論文

*Thiobacillus ferrooxidans*による黄鉄鉱の浸出挙動と 鉱物表面のキャラクタリゼーション*

笹木 圭子¹ 恒川 昌美² 金野 英隆³
平島 剛⁴ 高森 隆勝⁵

Leaching Behavior and Surface Characterization of Pyrite in Bacterial Leaching with *Thiobacillus ferrooxidans*

by Keiko SASAKI¹, Masami TSUNEKAWA¹, Hidetaka KONNO¹,
Tsuyoshi HIRAJIMA¹ and Takakatsu TAKAMORI¹

1. Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060

Bacterial leaching tests of pyrite with *Thiobacillus ferrooxidans* were performed, and leaching solutions and pyrite surfaces were analyzed during the tests.

The leaching of pyrite mainly proceeded according to the indirect bacterial leaching mechanism. The main reactions in this mechanism, i.e. the enzymatic oxidation of ferrous iron and sulfur by *T. ferrooxidans* and the chemical oxidation of pyrite by ferric iron, accelerated when the number of the bacteria increased logarithmically. With the rapid increase in the concentrations of ferric iron and sulfate in the leaching solutions, insoluble sulfate compounds were precipitated on pyrite. The redox-potential(Eh) was dependent on the mole ratio, $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ in the leaching solutions. The redox-potential increased in the active phase of bacteria and decreased in the latter inactive phase. It indicates that Eh can be a measure of the activity of *T. ferrooxidans* in the leaching process as reported by others. In the latter inactive phase, the insoluble sulfate compound formed on pyrite was shown to be jarosite by FTIR and XPS.

KEY WORDS: *Thiobacillus ferrooxidans*, Bacterial Leaching, Pyrite, Surface Analysis, Redox-potential

1. 緒 言

近年、微生物が有する多様な機能が注目を集め、多くの分野においてその機能を活用するための研究・開発が進められている。鉱業の分野においては、古くからバクテリアリーチングとして、バクテリアの機能を利用することによって鉱石から有用金属成分を浸出し回収する技術が実用化されており、現在では低品位銅鉱石の処理法として重要な位置を占めるに至っている¹⁾。また、鉱廃水処理や製錬の工程において微生物を利用する技術が開発されており²⁾⁻⁴⁾、さらに微生物によって特定の鉱物表面を処理したのち水中造粒や浮選を行う鉱物処理プロセスについても研究されている⁵⁾⁶⁾。用いられる主要な微生物は鉄酸化細菌と硫黄酸化細菌であり、対象となる鉱物は主に硫化鉱物である。これらのバクテリアによる硫化鉱物の浸出あるいは表面処理において、鉱物の表面性状の経時的な変化を明らかにすることは、浸出機構の解明、

浸出効率の向上、および微生物学的処理を導入した鉱物処理プロセスの確立などに重要な指針を与えるものと考えられる。

従来、微生物学的処理を受けた鉱物表面に関しては、走査型電子顕微鏡観察(SEM)、赤外分光法(IR)、X線回折法(XRD)、X線マイクロアナライザー分析(XMA)を用いて、処理に伴う鉱物の表面形態の変化、鉱物の結晶面と侵食性との関係、表面生成物の同定などについて研究が行われてきた⁷⁾⁻⁹⁾。しかし、処理条件と表面生成物およびその生成状態などの経時変化については不明な点が少ない。

筆者らは、鉱物表面の化学状態を知るうえで有用な方法であるX線光電子分光法(XPS)を用いて、*Thiobacillus ferrooxidans*による浸出処理を受けた黄鉄鉱(FeS_2)の表面分析を行い、鉱物表面には元素硫黄や硫酸塩が生成されることを明らかにした¹⁰⁾。本報では、微生物学的浸出における浸出挙動と鉱物表面の性状の変化との関係を明らかにすることを目的として、*T. ferrooxidans*による黄鉄鉱の浸出実験を行った。実験では、浸出液について菌体数、溶存全Fe濃度、 Fe^{2+} イオン濃度、全硫酸化学種(SO_4^{2-})濃度^{a)}、pH、酸化還元電位(Eh)およびフーリエ変換赤外吸収(FT-IR)スペクトルの経時変化を測定し、また浸出処理を受けた鉱物表面の状態をXPS、FT-IR、XRD、XMAおよびSEMにより分析した。

