好酸性・好熱性古細菌 *Acidianus Brierleyi* による 海底熱水鉱床鉱石のバイオリーチング*

齋藤 範三¹ 春木 亮一²
野村 俊之³ 小西 康裕⁴

Bioleaching of Deep-Sea Hydrothermal Ore Deposits by the Acidophilic and Thermophilic Archaeon *Acidianus Brierleyi*

by Norizo SAITO^a, Ryoichi HARUKI^a,
Toshiyuki NOMURA^a and Yasuhiro KONISHI^{a*}

a. Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1, Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka
599-8531, Japan (*Corresponding author, E-mail: yasuihiro@chemeng.osakafu-u.ac.jp)

This article describes the bioleaching of deep-sea hydrothermal ore deposits by the acidophilic and thermophilic archaeon *Acidianus brierleyi* at 65°C. Bioleaching experiments with *A. brierleyi* were used to examine the dependence of leaching rates on three process parameters such as solution pH (pH 1.2–2.0), initial cell concentration (1×10^{13} – 1×10^{14} cells/m³), and initial ore-liquid loading ratio (5–40 kg/m³). The leaching of copper and zinc was markedly accelerated in the presence of *A. brierleyi*, and greater than 80 % extraction of copper and zinc in the ore sample (38–53 μm) was achieved at 65°C within 10 days of batch operation. Nearly identical bioleaching rates of zinc and copper were obtained for the deep-sea hydrothermal sulfide (ore sample A) and terrestrial sulfide concentrates (sphalerite and chalcopyrite) by the thermophilic archaeon *A. brierleyi*. However, the bioleaching of lead was practically negligible because of precipitation of insoluble anglesite. The bioleaching of gallium tended to be suppressed as the initial ore-liquid loading ratio was increased from 5 to 40 kg/m³. The bioleaching of the ore sample (45.4 % SiO₂) yielded less than 5 % extraction of gallium in 10 days of batch operation at an initial ore-liquid loading ratio of 40 kg/m³, and gallium in the bioleaching residue was concentrated 1.8-fold of its initial content. Moreover, the concentration of gold in the bioleaching residue was increased by a factor of 1.9 after 10 days of batch operation. It can be concluded that bioleaching is an attractive processing route to recover valuable metals from deep-sea hydrothermal ore deposits.

KEY WORDS: Deep-Sea Hydrothermal Deposits, Hydrometallurgy, Bioleaching, Copper, Zinc, Gold

1. 緒 言

金属資源の海外依存度が高い我が国が、EEZ や公海の下に賦存する海洋鉱物資源を開発し、有価金属の国内自給率を高めることに期待が高まっている。海底熱水鉱床は、海底から噴出する熱水中の金属成分が沈殿・堆積した多金属硫化物鉱床であり、亜鉛、銅、金などの有価金属を含むことが知られている。平成 25 年 7 月に公表された「海底熱水鉱床開発計画 第 1 期最終報告書¹⁾」においては、海底熱水鉱床が複雑な鉱物組成をもつ鉱石であることが確認され、その選鉱・製錬方法として既存の黒鉱処理で使われていた方法が有効であるかどうかはさらに検証が必要であると

述べられている。このような研究開発状況であることを踏まえて、製錬技術の一つの選択肢として、低コスト・環境調和型の湿式製錬技術であるバイオリーチングに着目し、このバイオ技術を海底熱水鉱床からの有用金属の浸出・回収に適用することを検討することは意義深いことである。バイオリーチングは、微生物の代謝活性や代謝生産物を利用して、常温・常圧のマイルドな操作条件下で各種鉱物から金属成分を浸出させる湿式製錬技術であり、現在では海外諸国で陸上硫化鉱物からの銅、金の商業生産²⁻⁵⁾に実用化されている技術である。

海底熱水鉱床が硫化物鉱床であることから、リーチング微生物としては、好酸性・鉄/硫黄酸化微生物を利用するのが妥当である。硫化鉱物のリーチング微生物は、好気的環境下で酸素を最終電子受容体として、無機硫黄化合物や第一鉄イオンを酸化して生育し、炭素源として大気中の CO₂ を利用する化学独立栄養微生物である。中温性細菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* (最適 pH 2.5、最適温度 30–35°C)、*Acidithiobacillus thiooxidans* (最適 pH 2.0–3.0、最適温度 28–30°C)、好熱性古細菌 *Acidianus brierleyi* (最適 pH 1.5–2.0、最適温度 65–70°C) などのリーチング微生物は、一般の微生物が生育できない特殊な環境(強酸性、重金属の共存)に耐え

*2014 年 12 月 15 日受付 2015 年 7 月 3 日受理

1. 正会員 大阪府立大学大学院 工学研究科物質・化学系専攻 化学工学分野 研究員

2. 大阪府立大学大学院 工学研究科物質・化学系専攻 化学工学分野 大学院生

3. 大阪府立大学大学院 工学研究科物質・化学系専攻 化学工学分野 准教授

4. 正会員 大阪府立大学大学院 工学研究科物質・化学系専攻 化学工学分野 教授

[著者連絡先] FAX: 072-254-9911

E-mail: yasuihiro@chemeng.osakafu-u.ac.jp

キーワード: 海底熱水鉱床, 湿式製錬, バイオリーチング, 銅, 亜鉛, 金

Table 1 Chemical composition of deep-sea hydrothermal ore deposits.

