解 説

黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究

笹 木 圭 子*

Experimental Geochemical Studies on Oxidation of Pyrite at Ambient Temperatures

Keiko SASAKI*

Abstract: Pyrite dissolution at ambient temperatures is one of the important reactions in biogeochemical processes. It is related to the formation of acid mine drainage, where iron- and sulfur- oxidizing bacteria often grow actively and play an important role in pyrite weathering. In this article experimental studies on the oxidation of pyrite are reviewed, including pretreatment method to obtain the well-defined surface of pyrite particles, the mechanisms of pyrite oxidation by both bacteria and oxidizing agents (Fe(III) ions and oxygen), and suppressing factors of the reactions. Microbially mediated dissolution of pyrite in acidic environments proceeds mainly by the indirect contact mechanism of the iron-oxidizing bacteria, *Thiobacillus ferrooxidans*, that is, the bacteria mainly take part in the oxidation of Fe(II) ions to Fe(III) ions. Therefore, to suppress the weathering the reaction of pyrite with Fe(III) ions must be inhibited. In addition to the reduction and complexation of Fe(III) ions, masking of active sites on the pyrite surface by the preferential adsorption of other species is the most important factor. Based on the experimental studies, utilization of natural organic acids involved in botanical wastes is proposed for remediation and prevention of damage caused by acid mine drainage due to pyrite weathering.

1. 研究の背景

黄鉄鉱(FeS_2 , pyrite)は, "fool's gold"というニックネームに象徴されるように, 金色を呈する普遍的な鉄の硫化鉱物である。鉄の硫化物には, 鉄と硫黄のモル比や構造の違いにより10種類以上の鉱物が存在するが, 黄鉄鉱はその中でも最大の存在量を占める¹⁾。化学式 FeS_2 をもつ黄鉄鉱は等軸晶系であるが, これと同質異像の関係にある斜方晶系の白鉄鉱 (marcasite) は, 黄鉄鉱よりもかなり反応性に富みながら, その存在量は少なく, 硫化鉄全体の5%以下とも報告されている²⁾。したがって, 黄鉄鉱の常温溶解反応は, 地球化学の分野において, 鉄や硫黄の循環の重要な一部を担う反応として取り扱われ, 溶解機構や速度論などの研究がさまざまな手法によってさかんに行われてきた。たとえば, 黄鉄鉱の溶解機構の解明

を目的とした研究では, 実験によるアプローチが主体であるが, このほかに, 安定同位体比の測定を使った野外調査を中心としたもの^{3), 4)}や理論を中心としたもの⁵⁾があり, これらは相互に関連し合うようになった。黄鉄鉱をはじめとする硫化鉱物は一般に安定であり, 溶解度が低い, 酸化剤に触れると酸化と溶解が同時に起こる。この黄鉄鉱の常温酸化溶解反応は, 化学独立栄養細菌 (chemoautotrophic bacteria) の一群をなす中温好酸性菌の鉄および硫黄酸化細菌の働きによっても促進されるので⁶⁾。生物地球化学的にも⁷⁾、微生物学的にも⁸⁾、興味深いテーマとして研究されており, 黄鉄鉱の酸化溶解に生物圏の機能を見逃できないことが明らかにされている。

一方, 地下資源としての黄鉄鉱は, 以前には, 硫酸の重要な原料となっていたが, 現在では利用価値はなくなり, 鉱物処理プロセスの中で「尾鉱」として扱われているようになった。現在の黄鉄鉱に対する研究上の関心は, むしろ鉱山環境の酸性化を引き起こす「やっかいもの」として, 環境化学的視点にある場合が多くなった。硫化鉱物や石炭に紛れ込む黄鉄鉱の溶出は, 硫化鉱や石炭の休廃止鉱山付近の地下水の水質の悪化をもたらしている

1998年1月23日受理

* 北海道大学大学院工学研究科環境資源工学専攻
Division of Environment Resource Engineering, Graduate
School of Engineering, Hokkaido University, Sapporo 060-
8628, Japan

Table 1 Classification of pyrite ¹⁰⁾

Category		Grain size in diameter	Agglomerate size in diameter
primary pyrite	sulfur ball	2–5 μm	10–30 μm
	disseminated pyrite	1–5 μm	5–25 μm
	primary replacement pyrite	50 μm –1 mm	–
secondary pyrite	secondary replacement pyrite	0.25– 2 mm	–
	fracture-filling pyrite	0.7 –15 mm	–

る。黄鉄鉱には、Ni, Zn, Co, Asなどの有害元素が混入しており、これらもまた黄鉄鉱の溶解にともなって溶出し、硫酸イオンとともに問題となる化学成分である。したがって、黄鉄鉱の常温酸化溶解は、土壌や水質の単なる硫酸酸性化にとどまらない、深刻な環境汚染を誘引していることになる。また、鉱業的には、採鉱された複雑硫化鉱から銅や鉛、亜鉛などの有価金属を含む硫化鉱物と黄鉄鉱とを分離するための技術である浮遊選鉱法やバクテリアリーチングにおける効率の向上をはかるうえで、黄鉄鉱の常温酸化反応の高速化は重要な課題でもある⁹⁾。

このように「黄鉄鉱の常温酸化溶解反応」は、環境化学的には抑制されるべきものであり、湿式冶金学的には逆に促進されるべきものであり、また(生物)地球化学的には中立的性格をもつものである。著者は、この反応をまず中立的性格をもつものとして捉えて、実験地球化学的にメカニズムを追求し、これをもとに最終的には環境修復のための提案をすることを目指して、ここ数年この研究に取り組んできた。以上の背景をもとに、本稿では、まず天然の黄鉄鉱の産状による溶解性の特徴を述べ、黄鉄鉱を実験的に取り扱うための試料調製について説明する。次に、黄鉄鉱の常温酸化溶解における微生物の関与機構および化学溶解における機構について、従来の研究をまとめる。最後に、このような実験地球化学的研究に基づいて導き出された、黄鉄鉱の酸化溶解による、鉱山環境の酸性化の修復方法について紹介する。

2. 黄鉄鉱の産状と常温酸化実験のための試料調製

2.1 黄鉄鉱の産状

天然に産する黄鉄鉱は、その形態の特徴や成因によって、Table 1のように分類される¹⁰⁾。黄鉄鉱は石炭組織の中に組み込まれていることが多く、黄鉄鉱の成因は石炭化のプロセスと密接に関係がある。石炭化の初期の段階において鉱物化したものを初生黄鉄鉱 (primary pyrite)、石炭化のあとに鉱物化したものを二次黄鉄鉱 (secondary pyrite) とよんでいる。