* 1992年4月30日受付 8月6日受理 資源・素材学会平成3年度春季大会にて一部講演

1. 正会員 北海道大学技官 工学部資源開発工学科
2. 正会員 工博 北海道大学助教授 工学部資源開発工学科
3. 工博 北海道大学講師 工学部共通講座(化学系)
4. 正会員 工博 北海道大学助手 工学部資源開発工学科
5. 正会員 工博 北海道大学名誉教授

キーワード: 黄鉄鉱, チオバチルス フェロオキシダンス, バクテリアリーチング, 表面分析, 酸化還元電位

2. 試料および実験方法

2・1 鉱物試料

鉱物試料として、柵原鉱山（岡山県）産の黄鉄鉱を用いた。実験には、これを振動ボールミル（横山工業（株）SM-06）で乾式粉碎し、Ro-tap シェイカー（W. S. TYLER COMPANY）にて篩分け、43～147 μm に整粒したものを供した^{b)}。試料のBET比表面積は1.24 m^2/g であった。

試料の組成は、蛍光X線法による定性分析および、誘導結合プラズマ発光法または原子吸光法による定量分析により求め、分析結果を表1に示した。

2・2 供試バクテリア

供試バクテリアは、豊羽鉱山（北海道）坑内水から、既報¹¹⁾に述べた方法により分離培養したHUTY 890608 株で、*T. ferrooxidans* と考えられるものである。浸出実験には、9 K 培地¹²⁾にて前培養した同菌をさらに9 K 培地の基本培地（9 K 培地から基質成分である $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を除いたもの）に上記の黄鉄鉱を加えた培地で馴養したものを用いた。

2・3 浸出実験および浸出液の分析

浸出実験は、500ml 三角フラスコに黄鉄鉱試料7.5 g、基本培地150 ml、菌体懸濁液（ $1.17 \times 10^8 \text{ cells/ml}$ ）5 ml を添加し、回転振盪培養器にて、温度28℃、回転数175 rpm、振幅7.0 cm の条件で振盪攪拌することによって行った。実験開始時のpHは2.2である。所定時間浸出後、三角フラスコを静置し残留固形物を沈降させた。上澄みの一部を採取し、pH、Eh の測定、および直接計数法¹¹⁾による菌体数の計数を行った。残部はメンブランフィルタ（孔径0.2 μm ）を用い吸引濾過し、濾液について原子吸光法により全Feを、田村らによるマスキング法¹³⁾を用いた1, 10-phenanthroline 法により Fe^{2+} イオンを、またイオンクロマトグラフィーにより SO_4^{2-} を定量した。さらに、この濾液についてKRS-5 サンドイッチ法によりFT-IR スペクトルを測定した。回収した残留固形物は、低温乾燥し、後述する表面分析の試料とした。なお、ここで使用した装置は高崎科学（株）TB-16 回転振盪培養器、日本ジャーレルアッシュ（株）AA-80 原子吸光分析装置、昭和電工（株）イオンクロマトキットShodex ICおよびBIO-RAD（株）FTS-65赤外分光分析装置である。

また、上記と同一条件で無菌対照実験を行った。

2・4 表面分析

XPS：測定方法および条件は既報¹⁰⁾と同様である。使用した装置はV.G.Scientific ESCALAB Mk II X線光電子分光装置である。

FT-IR：測定は分解能4 cm^{-1} 、積算回数64回、波数領域400～4,000 cm^{-1} の条件のもとで、希釈剤としてKBrを用いて拡散反射法により行った。使用した装置は浸出液のFT-IR 分析で用いたものと同一である。

Table 1 Elemental analysis of pyrite from Yanahara (Japan), mg/g pyrite.