Sample	Zn wt %	Cu wt %	Fe wt %	Pb wt %	S wt %	SiO ₂ wt %	As mg/kg	Ga mg/kg	Au mg/kg
A	21.2	0.96	3.93	2.20	13.8	45.4	5240	46.7	11.5
B	40.3	3.26	5.52	4.10	28.1	0.04	267	-	0.38
C	20.1	3.49	8.85	2.60	20.4	35.3	1400	46.0	16.0

るユニークな特性をもっている。

陸上硫化鉱物のバイオリーチングに関する先行研究においては、好酸性・中温性細菌 *Acidithiobacillus ferrooxidans* に比べて、好酸性・好熱性古細菌 *Acidianus brierleyi* が各種の硫化鉱物（黄銅鉱、閃亜鉛鉱、黄鉄鉱）に対して非常に優れた浸出能力を発揮することが明らかにされている⁶⁻¹¹⁾。これら研究成果に基づいて、著者ら¹²⁾による既往の研究では、好酸性・好熱性古細菌 *A. brierleyi* によるバイオリーチングを海底熱水鉱床からの亜鉛浸出に適用することを提案し、その適用可能性を示す実験データを提示した。具体的には、*A. brierleyi* による海底熱水鉱床鉱石（38–53 μm ）のバイオリーチング実験を液回分式攪拌槽において行い、亜鉛浸出率および液相菌体濃度の経時変化を測定した。浸出液に *A. brierleyi* を接種することにより亜鉛浸出率は著しく増大し、最適操作条件（65°C、溶液 pH 1.5、初期全菌体濃度 1×10^{13} cells/ m^3 、初期鉱石試料–溶液混合比 5 kg/ m^3 ）では 6 日間の回分操作で亜鉛浸出率が 90 % に達することが明らかにされている。また、海底熱水鉱床鉱石からの亜鉛浸出速度は陸上閃亜鉛鉱（精鉱）の場合と同程度になり、*A. brierleyi* が海底熱水鉱床鉱石に対しても優れた浸出能を発揮することが示された。しかしながら、先行研究¹²⁾では、使用された海底熱水鉱床鉱石は閃亜鉛鉱が主成分であったことから、亜鉛以外の有用金属の浸出に関する知見を得ることができなかった。そこで本研究では、先行研究とは異なる海底熱水鉱床鉱石を対象に *A. brierleyi* によるバイオリーチング実験を各種操作条件下で行い、ベース金属（亜鉛、銅、鉛）、貴金属（金）ならびにレア金属（ガリウム）の浸出挙動を明らかにすることを研究目的とした。

2. 試料および実験方法

2・1 試料

本研究で使用した鉱石試料は、日本近海の海底熱水鉱床から採取された鉱石試料を自動乳鉢 (FRITSCH, P-2) により粉砕し、超音波ふるい機を用いて粒子径 38–53 μm に篩分け、蒸留水による洗浄を 2 度繰り返した後、室温で乾燥させたものである。本鉱石試料の粉末 X 線回折分析 (Cu-K α 線, 40KV, 80 mA) から、閃亜鉛鉱 (ZnS)、黄銅鉱 (CuFeS₂)、方鉛鉱 (PbS)、モンモリロナイト ((Na,Ca)_{0.33}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂·nH₂O) が含まれていることがわかった。鉱石試料の化学組成を Table 1 に示す。ヒ素含有率については、試料 A が 5240 mg/kg と最も高く、試料 B が 267 mg/kg と最も低い。

リーチング微生物である好酸性・好熱性古細菌 *A. brierleyi* は、ドイツ微生物寄託機関 DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen) から分譲された DSMZ 1651 株である。植え継ぎ培養では、DSMZ 指定の *A. brierleyi* 培地から元素硫黄を除いたものに、5 kg/ m^3 の海底熱水鉱床鉱石を添加した培地 (pH 1.5) を用いた。この改変 *A. brierleyi* 培地の液相組成は、9K 液体培地¹³⁾の FeSO₄·7H₂O を除いて、0.05 W/V% の酵母エキスを補足したものと同一である (kg/ m^3 -water); (NH₄)₂SO₄, 3.0; K₂HPO₄·3H₂O, 0.5; MgSO₄·7H₂O, 0.5; KCl, 0.1; Ca(NO₃)₂, 0.01; 酵母エキス, 0.5。酵母エキスの補足は、*A. brierleyi* の細胞分裂を促進する効果がある¹⁴⁾。回転式振とう機 (回転数 100 rpm) を用い