初生黄鉄鉱は、石炭の前駆体であるピート(peats)の石炭化とともに鉱物化したものである。この種のものは内

部にバクテリアがとどまっている場合があることから、有機物の分解により酸素が消費されて嫌気的条件を作りだし、嫌気性菌である硫酸還元菌などのバクテリアの代謝によって、周囲の鉄を取り込みながら、初生黄鉄鉱が形成されたという考え方が¹¹⁾ある。このような黄鉄鉱の結晶面は発達しておらず、個々の一次粒子が凝集したものの (agglomerate) は、木いちご状の形態をなすのが多いことから、framboidal type といわれる。しかし一方、実験室的に、微生物の介在なしにでもframboidal type を形成できることから、この説に対する反論もある¹²⁾。また、初生黄鉄鉱の一部は、石炭化の初期の段階において、植物の破片の置換によって鉱物化したものもある。

二次黄鉄鉱は、数mm程度の小さい硫黄粒 (sulfur ball) や初生置換黄鉄鉱 (primary replacement pyrite) のような初生黄鉄鉱の粒子の上に結晶成長して、数mm程度になった二次置換黄鉄鉱 (secondary replacement pyrite) と、石炭中の亀裂を貫通し充填するように生成した亀裂充填黄鉄鉱 (fracture-filling pyrite) があり、いずれも初生黄鉄鉱よりも光沢があり、ブロンズイエロー色を呈する。また、二次黄鉄鉱と初生黄鉄鉱のうちの初生置換黄鉄鉱には、凝集の形態は認められない。

環境化学研究においては、黄鉄鉱の形態はもっと単純に自形型(euhedral type)とフランボイダル型(framboidal type)とに分けられることが多い¹⁾。前者は本来の結晶面がよく発達したもので二次黄鉄鉱に相当するのに対して、後者は球状粒子で粒径が小さく、コロイド、バクテリア、有機物の存在と相関があり、初生黄鉄鉱に対応する^{13, 14)}。大部分の黄鉄鉱はフランボイダル型の凝集体として存在しているとされる。同一条件であれば、フランボイダル型の黄鉄鉱は、自形型の黄鉄鉱よりも反応性に富み、溶解しやすい¹⁵⁾。

2.2 試料調製

黄鉄鉱の溶解は、地球化学的規模での速度が問題となるが、実験室的には遅い反応といえる。比較的短時間で再現性ある実験結果を出すには、試料を粉碎して反応に関与する表面積を増やし、粒度分布の幅が狭いものを大量に用意することが必要である。硫化鉱物一般の特徴として、空気中の酸素にさらされると容易に酸化される。

Fig. 1 XP spectra of S 2p (A) and Fe 2p (B) for pyrite. (a) cleaved in argon; (b) ground in air; (c) pretreated. Arrows show oxidized species. Vertical bars indicate 500 cps in (A) and 1000 cps in (B) ⁵⁹⁾.

したがって、溶解実験に先立つ試料の前処理として粉碎と洗浄は、試料調製上の不可欠な操作となる。

2. 2. 1 粉碎

試料調製としての粉碎を行う場合、粉碎媒体の磨耗による汚染はできるだけ避けなければならない。黄鉄鉱のモース硬度は6.0であるから、硬度が6.0以上のもので、鉄を含まないタングステンカーバイドのような媒体が望ましい。

黄鉄鉱の化学酸化速度は黄鉄鉱試料の粒度に依存するが、試料の表面積に単純に比例するのであろうか。Sasakiら^{16), 17)}は、タングステンカーバイド製遊星型ボールミルにより黄鉄鉱の粉碎を行い、粉碎と酸に対する溶解性の関係を明らかにしようとした。異なる粉碎時間を経た試料につき、単位表面積あたりの溶解速度を比較すると、Fe化学種の溶解速度には粉碎時間による差があまり見られないが、S化学種の溶解速度は粉碎時間の増大にともなって大きくなった。このことは、粉碎が単に粒子のサイズを小さくすることにのみ効いているのではないことを示している。

結晶の構造歪を表すパラメータのひとつとして、「有効デバイ・ウォラーパラメータ (Effective Debye-Waller parameter, B_{eff})」¹⁸⁾があり、これはX線回折パターンの各回折線における観測強度と理論強度との比に依存した値をとる。また理論強度の項のなかに含まれている構造因子から、各回折線において関与している原子が特定される。黄鉄鉱の構造因子を計算してみると、面指数がすべ

て奇数あるいはすべて偶数の回折線においてはFeおよびSの原子散乱因子が関与し、面指数が奇数と偶数の混合である回折線においてはSの原子散乱因子のみが関与していることがわかる。したがって、黄鉄鉱結晶では、「Sの B_{eff} 」と「FeおよびSの B_{eff} 」とを分けて求めることができる。pH 2の水溶液中でのS化学種の溶解速度と「Sの B_{eff} 」との関係は、正の相関関係があることが明らかになった¹⁶⁾ また、この関係は粉碎装置に依存せず、黄鉄鉱に特徴的な物性であることもわかった¹⁷⁾。粉碎操作は、黄鉄鉱結晶中の硫黄原子の構造歪を誘引し、反応性を高め、溶解を促進すると考えられる。

2. 2. 2 洗浄

黄鉄鉱の酸化に関して電気化学的研究を行っているBuckleyら¹⁹⁾の報告によれば、黄鉄鉱表面の酸素酸化は非常に起こりやすく、破碎されたばかりの黄鉄鉱の新鮮な断面を2, 3分間空気にさらしただけでも表面は酸化されること、 10^{-5} Torr 程度の真空乾燥器内に保存したものでさえも酸化を受けることが示されている。

Sasakiら²⁰⁾は、このような黄鉄鉱の表面酸化物の除去について、X線光電子分光法(XPS)により検討した。Fig. 1は種々の条件で処理された黄鉄鉱のS 2p および Fe 2p スペクトルである。塊状の黄鉄鉱を高純度アルゴンガスを充填したバッグの中で破碎し、その新鮮な断面を直ちに測定したもの(a)では、S 2p および Fe 2p スペクトルに結合エネルギー162.2 eVおよび707 eVのピークがあり、こ