Na	Al	Si	P	S	K
0.046	1.38	12.0	0.806	523	1.05
Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As
1.36	0.055	458	2.10	2.22	<0.075

a) 本実験のpH範囲では、浸出液中に硫酸化学種として HSO_4^- イオンおよび SO_4^{2-} イオンが存在する。本論文では両者を合わせて全硫酸化学種とし、 SO_4^{2-} と略記する。

b) 鉱物表面の性状に及ぼす熱処理の影響を避けるため、この実験に際し試料の滅菌処理は行わなかった。

XMA：XMA分析およびSEM像の観察は、加速電圧15 kV で行った。使用した装置は日本電子（株）JXA-8600 SUPERPROBE X線マイクロアナライザーである。

XRD：35 kV, 20 mA のCuK α X線を用い、回折X線はモノクロメーターにより単色化して検出した。使用した装置は理学電機（株）3063 X線回折装置である。

3. 実験結果

3・1 浸出液の分析

T. ferrooxidans による黄鉄鉱の浸出実験を行った場合の浸出液中の菌体数およびpHの経時変化を図1に、全Fe濃度、 Fe^{2+} イオン濃度および SO_4^{2-} 濃度の経時変化を図2に、Ehの経時変化を図3にそれぞれ示す。また、図1～3には無菌対照実験の結果も合わせて示す。

T. ferrooxidans による浸出実験の場合、菌体数、全Fe濃度および SO_4^{2-} 濃度は浸出時間とともに増大した。 Fe^{2+} イオン濃度は、初め時間とともに増大するが、4日目を超えると減少し、8日目以後再び増大した。6日目以後の Fe^{2+} イオン濃度は、全Fe濃度に対して極めて低く、大部分の溶存Feは Fe^{3+} イオンとして存在していた。Ehは浸出時間とともに次第に増大し、8日目で最大となり、その後は減少した。最初2.2であったpHは、1日目にはやや上昇したが、その後徐々に低下し、5日目以後に特に著しく低下した^{c)}。各浸出時間における浸出液試料のFT-IR スペクトルは、基本培地のスペクトルに極めて類似しており、浸出時間による顕著な変化は認められず、また有機物に帰属されるピークは検出されなかった。

一方、無菌対照実験の場合は、pH および Eh の変動はわずかであった。全Fe濃度および Fe^{2+} イオン濃度は時間とともに緩やかに増大した。実験期間を通して全Fe濃度と Fe^{2+} イオン濃度との差はほぼ一定であり（図2）、 Fe^{3+} イオン濃度の増減が認められないことから、このpH領域では Fe^{2+} イオンは酸化されにくいことを示した。また、いずれの浸出時間においても、全Fe濃度は

Fig. 1 Relationship between cell number and pH in leaching solutions. Symbols: $\diamond$, cell number; $\circ$ & $\bullet$, pH (Open and solid symbols indicate results of inoculated and sterilized experiments, respectively.)

c) 図1～3は、実験結果の一例を示したものであるが、同一条件で行った別の実験においても定性的に同様の結果が再現された。

Fig. 2 Variation of concentration of total Fe, Fe^{2+} and SO_4^{2-} in leaching solutions with time. Symbols: $\circ$ & $\bullet$, total Fe; ∇ & $\blacktriangledown$, Fe^{2+} ; $\diamond$, SO_4^{2-} (Open and solid symbols indicate results of inoculated and sterilized experiments, respectively.)

T. ferrooxidans による浸出実験の場合に比較して低く、11日目における値は約 1/5 にすぎなかった。

3・2 表面分析

3・2・1 XPS 黄鉄鉱試料 (FeS_2) および市販特級試薬の $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, K_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ についてX線光電子スペクトルを測定し、 $\text{Fe } 2p_{3/2}$ $\text{S } 2p_{3/2}$ および $\text{K } 2p_{3/2}$ の結合エネルギー (E_B) を表 2 に示した。測定はAuをスパッター蒸着した試料について行い、それぞれの E_B は $\text{Au } 4f_{7/2}$ のピークを 84.0 eV に合わせることで補正した。なお、同表には $\gamma\text{-FeOOH}$, S および Na_2SO_3 についての文献値^{14) 15)} も示してある。