て 65°C で植え継ぎ培養 (約 7 日の間隔) を繰り返した結果、8 回目を以降の植え継ぎ培養実験では硫化鉱石試料の浸出速度がほぼ等しくなったことから、*A. brierleyi* は本鉱石試料に馴化したと見なした。

2・2 浸出実験

浸出用反応器としては、恒温室内に設置したバッフル付き三角フラスコ (ガラス製) を用いた。浸出実験では、容量 500 cm^3 のバッフル付き三角フラスコに、200 cm^3 の浸出液と所定量の鉱石試料を仕込み、固液混合物を振とう攪拌 (回転数 100 rpm) することにより、回分操作によって浸出実験を行った。また、一部の浸出実験では、容量 500 cm^3 のガラス製通気攪拌槽¹²⁾ (攪拌回転数 500 rpm) を用いた。浸出液の初期組成は、上記の改変 *A. brierleyi* 培地の液相組成と同一である。浸出実験の操作条件としては、温度 65°C の一定条件下で、初期菌体濃度を 1.0×10^{13} cells/ m^3 または 1.0×10^{14} cells/ m^3 、初期溶液 pH を 1.2–2.0、初期鉱石–溶液混合比を 5.0–40 kg/ m^3 の範囲で変化させた。一部の浸出実験では、海水のミネラル主成分である NaCl を 0.05–0.3 kmol/ m^3 の濃度範囲で添加した。

浸出実験を開始した後、ほぼ 1 日ごとに浸出液の pH を測定するとともに、適当な時間間隔で約 1 cm^3 の液試料を採取し、液相菌体濃度および各種金属（亜鉛、銅、鉄、鉛、ガリウム、金）の液相濃度の経時変化を測定した。液相菌体濃度は、細菌計算盤を用いてビデオ装置付き光学顕微鏡下 (1000 倍) で計測した。液相金属濃度の測定には、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析装置 (ICPE-9000, 島津製作所)、原子吸光光度計 (AA-6650, 島津製作所) を使用した。各金属の浸出率は、液相金属濃度の実測値と鉱石試料の初期金属含有率から求めた。

3. 実験結果および考察

3・1 銅および亜鉛の浸出挙動

A. brierleyi による海底熱水鉱床鉱石 (試料 A) のバイオリーチングの実験結果を Fig. 1 に示す。主な操作条件は、溶液 pH 1.8 $\pm$ 0.3、初期鉱石–溶液混合比 5 kg/ m^3 である。無菌対照 (化学浸出) 実験では、10 日間で亜鉛浸出率は 20 %、銅浸出率は 4 % 程度である。一方、*A. brierleyi* を接種した場合には、操作時間の経過に伴って、液相菌体濃度が増加するとともに、ベース金属 (亜鉛、銅) 浸出率が著しく増大した。10 日の回分操作において、亜鉛浸出率は 80 %、銅浸出率は 85 % となった。これらベース金属の浸出に伴い、液相菌体濃度が著しく増加したことから、好熱性・鉄/硫黄酸化古細菌である *A. brierleyi* が鉱石試料中の硫化物を基質 (栄養源) として増殖したことがわかる。

鉱石試料 A のように鉄成分を含む硫化鉱石のバイオリーチングでは、化学浸出剤となる第二鉄イオンが黄銅鉱など硫化鉱物の溶解によって供給される。このような硫化鉱石のバイオリーチングでは、直接浸出機構 (鉱物に付着した細菌による微生物的浸出)¹⁵⁾ と間接浸出機構¹⁶⁾ (第二鉄イオンによる化学的浸出) が関与する可能性がある。ただし、鉱石試料 A の鉄含有率が 3.93 % と低いうえに、Fig. 1 に結果を示すバイオリーチング実験 (溶液 pH 1.8 $\pm$ 0.3、初期鉱石–溶液混合比 5 kg/ m^3) の 10 日後において、液相第二鉄濃度の実測値は 0.064 kg/ m^3 と希薄であり、鉄浸出率は 32

Fig.1 Biorecovery of deep-sea hydrothermal sulfide by the thermophilic archaeon *A. brierleyi* at 65 °C, an initial pH 1.8, an initial cell concentration X_0 of 1.0×10^{13} cells/m³, and an initial ore-liquid loading ratio W_0/V of 5 kg/m³: (■) ore sample A, biorecovery with *A. brierleyi*; (□) ore sample A, leaching without *A. brierleyi* (sterile control); (▲) ore sample B, biorecovery with *A. brierleyi*; (△) ore sample B, leaching without *A. brierleyi* (sterile control); (●) ore sample A, free cell concentration.

