硫と鉄鉱からの As 溶出に及ぼす液組成の影響* —酸性環境下での硫と鉄鉱溶解に関する研究(第1報)—

富岡 祐一¹ 広吉 直樹² 恒川 昌美³

Effects of Solution Composition on Arsenic Extraction from Arsenopyrite — Study on Arsenopyrite Dissolution in Acidic Environments (1st report) —

by Yuichi TOMIOKA^a, Naoki HIROYOSHI^b and Masami TSUNEKAWA^c

- Graduate school student, Laboratory of Mineral Processing and Resources Recycling, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-Ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan (Corresponding author: E-mail tomioka@eng.hokudai.ac.jp)
- Associate Professor, Laboratory of Mineral Processing and Resources Recycling, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-Ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan
- Professor, Laboratory of Mineral Processing and Resources Recycling, Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-Ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

Weathering of arsenopyrite is a main cause of arsenic ions in acid mine drainage, and establishing the mechanism of arsenopyrite dissolution is important to design and develop methods for suppressing the dissolution. However, the factors affecting the oxidation state of arsenic formed by arsenopyrite dissolution are not established.

This study investigated the effect of Fe(II) and Fe(III) concentrations as well as the presence of dissolved oxygen on the oxidation states of arsenic ions formed from arsenopyrite in sulfuric acid solutions by a shaking-flask method. Dissolved oxygen or Fe(III) was required as oxidant for dissolving arsenopyrite. When only Fe(III) was present as the oxidant, arsenic extracted from arsenopyrite was As(III). In the presence of dissolved oxygen, both As(III) and As(V) were formed and the concentrations of these ions were varied depending on the solution composition: As(V) was dominant when Fe(II) or Fe(III) were not added, and As(III) was dominant with high concentrations of Fe(III) and Fe(II). It was also found that under aerobic conditions arsenopyrite acts as a catalyst for the oxidation of As(III) to As(V), and that Fe(II) and Fe(III) inhibit the As(III) oxidation. Based on the results, the mechanism for arsenopyrite dissolution and the oxidation state of extracted arsenic are discussed.

KEY WORDS: Arsenopyrite, Acid Mine Drainage, Arsenite, Arsenate

1. 緒 言

人間の生活や生産活動に伴って岩盤、地盤が開削されると、そこに存在していた鉱物が空気や水に触れるようになり、その風化変質が起きる。特に黄鉄鉱(FeS₂)などの硫化鉱物が酸化作用を受けて溶解すると硫酸を生成し、周囲の環境を酸性化する¹⁾。硫化鉱物の溶解に伴う環境の酸性化、酸性汚濁水の発生は、硫化鉱物を産出する鉱山の周辺だけでなく、ダム建設やトンネル掘削の際に発生する建設残土などでも問題となる。硫化鉱物が溶解すると、同時に含有されていた有害金属類も溶出し、生成した硫酸による共存鉱物の溶解も起こる。これらの溶出成分を含む廃水は、水処理をして汚濁廃水中の有害金属を除去する必要がある。特に鉱山

において発生する酸性汚濁水の処理はきわめて長期に及ぶことが多く、酸性汚濁水の発生を抑制する方法を確立することは差し迫った課題となっている。そのためには汚濁水発生メカニズムを解明することがきわめて重要である。とりわけAsは毒性が強いので、Asを含む酸性汚濁水についてその発生メカニズムの解明と合理的な発生抑制法の確立が望まれている。

酸性汚濁水中のAsの主な発生源のひとつは硫と鉄鉱(FeAsS)である。硫と鉄鉱は地殻中で黄鉄鉱と共存することが多いが、黄鉄鉱は水と酸素にさらされると次のように酸化溶解し、硫酸、Fe(II)およびFe(III)を生成する。

また、黄鉄鉱や硫と鉄鉱などの硫化鉱物の存在する環境下では、鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌などの微生物が自然に繁殖している。このため、鉱滓堆積場や建設残土の堆積場などに存在する硫と鉄鉱は、硫酸やFe(II)、Fe(III)などの化学種および鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌などの微生物にさらされている。これらの化学種や微生物は、硫と鉄鉱の溶解に種々の影響を及ぼすものと考えられる

* 2005年3月17日受付 6月15日受理

1. 学生会員 北海道大学大学院工学研究科学生 環境資源工学専攻 博士後期課程

2. 普通会員 博士(工学) 北海道大学大学院助教授 大学院工学研究科 環境資源工学専攻

3. 普通会員 工博 北海道大学大学院教授 大学院工学研究科 環境資源工学専攻

[著者連絡先] FAX: 011-706-6315 (北大・富岡)

E-mail: tomioka@eng.hokudai.ac.jp

キーワード: 硫と鉄鉱, ヒ素, 酸性鉱山廃水, 建設残土処理, 環境汚染

が、その詳細は必ずしも明らかにはされていない。

特に、硫と鉄鉱から溶出してくるAsの酸化数に関しては種々の報告があり、見解が一致していない²⁾。たとえば、J. Barrettらは、硫と鉄鉱は硫酸酸性条件下でO₂やFe(III)を酸化剤として酸化溶解され、式(4)、(5)に従い、As(III)が溶出するとしている³⁾。