T. ferrooxidans による黄鉄鉱の浸出実験を 1 日および 8 日間行った試料の $\text{S } 2p$ スペクトルを図 4 に、 $\text{Fe } 2p$ スペクトルを図 5 にそれぞれ示す。既報¹⁰⁾ で詳述したように、 $\text{S } 2p$ スペクトル

Fig. 3 Variation of Eh in leaching solutions with time. (Open and solid symbols indicate results of inoculated and sterilized experiments, respectively.)

Fig. 4 XP-spectra of $\text{S } 2p$ for pyrite after bacterial leaching for (a) 1 and (b) 8 days. Vertical bars indicate 500 cps. The spectra were separated into the sets of $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ using Gaussian-Lorentzian mixed functions²⁷⁾.

Fig. 5 XP-spectra of $\text{Fe } 2p$ for pyrite after bacterial leaching for (a) 1 and (b) 8 days. Vertical bars indicate 1,000 cps. Symbols: ①, the measured original spectrum; ②, the contribution from unleached pyrite; ③, the difference spectrum between ① and ②.

Table 2 Electron binding energies, E_B for some related elements and compounds corrected by $E_B[\text{Au } 4f_{7/2}] = 84.0 \text{ eV}$.

compound	Fe $2p_{3/2}$ (eV)	S $2p_{3/2}$ (eV)	K $2p_{3/2}$ (eV)	
FeS_2 (pyrite)	707.0	162.2	—	present work
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	711.1	168.8	—	present work
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	713.3	169.0	—	present work
$\gamma\text{-FeOOH}$	711.3	—	—	reference 14)
S	—	164.2 ^{*1}	—	reference 15)
Na_2SO_3	—	166.6 ^{*1}	—	reference 15)
K_2SO_4	—	168.0	292.4	present work
$\text{K}_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	—	168.9	292.9	present work

*1: E_B at the maximum intensity, not of $2p_{3/2}$.

ルはいずれも $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の分裂幅が $1.2 \pm 0.1 \text{ eV}$ である 5 組のピークに分離することができた。黄鉄鉱の粒子が非導電性の生成物に取り巻かれると、部分的帯電効果¹⁶⁾が生じ、ピークは高 E_B 側へ 2.1–2.4 eV だけシフトする。図 4 中のピーク B_s , C_s , D_s および E_s はこのような帯電効果によってシフトしたものであり、ピーク A_s は FeS_2 に、ピーク B_s , C_s および E_s は順に帯電シフトした FeS_2 , S および SO_4^{2-} に帰属した。また、ピーク D_s は既報¹⁰⁾ で指摘したように帯電シフトした SO_4^{2-} に帰属する可能性が高い。浸出時間 1 日の試料のスペクトルでは、 A_s のピーク強度に対して B_s , C_s および D_s のピーク強度は非常に小さく、 E_s については痕跡量しか認められなかった。浸出時間 8 日の試料のスペクトルでは、 A_s のピーク強度に対する B_s , C_s , D_s および E_s のピーク強度の比はいずれも浸出時間 1 日の場合のそれらに比較して高くなった。

$\text{Fe } 2p$ スペクトルには、図 5 (b) 中に ① と示した測定スペクトルのように見掛け上 A_{Fe} , B_{Fe} および C_{Fe} (broad) の 3 組のピークが観測された。図中に ② と示したスペクトルは FeS_2 の標準スペクトルであり、このピークと浸出時間 1 日の試料のスペクトル中のピーク A_{Fe} は E_B 値および半値幅が一致することにより、ピーク A_{Fe} が FeS_2 に帰属することは明らかである。図中に ③ と示したものはスペクトル ① と ② との差スペクトルである。また、同図には示していないが、③ のスペクトル中のピーク B_{Fe} の E_B の位置に ② のスペクトルのピークを合わせ、差スペクトルを求めると、③ のスペクトルからピーク C_{Fe} の寄与によるスペクトルを分離す

Fig. 6 Relative intensities of (a) Fe 2p and (b) S 2p photoelectron peaks for pyrite after bacterial leaching.