%であった。銅および亜鉛の浸出率に比べて鉄浸出率が低い理由は、溶液 pH 1.8 ± 0.3 であるために、浸出された第二鉄イオンのうち 60 % 程度は酸性条件下でも加水分解されて Fe (III) 沈殿物 [ジャロサイト, (K, Na, (NH₄) Fe₃ (SO₄)₂ (OH)₆] として浸出液から沈殿・除去されたと考えられる。本実験条件下では、鉱石試料中の閃亜鉛鉱および黄銅鉱は、次の総括反応式で示すように、*A. brierleyi* の触媒作用^{8,9,15)}：

また浸出された第二鉄イオンによる化学浸出反応：

によって酸化・浸出される。さらに、反応 (3)、反応 (4) の生成物である第一鉄イオンおよび元素硫黄は、*A. brierleyi* の触媒作用によって酸化される：

また、Fig. 1 は、鉱石試料 A および鉱石試料 B に対する亜鉛浸出率を比較したものである。両鉱石試料のヒ素含有率 (Table 1) は試料 A が 5240 mg/kg、試料 B が 267 mg/kg と著しく異なっているが、両試料の亜鉛浸出率には大差がなく、8 ~ 10 日間のバイオリーチングにおいて亜鉛浸出率が 80 % を超えた。本実験条

Fig.2 X-ray diffraction patterns of (a) ore sample A before leaching, (b) ore sample A after leaching without *A. brierleyi* at 65 °C, an initial pH 1.2, and an initial ore-liquid loading ratio W_0/V of 5 kg/m³; (c) ore sample A after biorecovery with *A. brierleyi* at 65 °C, an initial pH 1.2, an initial cell concentration X_0 of 1.0×10^{13} cells/m³, and an initial ore-liquid loading ratio W_0/V of 5 kg/m³: (◆) sphalerite; (●) chalcopyrite; (▼) galena; (◎) montmorillonite; (△) anglesite.

件下において、浸出液ヒ素濃度の実測値は 10 g/m³ 以下と希薄であったことから、ヒ素成分による *A. brierleyi* 生育阻害ならびにベースメタル浸出抑制は起こらなかったと推測される。したがって、好熱性・鉄/硫黄酸化古細菌 *A. brierleyi* による海底熱水鉱床鉱石のバイオリーチングは、亜鉛とともに銅に対しても有効な浸出方法であることが明らかになった。

3・2 鉛の浸出挙動

本鉱石試料には硫化鉱物として方鉛鉱 (PbS) も含まれているが、バイオリーチング実験において浸出液中の鉛濃度は ICP 発光分光分析の検出限界 (0.1 g/m³) 以下であった。鉛の浸出挙動を明確にするために、浸出実験前の鉱石試料 A、試料 A の化学浸出実験後およびバイオリーチング実験後の残渣について、粉末 X 線回折 (XRD) 分析を行った (Fig. 2)。

浸出実験前の試料 A には、閃亜鉛鉱、黄銅鉱、方鉛鉱、モンモリロナイトが存在する (Fig. 2a)。無菌対照の化学浸出では亜鉛および銅の浸出率が 20 % 以下と低いこともあり、化学浸出残渣は浸出前試料と同様の XRD 分析結果を示した (Fig. 2b)。一方、バイオリーチング残渣の XRD パターンにおいては、浸出されなかった硫化鉱物の XRD ピークが検出されるが、浸出実験前の鉱石試料には存在しなかった硫酸鉛 (PbSO₄) の XRD ピークが顕著に現れた (Fig. 2c)。これは、他の硫化鉱物と同様に方鉛鉱も *A. brierleyi* の作用により酸化・溶解したと推測されるが、溶出した鉛イオンは硫化鉱物の酸化によって生成する硫酸イオンと液相反応を起こし、難溶性化合物である硫酸鉛として二次的に沈殿したためと考えられる。

3・3 ガリウムおよび金の浸出残渣への濃縮

海底熱水鉱床鉱石 (試料 A、試料 C) には、微量成分としてレアメタルであるガリウム、貴金属である金が存在する。*A. brierleyi* による鉱石試料 A のバイオリーチングにおいて、浸出液中のガリウム濃度を測定し、ガリウム浸出率の経時変化を求めた。Fig. 3 に示すように、初期鉱石-溶液混合比が 5 kg/m³ の場合には、10 日間の回分操作におけるガリウム浸出率は 41 % となり、亜鉛や銅の浸出率に比べて半減した。初期鉱石-溶液混合比が増加するに伴い、ガリウム浸出率は減少した。とくに初期鉱石-溶液混

Fig. 3 Effect of initial ore-liquid loading ratio W_0/V on bioleaching rate of gallium from ore sample A at an initial pH 2.0 and an initial cell concentration X_0 of 1.0×10^{13} cells/m³: (■) $W_0/V = 5$ kg/m³; (●) $W_0/V = 10$ kg/m³; (▲) $W_0/V = 20$ kg/m³; (◆) $W_0/V = 40$ kg/m³; (□, ○, △, ◇) sterile control.