の試料の標準スペクトルとなる。空气中で粉碎したもの(b)では、矢印の位置により高い結合エネルギーをもつ酸化型硫黄および鉄化学種があらわれ、空气中で粉碎したものをエタノール中で60秒、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ 中で30秒それぞれ超音波洗浄後、水、アセトンの順でさらに洗浄²¹⁾すると、またもとの化学状態に復元する(c)。XPSスペクトルのデータからは化学状態の定性的情報ばかりでなく、半定量的情報を得ることができる。実験的に求めたS 2p とFe 2p ピークの相対感度係数(s_{Fe}/s_S)²²⁾とスペクトル(c)の積分強度比から、洗浄後の試料表面組成はSとFeとのモル比が $n_{Fe}/n_S = 0.50$ となり、この洗浄法が適当であることがわかった。文献に報告されているいくつかの洗浄方法^{23), 24)}について追試を行ったが、上述のような表面組成を持つ試料は得られなかった。表面組成が変わっていない、よく定義された黄鉄鉱の粉末試料を用いて常温酸化実験を行う必要があることはいうまでもないことであり、洗浄法の選択は重要である。

3. 黄鉄鉱の常温酸化反応

自然界における黄鉄鉱の酸化経路は、Singer and Stumm²⁵⁾により、次のように説明されている。

まず、第一段階として、黄鉄鉱は酸素により酸化され、硫酸イオンとFe(II)イオンとなる([1]式)。Fe(II)イオンがさらに酸素酸化を受けてFe(III)イオンになる([2]式)。[2]式の過程が反応全体の律速段階である。Fe(III)イオンは黄鉄鉱とすばやく反応して、Fe(II)イオンを再生する。Fe(III)イオンと黄鉄鉱との反応を、Singer and Stumm²⁵⁾は[3]式のように表現したが、pHによって生じる硫黄化学種が0価から+6価まで変化し、pHが低くなるほど[4]式(元素硫黄生成型)が優勢に起きる⁵⁾。従って、[2]式と[3]式または[4]式の循環反応が起こると考えられる。元素硫黄は[5]式のように、さらに酸素酸化を受け硫酸になる。いずれにせよ、このようにして黄鉄鉱が溶解すると硫酸イオンや水素イオンを増大させて、環境の硫酸酸性化をきたすことになる。

このうち、[1]式および[2]式の反応は、酸性の鉱山環境にしばしば生息している鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* の作用により加速され²⁶⁾、[5]式の反応は *T. ferrooxidans* およびそれと同じ環境に共生する硫黄酸化

細菌 *Thiobacillus thiooxidans* の作用によって加速される²⁷⁾。とくに強酸性環境(pH<2)では、Fe(II)イオンの酸素酸化は起こりにくいかかわらず、好酸性菌である *T. ferrooxidans* がこの反応を約 10^6 倍加速し²⁸⁾、酵素学的にFe(III)イオンを生成することができるので、この場合の微生物の機能は環境を変化させる重要な要因として働いていることになる。自然界における黄鉄鉱の酸化経路で重要なものは、(1)鉄酸化細菌などの微生物触媒による酸化と(2)Fe(III)イオンや酸素による化学酸化といえることができる。

3.1 微生物による黄鉄鉱の溶解

[1]式および[2]式の反応は鉄酸化細菌の作用により加速されることを述べた。[1]式の反応を鉄酸化細菌が酵素学的に行って黄鉄鉱の溶解が進行する場合を鉄酸化細菌の「直接触媒機構」と呼ぶのに対して、[1]式の反応は化学的に行われながら、[2]式の反応が鉄酸化細菌の作用により加速されて、生成したFe(III)イオンにより黄鉄鉱の溶解が進行する場合を鉄酸化細菌の「間接触媒機構」と呼ぶ。このような微生物の関与を明らかにすることは、黄鉄鉱の溶解の抑制あるいは促進のいずれを目的とする場合においても重要な意味をもつ。

いずれの機構が優勢に起こっているかを確かめるには、*T. ferrooxidans* による黄鉄鉱の溶解実験の過程において、液相(培地)と固相(黄鉄鉱)の連動した化学状態変化を追跡する方法がある。金野ら²²⁾および笹木ら²⁹⁾は、framboidal pyriteの粉末試料を使って、*T. ferrooxidans*による溶解挙動を誘導結合プラズマ発光分析法(ICP-AES)とイオンクロマトグラフィーにより、またこれに伴って生成する二次鉱物をX線回折法(XRD)、フーリエ変換赤外分光法(FTIR)、X線光電子分光法(XPS)、電子プローブマイクロアナリシス(EPMA)により追跡し、総合的な考察をおこなった。Fig. 2はこのときの溶液組成の経時変化を示したものである。細胞増殖に連動して、Fe(III)イオンが急激に増大し、系内の酸化還元電位が上昇していることがわかる。鉱物分析のほうでは、XPSスペクトルに中間体である元素硫黄が検出され、Fig. 3に示すFTIRスペクトルには、反応後期(8日目と11日目)に、 Fe^{3+} を構成成分とする硫酸塩二次鉱物であるjarosite ($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)中の SO_4^{2-} の伸縮振動に帰属されるバンド $\nu_3(\text{SO}_4^{2-})$ が検出された。これは、培地中の K^+ イオンや NH_4^+ イオンを取り込んで、以下のような反応によって形成した結果と考えることができる。

(ただし、 M^+ は一価の陽イオンを示す)

[6]式からわかるように、jarositeの形成は系のpHをさら

Fig. 2 Changes in cell number and pH (A), concentrations of iron and sulfate (B), and redox potential, E (C) in microbially mediated dissolution of pyrite. Symbols: (A) $\circ$ and $\bullet$, pH; $\diamond$, cell number; (B) $\circ$ and $\bullet$, total Fe; $\diamond$, sulfate; ∇ and $\blacktriangledown$, Fe(II) ions; (C) $\circ$ and $\bullet$, redox potential. Open and solid symbols indicate inoculated and sterilized experiments ²⁹⁾.