ることができる。ピーク B_{Fe} は部分的帯電効果を受けた FeS_2 に、 C_{Fe} は $Fe(III)$ および $Fe(II)$ の硫酸塩、 $Fe(III)$ のオキシ水酸化物などが混在したものに帰属すると考えられる。また、同図には示していないが、浸出時間11日の試料のスペクトルは、主に $Fe(III)$ 化合物である特徴を示した¹⁰⁾。浸出時間1, 4, 6, 8および11日の試料について、得られた各ピークの E_B を表3に示す。同表には帯電効果による影響を補正した値を示してあり、ピーク C_S , D_S および E_S の E_B については平均値と標準偏差も記してある。図6は $Fe 2p$ および $S 2p$ スペクトルの各ピークの相対積分強度と浸出時間との関係を示したものである。各ピークの積分強度は、既報¹⁰⁾で述べたようにバックグラウンドレベルの補正¹⁷⁾をしたうえで、 $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の全領域を積分して求めた。同図からわかるように、ピーク A_S および A_{Fe} の相対積分強度は浸出時間の経過に伴い減少し、ピーク B_{Fe} , B_S および C_S の相対積分強度は1~4日の間に増大し、その後はほぼ一定値に達する傾向を示した。ピーク D_S の相対積分強度は4~6日の間に増大し、その後はほぼ一定の値を示した。ピーク C_{Fe} および E_S の相対積分強度は時間とともに8日目まで増大し、11日目で減少した。一般に、XPS の相対積分強度の増減は、必ずしも表面化学種の絶対量の増減とは対応しない。これらの結果は、浸出時間の経過とともに表面被覆物のない黄鉄鉱の割合が次第に減少していることを示す。

図7に、*T. ferrooxidans* による黄鉄鉱の浸出実験を1, 4, 6, 8および11日間行った試料の $C 1s$ および $K 2p$ スペクトルを示す。本装置内における汚染による $C 1s$ の E_B 値は、 284.7 ± 0.1 eVであった。同図(a)では、284.7 eV付近にブロードなピークが観測されるが、このピークは浸出時間の経過に伴い、帯電効果のため高 E_B 側へ約2 eVシフトしている。このように $C 1s$ のスペクトルについては、装置内における汚染の影響、浸出時間に伴う帯電シフト、および絶対強度が $Fe 2p$ や $S 2p$ のスペクトルに比べて弱くSN比が小さいことから、解析の対象となる化学種のピークを分離することは難しく、半定量的解析は行っていない。しかし、浸出時間6日以上 $C 1s$ のスペクトルには、それ以下のものと比べピークの高 E_B 側部分にわずかにふくらみが生じており、この E_B 領域に該当するものとして、バクテリア由来の $C 1s$ が報告されている¹⁸⁾。また浸出時間6日以上 $C 1s$ の試料について、 $K 2p$ のスペクトル領域に帯電シフトしたピークが認められた。これらはいずれも $2p_{3/2}$ と $2p_{1/2}$ の分裂幅が 3.1 ± 0.2 eVの1組のピークであった。表3には、 $K 2p_{3/2}$ の E_B 値を帯電効果を補正して示してある。

3・2・2 FT-IR 図8に、*T. ferrooxidans* による黄鉄鉱の浸出実験を1, 4, 6, 8および11日間行った試料および浸出処理を受けない黄鉄鉱試

Fig. 7 XP-spectra of $C 1s$ and $K 2p$ for pyrite after bacterial leaching for (a)1, (b)4, (c)6, (d)8 and (e)11 days. Vertical bars indicate 200 cps. The spectra of $K 2p$ in (c), (d) and (e) were separated into the sets of $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ using Gaussian-Lorentzian mixed functions.