合比が 40 kg/m³ の場合には、ガリウム浸出率は 5 % 以下にまで低下した。ただし、浸出操作後 15 日における液相ガリウム濃度の測定値は初期固液混合比に関係なく 116 ± 20 g/m³ でほぼ一定となった。これは、バイオリーチング実験において溶液 pH が 2.0–2.8 の範囲にあったことから、鉱石試料から液相に浸出されたガリウム (III) が水酸化ガリウムとして再沈殿したことに起因すると推測される。液相ガリウム濃度が飽和値 (水酸化ガリウムの溶解度積) に達したことが、初期鉱石–溶液混合比の増加に伴うガリウム浸出率の減少につながったと考えられる。一方で浸出液中の金濃度は ICP 発光分光分析の検出限界 (0.1 g/m³) 以下であったことから、*A. brierleyi* によるバイオリーチングにおいて鉱石試料中の金は浸出されないことがわかった。

鉱石試料の微量成分であるガリウム、金の浸出挙動を再確認するために、バイオリーチング残渣中のガリウムおよび金の定量分析を行った。初期固液混合比が 20, 40 kg/m³ の場合、鉱石試料 A (浸出前) と浸出残渣のガリウム濃度を比較すると、46.7 mg/kg から 83–84 mg/kg に増加した。すなわち、バイオリーチング前後におけるガリウム濃縮倍率は 1.8 倍になり、バイオリーチングによってガリウムは浸出残渣中に濃縮されることがわかる。金については、初期固液混合比とは無関係に鉱石試料 A (浸出前) と浸出残渣の金濃度は 11.5 mg/kg から 22 mg/kg に増加し、バイオリーチング残渣中への金の濃縮倍率は 1.9 倍となった。したがって、好酸性・好熱性古細菌 *A. brierleyi* による海底熱水鉱床鉱石のバイオリーチングにおいては、ベースメタル (亜鉛、銅) の大半を液相に浸出させることができるが、一方では希薄成分であるレアメタル (ガリウム) および貴金属 (金) を浸出残渣に濃縮できることが明らかになった。

本研究で使用した鉱石試料 A には、好酸性・好熱性古細菌 *A. brierleyi* によるバイオリーチングにおいて酸化・溶解されないケイ酸塩鉱物が SiO₂ として 45.4 % も存在する。このため、硫化鉱物の浸出率が 80 % 以上の高レベルに達した場合であっても、海底熱水鉱床鉱石中の希薄成分であるレアメタル (ガリウム) および貴金属 (金) が溶存成分としてバイオリーチング残渣中に濃縮される倍率は本実験条件下では 1.8–1.9 倍に留まった。バイオリーチングの前処理として海底熱水鉱床鉱石の粉碎・選鉱によって無用なケイ酸塩鉱物を分離・除去した後、硫化鉱物に対してバイオリーチングを行えば、ベースメタル (銅および亜鉛) の 80 % 以上が浸出されることから、ガリウムおよび金のバイオリーチング残渣への濃縮倍率はさらに増大することになる。例えば、鉱物 (試料 A) 中のケイ酸塩 (SiO₂) 含有率が 45.4 % から 1 % に低

Fig. 4 Effect of solution pH on bioleaching rates of zinc and copper from ore sample A at an initial ore-liquid loading ratio W_0/V of 5 kg/m³ and an initial cell concentration X_0 of 1.0×10^{13} cells/m³: (■) pH 2.0; (●) pH 1.8; (▲) pH 1.5; (◆) pH 1.2; (□, ○, △, ◇) sterile control.

下すると仮定すると、浸出残渣への金・ガリウム濃縮倍率は現状の 1.8–1.9 倍から 5.1–6.7 倍に増加すると試算できる。この場合、バイオリーチング残渣は 61 mg/kg の金、315 mg/kg のガリウムを含むことになり、浸出残渣は少なくとも貴金属鉱石として有価物になるであろう。

3・4 銅および亜鉛の浸出速度に及ぼす操作因子の影響

A. brierleyi による海底熱水鉱床鉱石 (試料 A, 試料 C) のバイオリーチングにおいて、ベースメタル (銅、亜鉛) の浸出速度 (金属浸出率の経時変化) に及ぼす各種操作因子の影響を実験的に検討した。ただし、好気性・独立栄養微生物である *A. brierleyi* をバイオリーチングに用いることから、空気吹き込み (通気) によって浸出液に酸素、二酸化炭素を溶解・供給する必要がある。本研究では空気の供給速度を 1000 cm³/min と 0 cm³/min (巡回水平振とうによる液相撹拌のみ) に変化させて浸出実験を行ったが、両実験において *A. brierleyi* の増殖速度およびベースメタル (亜鉛) 浸出速度に顕著な違いは認められなかった。すなわち、本実験条件下では、浸出液に通気をせずに振とう撹拌だけでも、酸素および二酸化炭素の溶解・供給速度が硫化鉱物バイオリーチングの律速段階でないことが確認された。したがって、本研究では、操作因子として初期 pH、初期菌体濃度、初期鉱石–溶液混合比 (パルプ濃度) の影響について検討することにした。また、浸出液の無機塩濃度についても着目し、*A. brierleyi* の生育に必要な基礎無機塩濃度の影響、また海水ミネラル主成分 NaCl の添加濃度の影響についても検討した。