に低下させる。jarosite の生成を裏付ける結果は、XPS スペクトルの S 2p 軌道および Fe 2p 軌道にもみられた。複雑な系でありながら、液層及び鉱物表面の状態変化は、バクテリアの増殖とよく連動しており、*T. ferrooxidans* は黄鉄鉱の酸化溶解に主に間接的に関与していること、即ち、直接黄鉄鉱に作用する酸化剤は Fe(III) イオンであることを実証した。最近では、微生物機能を媒介としてできたような、XRD でも検出できないほど微量なある

Fig. 3 FTIR spectra for pyrite after microbially mediated dissolution. Symbols: $\bullet$, stretching mode of SO_4^{2-} in jarosite; $\blacklozenge$, stretching and bending mode of NH_2 , and stretching mode C-N in polyamide ²⁹⁾.

いは結晶性に乏しい jarosite 鉱物を、とくに困難な解析を伴わずに、Raman 分光法により識別できることも明らかとなった³⁰⁾。また、*T. thiooxidans* が加わると硫黄の蓄積が緩和されることが Raman 分光法により確かめられ、地球化学的規模では、硫黄酸化細菌の寄与も無視し得ないことが報告された³¹⁾。

しかし、鉄を含まない硫化鉱物(たとえば、 ZnS や CuS など)が、*T. ferrooxidans* の働きにより酸化溶解が促進されることから、「直接接触機構」の重要性を支持する報告もあり^{32), 33)}、鉄を含む硫化鉱物の場合においてもこの機構は、ある程度起こっていると考えられ、これをまったく否定することはできない。

3. 2 Fe(III) イオンおよび酸素による黄鉄鉱の化学的常温酸化溶解

これまでの Fe(III) イオンおよび酸素による黄鉄鉱の化学的常温酸化は、速度論的によく研究されてきた。Table 2 および Table 3 は、強酸性領域および常温の条件で行われた主な研究の諸条件と得られた速度式を示したものである。これらは、黄鉄鉱の化学的溶解速度式を実験的に決めるという点で、十分地球化学的意義をもってしたが、前節で述べた鉄酸化細菌の関与機構とは無関係

Table 2 Previous works on the oxidation of pyrite with Fe(III) ions at ambient temperatures around pH 2

Reference	pH (acid)	Temperature /°C	[Fe(III)] /mmol dm ⁻³	S _{BET} of pyrite* ¹ /m ² g ⁻¹	RDV* ²	Rate/k* ³
Garrels et al. ⁵²⁾	0-2 (H ₂ SO ₄)	33±2	0.01-1	(75-150 μm)	E	[Fe ³⁺][Fe ³⁺ +Fe ²⁺] ⁻¹
Smith et al. ¹⁰⁾	2 (HCl/H ₂ SO ₄)	25-50	0.25-250	(105-250 μm)	total Fe, E	-
Mathews et al. ⁵³⁾	0-1.5 (H ₂ SO ₄)	30-70	<10	0.66-0.76	Fe(III)	[Fe ³⁺][Fe ³⁺ +Fe ²⁺] ⁻¹ [H ⁺] ^{0.44}
Wiersma et al. ⁵⁴⁾	2 (HCl)	25-50	1	(75-150 μm)	Fe(III), E	[Fe ³⁺]
McKibben et al. ²¹⁾	1-2 (HCl)	25-30	10 ^{-0.3} -10 ^{-0.55}	0.0251±0.0013	Fe(II)	[Fe ³⁺] ^{0.58} [H ⁺] ^{-0.50}
Moses et al. ²³⁾	2.27 (HCl)	22-25	10 ^{-0.3} -10 ^{-0.55}	(38-45 μm)	S species	-
Sakai et al. ⁵⁵⁾	0.5-2.0 (HCl)	30-50	4.6-16.4	(53-74 μm)	Fe(II)	[Fe ³⁺] ^{0.8} [Fe ²⁺] ^{-1.4}
Rimstidt et al. ⁵⁶⁾	2 (HCl)	25	10 ⁻² -10 ^{0.5}	0.047±0.002	total Fe, E	[Fe ³⁺] ^{0.62±0.10}
Williamson et al. ⁵⁷⁾	0.5-3.0 (HCl/H ₂ SO ₄)	25	10 ⁻¹	0.047±0.002	total Fe, E	[Fe ³⁺] ^{0.30} [Fe ²⁺] ^{-0.47} [H ⁺] ^{-0.32}

*¹ specific surface area (or particle size); *² rate determining variable; *³ k: rate constant.

に行われた研究である。しかし、黄鉄鉱の酸化溶解は鉄酸化細菌の間接的関与がより重要であり、直接的にはFe(III)イオンと黄鉄鉱の反応に帰結されることが明らかになったことから、これらの意義は一層深まったことになる。

Fe(III)イオンによる黄鉄鉱の化学的酸化速度は、一般に粒子の表面積のほかに、Fe(III)イオン濃度、pH、および温度が高くなるほど大きくなる。しかし、pHが約2.5を上回るとFe(II)イオンはFe(III)イオンに酸素酸化され、Fe(III)イオンは水酸化物として沈殿しやすくなり、実験系がより複雑になるため、強酸性(pH 2 付近)常温酸化を扱っている場合に限ってTable 2に示した。それぞれの研究により、速度指標変数は、酸化還元電位、全Fe濃度、Fe(II)イオン濃度、Fe(III)イオン濃度、S化学種濃度などと異なっている。これらの研究はいずれも、強酸性条件におけるFe(III)イオンによる黄鉄鉱の化学的酸化反応を[3]式のように記述してこれを前提としているが、この通りに反応が進行しているならば、いずれの速度指標変数を用いても同様の結果が期待されるはずである。

Sasakiら²⁰⁾は、Fe(III)イオンによる黄鉄鉱の酸化反応が[3]式だけで記述されることに疑問をもちこれを検討した。pH 2の塩酸溶液中で15 mmol dm⁻³のFe(III)イオンにより黄鉄鉱を酸化溶解させたとき、Fe化学種とS化学種との存在モル比Fe/Sの経時変化をICP-AESにより調べたところ、S化学種の溶解はFe化学種のそれに遅れをとっており、[3]式のような化学量論に従っていないことがわかった。また、反応前後のRamanスペクトルはそれぞれFig. 4(a), (b)のようであり、反応後に元素硫黄が形成されていることが明らかとなった。反応後の試料をシクロヘキサン中で浸漬させると元素硫黄は溶解し除去された(c)。このことから部分的に[4]式のような元素硫黄生成型の反応を考慮する必要があることがわかる。Rinkerら³⁴⁾は、より反応性の高い白鉄鉱の場合についての溶解

Fig. 4 Raman spectra for pyrite. (a) pretreated, (b) oxidized with 15 mmol dm⁻³ Fe(III) ions for 72 h, and (c) after immersion of the oxidized pyrite in cyclohexane for five minutes. Vertical bars indicate a scattering light intensity of one keps. Symbols: ○, pyrite; ●, elemental sulfur.