料のFT-IRスペクトルを示す。浸出時間8日の試料には波数1,005, 1,088および1,200 cm^{-1} にスプリット型の3本のピークが出現し、11日の試料ではそれらの強度が相対的に増大した。これらのピークは、報告されているジャロサイト ($K_3[Fe_9(SO_4)_6(OH)_{18}]$) のS-O対称伸縮振動 ν_3 ¹⁹⁾ によるものとよく一致した。また、浸出時間8日以上 $C 1s$ の試料に波数1,550, 1,650および3,400 cm^{-1} にポリアミドのN-H振動に帰属されるピークが認められた。これらは生体試料を構成する蛋白質の特徴とされるものである²⁰⁾²¹⁾。このスペクトルからは、その他の有機物質は特定されず、細胞外放出物質の成分も認められなかった。

3・2・3 XMA 図9に *T. ferrooxidans* による黄鉄鉱の浸出実験を1, 4, 6, 8および11日間行った試料および浸出処理を受けない黄鉄鉱試料についてのSEM写真の一例を示す。同写真中の(A)点においてXMAによる点分析を行った結果も合わせて示す。SEM写真によると、未処理の試料の表面は平滑であるが、処理時間の増大とともに凹凸が著しい粒子が多く認められるようになった。分光結晶PETおよびLIFを用いて元素分析を行った結果、次のような傾向が認められた。未処理の試料および浸出時

Table 3 Electron binding energies, E_B for pyrite after bacterial leaching. E_B for surface products were corrected by FeS_2 peak positions (A_{Fe} , A_S).

leaching time (day)	$Fe 2p_{3/2}$ (eV) A_{Fe} , B_{Fe}	C_{Fe} *1	$S 2p_{3/2}$ (eV) A_S , B_S	C_S	D_S	E_S	$K 2p_{3/2}$ (eV)
1	707.0	712.1	162.2	163.8	166.1	—*2	—*2
4	707.0	712.6	162.2	163.9	167.0	169.2	—*2
6	707.0	712.4	162.2	163.7	166.7	168.9	291.9
8	707.0	712.4	162.2	163.9	167.3	169.2	292.2
11	707.0	712.8	162.2	163.8	167.1	169.0	292.2
	Average			163.8 ₂	166.8 ₄	169.0 ₈	292.1
	1 σ			0.08	0.47	0.15	0.17

*1: broad peak

*2: trace amount

Fig. 8 FTIR-spectra for pyrite after bacterial leaching for 1, 4, 6, 8 and 11 days and unleached.
Symbols: ●, jarosite; ◆, polyamide

間4日以内の試料では表面の形態にかかわらず、検出される元素はFeとSが主であった。しかし、浸出時間6日以上試料における検出元素は、表面が平滑な粒子の場合にはそれ以前のものと同じであるが、凹凸が著しい粒子の場合には強度は弱いKも認められた。

3・2・4 XRD *T. ferrooxidans*による黄鉄鉱の浸出実験を1, 4, 6, 8および11日間行った試料のX線回折線は、い

れの場合も浸出処理を受けない試料の場合と同様であり、ピーク幅や回折角に変化は認められなかった。

4. 考 察

一般に*T. ferrooxidans*による硫化鉱物の浸出には、間接浸出機構と直接浸出機構の両者が関与していると考えられている。黄鉄鉱の浸出は、次式のように、すなわち直接浸出機構による場合には(1)式、間接浸出機構による場合には(1)~(4)式によって表される。

間接浸出機構においては、(2)式のように*T. ferrooxidans*によって生成された Fe^{3+} イオンが、酸化剤として黄鉄鉱に作用し、(3)式に従い Fe^{2+} イオンが溶出する。同菌は(3)式によって生成されたSをも酸化し、(4)式のように硫酸を生成する。

図10は図2, 3の結果をもとに、浸出液のEhを $\log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$ に対してプロットしたものである。同図から明らかに、 $\log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$ が小さい領域ではややバラツキが認められるが、両者の間にはほぼ直線関係が成り立ち、この系のEhは主に $\log([\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}])$ に依存していることがわかる^{d)}。*T. ferrooxidans*は上述のように Fe^{2+} イオンを Fe^{3+} イオンに酸

Fig. 9 SEM and XMA-spectra for pyrite after bacterial leaching for 1, 4, 6, 8 and 11 days and unleached.
XMA-spectra were measured at the spot (A) in each photograph, using crystals of (a) LIF and (b) PET.