3・4・1 溶液 pH の影響 好酸性・好熱性古細菌 *A. brierleyi* の至適 pH 値⁴⁾ が 1.5–2.0 であることから、浸出液の初期 pH 値を酸性条件下で変化させて浸出速度への影響を調べた。なお、バイオリーチング過程における浸出液 pH 値の変動幅は、初期値から ± 0.1 の範囲内と小さかった。Fig. 4 に示すように、浸出液 pH 値が pH 1.2–pH 2.0 の範囲内では、ベースメタル (銅、亜鉛) 浸出率の経時変化には大差がなく、10 日の回分操作で 80 %

Fig. 5 Effect of initial cell concentration X_0 on microbial growth rates and bioleaching rates of zinc and copper from ore sample A at an initial pH 1.8 and an initial ore-liquid loading ratio W_0/V of 5 kg/m³: (■) zinc, $X_0 = 1.0 \times 10^{14}$ cells/m³; (□) zinc, $X_0 = 1.0 \times 10^{13}$ cells/m³; (▲) copper, $X_0 = 1.0 \times 10^{14}$ cells/m³; (△) copper, $X_0 = 1.0 \times 10^{13}$ cells/m³; (○) zinc, sterile control; (◇) copper, sterile control.

を超える高い浸出率が得られた。したがって、*A. brierleyi* による海底熱水鉱床鉱石のバイオリーチング操作では、浸出液の初期 pH 値については pH 1.2 – pH 2.0 の範囲内に設定しておけば、浸出過程において pH 調整を行う必要がないことがわかった。

3・4・2 初期菌体濃度の影響 ベース金属浸出率に及ぼす初期菌体濃度 X_0 の影響を Fig. 5 に示す。*A. brierleyi* 細胞の接種量を 1.0×10^{13} cells/m³ から 1.0×10^{14} cells/m³ まで 10 倍に増加させた場合でも、液相菌体濃度の増加量は 2 日目以降では大差がなくなり、有価金属の浸出速度には顕著な変化は認められないことがわかった。効果的なベース金属（亜鉛、銅）の浸出操作を行うためには、*A. brierleyi* 細胞の初期接種量は 1.0×10^{13} cells/m³ の濃度レベル以上であれば十分であることが明らかになった。

3・4・3 初期鉱石 – 溶液混合比の影響 ベース金属（亜鉛、銅）浸出速度に及ぼす初期鉱石 – 溶液混合比の影響を Fig. 6 に示す。鉱石試料の初期添加量を 5 – 40 kg/m³ の範囲で増加させるに伴い、*A. brierleyi* による浸出が顕著に起こるまでの誘導期が長くなる傾向があるが、誘導期以降ではベース金属浸出速度（浸出率の経時変化）は鉱物添加量の影響をあまり受けなかった。15 日間の回分操作で、亜鉛および銅の浸出率は 80 % 程度に達したことから、初期固液混合比 40 kg/m³ に高めた場合でも海底熱水鉱床鉱石からベース金属を効率よく浸出できることがわかった。

3・4・4 液体培地の基礎無機塩濃度の影響 化学薬品の使用量の低減を図るために、浸出液に用いる改変 *A. brierleyi* 培地の基礎無機塩濃度がベース金属（亜鉛、銅）浸出速度に与える影響について調べた。改変 *A. brierleyi* 培地およびその無機塩濃度を 1/10 に低下させた希釈培地の両者を浸出液として用いて、鉱石試料 A のバイオリーチング実験を行い、ベース金属（亜鉛、銅）浸出率と液相菌体濃度の経時変化を測定した。Fig. 7 に示すよう

Fig. 6 Effect of initial ore-liquid loading ratio W_0/V on bioleaching rates of zinc and copper from ore sample A at an initial pH 2.0 and an initial cell concentration X_0 of 1.0×10^{13} cells/m³: (■) $W_0/V = 5$ kg/m³; (●) $W_0/V = 10$ kg/m³; (▲) $W_0/V = 20$ kg/m³; (◆) $W_0/V = 40$ kg/m³; (□, ○, △, ◇) sterile control.

Fig. 7 Effect of basal inorganic salts concentration on microbial growth rates and bioleaching rates of zinc and copper from ore sample A at an initial pH 1.2, an initial cell concentration X_0 of 1.0×10^{13} cells/m³, and an initial ore-liquid loading ratio W_0/V of 5 kg/m³: (■) zinc extraction, *A. brierleyi* medium; (●) zinc extraction, diluted *A. brierleyi* medium with water in the ratio of 1:9 (a 10-fold dilution); (▲) copper extraction, *A. brierleyi* medium; (◆) copper extraction, diluted *A. brierleyi* medium with water in the ratio of 1:9 (a 10-fold dilution); (◇) free cell concentration, *A. brierleyi* medium; (★) free cell concentration, diluted *A. brierleyi* medium with water in the ratio of 1:9 (a 10-fold dilution); (□, ○, △, ▽, ◇, ☆) sterile control.

Fig. 8 Effect of NaCl concentration in *A. brierleyi* medium on microbial growth rates and bioleaching rates of zinc and copper from ore sample C at an initial ore-liquid loading ratio W_0/V of 5 kg/m^3 and an initial cell concentration X_0 of $1.0 \times 10^{13} \text{ cells/m}^3$: (■) 0.0 kg/m^3 NaCl; (●) 0.05 kg/m^3 NaCl; (▲) 0.1 kg/m^3 NaCl; (◆) 0.3 kg/m^3 NaCl; (□, ○, △, ◇) sterile control.

に、基礎無機塩濃度を 1/10 に低減した液体培地を用いても、*A. brierleyi* の増殖ならびにベースメタル浸出に悪影響が現れないことがわかった。

3・4・5 NaCl 濃度の影響 海底より採掘する熱水鉱床鉱石には、海水成分が付着することが想定されることから、ベースメタル（亜鉛、銅）浸出率に及ぼす NaCl（海水に 0.47 kmol/m^3 含まれる主要な塩）濃度の影響について調べた。上記の改変 *A. brierleyi* 培地に NaCl を液相濃度が $0.05 - 0.3 \text{ kmol/m}^3$ となるように添加し、鉱石試料 C に対するバイオリッチング実験を行った結果を Fig. 8 に示す。無菌・化学対照実験では、NaCl 濃度が 0.3 kmol/m^3 まで増加するに伴い、ベースメタル浸出率が増加する傾向にあり、銅に比べて亜鉛の浸出率が NaCl 濃度の影響を大きく受けた。とくに NaCl 濃度が 0.3 kmol/m^3 の場合、17 日の回分操作で銅浸出率が 14 % であるのに対し、亜鉛浸出率は 29 % まで達した。*A. brierleyi* によるバイオリッチングでは、亜鉛の浸出速度は見かけ上 NaCl 濃度の影響を受けなかった。しかしながら、NaCl 濃度の増加に伴い、亜鉛の化学浸出速度が増加することから、*A. brierleyi* による亜鉛の浸出速度は低下すると考えられる。一方、銅のバイオリッチングは、NaCl 濃度が 0.05 kmol/m^3 の場合にはその影響を受けなかったが、NaCl 濃度が $0.1 - 0.3 \text{ kmol/m}^3$ に高まった場合には浸出速度が低下することがわかった。ベースメタル浸出速度が低下した場合には液相菌体濃度

Fig. 9 Bioleaching of deep-sea hydrothermal sulfide (ore sample A) and terrestrial sulfide concentrates (sphalerite and chalcopyrite) by the thermophilic archaeon *A. brierleyi* at 65°C , an initial particle size of $38 - 53 \mu\text{m}$ and an initial cell concentration X_0 of $1.0 \times 10^{13} \text{ cells/m}^3$. Deep-sea hydrothermal sulfide: (■) $W_0/V = 5 \text{ kg/m}^3$, pH 2.0; (●) $W_0/V = 10 \text{ kg/m}^3$, pH 2.0; (◆) $W_0/V = 5 \text{ kg/m}^3$, pH 1.2. Terrestrial concentrate: (□) $W_0/V = 5 \text{ kg/m}^3$, pH 2.0; (○) $W_0/V = 10 \text{ kg/m}^3$, pH 2.0; (◇) $W_0/V = 5 \text{ kg/m}^3$, pH 1.2; (◎) $W_0/V = 10 \text{ kg/m}^3$, pH 1.2.

の増加速度も低下したことから、塩化物イオン濃度の増加が *A. brierleyi* の生育阻害を引き起こしたと考えられる。実用的な観点から、海底熱水鉱床鉱石への海水付着の許容範囲は、浸出液中の NaCl 濃度が 0.05 kmol/m^3 以下であることが明らかになった。

3・5 陸上硫化鉱物のバイオリッチングとの比較

海底熱水鉱床鉱石と陸上硫化鉱物との浸出挙動を比較するために、花岡鉱山産（秋田県）の高品位精鉱のバイオリッチングに関する既往の実験データ^{8, 10)}に着目した。この既往データは、著者ら^{8, 10)}が *A. brierleyi* による高品位精鉱（閃亜鉛鉱、黄銅鉱）のバイオリッチング実験を液回分式攪拌槽において行い、亜鉛浸出率および銅浸出率の経時変化を測定したものである。なお、両精鉱の浸出条件は、温度 65°C 、初期精鉱粒子径 $38 - 53 \mu\text{m}$ 、初期菌体濃度 $1.0 \times 10^{13} \text{ cells/m}^3$ 、初期鉱石-溶液混合比 5、 10 kg/m^3 である。ただし、閃亜鉛鉱は pH 2.0、黄銅鉱は pH 1.2 の条件下でバイオリッチング実験が行われた。