一方、Ubaladiniら⁴⁾、Komnitsasら⁵⁾は、式(6)、(7)のように、As(V)が溶出するとしている。

また、硫と鉄鉱に付着した鉄酸化細菌による直接溶解の際にはAs(III)が、Fe(III)による硫と鉄鉱の化学的酸化の際にはAs(V)が溶出する説もある(式(8)、(9))⁶⁾。

As(III)はAs(V)に比べて人体への毒性が強く、水酸化鉄共沈法による水処理の際にもAs(V)に比べて鉄沈殿への吸着量が少ないので処理が困難である。このように溶存Asの性質は酸化数により異なるので硫と鉄鉱から溶出するAsの酸化数を把握することは重要だが、上述のようにAs(III)であるとする報告とAs(V)であるとする報告が混在しており、酸化数を決定する要因に関しては不明な点が多い。

以上のことから、本論文では、硫酸酸性条件下での硫と鉄鉱の溶解と溶存Asの酸化数に及ぼす化学的要因(硫酸濃度、Fe(II)、Fe(III)イオン濃度、酸素の有無)の影響について系統的に検討し、得られた実験結果に基づいて硫と鉄鉱溶解のメカニズムを考察した。

2. 試料および試薬

2・1 鉱物試料

宮崎県土呂久鉱山産の硫と鉄鉱を使用した。粒径10 cm程度に破碎された試料を遊星ボールミル(FRITSCH P-6, タングステンカーバイド球を使用)にて粉碎した後に乾式篩い分けにより粒度38 μmから75 μmの画分を採取し、実験に使用した。

Fig.1 X-ray diffractogram of arsenopyrite sample.

Table 1 Composition of arsenopyrite sample (wt%)

Fe	As	S	Si	Cu	Ca	Bi	Al
32.4	44.3	18.0	1.21	0.514	0.429	0.389	0.104

本試料のX線回折分析結果をFig. 1に、また、化学分析結果をTable 1に示す。なお、化学分析は、硫と鉄鉱試料0.2 gを60 % 硝酸3 cm³、50 % ホウフッ化水素酸3 cm³、35 % 塩酸2 cm³からなる混酸に加え、マイクロウェーブ加熱分解装置(MILESTONE, ETHOS TC)を使用して昇温時間25 min、493 K保持時間15 minの条件で加熱溶解し、この溶解液を蒸留水にて50 cm³に希釈した後に各元素濃度をICP-AES (Seiko Instruments SPS-7800)で定量することにより行った。Fig. 1のX線回折パターンに現れる主要ピークの大半は石英と硫と鉄鉱に帰属するものであり、Table 1の化学分析結果から試料中のFe、AsおよびSのモル比を計算するとFe : As : S = 1.00 : 1.02 : 0.97となることから、本試料は微量の石英を含む組成比Fe_{1.0}As_{1.02}S_{0.97}の硫と鉄鉱であることが確認できた。

試料の使用に際しては、微粒分除去、表面酸化物除去のための前処理を以下に述べる手順で施した⁷⁾。まず、ビーカーに試料とエタノールを加えて30 s超音波洗浄した後に約1 min静置して粗粒分を沈降させ、デカンテーションによりエタノールと懸濁している微粒分を除去した。次に、1 kmol m⁻³硝酸をビーカーに加えて60 s攪拌して試料表面の酸化物を溶解し、デカンテーションで上澄み液を捨て去った。その後、蒸留水を用いた攪拌・デカンテーションと、アセトンを用いた攪拌・デカンテーションをそれぞれ数回ずつ繰り返して試料を洗浄し、アセトン洗浄後の試料をデシケーターに移して室温にて数時間減圧乾燥した。乾燥後の試料はシリカゲルを入れたデシケーター中にて保存した。

2・2 溶液の調製

実験に用いた溶液は、所定濃度のFe(II)、Fe(III)、As(III)およびAs(V)を含む硫酸溶液であり、純水(イオン交換・蒸留水)と特級試薬または精密分析用試薬を用いて調製した。Fe(II)、Fe(III)、As(III)およびAs(V)源として、それぞれFeSO₄・7H₂O、Fe₂(SO₄)₃・nH₂O、As₂O₃およびNa₂HAsO₄・7H₂Oを使用した。Fe₂(SO₄)₃・nH₂Oは水和数nが不定であるので、いったん適当量を純水に溶解し、ICP-AESでFe(III)濃度を定量したものをFe(III)原液とし、各種溶液の調製に用いた。また、As(III)については、0.099 gのAs₂O₃を1 kmol m⁻³水酸化ナトリウム溶液10 cm³に溶解した後、1 kmol m⁻³硫酸5 cm³で中和し、この溶液を純水で100 cm³にメスアップしたものを10 mol m⁻³As(III)原液とし、これを各種溶液の調製に使用した。他の試薬は所定量を直接純水に溶解して用いた。