の化学量論性を、XPSおよびAESを使って調べたところ、黄鉄鉱のような明らかなS化学種の過剰な蓄積は認められず、表面組成はほぼ量論比に合ったとしている。

また、Table 2によれば、溶液を強酸性にするために、種々の酸を用いている。これらの陰イオン種は、酸化剤であるFe(III)イオンに配位して、その酸化剤としての能力に影響を与える。いま、5 mmol dm⁻³のFe(III)イオンを含むpH 2の溶液があったとき、ここに共存する陰イオンの種類に応じて、黄鉄鉱から溶出するFe(II)イオン

の速度はFig. 5 のように異なる。Fe(III)イオン濃度が同一であれば、共存する陰イオンの濃度が増大するほど、形成される錯体の安定度定数が高い配位子ほど、黄鉄鉱の溶解を強く抑制する。たとえばシュウ酸イオンはpH 2 においてFe(III)イオンと Fig. 6 のような比率で各種錯体を形成する³⁵⁾。また、錯体の安定度定数³⁶⁾からそれぞれの標準酸化還元電位を計算できる。溶解抑制の配位子による序列は、そのときの最優勢種の錯体の標準酸化還元電位の序列に整合する。つまり、共存陰イオン種がFe(III)イオンに配位し、より低い標準酸化還元電位をもつ錯体を形成するとき、Fe(III)イオンによる黄鉄鉱の酸化溶解は起きにくくなる。また、この系列の中で、溶解が全く起こらなくなる場合の最優勢種の標準酸化還元電位の最大値と溶解が起こる場合の最優勢種の標準酸化還元電位の最小値とから、黄鉄鉱側の標準酸化還元電位の範囲を推定することもできる。

このような配位子効果を調べる実験は、黄鉄鉱とFe(III)イオンとの反応機構に対してもひとつの重要な知見を与えている。Mosesら²³⁾による黄鉄鉱とFe(III)イオンとの反応機構では、Fig. 7 のように、黄鉄鉱の硫黄原子がFe(III)イオンの配位水を媒介としてFe(III)イオンにひとつずつ電子を供与していると考えられていた。たしかに、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ やFe(III)-CDTAのような、配位水をもたない酸化剤は黄鉄鉱を酸化しない。ところが、Fig. 6 の10 mmol dm⁻³のC₂O₄²⁻イオンが共存している条件においては、 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2\text{L}]$ という化学種がもっとも優勢であるにもかかわらず、黄鉄鉱を酸化しなかった。この結果は電子の配位水媒介説に疑問を投げかけるものであり、標準酸化還元電位の低下によって説明する

Fig. 5 Effect of anionic species on released Fe(II) ions from pyrite during reaction of pyrite with Fe(III) ions around pH 2. The x indicates amounts per unit initial surface area of pyrite particles³⁵⁾.

方が合理的といえる。

ある種の金属イオンの黄鉄鉱に対する吸着が、黄鉄鉱とFe(III)イオンとの反応を妨げることがある。[3]式あるいは[4]式の反応を右に進めないためには、Fe(II)イオンを系内に加えればよいことが、平衡論の立場から容易に予測できる。しかしMoses and Herman²⁴⁾は、Fe(II)イオン存在下において、Fe(III)イオンによる黄鉄鉱の酸化速

Fig. 6 Proportions of Fe(III)-oxalate complexes and ions calculated from stability constant at $[\text{Fe(III)}]_{\text{total}} = 5 \text{ mmol dm}^{-3}$ and pH 2.0. $\text{H}_2\text{L} = (\text{COOH})_2$ ³⁵⁾.

Detail on attack by Fe(III):

These three reactions are repeated until

Fig. 7 Mechanism of reaction of pyrite with Fe(III) ions²³⁾.

Table 3 Previous works on the oxidation of pyrite with oxygen at ambient temperatures around pH 2

Reference	pH (acid)	Temperature /°C	pO ₂ /atm	S _{BET} of pyrite* ¹ /m ² g ⁻¹	RDV* ²	Rate/k* ³
Smith et al. ¹⁰⁾	2 (HCl/H ₂ SO ₄)	25	(3.7-95 ppm)	(105-250 μm)	Fe(II)	[O ₂] ^{0.70} [H ⁺] ^{-0.10}
Mathews et al. ⁵³⁾	0.7-1.2 (H ₂ SO ₄)	30	0.2-1	0.66-0.76	Fe(II)	[O ₂] ^{0.81}
McKibben et al. ²¹⁾	1-2 (HCl)	30	0.21-1	0.0251 ± 0.0013	Fe(II)	[O ₂] ^{0.49}

*¹ specific surface area (or particle size); *² rate determining variable; *³ k: rate constant.

度が低下することから、Fe(II)イオンは黄鉄鉱の硫黄原子サイトに優先吸着するのではないかと推論していた。Sasakiらは、平衡のずれだけでは説明できないほどのFe(II)イオンによる抑制効果を実験的に示した³⁷⁾。Fig. 8は、あらかじめFe(III)イオン濃度とFe(II)イオン濃度の比を同一にした3種のpH 2の溶液に黄鉄鉱粒子を添加したとき、溶出するS化学種の経時変化である。平衡論の考え方によれば、Fe(III)イオン濃度とFe(II)イオン濃度の比が同一である限り、抑制率も同一になるはずであるが、Fe(II)イオン濃度の高い場合ほど、高い抑制率を示している。溶出したFe(II)イオンの結果もまた同様である。このことは、同一表面積をもつ黄鉄鉱粒子に対するFe(II)イオンによる被覆率が増加して、Fe(III)イオンとの反応部位を減少させるという、さきのMoses and Herman²⁴⁾の推論を実証している。同様に、他の金属イオンについても調べたところ、Cu(II)イオンもまたこのようなFe(III)イオンを凌駕するほどの黄鉄鉱に対する優先吸着効果を示すことが明らかとなった³⁸⁾。Cu(II)イオンは黄鉄鉱表面に吸着し、Cu(I)イオンとなっていることがXPSから確認され、単なる吸着ではない強い親和力があることを示唆した。このような黄鉄鉱と重金属イオンとの親和性は、金属イオンの地球化学的移動や化学変化にも影響を与え^{39), 40)}、重金属イオンを含む廃水の処理にも応用できる可能性をもつ⁴¹⁾⁻⁴⁴⁾。