Fig. 9 は、海底熱水鉱床鉱石に対するバイオリッチング実験データ（図中のシンボル ●, ■, ◆）を、陸上精鉱試料に対する既往データ（図中のシンボル ○, ◎, □, ◇）と比較したものである。両鉱石試料のバイオリッチング実験条件が可能な限り同一となるように、海底熱水鉱床鉱石の浸出データを選定して図示した。ただし、銅浸出率の一部データ（初期鉱石試料-溶液混合比 10 kg/m^3 ）は異なる pH 値での比較になるが、上述の通り pH 1.2 - pH 2.0 の範囲内では海底熱水鉱床鉱石からの銅浸出率の経時変化には大差がないことがわかっている。Fig. 9 に示すように、両鉱石試料に対するベースメタル（亜鉛、銅）浸出率の経時変化は完全に一致したわけではないが、回分操作によるバイオリッチング初期には誘導期が現れることを考慮すると、海底熱水鉱床鉱石からのベースメタル（亜鉛、銅）浸出速度（浸出率の経時変化）は陸上硫化鉱物（精鉱）の場合と同程度になると判断できる。した

がって、陸上硫化鉱物に対して有効なリーチング用微生物である *A. brierleyi* が、海底熱水鉱床鉱石を対象にしても優れたベースメタル浸出能を発揮することが明らかになった。

4. 結 言

好酸性・好熱性古細菌 *A. brierleyi* によるバイオリーチング実験を温度 65°C で行い、海底熱水鉱床鉱石の粉碎試料 (38 – 53 μm) からのベースメタル (銅, 亜鉛, 鉛), レアメタル (ガリウム), 貴金属 (金) の浸出率を測定した。*A. brierleyi* によるバイオリーチングでは、無菌対照に比べて、ベースメタル (銅, 亜鉛) の浸出が著しく促進された。操作条件 (溶液 pH 1.2 – 2.0, 初期菌体濃度 $1.0 \times 10^{13} - 1.0 \times 10^{14}$ cells/m³, 初期鉱石 – 溶液混合比 5 – 40 kg/m³) の場合には、10 日間のバイオリーチングにおいて、亜鉛および銅の浸出率は 80 % を超えることが明らかになった。海底熱水鉱床鉱石および陸上硫化鉱物のバイオリーチングにおいてベースメタル (亜鉛, 銅) 浸出速度は同程度となったことから、陸上硫化鉱物に対して有効な浸出用細菌である *A. brierleyi* が、海底熱水鉱床鉱石のバイオリーチングでも優れたベースメタル浸出能を発揮することが明らかになった。なお、鉛は浸出液中には存在せずに、硫酸鉛として析出した。また、初期鉱石 – 溶液混合比が増加するに伴い、海底熱水鉱床鉱石からのガリウム浸出率は低

下することがわかった。とくに初期鉱石 – 溶液混合比が 40 kg/m³ の場合には、ガリウム浸出率は 5 % 以下にまで低下した。さらに、金は初期鉱石 – 溶液混合比とは無関係に、溶出せずに浸出残渣に濃縮されることがわかった。鉱石試料 A (45.4 % SiO₂ 含有) のバイオリーチング残渣では、ガリウム濃度は初期濃度の 1.8 倍に、金濃度は初期濃度の 1.9 倍に増加することがわかった。

References

- 1) 海底熱水鉱床開発計画第 1 期最終報告書 .
<http://www.jogmec.go.jp/content/300110684.pdf>
(http://www.jogmec.go.jp/news/release/news_10_000021.html)
- 2) D.E. Rawlings: Pure Appl. Chem., **76** (2004) , 847-859.
- 3) D.E. Rawlings and D.B. Johnson: *Biomining*, (Springer, Heiderberg, 2007).
- 4) E.R. Donnati and W. Sand: *Microbial Processing of Metal Sulfides*, (Springer, Heiderberg, 2007).
- 5) Y. Konishi: *Kinzoku*, **78** (2008) , 707-714.
- 6) J.A. Brierley: *FEMS Microbiol. Rev.*, **75** (1990) , 287-292.
- 7) Y. Konishi, S. Yoshida and S. Asai: *Biotechnol. Bioeng.*, **48** (1995) , 592-600.
- 8) Y. Konishi, H. Nishimura and S. Asai: *Hydrometallurgy*, **47** (1998) , 339-352.
- 9) Y. Konishi, S. Asai, M. Tokushige and T. Suzuki: *Journal of MMIJ*, **115** (1999) , 585-590.
- 10) Y. Konishi, S. Asai, M. Tokushige and T. Suzuki: *Biotechnol. Prog.*, **15** (1999) , 681-688.
- 11) Y. Konishi, M. Tokushige, S. Asai, T. Suzuki: *Hydrometallurgy*, **59** (2001) , 271-282.
- 12) Y. Konishi, H. Nishimura and H. Seki: *Resources Processing*, **49** (2002) , 141-145.
- 13) M.P. Silverman, D.G. Lundgren: *J. Bacteriol.*, **77** (1959) , 642-647.
- 14) C. L. Brierley: *J. Less-Common Met.*, **36** (1974) , 237-247.
- 15) H.L. Ehrlich: *Geomicrobiology*, 4th ed., (Marcel Dekker, New York, 2002) , pp. 631-642.
- 16) A. Schippers, W. Sand: *Appl. Environ. Microbiol.*, **65** (1999) , 319-321.