3. 実験方法および分析方法

3・1 振盪フラスコ実験

特に断らない限り、実験は以下の手順で行った。まず、50 cm³の三角フラスコに0.1 gの硫と鉄鉱試料と所定組成の溶液10 cm³を入れ、遮光条件下にて恒温振盪水槽中で振盪した(振幅4 cm、振盪数120 min⁻¹、温度298 K)。なお、実験は、好気条件および嫌気条件の2条件で実施し、好気条件の実験ではフラスコ開口部にガス透過性のシリコ栓を施してフラスコ内への酸素供給を確保した。また、嫌気条件の実験では、実験開始直前にフラスコ内にN₂ガスを流量1 dm³ min⁻¹で3 min送気して気相部をN₂ガスで置換した後、速やかにブチルゴム栓を施してフラスコ開口部を密封した。所定時間振盪した後、フラスコ内容物を孔径0.2 μmのメンブレンフィルターでろ過して残渣を取り除き、ろ液を分析に供した。

3・2 分析方法

全溶存鉄、全溶存As濃度はICP-AESにて定量分析した。本研究の実験条件では0.1 kmol m⁻³H₂SO₄中にある数mol m⁻³程度

のAs(III)やAs(V)に対して最大 100 mol m^{-3} 程度のFe(II), Fe(III)が共存するが、予備的に検討したところ、これらの共存FeイオンはICP-AESによる全溶存As濃度の測定値に対して数%以内の誤差(希釈操作に伴う誤差や装置誤差を含む)しか与えないことが確認された。As(III)濃度はチオナリド錯塩法⁸⁾により求め、ICP-AESによって求めた全溶存As濃度からAs(III)濃度を差し引いてAs(V)濃度を求めた。酸化還元電位およびpHは、ORP電極(PTS-5011C)とpH複合電極(GST-5421C)を用いてpHメータ(TOA/DKK社製HM-40V)により測定した。Fe(II), Fe(III)濃度は、岡本ら⁹⁾の方法により、酸化還元電位と溶存全鉄濃度から算出した。

4. 結果および考察

4・1 硫ヒ鉄鉱の溶解に及ぼす硫酸、Fe(II), Fe(III) および溶存酸素の影響

はじめに、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ kmol m}^{-3}$ 硫酸を用いて24 hの振盪浸出実験を好気条件で行い、硫ヒ鉄鉱溶解に及ぼす硫酸濃度の影響を調べた。実験結果をFig. 2に示す。硫酸濃度が高くなり、pHが低下するにつれて、全溶存As(T-As)濃度と全溶存Fe(T-Fe)濃度は高くなった。また、溶出してきたAsはいずれの硫酸濃度

においても主にAs(V)として存在した。硫ヒ鉄鉱(FeAsS)の溶解に伴うAsとFeの溶出が化学量論に単純に従うものと仮定すると、As溶出量に対するFe溶出量のモル比は1になる。Fig. 2を見ると、全溶存As濃度に対する全溶存Fe濃度のモル比は、硫酸濃度が $1 \sim 0.01 \text{ kmol m}^{-3}$ の範囲では硫酸濃度に依存せずに約0.8程度の値となり、上記の仮定から導かれるモル比1に比較的近いが、硫酸濃度が $0.001 \text{ kmol m}^{-3}$ 以下になると硫酸濃度の低下(あるいはpHの上昇)に伴って急激に低下している。この結果は、硫酸濃度が低くてpHが高い場合には、硫ヒ鉄鉱から溶出してきたFeの一部が、例えば、式(10)の加水分解反応などに従って水酸化鉄などの形で沈殿している可能性のあることを示唆している。

Fe沈殿が生成する際には、溶存Asが共沈あるいは収着により液相から除去されることがある¹⁰⁾。上記の現象が生じた場合、溶存As量の分析結果に基づいて硫ヒ鉄鉱の溶解を論ずることが困難になる。このことから、以降の実験は、Fe沈殿生成が比較的少ないと考えられる硫酸濃度 0.1 kmol m^{-3} で行うこととした。

所定濃度のFe(II)またはFe(III)を含む 0.1 kmol m^{-3} 硫酸を用いて好気条件下で浸出実験を行い、硫ヒ鉄鉱溶解に及ぼすFe(II)とFe(III)の影響を調べた。全溶存As濃度、As(III)濃度および

Fig.2 Effects of H_2SO_4 concentration on the concentrations of As(III), As(V) and T-Fe extracted from arsenopyrite under aerobic conditions for 24h.

Fig.3 Changes in the concentration of dissolved total arsenic (T-As), As(III), As(V), Fe(II) and Fe(III) ions during leaching of arsenopyrite by Fe(II) and Fe(III).

As(V) 濃度の経時変化を Fig. 3(a) ~ (c) に示す。全溶存 As 濃度は Fe(II) あるいは Fe(III) を添加することによって増大した。また、As(III) 濃度も Fe(II) や Fe(III) の濃度の増加に伴って増加した。一方、As(V) 濃度は、Fe 無添加の場合に最も高く、Fe(II)、Fe(III) 添加濃度の増加に伴って減少した。以上の結果は、Fe(II) や Fe(III) が硫と鉄鉱の溶解を促進し、溶存する As の酸化数に影響を及ぼすことを示している。

Fe(III) および Fe(II) 濃度の経時変化を Fig. 3(d), (e) に示す。Fe(II) を添加したものは時間と共に Fe(III) 濃度が増加した。これは、次の反応により添加した Fe(II) が溶存酸素により Fe(III) へ酸化されることによるものと考えられる。