 Fig. 10 Plots of Eh against $\log([Fe^{3+}]/[Fe^{2+}])$.

化することによって、比 $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ すなわち Eh を増大させる。したがって、*T. ferrooxidans* の Fe^{2+} イオン酸化活性の増減を知るうえで、Eh の測定は重要であり²²⁾、*T. ferrooxidans* の Fe^{2+} イオン酸化活性が大きくなるに従い Eh が高くなることは、多種の金属元素を含む複雑硫化鉱物の場合にも認められている²³⁾。ボルタンメトリーを適用した *T. ferrooxidans* の Fe^{2+} イオン酸化活性に関する一連の研究^{24)–26)}もまたこのような知見に基づき行われている。

XPS においては、異なる 2 つのスペクトルの積分強度比から相対感度係数によって元素間のモル比を知ることができる。図 11 は、既報¹⁰⁾の相対感度係数と図 6 の結果から、ピーク C_{Fe} の積分強度に対して求めた表面生成物中のモル比 $[S]/[Fe_T]$ 、 $[SO_4^{2-}]/[Fe_T]$ および $[K^+]/[Fe_T]$ と浸出時間との関係を示したものである。同図には浸出液中の Fe 化学種と SO_4^{2-} のモル濃度の変化も合わせて示してある。

0～4 日目の期間では、図 1～3 に示したように、pH、Eh の大きな変動は認められず、全 Fe 濃度、 SO_4^{2-} 濃度の増加、菌体数の増加も小さいことから、(2)、(4) 式の反応が起こりにくいことを示唆している。しかし、 $[S]/[Fe_T]$ は急速に増加していることから、微量の Fe^{3+} イオンの存在により(3)式の反応が進行し、系内に S が生成していることを示している。ただし、浸出液中の Fe^{2+} イオン濃度および SO_4^{2-} 濃度の増加が少ないことから、S の生成量は多くないものと推察される。1 日目における $[SO_4^{2-}]/[Fe_T]$ は極めて低い値を示しており、難溶性硫酸塩はほとんど形成されていないものと考えられる。

4～8 日目の期間では、浸出時間の経過に伴い菌体数、Eh、全 Fe 濃度、 Fe^{3+} イオン濃度、 SO_4^{2-} 濃度は急速に増加した。また、pH は 5 日目以後顕著に低下し、 $[S]/[Fe_T]$ もほぼ同時期から減少し始めた。これらのことから、4～5 日目以後、バクテリアの急速な増殖に呼応して、(2)～(4) 式で表される Fe^{2+} イオンおよび S の酸化、黄鉄鉱の浸出が盛んに行われていることが理解される。 $[SO_4^{2-}]/[Fe_T]$ は時間とともに増大し、浸出の進行に伴い難溶性硫酸塩が生じ、鉱物表面に存在していることを示す。

d) 一般に Eh はその系の式量電位を $E_{ho'}$ とすれば、 $E_h = E_{ho'} + RT/nF \cdot \ln([Oxidant]/[Reductant])$ と表される。ただし、本実験では、 $E_{ho'}$ が各条件でわずかに変動し、またその他の酸化還元系による影響も受けているため、図 10 の勾配は理論値よりやや大きくなっていると考えられる。

 Fig. 11 Composition of the surface products formed on pyrite and concentration of Fe^{2+} , Fe^{3+} and SO_4^{2-} in leaching solutions as a function of time. Solid lines indicate mole ratio $[X]/[Fe_T]$. $[Fe_T]$ means total amount of Fe of the surface products.