Table 3は酸素による黄鉄鉱の強酸性領域における常温酸化の速度論に関する研究をまとめたものである。Fe(III)イオンが酸化剤の場合には、反応時間とともに酸化剤が消費されるのに対し、酸素酸化の場合は、酸化剤がつねに一定濃度で供給される実験系がつくられる。しかし、一般に酸素による酸化速度がFe(III)イオンよりも遅いことは、実験的にも²¹⁾、理論的にも⁵⁾示されており、実験的に速度を求めるには、速度決定因子を高い精度で分析することが要求される。酸素による黄鉄鉱の酸化速度は酸素濃度に対し、0.5~0.8次であり、水素イオン濃度の依存性については明確ではない。同表の結果の若干のばらつきは、おそらく黄鉄鉱試料の違い、黄鉄鉱粒子の表面積の見積もり方の差異、黄鉄鉱の表面の反応活性部位の密度の差異、酸素濃度を一定

Fig. 8 Dissolved amounts of S species from pyrite, $\Delta x_S(t)$ at $[\text{Fe(II)}]_0/[\text{Fe(III)}]_0 = 3$. (A) ●, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1$ and $[\text{Fe(II)}]_0 = 0 \text{ mmol dm}^{-3}$; ○, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1$ and $[\text{Fe(II)}]_0 = 3 \text{ mmol dm}^{-3}$; (B) ■, $[\text{Fe(III)}]_0 = 5$ and $[\text{Fe(II)}]_0 = 0 \text{ mmol dm}^{-3}$; □, $[\text{Fe(III)}]_0 = 5$ and $[\text{Fe(II)}]_0 = 15 \text{ mmol dm}^{-3}$; (C) ▲, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1$ and $[\text{Fe(II)}]_0 = 0 \text{ mmol dm}^{-3}$; △, $[\text{Fe(III)}]_0 = 1$ and $[\text{Fe(II)}]_0 = 3 \text{ mmol dm}^{-3}$ ³⁷⁾.

に保つための装置上の問題などに起因するものと思われる。酸素による黄鉄鉱の常温酸化の速度論に関しては、Lowsonによる総説¹⁾などに詳しい。

4. 鉱山の酸性化や重金属汚染に対するバイオマスによる修復法の提言

前節まで、黄鉄鉱の酸化溶出の機構や抑制の原理を実験結果に基づいて述べた。ところで、現実の鉱山環境を眺めると、廃水基準を越えるような、鉱山坑内水が流出している場所は、概して山林奥深く、大がかりな修復工事などをするにはあまりに費用がかさみ、化学薬品を散布する方法も環境に二次的な汚染をもたらすためあまり使われなくなった。自然の力に依存する方法が可能ならば、時間をかけてもその方が望ましい場合が多い。

自然治癒力に依存する方法として、植物系バイオマスや微生物の利用が考えられる。植物の枯れ葉などに由来する腐植物質は、そのなかに含まれるフェノール基により金属イオンと酸化還元反応を起こしたり⁴⁵⁾、カルボキシル基と錯形成反応を起こしたりして^{46), 47)}、土壌や水環境の金属イオンの移動に大きな影響を与える。前節まで述べた黄鉄鉱の酸化溶出の抑制原理に基づけば、この腐植物質は環境修復剤として有望な要素を多分に含んでいることがわかる。すなわち、(1)細胞阻害、(2)吸着、(3)還元、(4)錯形成の4つの効果で黄鉄鉱の酸化溶解サイクルは切断される (Fig. 9)。腐植物質は通常その抽出操作により、全pHで溶存するフルボ酸、pH>2 で溶存するフミン酸、全pHで溶存しないフミンの3成分に分かれる。pH に関係なく溶解するフルボ酸が自然界における腐植物質の多くの部分を占める。

Lalvaniら⁴⁸⁾は、弱酸性領域において、フミン酸が黄鉄鉱の(化学的)溶解を、空気中でも窒素中でも抑制することを報告している。この効果はこれら有機酸中のカルボキシル基とFe(III)イオンとの錯形成により、系の標準酸化還元電位を下げる働きによるものと説明している。しかし、Fe(III)イオンと錯形成するはずであるシュウ酸 $((\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ を添加した系では、黄鉄鉱の溶解が促進されたという結果を示しており、これに関する考察は十分なされていない。

Sasakiら⁴⁹⁾は、pH 2 付近の培地中で鉄酸化細菌および硫黄酸化細菌に対するフルボ酸およびその関連物質であるタンニン酸、シュウ酸の影響について、細胞増殖速度と基質酸化速度を調べて評価した。その結果、フェノー

Fig. 9 Cut of cycles in pyrite weathering by humic substances (HS) ⁶⁰⁾.

ル基の割合が大きいタンニン酸や、カルボキシル基の割合が大きいシュウ酸は、フルボ酸よりも遥かに少量で、同等の阻害効果を示すことを明らかにした。さらに鉄酸化細菌および硫黄酸化細菌を媒介とした黄鉄鉱の酸化溶解が腐植物質の共存により抑制されることを示した⁵⁰⁾。腐植物質のこのような効果は、黄鉄鉱の等電点であるpH 2.5 付近を境にやや異なり⁵¹⁾、これより高い pH では、腐植物質の芳香族性と黄鉄鉱の表面電荷が反発し合って親和性が劣り、抑制効果が弱まる傾向があると考えられる⁵²⁾。

このような実験的研究の結果をもとに、鉱山環境に植林を促進して枯れ葉を蓄積したり、リグニンや森林起源のバイオマスが製紙パルプ工業の副産物として安定供給されるならば、鉱山環境の酸性化に対する環境浄化剤として、有効に使える廃資源となりうることを提案できる。