Fe(III) を 100 mol m^{-3} 添加した場合、Fe(III) 濃度は時間と共に減少した。これは主に、酸化剤である Fe(III) が硫と鉄鉱の酸化溶解反応で消費されるためである。Fe(III) を 10 mol m^{-3} 添加した場合、Fe(III) 濃度は振盪実験開始から 6 h までは減少したが、その後増加に転じた。6 h までの Fe(III) 濃度の減少は硫と鉄鉱酸化溶解反応に伴って Fe(III) が消費され Fe(II) が生成するためであり、その後の Fe(III) の増加は、生成した Fe(II) が式 (11) に従って Fe(III) へと酸化されることによるためと推測される。以上のように、添加した Fe(II) や Fe(III) は 36 h の振盪実験期間中に酸化還元されて価数が増えるので、硫と鉄鉱の溶解や溶存 As の価数に及ぼす Fe(II) と Fe(III) の影響は簡単には議論できない。

硫と鉄鉱の溶解に及ぼす Fe(II) と Fe(III) の作用をさらに詳細に調べるため、所定濃度の Fe(II) または Fe(III) を含む 0.1 kmol m^{-3} の硫酸を用いて、好気および嫌気条件下で硫と鉄鉱の浸出実験を行い、24 h 後の As 溶出に及ぼす Fe(II)、Fe(III) および溶存酸素の影響を比較した。Fig. 4 に、Fe(III) を添加して行った実験の結果を示す。Fe(III) は硫と鉄鉱を酸化溶解³⁾するので、全溶存 As 濃度は好気、嫌気いずれの条件下でも Fe(III) 添加濃度の増大に伴って高くなる。Fe(III) 添加濃度ごとに比較すると、好気条件の場合のほうが嫌気条件の場合よりも全溶存 As 濃度が高く、溶存酸素が酸化剤として硫と鉄鉱の溶解に寄与することが確認できる。溶存 As の酸化数を好気、嫌気両条件で比較すると、好気条件下では比較的少量の As(V) が生成したが、その濃度は Fe(III) 濃度が高くなるほど低くなった。一方、嫌気条件下では溶存酸素のほとんどは As(III) として存在し、As(V) は少量であった。このことから、As(V) の生成には酸素が要求され、Fe(III) は As(V) の生成を抑制することが示唆される。

Fig. 5 に、硫と鉄鉱溶解に及ぼす Fe(II) 濃度の影響を示す。嫌気条件下では、Fe(II) 濃度に関係なく As はほとんど溶出せず、

わずかに溶出してきた As の酸化数も Fe(II) 濃度に依存しなかった。従って、Fe(II) 自体は硫と鉄鉱の溶解に寄与しないものと結論できる。好気条件で行った実験の結果を見ると、嫌気条件の場合よりも全溶存 As 濃度は高くなっており、溶存酸素が硫と鉄鉱の溶解に寄与することが改めて確認できる。好気条件下の全溶存 As 濃度は Fe(II) 濃度に依存しており、Fe(II) 添加濃度の増加に伴って増加した。嫌気条件下の実験結果に基づいて結論したように Fe(II) 自体は硫と鉄鉱の溶解に寄与しないので、Fe(II) 濃度の増加に伴う As 溶出量の増加は、添加した Fe(II) が式 (11) に従って溶存酸素の作用で Fe(III) へと酸化され、この Fe(III) が酸化剤として硫と鉄鉱の溶解を促進するためと考えられる。

好気条件下の溶存 As の酸化数は Fe(II) 添加濃度に依存し、Fe(II) 添加濃度が増加するにつれて As(III) の濃度が増加し、As(V) 濃度が低下した。

以上のように本節の実験結果から、(1) 酸化剤である溶存酸素や Fe(III) は硫と鉄鉱の溶解を促進するが、Fe(II) は硫と鉄鉱を溶解する作用がないこと、(2) As(V) の生成には溶存酸素が必要なこと、(3) 高濃度の Fe(II) や Fe(III) の存在下では硫と鉄鉱から溶出してくる As が主に As(III) として存在し、As(V) の濃度が低くなること、が見出された。

一般的に、硫化鉄物の溶解反応は酸塩基反応と酸化還元反応とに分類できる。上に述べた実験結果 (1) は、硫と鉄鉱の溶解が主として溶存酸素や Fe(III) による酸化反応に基づくものであることを示しており、既往の研究³⁻⁶⁾と一致している。一方、緒言にも述べたように、既往の研究では硫と鉄鉱から生成してくる As の酸化数に関して統一した見解が得られていないので、As の酸化数に関する本研究の結果 (上述の実験結果 (2) (3)) を既往の研究に基づいて説明することはできない。そこで、以降では、溶存 As の酸化数を決定する要因や機構に関してさらに詳しく検討することにした。