Symbols on solid lines: $\circ$, $X = S$; $\bullet$, $X = SO_4^{2-}$; $\blacklozenge$, $X = K^+$
Broken lines indicate soluble species.
Symbols on broken lines: ∇ , Fe^{2+} ; $\blacktriangle$, Fe^{3+} ; $\blacksquare$, SO_4^{2-}

8～11 日目の期間では、浸出液中の Eh が低下し、 $[S]/[Fe_T]$ が増大していることから、バクテリアによる(2)式および(4)式の反応が、4～8 日目の期間に比べ遅くなっていることがわかる。また、 $[SO_4^{2-}]/[Fe_T]$ はさらに増大し、 $[K^+]/[Fe_T]$ も時間とともに増大した。FT-IR スペクトルでは、浸出時間 8 日以上を試料にジャロサイト S-O 伸縮振動に帰属するピークが検出され(図 8)、XMA の点分析においては、浸出時間 6 日以上を試料中、凹凸が著しい粒子に K が検出された(図 9)。これらの結果は、浸出液中の Fe^{3+} イオン濃度および SO_4^{2-} 濃度が高くなることに対応して、 K^+ イオンを取り込んだ難溶性硫酸塩が形成されることを示している。前述のように、11 日目における XPS のピーク C_{Fe} は主として Fe(III) の化合物であり、図 11 から得られるモル比 $[K^+]:[Fe^{3+}]:[SO_4^{2-}]$ は 1:3:2 とジャロサイトのそれに極めて近くなることから、難溶性硫酸塩としてジャロサイトが鉱物表面に形成されていると考えることができる。XRD の結果でジャロサイトの存在を裏付けられなかったことは、他の報告例⁸⁾と同様に、微生物処理によって形成されたジャロサイトが結晶性に乏しいことによるためか、あるいはジャロサイトの量がバルク全体に対し小さい割合しか占めないためと考えられる。

5. 結 言

Thiobacillus ferrooxidans による黄鉄鉱の浸出過程において、浸出液と浸出処理を受けた鉱物について種々の分析を行い、浸出挙動と鉱物表面の性状の経時変化について次のことを明らかにした。

本実験系における黄鉄鉱の浸出は、主として間接浸出機構に基づくものであり、その主要反応、すなわち *T. ferrooxidans* による Fe^{2+} イオンおよび S の酸化反応、 Fe^{3+} イオンによる黄鉄鉱の浸出反応は、いずれもバクテリアが急速に増殖する期間に活発に進行した。その結果、浸出液中の Fe^{3+} イオン濃度および SO_4^{2-} 濃度が増大し、難溶性硫酸塩が鉱物表面に生成され始めた。浸出液の Eh は比 $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ に依存していた。浸出液の Eh が低下

する後期の期間に Fe^{2+} イオンと S の酸化反応は遅くなった。また、この期間には、難溶性硫酸塩はジャロサイトとして存在していることを、FT-IR および XPS 分析によって示した。

謝辞 鉱物試料を御提供いただいた同和鉱業(株)にお礼申し上げます。また、XRD, FT-IR, SEM/XMA 装置の利用にあたり特別のご配慮を賜った通産省工業技術院北海道工業開発試験所 日野雅夫氏、鈴木良和氏、下川勝義氏に謝意を表する。

引用文献

- 1) Murr, L.E.: Minerals Sci. Engng., **12**[3], 121-189, (1980)
- 2) Unz, R.F. and Dietz, J.M.: "Biotechnology for the Mining, Metal-refining and Fossil Fuel Processing Industries", Edited by Ehrlich, H.L. & Holmes, D.S., 163-170, (1985), John Wiley & Sons Inc. (New York)
- 3) Miller, P.C., Hubert, R. and Liversey-Goldblatt, E.: "Fundamental & Applied Biohydrometallurgy", Edited by Lawrence, R.W., Branion, R.M.R. & Ebner, H.G., 23-42, (1985), Elsevier (Amsterdam)
- 4) 箕浦 潤: 日本鉱業会誌, **101**[1169], 397-402, (1985)
- 5) Capes, C.E., McIlhinney, A.E., Sirianni, A.F. and Puddington, I.E.: CIM Bulletin, