L)	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ²⁺	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CL ⁻	溶存酸素	pH
	0.1	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.06	0.15	0.2	6

※洗浄用水は、河川水を使用しているが、水質データがないためモデル地下水Aを用いた。
 (モデル地下水A : 溶存成分の少ないNo.1、No.12の地下水を参考に設定した水質)

表3.3 ヒープリーチング各工程処理水の注入速度と日数

時期	浸出工程			洗浄水			中和工程		
	注入量	速度	日数	注入量	速度	日数	注入量	速度	日数
	(m ³)	(m/日)	(日)	(m ³)	(m/日)	(日)	(m ³)	(m/日)	(日)
初期 (S54-56)	160	0.35	4.6	600	0.35	17.1	85	0.45	1.9
中期 (S57-59)	95	0.35	2.7	200	0.35	5.7	50	0.45	1.1
後期 (S60-62)	70	0.35	2.0	300	0.35	8.6	60	0.45	1.3
備考	用水で飽和した状態から 開始とした			間隙水は瞬時に切り替えたとした					
	注入面積は、100m ² とした								

3.1 ヒープリーチング工程における1次元反応解析

化学反応解析の解析条件 (1)

表3.4 捨石に含有する鉄鉱物の推定含有量

	黄鉄鉱	針鉄鉱	磁鉄鉱	赤鉄鉱
	パイライト	ゲーサイト	マグネタイト	ヘマタイト
	FeS_2	$\text{FeO}(\text{OH})$	Fe_3O_4	Fe_2O_3
捨石中の推定含有量	1.0%	3.0%	0.5%	0.2%
存在量 (g)	14.4	43.2	7.2	2.88
間隙水量 (L)	0.4	0.4	0.4	0.4
対間隙水濃度 (g/L)	36	108	18	7.2
モル量 (g/mol)	119.97	88.85	231.55	159.7
モル濃度 (mol/l)	0.3	1.2	0.08	0.05

表3.5 各解析ケースの鉄鉱物の含有量

解析ケース	鉱物種 (モル濃度: mol/L)			
Case1	黄鉄鉱 (0.3)	針鉄鉱 (1.2)	磁鉄鉱 (0.08)	赤鉄鉱 (0.05)
Case2	黄鉄鉱 (0.3)	針鉄鉱 (2.4)	磁鉄鉱 (0.08)	赤鉄鉱 (0.05)
Case3	黄鉄鉱 (0.3)	針鉄鉱 (4.5)	磁鉄鉱 (0.08)	赤鉄鉱 (0.05)

■ その他の解析条件

- ・黄鉄鉱、磁鉄鉱、赤鉄鉱は、**速度論**を考慮した
- ・針鉄鉱は**瞬時平衡**とした
- ・速度論を考慮した鉱物については、**反応面積を一律 $1\text{m}^2/\text{g}$** とした
- ・解析上の温度は **10°C** とした

(PHREEQCにエンタルピーが設定されているものについては、自動的に安定定数が補正される)

3.1 ヒープリーチング工程における1次元反応解析

解析ケース組合せ

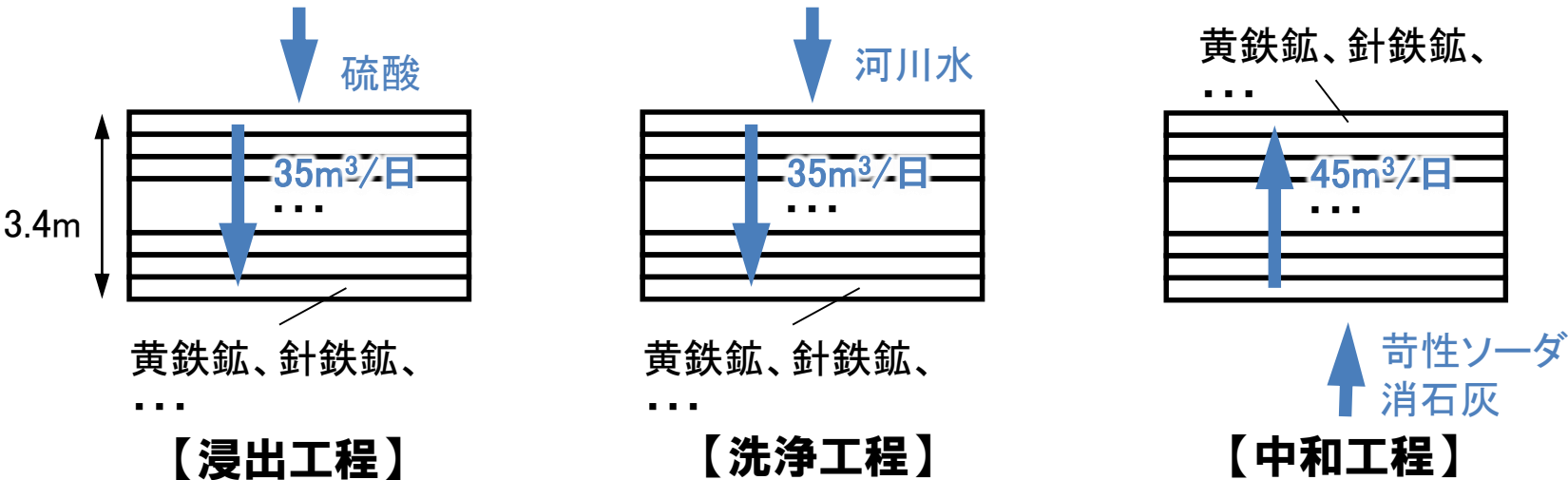


表3.6 解析ケース毎の鉄鉱物量とヒープリーチング用水の設定

鉄鉱物含有量 (mol/L)			浸出工程 H ₂ SO ₄ (mol/L)			洗浄工程 (河川水：モデル地下水A)			中和工程		
	共通鉱物	針鉄鉱							NaOH (mol/L)	Ca(OH) ₂ (mol/L)	
Case1	黄鉄鉱 0.3	1.2	初期	1.325	4.6日	初期	17.1日	初期	0.5	0.013	1.9日
			中期	0.714	2.7日	中期	5.7日	中期	0.5	0.04	1.1日
			後期	0.918	2.0日	後期	8.6日	後期	0.5	0.13	1.3日
Case2	磁鉄鉱 0.08	2.4	初期	1.325	4.6日	初期	17.1日	初期	0.5	0.013	1.9日
			中期	0.714	2.7日	中期	5.7日	中期	0.5	0.04	1.1日
			後期	0.918	2.0日	後期	8.6日	後期	0.5	0.13	1.3日
Case3	赤鉄鉱 0.05	4.8	初期	1.325	4.6日	初期	17.1日	初期	0.5	0.013	1.9日
			中期	0.714	2.7日	中期	5.7日	中期	0.5	0.04	1.1日
			後期	0.918	2.0日	後期	8.6日	後期	0.5	0.13	1.3日

3.1 ヒープリーチング工程における1次元反応解析

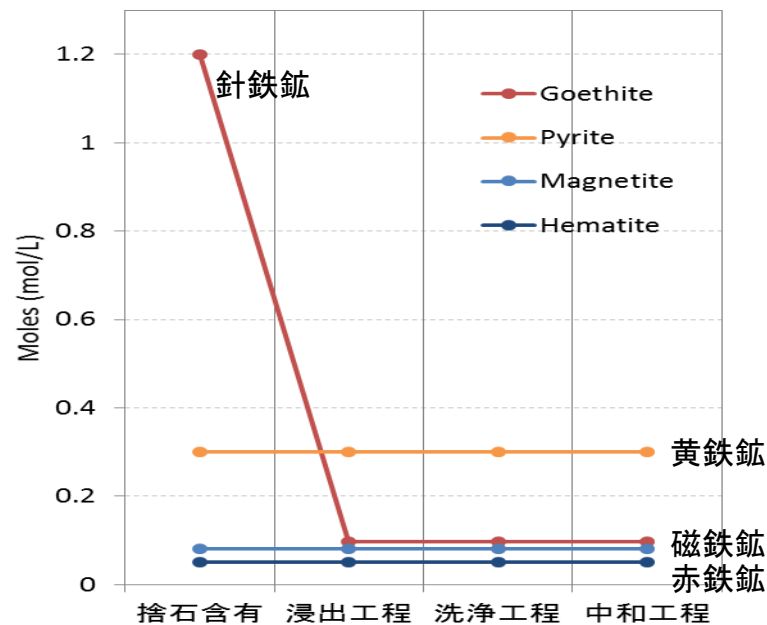


図3.1 初期Case1の結果

■解析結果

- ①針鉄鉱以外の鉄鉱物は殆ど溶解せず、残存した(図3.1)。
- ②針鉄鉱は、浸出工程で減少し、洗浄・中和工程で減少しなかった(図3.1)。
- ③また、針鉄鉱の残存量はCaseによって異なる(図3.2)が、減少量は、Caseによらず各時期でほぼ同量減少した(図3.3)。

解析結果

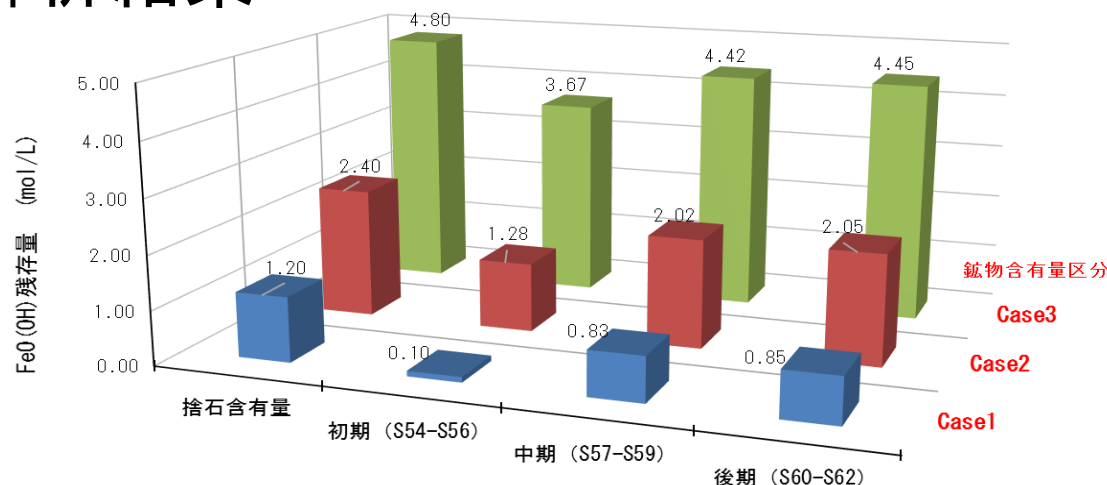


図3.2 針鉄鉱の残存量

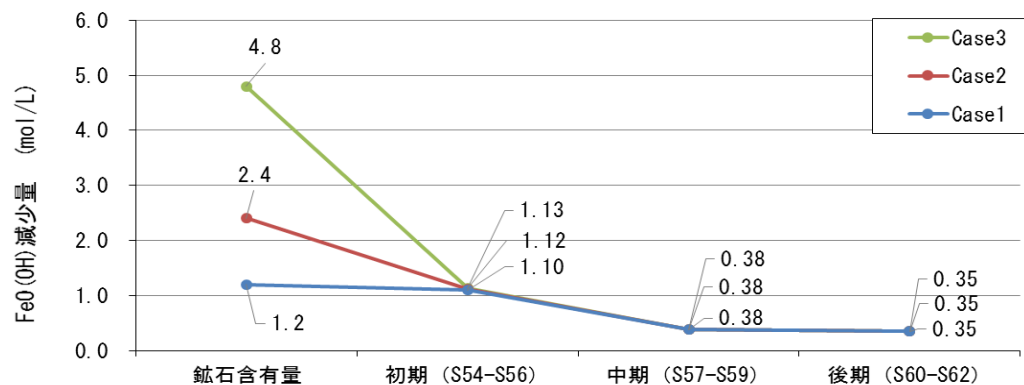


図3.3 針鉄鉱の減少量

3.2 露天捨石部の1次元流動場における化学反応解析

(PHREEQCを用いた1次元移流拡散解析)

■基本方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - R$$

C : 濃度

t : 時間

v : 流速

x : 距離

D : 拡散係数

$$D = D_e + \alpha v$$

R : 反応に伴う物質量的変化

$$R = \frac{\partial q}{\partial t}$$

D_e : 有効拡散係数

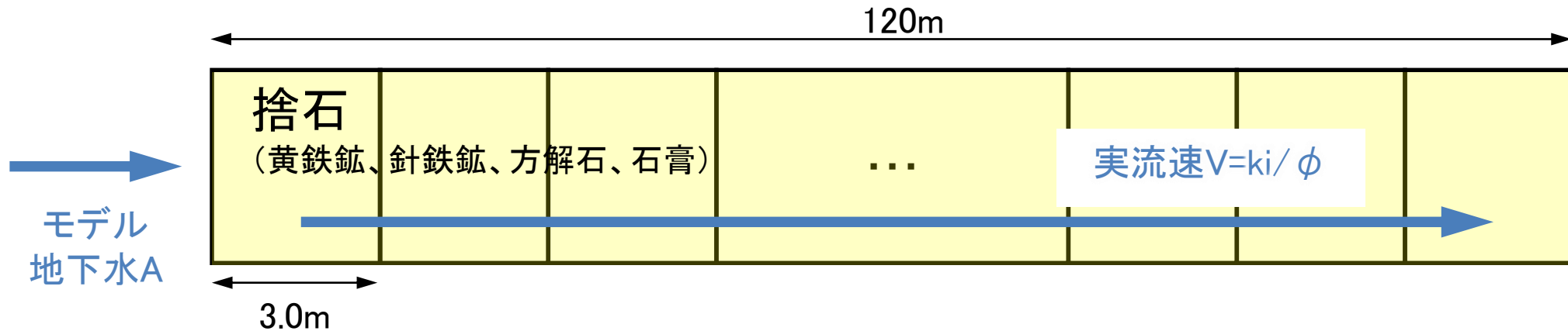
α : 分散度

q : 固相における濃度

3.2 露天捨石部の1次元流動場における化学反応解析

■ 捨石部の浸透水を想定した1次元解析の概要

- 黄鉄鉱、針鉄鉱を主な反応鉱物とし、共存化合物として方解石、石膏を考慮した3ケースの解析を行った。



(※モデル地下水A は、溶存成分の少ないモニタリング孔 No. 1、No. 12の水質を参考に設定した)

表3.7 モデルの設定値

項目	初期設定値	
期間	30	(年)
長さ(モデル長)	120	(m)
格子幅	3.0	(m)
実流速	3.51	(m/年)※
拡散係数	1.0E-09	(m ² /sec)
	3.15E-02	(m ² /年)
分散長	0.3	(m)

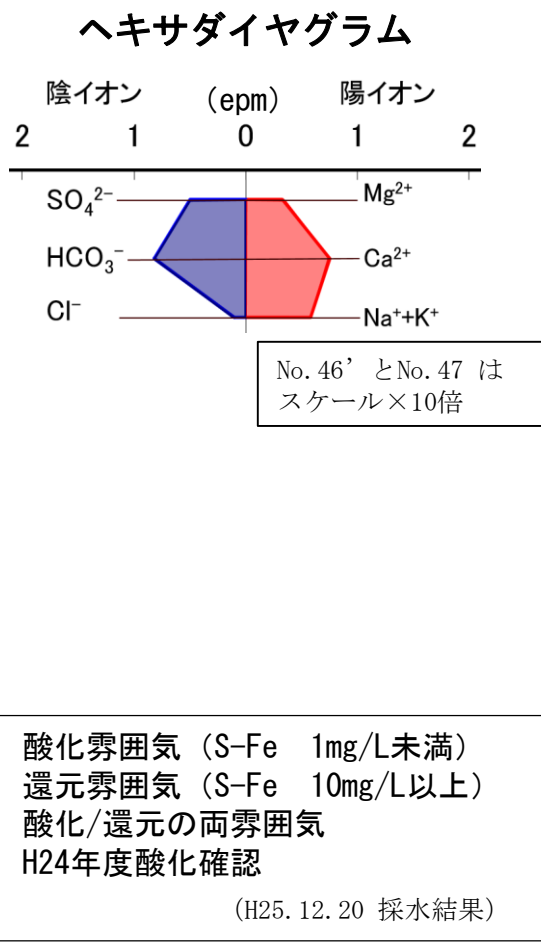
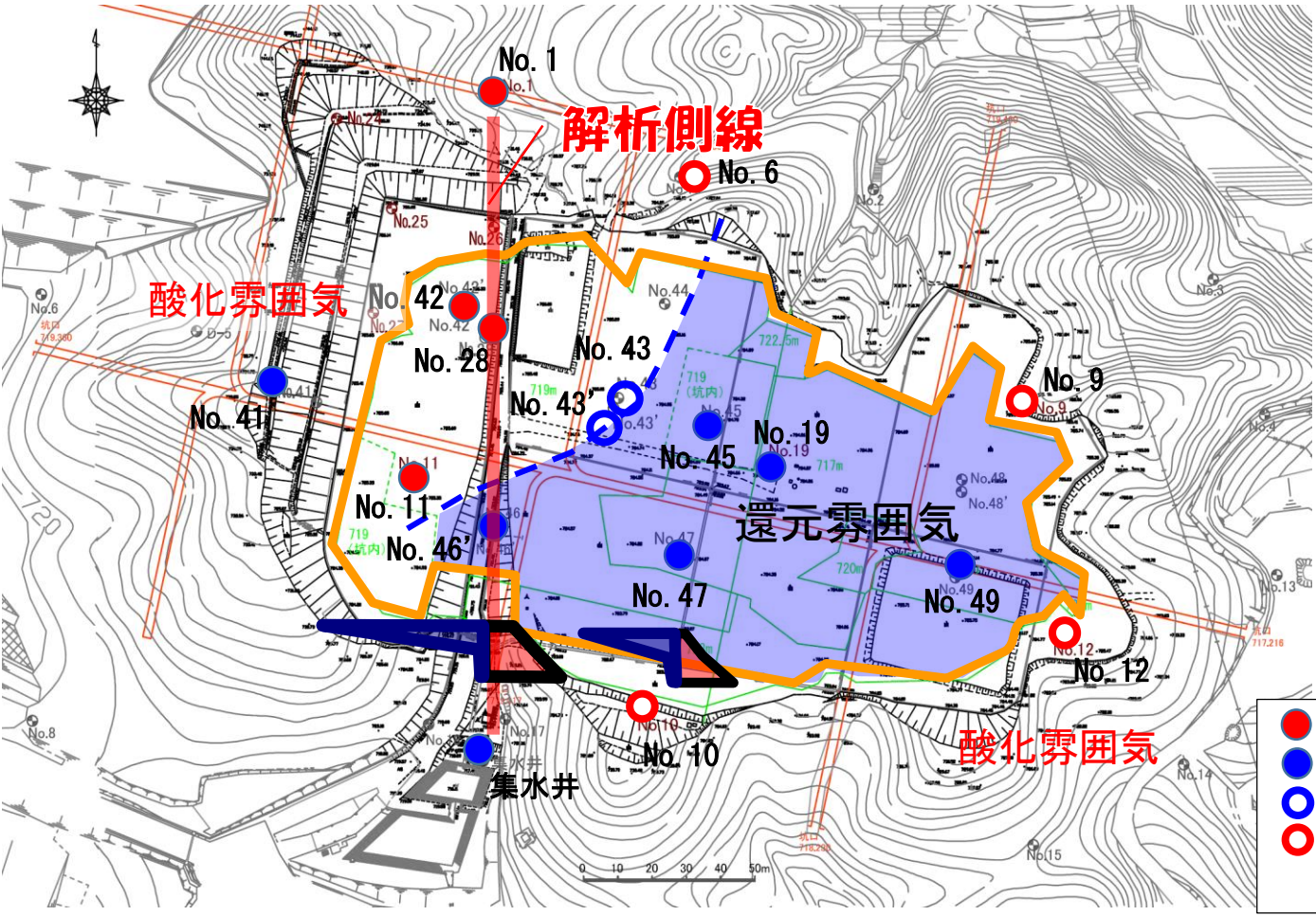
※実流速 v

透水係数 k : 1.0E-06 (m/s)

動水勾配 i : 4/120 (m/m)