4・2 Fe(III) との共沈に伴う液相中 As(V) の選択的除去

前節の実験結果によると、高濃度の Fe(III) の存在下では硫と鉄鉱から生成する As(V) の濃度が低下する (Fig. 3, 4)。たとえば、Fig. 4 の浸出実験の結果をみると、硫と鉄鉱を 24h 浸出した際に液相中に存在する As(V) の濃度は、Fe(III) 無添加の場合には約 2 mol m^{-3} だが、Fe(III) を 100 mol m^{-3} 添加した場合には約 0.5 mol m^{-3} に過ぎず、 100 mol m^{-3} の Fe(III) の存在下では無添加の場合と比べて As(V) の濃度が約 1.5 mol m^{-3} 程度低い。

As(V) は、pH2.5 以上の比較的高い pH では Fe(III) が水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ などの鉄沈殿を生成する際に共沈する。また、pH1 程度の酸性領域においても、As(V) は Fe(III) と共にヒ酸鉄 (FeAsO_4)

Fig.4 Effects of ferric ion concentration on the concentrations of As(III) and As(V) extracted from arsenopyrite under aerobic and anaerobic conditions for 24h.

Fig.5 Effects of ferrous ion concentration on the concentrations of As(III) and As(V) extracted from arsenopyrite under aerobic and anaerobic conditions for 24h.

の沈殿を形成する¹¹⁾。他方, As(III) は水酸化鉄などとは共沈し難く, ヒ酸鉄のような不溶性の Fe 化合物を形成しない。したがって, Fe(III) の存在下では, 硫と鉄鉱の溶解に伴って生成した As(V) が Fe(III) と共に液相から選択的に沈殿除去された可能性がある。Fig. 3 や Fig. 5 に示したように, 好気条件下で高濃度の Fe(II) が存在する場合にも溶存 As(V) の濃度が低下するが, 前節で述べたとおり Fe(II) が溶存酸素によって酸化されると Fe(III) が生成するので, Fe(II) 存在下における As(V) 濃度の低下も Fe(III) と As(V) との共沈に基づいて説明できる可能性がある。

Fe(III) との共沈によって液相から除去される As(V) の量を評価するために, 2 mol m⁻³ の As(V) を 100 mol m⁻³ の Fe(III) を含む 0.1 kmol m⁻³ 硫酸に加えてフラスコ中にて好気条件下で 24 h 振盪し, 液相中に残存する As(V) の量を調べた。実験結果を Fig. 6 に示す。対照実験として実施した Fe(III) 無添加の実験では 24 h 後にも添加濃度と等しい 2 mol m⁻³ の As(V) が液相中に残存していたが, Fe(III) を共存させた場合には 24 h 後の As(V) 残存量は 1.80 mol m⁻³ に減少した。このことは, As(V) が Fe(III) と共にヒ酸鉄などとして沈殿したことを示しているが, 沈殿量は約 0.2 mol m⁻³ 程度にすぎず, Fig. 4 の結果 (100 mol m⁻³ の Fe(III) の存在下では Fe(III) 無添加の場合よりも As(V) 濃度が約 1.5 mol m⁻³ 程度低い) を説明するには不十分である。

4・3 As(V)/As(III) の酸化還元

本研究で取り扱っている系では, O₂ や Fe(III) が酸化剤として, また, Fe(II) が還元剤として液相中に存在する。従って, As(V) あるいは As(III) が, 硫と鉄鉱から溶出した後に上記の酸化剤/還元剤と反応して酸化数を変える可能性がある。As(V) 化学種としてヒ酸 H₃AsO₄ を, また, As(III) 化学種として亜ヒ酸 H₃AsO₃ を想定した場合, As(V)/As(III) 酸化還元反応は次の半電池反応で表され, 標準酸化還元電位は 0.577 V (標準水素電極基準値) である³⁾。

上の反応と組み合わせられる半電池反応としては Fe(III)/Fe(II) の酸化還元反応あるいは O₂/H₂O の酸化還元反応が想定されるが, これらの反応の標準酸化還元電位はそれぞれ 0.77 V および 1.229 V (いずれも標準水素電極基準値) であり, 上に示した As(V)/As(III) のそれよりも十分に貴である。したがって, 溶出後に生じる As の酸化還元反応としては, 主に As(III) から As(V) への酸化反応を考慮すればよい。

As(III) から As(V) への液相酸化反応の速度は硫酸酸性溶液中では非常に遅い¹²⁾ が, J. Barrett らは, 黄鉄鉱が共存するとその表面で As(III) が As(V) へと触媒的に酸化されることを見出した¹³⁾。また, 彼らは As(III) 酸化に対する硫と鉄鉱の触媒作用はないと結論付けている。彼らは別の報告¹⁴⁾の中で, 硫と鉄鉱から

Fig.6 Loss of As(V) concentration by causing the precipitation with Fe(III).