5. まとめ

鉱山環境の酸性化という環境問題の背景のもとに、黄鉄鉱の常温酸化溶解に関する実験地球化学的研究における試料調製、酸化溶解速度論、酸化溶解機構、微生物の関与、およびバイオマスによる溶解抑制の提言について総合的に解説した。黄鉄鉱の試料調製では、溶解しにくく酸化されやすいという物性のために、適切な粉碎・洗浄が不可欠であることを、表面分析や結晶構造特性の解析によって説明した。黄鉄鉱の常温酸化反応は、鉄酸化細菌による間接的関与が主であること、直接の酸化剤はFe(III)イオンであることを実験的に示した研究を紹介した。さらに黄鉄鉱とFe(III)イオンとの反応は、Fe(III)イオンに対する配位化学種や還元剤、および黄鉄鉱に対する

優先吸着化学種により抑制されうることを示した。これらの基礎的知見から、腐植物質を含む天然有機酸が鉱山環境の酸性化に対する現実的に有望な抑制剤となりうることを述べた。

実験では自然界のような複雑な状況を避けた単純化した系の構築が可能であり、これによって複雑に絡み合った要素を個別に確かめたり、既存の仮説や考え方を検証したり、将来の予測をしたり、対策を提案したりすることができる。また、自然界における鉱物と水との反応のなかで微生物機能の果たす役割を明らかにしたり、自然界から汚染環境を浄化できる微生物機能やバイオマス機能を抽出しこれを応用する研究は、今後ますます要望されていくと思われる。生物圏をも含めた環境に関わる鉱物学は、実験的には複雑な系をコントロールしながら扱わざるを得ず、これを解析していくには、これまで純物質だけを対象にしていた分析手法を広く取り入れなくてはならないであろう。この分野においては、とくに学際性に裏打ちされた実験的研究の果たす役割はさらに大きくなるものと考えている。

最後に、本稿を書くようお勧めくださった本誌編集委員長赤井純治氏にお礼申し上げる。

文 献

- Lowson, R. T. (1982): Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chemical Reviews*, **82**, 461-497.
- Birle, J. D. (1963): "Sulfide to sulfate reaction mechanism in pyrite materials." M. S. Thesis, The Ohio State University.
- Taylor, B. E., Wheeler, M. C., and Nordstrom, D. K. (1984): Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2669-2678.
- Tran, L. and Harris, R. F. (1989): Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 2341-2348.
- Luther III, G. W. (1987): Pyrite oxidation and reduction: Molecular orbital theory considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 3193-3199.
- 今井和民 (1984): 独立栄養細菌, 化学同人 (京都) .
- たとえば, Brock, T. D., Cook, S., Petersen, S., and Mosser, J. L. (1976): Biogeochemistry and bacteriology of ferrous iron oxidation in geothermal habitats. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 493-500.
- たとえば, Ingledew, W. J. (1982): *Thiobacillus ferrooxidans*. The bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph. *Biochimica et Biophysica Acta*, **683**, 89-117.
- 原田種臣・国吉信行 (1985): バクテリアによる酸化が黄鉄鉱の浮遊性におよぼす影響. 日本鉱業会誌, **101**, 719-724.
- Smith, E. E. and Shumate, K. S. (1970): Sulfide to sulfate reaction mechanism. *Water Pollut. Control Res. Ser. Rept. 14010 FPS 02170, Fed. Water Quality Admin., U. S. Dept. of the Interior*, 1-115.
- Neavel, R. C. (1966): Sulfur in coal; its distribution in the seam and in mine products. Ph. D. Thesis, Pennsylvania State Univ.
- Sweeney, R. E. and Kaplan, I. R. (1973): Pyrite framboidal formation: laboratory synthesis and marine sediments. *Econ. Geol.*, **68**, 618-634.
- Ostwald, J. and England, B. M. (1979): The relationship between euhedral and framboidal pyrite in base-metal sulphide ore. *Mineral Mag.*, **43**, 297-300.
- Brown, K. E. and Cohen, A. D. (1995): Stratigraphic and micropetrographic occurrences of pyrite in sediments at the confluence of carbonate and peat-forming depositional systems, southern Florida, U. S. A. *Org. Geochem.*, **22**, 105-126.
- Caruccio, F. T., Geidel, G., and Swell, J. M. (1976): The character of drainage as a function of the occurrence of framboidal pyrite and ground water quality in Eastern Kentucky. *Pap. Symp. Coal Mine Drain Res.*, **6**, 1-16.
- Sasaki, K., Konno, H. and Inagaki, M. (1994): Structural strain in pyrite evaluated by X-ray powder diffraction. *J. Mater. Sci.*, **29**, 1666-1669.
- Sasaki, K. (1994): Effect of grinding on the rate of oxidation of pyrite by oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4649-4655.
- 稲垣道夫 (1973): 粉粒体工学, 化学工学協会, 槇書店 (東京) .
- Buckley, A. N. and Woods, R. (1987): The surface oxidation of pyrite. *Appl. Surf. Sci.*, **27**, 437-452.
- Sasaki, K., Tsunekawa, M., Ohtsuka, T. and Konno, H. (1995): Confirmation of sulfur-rich layer formed on pyrite after dissolution by Fe(III) ions around pH 2. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3155-3158.
- McKibben, M. A. and Barnes, H. L. (1986): Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1509-1520.
- 金野英隆・笹木圭子・恒川昌美・高森隆勝・古市隆三郎 (1991): バクテリアリーチングにおけるパイライト表面生成物のX線光電子分光分析. 分析化学, **40**, 609-616.
- Moses, C. O., Nordstrom, D. K., Herman, J. S., and Mills, A. L. (1987): Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1561-1571.
- Moses, C. O. and Herman, J. S. (1991): Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 471-482.
- Singer, P. C. and Stumm, W. (1970): Acid mine drainage: The rate-determining step. *Science*, **167**, 1121-1123.
- Silverman, M. P. (1967): Mechanism of bacterial pyrite oxidation. *J. Bacteriol.*, **94**, 1046-1051.
- Buchanan, R. E. and Gibbons, N. E. (eds.) (1974): *Bergey's Manual of Determinative Bacteriology*, 8th Edition Baltimore, Williams & Wilkins Company, pp. 458-461.
- Lacey, D. Y. and Lawson, F. (1970): Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotech. Bioeng.*, **12**, 29-50.
- 笹木圭子・恒川昌美・金野英隆・平島 剛・高森隆勝 (1993): *Thiobacillus ferrooxidans* による黄鉄鉱浸出の挙動と鉱物表面のキャラクタリゼーション. 資源と素材, **109**, 29-35.