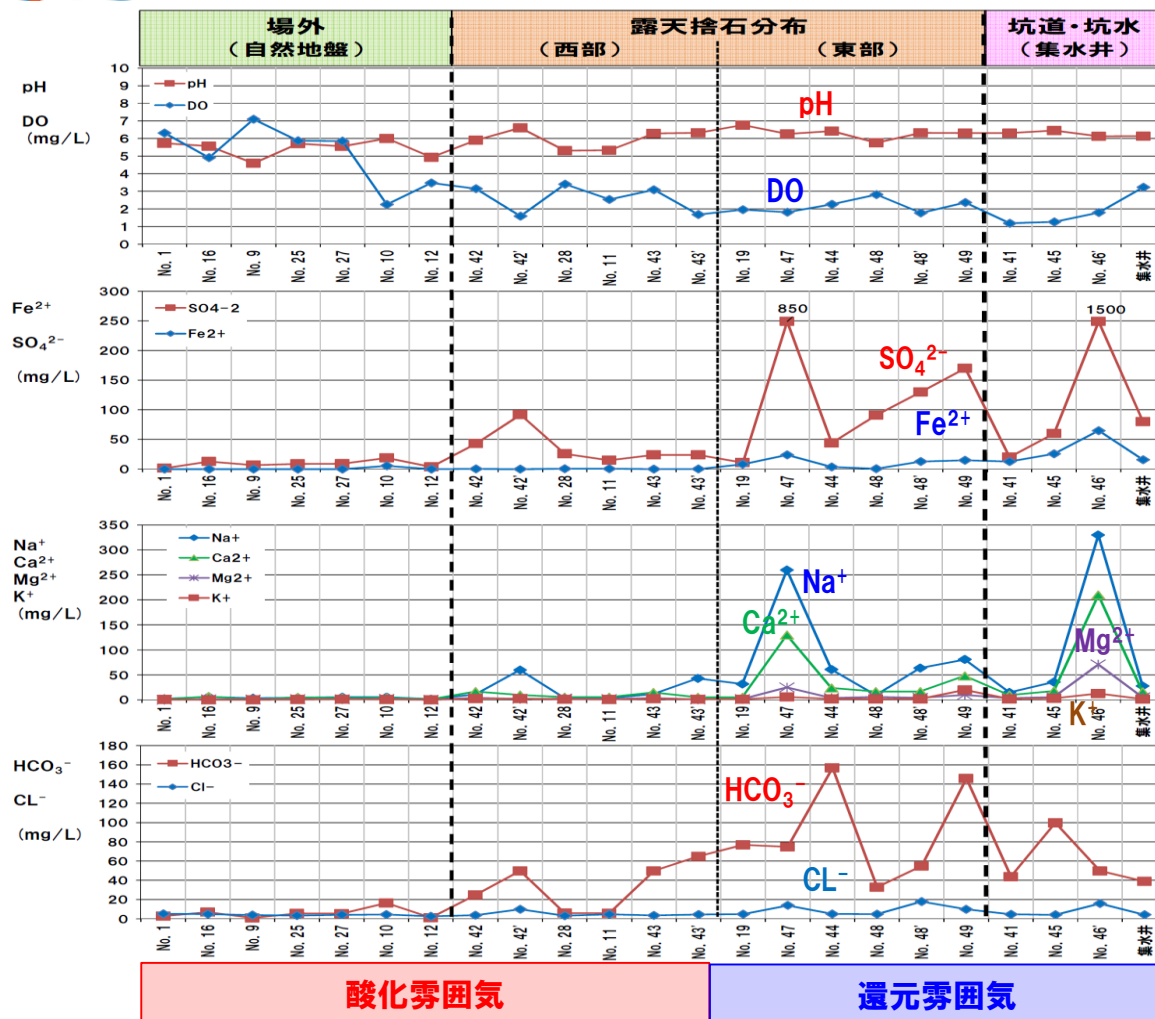
間隙率 ϕ : 0.3

3.2 露天捨石部の1次元流動場における化学反応解析 解析側線



露天上流から流入する地下水が解析側線に沿って捨石を水平方向に流動することで形成する水質についてPHREEQCを用いて解析した。

露天地下水の水質（主成分と鉄濃度）の特徴（H25年実測値）



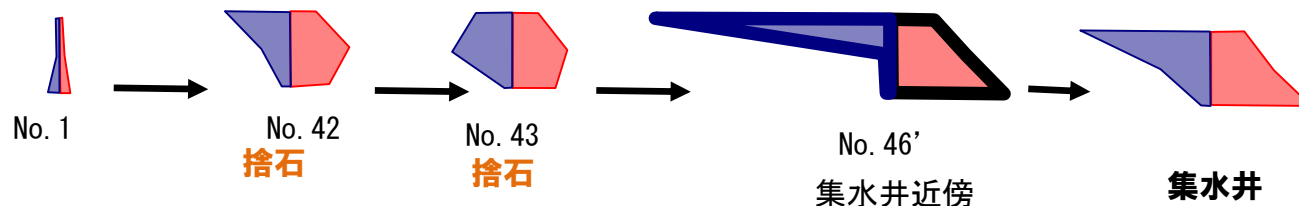
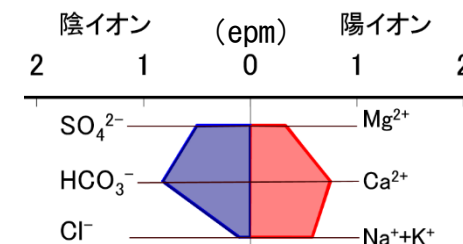
- 溶存酸素 (DO) は場外で高く、捨石分布域で低い。
- pHは場外でpH6 以下であったものが、捨石分布範囲内でpH6~7 へ上昇する。
- Fe^{2+} は捨石東部から坑道・坑水で検出され、排出する方向へ上昇する。
- 陽イオンは Na^+ 、 Ca^{2+} 、陰イオンは SO_4^{2-} 、 HCO_3^- が 捨石分布範囲 (西部→東部) で高くなる。



捨石分布域で推定される化学反応

- ・溶存酸素 (DO) が減少
- ・pH5 → pH6 ~ 7
- ・ Fe^{2+} は東部から坑道・坑水の還元雰囲気域で溶出
- ・陽イオンは Na^+ 、 Ca^{2+} 、陰イオンは SO_4^{2-} 、 HCO_3^- が増加

ヘキサダイアグラム



化学反応解析の解析条件 (1)

■ 捨石に含有する主な鉱物の反応形式

初期設定鉱物	反応過程鉱物	初期存在量 (mol/L)	瞬時平衡	反応速度式
黄鉄鉱	—	0.6	—	●
針鉄鉱		2.4	●	—
方解石		0.005	(●) →	●
石膏		0.005	●	—
—	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$		(●) →	●

■ 間隙水

間隙水	存在量 (mol/L)								
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	SO_4^{2-}	HCO_3^-	Cl^-	溶存酸素	pH
モデル地下水A	0.1	0.03	0.04	0.02	0.02	0.06	0.15	0.2	6

※モデル地下水Aは、溶存イオンの少ない地下水としてモニタリング孔No. 1の水質を参考に設定した)

3.2 露天捨石部の1次元流動場における化学反応解析

解析ケースと解析結果

■解析ケース

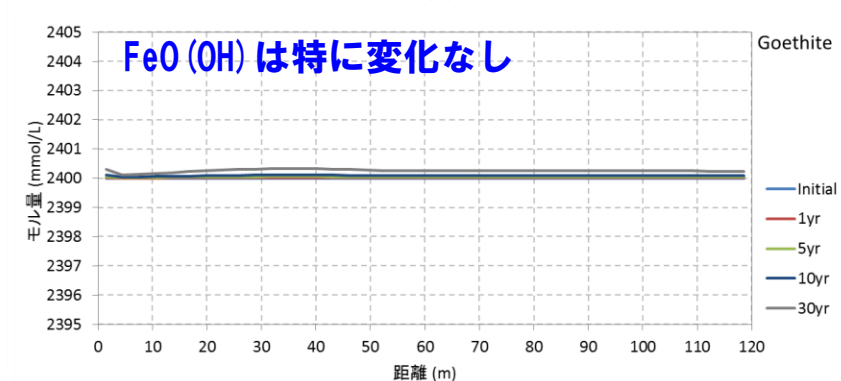
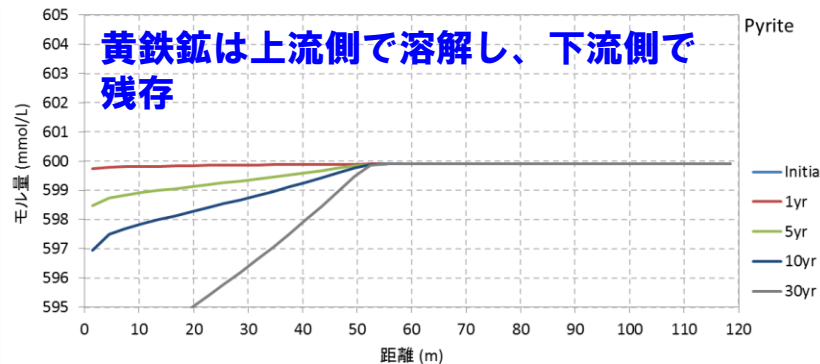
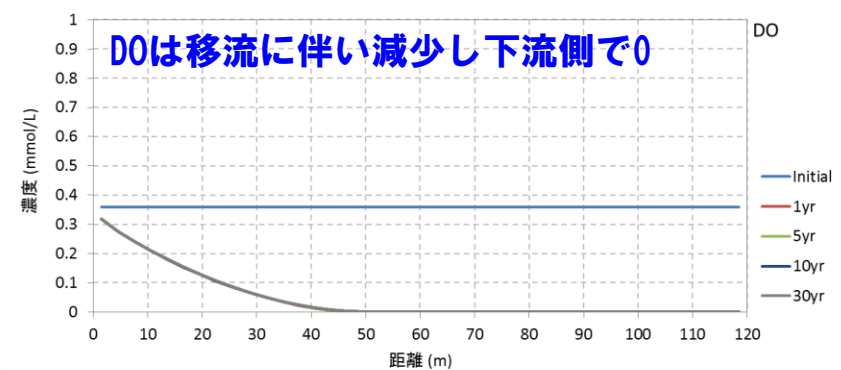
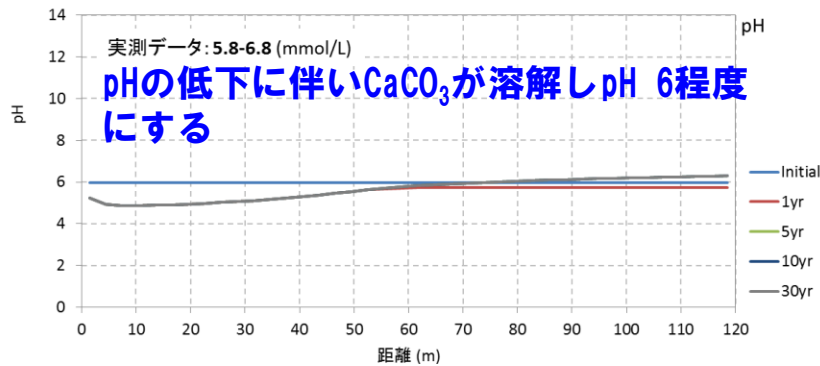
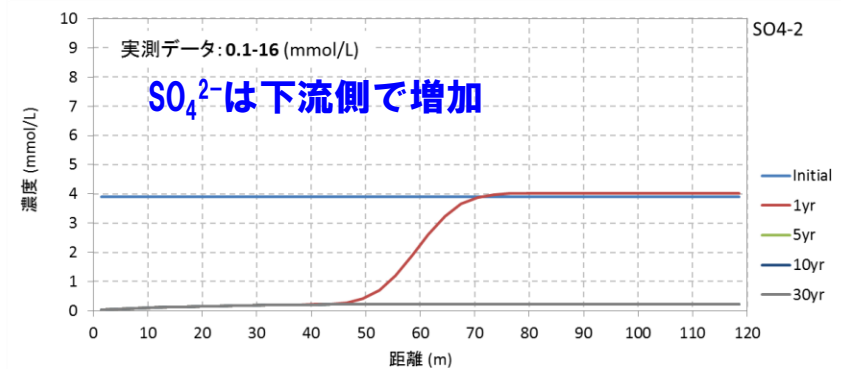
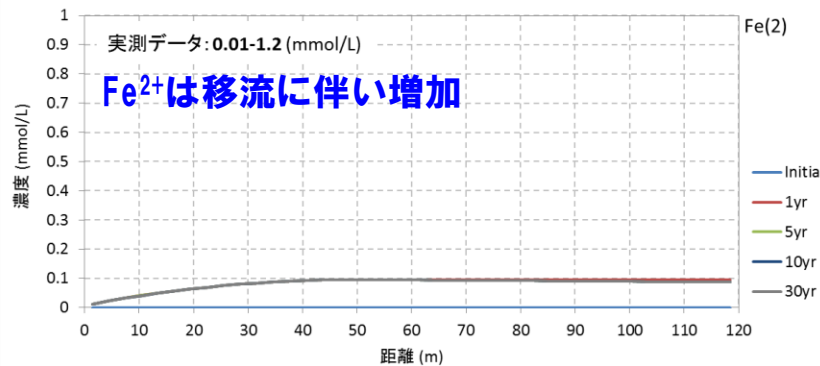
ケース名	解析条件	実測データとの比較	実測と解析の違いから推定される仮説
ケース1	初期設定値による検討	酸化還元フロントの位置が流入地点近傍になっている	実際は流速がより早い
ケース2	流速を20倍にした検討	酸化還元フロントの位置は概ね整合するように改善した。黄鉄鉱の溶出は起こっているが、瞬時に針鉄鉱になっている ($\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$) 結果が見られる。方解石の消失と共に、pHの低下が起こっている。	実際の $\text{Fe}^{2+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応は瞬時平衡ではなく、より遅い反応となっている
ケース3	$\text{Fe}^{2+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応に対して速度論を考慮	$\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応が遅れることによって、還元域で Fe^{2+} が残るようになった。方解石が存在する場合にはpHは高く、消失と共にpHの低下が起こっている。	実際の方解石の溶出反応は、より遅い
ケース4	方解石の反応に対して速度論を考慮、初期存在量を0.01mol/Lに設定	酸化域でのpHの低下と還元域でのpHの上昇が抑制され、pH 6前後を示すように改善した。	

■解析結果

- ・初期設定より間隙水の流速を早くし、 $\text{Fe}^{2+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ の反応及び方解石の反応に対して速度論を考慮した解析(ケース4)が、捨石を流れる水質変化を最も良く再現した。
- ・溶存酸素(DO)が黄鉄鉱を溶解し、 Fe^{2+} と SO_4^{2-} が生じるが、同時に方解石が解けてpHが5～6程度で維持された。

3.2 露天捨石部の1次元流動場における化学反応解析

解析ケース4 グラフ



PHREEQCを用いた1次元解析のまとめ

■ ヒープリーチング1次元解析

黄鉄鉱、磁鉄鉱、赤鉄鉱は、硫酸濃度・浸出日数にかかわらず、ほとんど溶出せず残存する。

針鉄鉱は、硫酸濃度と浸出日数で溶出する量が変わるが、溶出量は針鉄鉱の含有量の多少にかかわらずほぼ同じであった。

■ 露天捨石部の1次元解析

・露天捨石部を水平方向へ流動することで、露天坑水の水質の特徴である Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} の発生とpHがほぼ中性を示すことを、捨石に含有する「黄鉄鉱」と「方解石」の溶解で、水質形成できることを計算することが出来た。

・ただし、露天浸透流解析結果を根拠に初期設定した解析条件を次のように変更する必要があった。

(変更内容)

浸透流の流速を20倍にした。

$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ の反応を瞬時平衡から速度論に変更し、方解石の存在量を初期設定値の2倍にして、方解石の反応を瞬時平衡から速度論に変更した。

・1次元反応では、雨水浸透による溶存酸素の供給やより複雑な水の流れによる水質の変化を考慮できないものの、Fe濃度が発生する主要な反応系が把握できたと考える。

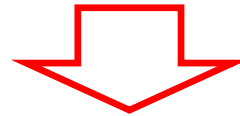
4. 今後の課題と取組み

4. 今後の課題と取組み

平成28年の水質分析結果から見た課題と取組み

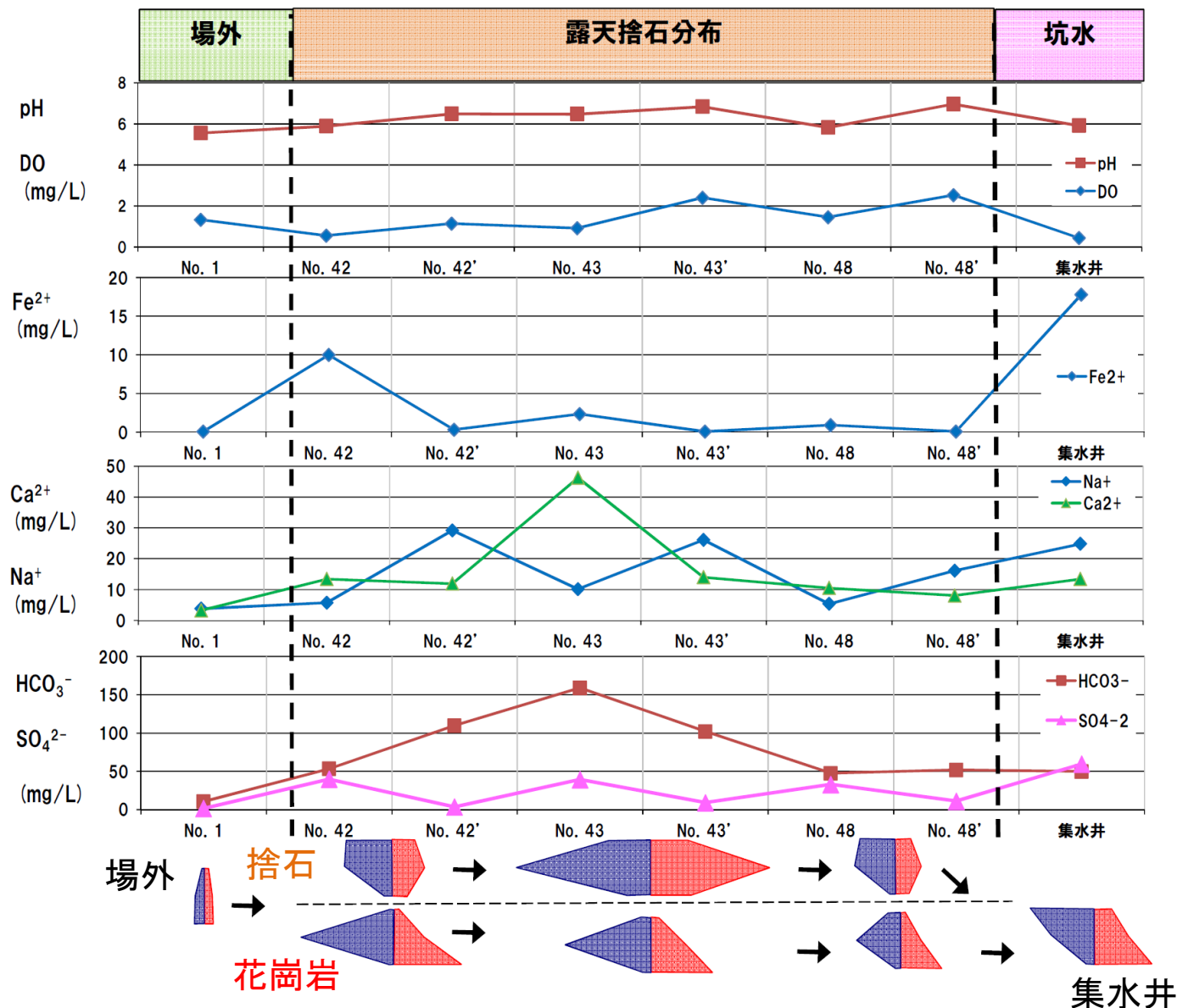
平成28年10月の水質分析結果から見た課題

- ・採水時の溶存酸素濃度、酸化還元電位から、これまで還元雰囲気と示してきた範囲が還元雰囲気とはいえないような結果を得た(図4.1)。
- ・露天採掘場跡地の地形や地下水面分布から推定される地下水の流れから、鉄濃度の発生源がこれまで示してきた広範囲な還元雰囲気ではなく、暗渠流末付近の主成分及び鉄濃度が高い(No.47、No.46')部分的な範囲である可能性が推定された(図4.2)。
- ・トリリニアダイヤグラムでは、露天坑水の水質は「捨石」「花崗岩」「鉄高濃度部」の中間的な水質を示すことから、これらの部分の地下水の混合体が「露天坑水」である可能性が示された(図4.3、図4.4)。



- ・平成28年度の水質分析対象モニタリング孔が少ないことから、次年度以降は、対象の水質モニタリング孔を増やして、水質測定する必要がある。
- ・2次元・3次元の浸透流解析から得られる浸透流の方向を考慮する。
- ・地球化学コードでは、露天坑水の特徴(Fe・硫酸イオンの含有、pHがほぼ中性、溶存酸素濃度「0」)の検証を目標とする。

4. 今後の課題と取組み



水質分析結果 (H28年10月)

- ・ pHは6～7を示す
- ・ DOはほぼ2mg/Lで東側で若干増加し、集水井で0mg/Lとなる
- ・ Fe²⁺イオンは溶存酸素が減少するNo. 42、集水井で増加する
- ・ 捨石は、Ca²⁺-HCO₃⁻型
花崗岩は、Na⁺-HCO₃⁻型
集水井は、Na⁺-SO₄²⁻型

露天東側は還元雰囲気とはいえないのでは？

ヘキサダイアグラム

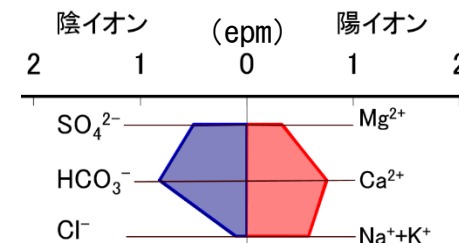
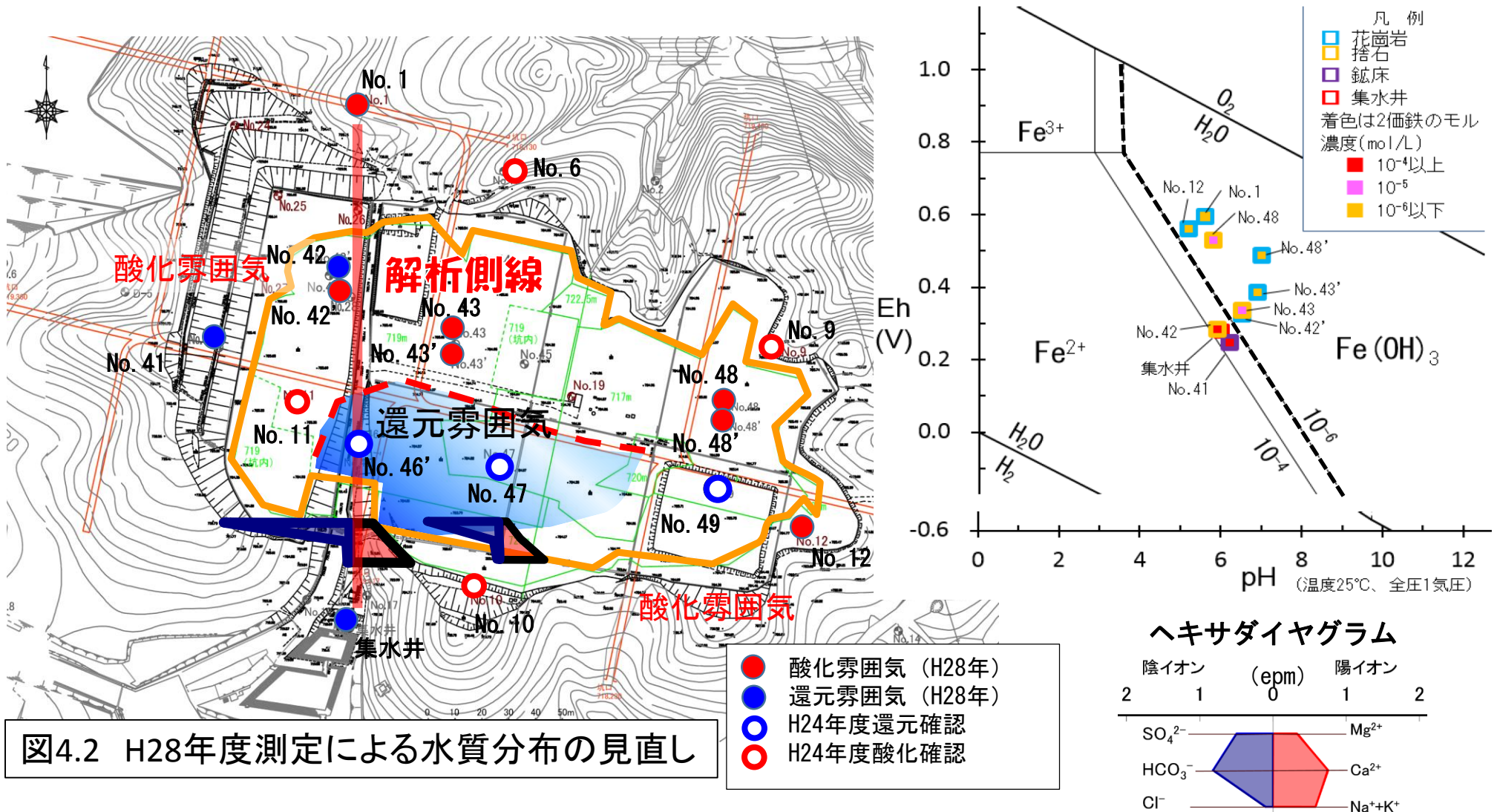


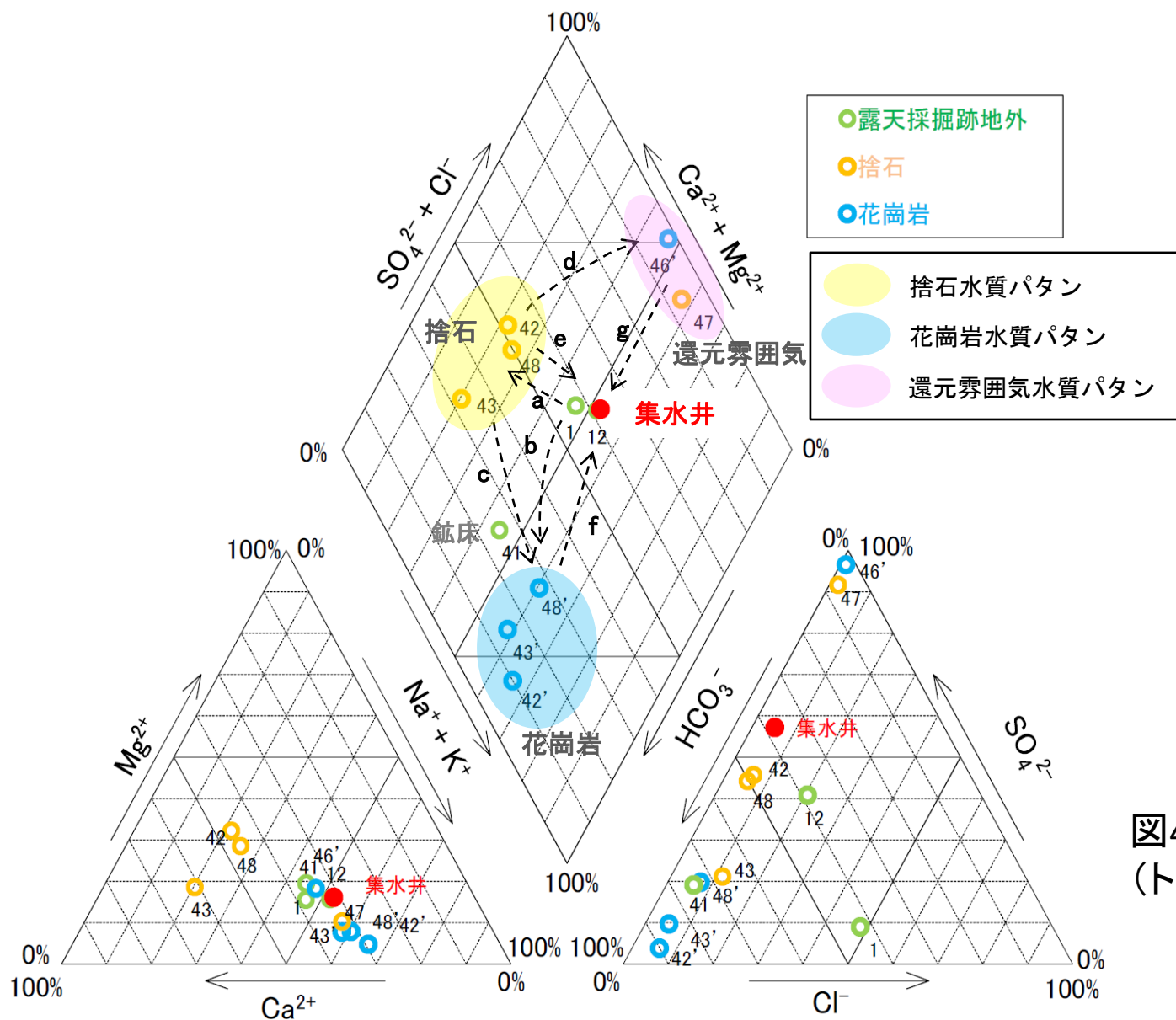
図4.1 平成28年10月の露天モニタリング孔の水質の特徴

4. 今後の課題と取組み



露天採掘場跡地の地形や地下水面から推定される地下水の流れから、鉄濃度の発生源がこれまで示してきた広範囲な還元雰囲気ではなく、暗渠流末付近や鉄濃度を高く含有する部分的な範囲である可能性が推定された (図4.2)。

4. 今後の課題と取組み



記号	流動経路
a	場外水 → 捨石
b	場外水 → 花崗岩
c	捨石 → 花崗岩
d	捨石 → 高濃度部
e	捨石 → 集水井
f	花崗岩 → 集水井
g	高濃度部 → 集水井

図4.3 主成分分析の結果
(トリリニアダイアグラム)

4. 今後の課題と取組み

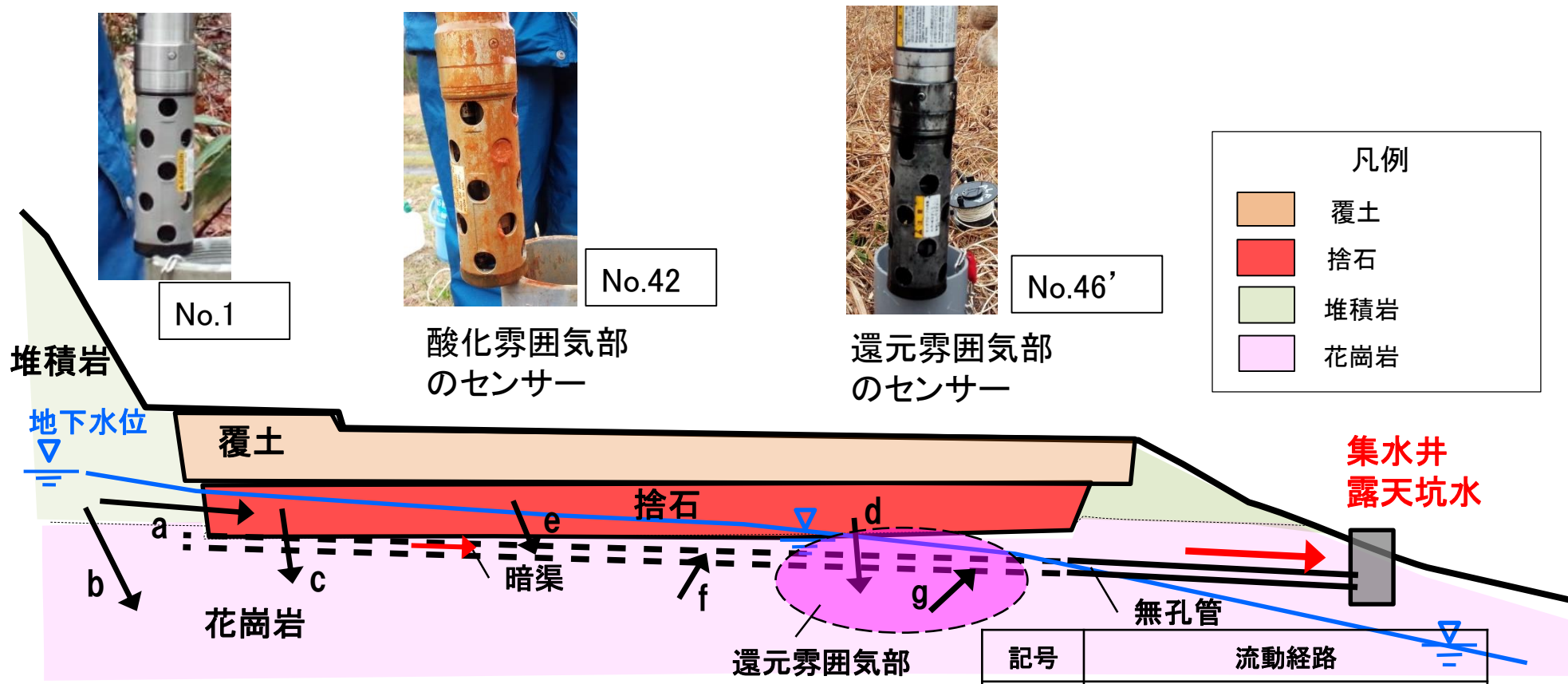


図4.4 地下水の流動経路（推定模式図）

トリリニアダイアグラムに示した地下水の流動経路を推定模式断面図に示すと、考えられる地下水の流れであることがわかる。

記号	流動経路
a	場外水→ 捨石
b	場外水→ 花崗岩
c	捨石→ 花崗岩
d	捨石→ 還元雰囲気部
e	捨石→ 集水井（暗渠）
f	花崗岩→ 集水井（暗渠）
g	還元雰囲気部→ 集水井（暗渠）

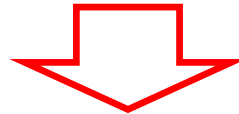
4. 今後の課題と取組み まとめ

1. Ra挙動調査

- ・Raの吸着(遅延)を確認するための水質挙動調査を実施した結果、Ra濃度分布からRaの吸着を示唆する結果を得た。

2. 物質移行解析(PHREEQC解析)

- ・ヒープリーチング1次元の結果、露天坑水の Fe^{2+} と SO_4^{2-} の発生源と推定した「黄鉄鉱」は、ヒープリーチングによる浸出工程を経てもほとんど溶解することなく、残存することが解析で求められた。
- ・鉱石に含まれていた「針鉄鉱」はヒープリーチングの浸出工程で硫酸濃度と浸出日数に比例して減少したと考えられる結果をえた。
- ・露天捨石のPHREEQC1次元解析の結果、捨石に含有する「黄鉄鉱」が間隙水の「溶存酸素」を消費し Fe^{2+} と SO_4^{2-} を発生し、それに伴い硫酸酸性(pH低下)となることで、方解石が溶解しpH 6程度になることが、解析で求めることが出来た。



【今後の取組み】

- ① Raの吸着に関する調査の実施と移流分散解析による濃度の再現
- ② 2次元・3次元浸透流解析を考慮した地球化学コード(PHREEQC)解析の検討
- ③ 覆土対策工の効果を水質の変化からも検討する。