溶出する As の酸化数は As(III) であると結論しているが, 彼らの実験は 200 mol m⁻³ の Fe(III) の存在下で行われており, Fe(III) 濃度が低い場合については調べていない。そこで, ここでは, 低 Fe(III) 濃度条件下での As(III) 酸化に対する硫と鉄鉱の触媒作用を評価することにした。具体的には, 1 mol m⁻³ の As(III) を含む 0.1 kmol m⁻³ 硫酸 10 cm³ 中に硫と鉄鉱 0.1 g を添加して好気条件下でフラスコ振盪実験を行い, 対照実験として硫と鉄鉱無添加の実験も実施した。

Fig. 7 に, 24 h 後の As(III) および As(V) 濃度を示す。対照実験として硫と鉄鉱無添加で行った実験では, 24 h 後にも 1 mol m⁻³ の As(III) が残存しており, As(V) は検出できなかった。硫と鉄鉱を添加した場合には, 硫と鉄鉱から As が溶出してくるので全溶存 As 濃度は実験開始時よりも高くなっているが, 24 h 後の As(III) 濃度はおよそ 0.2 mol m⁻³ 程度であり, 実験開始時の 1 mol m⁻³ よりも少なくなっていた。この結果から, Fe 化学種無添加の場合には, 硫と鉄鉱が溶存酸素による As(III) 酸化の触媒として働くことが結論できる。

次に, 硫と鉄鉱存在下の As(III) 酸化に及ぼす Fe(II) および Fe(III) 濃度の影響を調べた。50 cm³ 三角フラスコに所定濃度の Fe(II) あるいは Fe(III) と 1 mol m⁻³ の As(III) を含む 0.1 kmol m⁻³ 硫酸を 10 cm³ 入れ, さらに 0.1 g の硫と鉄鉱を添加して好気条件下で 24 h 振盪攪拌した。また, 比較のための実験として As(III) 無添加の実験も行った。結果を Fig. 8 に示す。As(III) 添加の有無に関わらず, 24 h 後の全溶存 As 濃度は Fe(II) あるいは Fe(III) 添加濃度の増加に伴って高くなった。Fe(II) あるいは Fe(III) 添加濃度の増加につれて As(III) の濃度は増加し, As(V) の濃度は低下した。

上記の実験の 24 h 後の As(V) 濃度の測定値 ([As(V)]) は, (1) 硫と鉄鉱から溶出してくる As(V) の量 ([As(V)]_d), (2) As(III) 酸化反応に伴って生成してくる As(V) の生成量 (X_{As(V)}) によって定まり, 以下のマテリアルバランスの式で表現できる。

$$[\text{As(V)}] = [\text{As(V)}]_{\text{d}} + X_{\text{As(V)}} \cdots \cdots (13)$$

この式は As(III) 添加の有無とは無関係に関わらずに成立するが, 以降では As(III) 無添加の実験に関するマテリアルバランスを式 (13) で表現し, As(III) を添加した実験のマテリアルバランスについては, 式 (13) に現れる各項の記号の右肩にプライム (') をつけて以下の式で表す。

$$[\text{As(V)}]' = [\text{As(V)}]_{\text{d}}' + X_{\text{As(V)}}' \cdots \cdots (14)$$

ここで, Fig. 8 の実験結果を見ると, As(III) を 1 mol m⁻³ 添加した場合と無添加の場合の全溶存 As 濃度の差は Fe 添加濃度に依らずにほぼ 1 mol m⁻³ となっており, 硫と鉄鉱の溶解に As(III) 添加の影響がないことがわかる。そこで, 硫と鉄鉱から溶出してくる

Fig.7 Oxidation of As(III) in the presence of arsenopyrite.

Fig.8 Effect of Fe ions on the As(III) oxidation in the presence of arsenopyrite.

Fig.9 Concentrations of $\Delta X_{As(V)}$ (i.e. oxidized concentration of added As(III)) in the presence of arsenopyrite.

る As(V) 量に関しても As(III) 添加の影響がないこと、すなわち、 $[As(V)]_d = [As(V)]'_d$ が成立することを仮定すると、式 (13) と式 (14) から次式が導かれる。

$$\Delta X_{As(V)} = X_{As(V)}' - X_{As(V)} = [As(V)]' - [As(V)] \quad \text{..... (15)}$$

上式中の $X_{As(V)}$ は As(III) 無添加の実験に関する値であり、硫と鉄鉱から溶出してきた As(III) の酸化に伴って生成する As(V) の量に対応している。一方、 $X_{As(V)}'$ は As(III) を添加した実験に関する値であり、硫と鉄鉱から溶出してきた As(III) の酸化で生じる As(V) の量と添加した As(III) の酸化で生じる As(V) の量の合計になる。したがって、式 (15) で定義される $\Delta X_{As(V)}$ は、添加した As(III) の酸化により生じる As(V) の量 (換言すると添加した As(III) の酸化量) とほぼ等しいものとみなせる。

式 (15) の右辺の $[As(V)]$ と $[As(V)]'$ は実測値であるので、これらの値として Fig. 8 に示したデータを用いて $\Delta X_{As(V)}$ を計算した。計算結果を Fig. 9 に示す。Fe(II) あるいは Fe(III) の添加濃度の増加につれて $\Delta X_{As(V)}$ の値が小さくなっている。このことから、Fe(II) および Fe(III) は硫と鉄鉱存在下の As(III) 酸化を阻害することが分かる。また、Fe 添加量が 1 mol m^{-3} の場合には Fe(II) を添加したときと Fe(III) を添加したときの $\Delta X_{As(V)}$ の値はほぼ等しいが、Fe 添加量が 10 mol m^{-3} や 100 mol m^{-3} の場合には Fe(III) を添加した時のほうが Fe(II) を添加したときよりも $\Delta X_{As(V)}$ の値は小さい。この結果は、Fe(III) の方が Fe(II) よりも As(III) 酸化に対する阻害の効果が高いことを示している。

4・4 反応機構

これまでの結果から、(1) 硫と鉄鉱は溶存酸素や Fe(III) による酸化反応に基づいて溶解し、(2) As(III) は硫と鉄鉱の触媒作用により溶存酸素を酸化剤として As(V) に酸化されるが、この反応

は高濃度の Fe(II) や Fe(III) により阻害されることが明らかになった。また、これらの結果に付け加えて、(3) Fe(III) と As(V) との反応に伴うヒ酸鉄沈殿の生成量は少なく、本研究の範囲内では無視できることもわかった。

緒言にも述べたように、硫と鉄鉱から溶出してくる As の酸化数に関しては諸説がある。この酸化数に関しては、As(V) のみが溶出してくる場合 (仮定 1)、As(III) のみが溶出してくる場合 (仮定 2)、As(V) と As(III) の双方が溶出してくる場合 (仮定 3) の 3 つの仮定を考えることができる。以下では、実験結果などに照らし合わせて、上記の 3 つの仮定の妥当性について検討する。

Fig. 4 や Fig. 5 などに示したように、硫と鉄鉱の浸出液中には As(V) と As(III) の双方が検出される。したがって、硫と鉄鉱から As(V) のみが溶出してくることを仮定した場合、検出された As(III) は As(V) の還元に基づいて生成したことになる。しかし、4・3 節で議論したように、As(V)/As(III) 酸化還元対の標準酸化還元電位は低いので、熱力学的な観点から見た場合、本研究で取り扱った系において As(V) の還元反応が生じることは考え難い。したがって、硫と鉄鉱から溶出してくる As が As(V) のみであるとの仮定 (仮定 1) は棄却される。

ついで、硫と鉄鉱から溶出してくる As が As(III) のみであるとの仮定 (仮定 2) について検討してみる。この場合、実験において検出された As(V) は As(III) の酸化反応によって生じたことになる。実際、4・3 節の結果から明らかになったように、As(III) は硫と鉄鉱を触媒として溶存酸素により As(V) へと酸化される。ただし、この As(III) 酸化反応は高濃度の Fe(II) や Fe(III) によって阻害される (Fig. 9)。したがって、Fe(II) や Fe(III) の濃度が低い条件下で硫と鉄鉱の浸出実験を行った場合には、硫と鉄鉱から溶出してきた As(III) が速やかに As(V) に酸化され、検出される As は主に As(V) となることが予想されるが、高濃度の Fe(II) あるいは Fe(III) が共存する場合には、As(III) から As(V) への酸化反応が抑制されるので、硫と鉄鉱から溶出してきた As(III) が液相中に蓄積し、As(V) の生成量は少なくなるものと予想される。これらの予想は、Fig. 4 や Fig. 5 に示した結果と一致している。したがって、硫と鉄鉱から溶出してくる As が As(III) のみであるとの仮定 (仮定 2) は、本研究の結果と矛盾しない。以上のようにして仮定 2 から導かれた硫と鉄鉱溶解と As 酸化数の決定の機構の概要を Fig. 10 中に “Model A” として示す。

最後に、硫と鉄鉱から As(III) と As(V) の双方が溶出してくるとの仮定 (仮定 3) について検討する。Fig. 4 の嫌気条件下の実験結果に示されるように、酸化剤として Fe(III) だけが存在する場合には、主に As(III) のみが溶出してくる。したがって、Fe(III)

Fig.10 Arsenopyrite dissolution scheme “Model A” .

による硫と鉄鉱の酸化溶解反応では As(III) のみが溶出し、As(V) は溶出ししないと結論できる。仮定 3 は As(III) のみならず As(V) が溶出してくることが要求しており、硫と鉄鉱溶解のための酸化剤として存在するのは Fe(III) の他に溶存酸素しかない。従って、仮定 3 の下では、As(V) は溶存酸素による硫と鉄鉱の酸化溶解反応の生成物であることになる。実際、As(V) は溶存酸素が存在するときのみ生成してきており（例えば Fig. 4 の好気条件下での実験結果）、上記の考察と実験結果は矛盾しない。以上のことを考慮して Fig. 4 と Fig. 5 の好気条件下の実験の結果について検討すると、Fe(II) や Fe(III) 濃度の増大に伴って As(V) の生成量が低下することから、溶存酸素による硫と鉄鉱溶解反応 (As(V) 溶出反応) が溶存 Fe 化学種によって抑制されることが導かれる。以上のように、仮定 3 を前提条件として、本研究の実験結果を考察すると、(1) Fe(III) による硫と鉄鉱の酸化溶解反応では As(III) のみが生じること、(2) 溶存酸素による硫と鉄鉱の酸化溶解反応では As(V) が生じること、(3) 溶存酸素による硫と鉄鉱の酸化溶解反応は Fe(II) や Fe(III) により抑制されることが帰結される。ここでの議論を要約して、Fig. 11 中に “Model B” として示す。なお、Model B では、ここで議論した反応のほかに As(III) 酸化反応 (As(V) 生成反応) が示してあるが、これは本反応の存在が仮定 3 とは独立して 4・3 節の実験結果から確認されていることを考慮したものである。

以上で議論したように、硫と鉄鉱から溶出してくる As の酸化数に関する 3 つの仮定のうち、As(V) のみが溶出するとの仮定 (仮定 1) は熱力学的な観点から棄却されるが、As(III) のみが溶出するとの仮定 (仮定 2) および As(III) と As(V) の双方が溶出するとの仮定 (仮定 3) は本研究の実験結果と矛盾せず、硫と鉄鉱から生成する溶存 As の酸化数は Fig. 10, 11 中の “Model A” あるいは “Model B” に基づいて決定される。Model B では溶存酸素による硫と鉄鉱の酸化溶解反応の際に As(V) が溶出してくることが仮定されているが、Model A では As(V) の溶出は仮定されていない。Model A と Model B で仮定されている反応は As(V) 溶出反応を除けば同一であり、Model B 中の As(V) 溶出反応が他の反応に比べて無視できる場合には Model A は Model B と等価である。Model B の As(V) 生成反応は Fe(II) や Fe(III) により抑制されるので、高濃度の溶存 Fe 化学種が共存する場合には Model A と Model B は同一とみなされる。

以上のような事情があるので、本研究の結果のみに基づいて、いずれの Model が正しいのか決定することはできなかった。また、As(III) 酸化反応に対する Fe(II) や Fe(III) の抑制作用の具体的なメ

Fig.11 Arsenopyrite dissolution scheme “Model B” .

カニズムについても不明であり、今後、更なる検討が必要である。しかしながら、本研究では、硫と鉄鉱の溶解に伴って生成してくる As の酸化数には液相中の Fe(II)、Fe(III) および溶存酸素が顕著な影響を及ぼすことを明らかにした。特に、硫と鉄鉱自身が溶存酸素による As(III) 酸化反応 (As(V) 生成反応) に対する触媒として働くことを新たな知見として得ることができた。

5. 結 言

本研究では、硫酸溶液中での硫と鉄鉱溶解に及ぼす Fe(II)、Fe(III) および溶存酸素の影響をフラスコ振盪浸出実験によって調べ、溶存 As の酸化数に及ぼす上記の化学種の影響を検討した。硫と鉄鉱は Fe(III) や溶存酸素を酸化剤とする酸化反応により溶解した。酸化剤として Fe(III) のみが存在する場合には、硫と鉄鉱から溶出する As は As(III) であり、As(V) はほとんど生成しなかった。他方、酸化剤として溶存酸素が存在する場合、溶存 As の酸化数は溶液組成に依存して変化し、Fe(II) や Fe(III) を添加しなかったとき、もしくは低濃度のときには主に As(V) であったが、高濃度の Fe(II) や Fe(III) を添加したときには主に As(III) であった。また、溶存酸素の存在下では、硫と鉄鉱が As(III) 酸化の触媒として作用して As(V) が生成するが、この As(V) 生成反応は Fe(II) および Fe(III) によって抑制された。

謝辞 本研究の一部は、21 世紀 COE プログラム「流域圏の持続可能な水・廃棄物代謝システム」の支援を得て実施したものである。ここに記して謝意を表す。

References

- 1) V. P. Evangelou, Y. L. Zhang: Critical Reviews in Environmental Science and Technology, **25**(1995), 141-199
- 2) D. Langhans, A. Lord, D. Lampshire, A. Burbank, E. Baglin, Minerals Engineering, **8**(1995), 147-158
- 3) J. Barrett, M. N. Hughes, G. I. Karavaiko, P. A. Spencer: METAL EXTRACTION BY BACTERIAL OXIDATION OF METALS, (Ellis Horwood, 1993), pp. 73-127
- 4) S. Ubaldini, F. Veglió, L. Toro, C. Abbruzzese: International Journal of Mineral Processing, **52**(1997), 65-80
- 5) K. Komnitsas, A. Xenidis, K. Adam: Minerals Engineering, **8**(1995), 1443-1454
- 6) W. Frankenberger, Jr.: Environmental Chemistry of Arsenic, (Marcel Dekker, 2002), pp. 313-327
- 7) K. Sasaki, M. Tsunekawa, T. Ohtsuka, H. Konno: Geochimica et Cosmochimica Acta, **59**(1995), 3155-3158
- 8) S. Nakaya: Bunseki Kagaku, **12**(1963), 241-247
- 9) H. Okamoto, R. Nakayama, N. Hiroyoshi, M. Tsunekawa: Shigen-to Sozai (Journal of MMIJ), **120**(2004), 592-599
- 10) O. Miyamoto, Y. Suginoara, T. Yanagase: Nihon-Kogyo-Kaishi, **89**(1973), 101-106
- 11) E. Krause, V. A. Ettel: Hydrometallurgy, **22**(1989), 311-337
- 12) L. K. Tan, J. E. Dutrizac: Analytical chemistry **57**(1985), 2615-2620
- 13) J. Barrett, D. K. Ewart, M. N. Hughes, R. K. Poole: FEMS Microbiology Reviews, **11**(1993), 57-62
- 14) J. Barrett, M. N. Hughes, A. Russell: Randol Gold Forum, (Squaw Valley, 1990), pp. 135-136