- 30) Sasaki, K. (1997): Raman study of the microbially mediated dissolution of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*. Can. Mineral., **35**, 999-1008.
- 31) Sasaki, K., Tsunekawa, M., Ohtsuka, T., and Konno, H. (1998): The role of sulfur-oxidizing bacteria, *Thiobacillus thiooxidans*, in pyrite weathering. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **133**, 269-278.
- 32) Beck, J. V. and Brown, G. D. (1968): Direct sulfide oxidation in the solubilization of sulfide ores by *Thiobacillus ferrooxidans*. J. Bacteriol., **96**, 1433-1434.
- 33) Duncan, D. W. and Walden, C. C. (1972): Microbiological leaching in the presence of ferric iron. Dev. Ind. Microbiol., **13**, 66-75.
- 34) Rinker, M. J., Nesbitt, H. W. and Pratt, A. R. (1997): Marcasite oxidation in low-temperature acidic (pH 3.0) solutions: Mechanism and rate laws. Amer. Mineral., **82**, 900-912.
- 35) Sasaki, K., Tsunekawa, M., Hasebe, K. and Konno, H. (1995): Effect of anionic ligands on the reactivity of pyrite with Fe(III) ions in acid solutions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **101**, 39-49.
- 36) Smith, R. M. and Martell, A. E. (1972): "Critical Stability Constants", Vol. 4, Plenum, New York.
- 37) Sasaki, K., Tsunekawa, M. and Konno, H. (1996): Effect of Fe(II) ions on pyrite oxidation with Fe(III) ions near pH 2. J. Min. Mat. Proc. Inst. Japan, **112**, 49-53.
- 38) Sasaki, K., Tsunekawa, M. and Konno, H. (1996): Effect of cations on pyrite oxidation with Fe(III) ions near pH 2. J. Min. Mat. Proc. Inst. Japan, **112**, 231-237.
- 39) Brennan, E. W. and Lindsay, W. L. (1996): The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils. Geochim. Cosmochim. Acta, **60**, 3609-3618.
- 40) Larsen, F. and Postma, D. (1997): Nickel mobilization in a groundwater well field: release by pyrite oxidation and desorption from manganese oxides. Environ. Sci. Technol., **31**, 2589-2595.
- 41) Brown, J. R., Bancroft, G. M., Fyfe, W. S., and MacLean, R. E. N. (1979): Mercury removal from water by iron sulphide minerals. Environ. Sci. Tech., **13**, 1142-1145.
- 42) Jean, G. E. and Bancroft, G. M. (1986): Heavy metal adsorption by sulphide mineral surfaces. Geochim. Cosmochim. Acta, **50**, 1455-1463.
- 43) Zouboulis, A. I., Kydros, K. A., and Matis, K. A. (1993): Arsenic(III) and arsenic(V) removal from solutions by pyrite fines. Separ. Sci. Technol., **28**, 2449-2463.
- 44) Zouboulis, A. I., Kydros, K. A., and Matis, K. A. (1995): Removal of hexavalent chromium anions from solutions by pyrite fines. Wat. Res., **29**, 1755-1760.
- 45) Skogerboe, R. K. and Wilson, S. A. (1981): Reduction of ionic species by fulvic acid. Anal. Chem., **53**, 228-232.
- 46) Wu, J. and Luther III, G. W. (1995): Complexation of iron (III) by natural organic ligands in Northwest Atlantic Ocean by a competitive ligand equilibration method and a kinetic approach. Mar. Chem., **50**, 159-177.
- 47) 宮島 徹・森みどり(1996): 腐植物質の溶液内錯平衡. 分析化学, **45**, 369-399.
- 48) Lalvani, S. B. and Zhang, G. (1994): Mitigation of pyrite dissolution due to humic acids addition. Fuel Sci. Technol. Int'l., **12**, 963-982.
- 49) Sasaki, K. and Tsunekawa, M. (1996): Evaluation of tannic and fulvic acids as inhibitors of cell growth, and iron and sulfur oxidation in *Thiobacillus ferrooxidans* and *Thiobacillus thiooxidans*. J. Min. Mat. Proc. Inst. Japan, **112**, 929-933.
- 50) Sasaki, K., Tsunekawa, M., Tanaka, S., and Konno, H. (1996): Suppression of microbially mediated dissolution of pyrite by originally isolated fulvic acids and related compounds. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **119**, 241-253.
- 51) Liu, J. C. and Huang, C. P. (1992): Electrokinetic characteristics of some metal sulfide-water interfaces. Langmuir, **8**, 1851-1856.
- 52) Sasaki, K., Tsunekawa, M., Tanaka, S., Fukushima, M., and Konno, H.: The suppression of microbially mediated dissolution of pyrite by humic substances and related compounds. submitted to Wat. Res.
- 53) Garrels, R. M., and Thompson, M. E. (1960): Oxidation of pyrite by iron sulfate solutions. Amer. J. Sci., **258-A**, 57-67.
- 54) Mathews, C. T., and Robins, R. G. (1972): The oxidation of iron disulfide by ferric sulphate. Aust. Chem. Eng., **Aug**, 21-25.
- 55) Wiersma, C. L., and Rimstidt, J. D. (1984): Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2. Geochim. Cosmochim. Acta, **48**, 85-92.
- 56) 酒井 昇・石先千春・千田 信・下飯坂潤三(1987): 第二鉄イオンによる黄鉄鉱の溶解速度. 日本鉱業会誌, **103**, 395-400.
- 57) Rimstidt, J. D., and Newcomb, W. D. (1993): Measurement and analysis of rate data: The rate of ferric iron with pyrite. Geochim. Cosmochim. Acta, **57**, 1919-1934.
- 58) Williamson, M. A., and Rimstidt, J. D. (1994): The kinetic and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. Geochim. Cosmochim. Acta, **58**, 5443-5454.
- 59) 笹木圭子・恒川昌美・金野英隆(1994): 酸性溶液における黄鉄鉱の酸化溶解の不定比性. 分析化学, **43**, 911-917.
- 60) Sasaki, K., Tsunekawa, M., Tanaka, S., and Konno, H. (1997): Suppression of pyrite weathering by humic substances. Proceedings of International Symposium on BIOMINE '97, PE. 9.1-PE. 9.2.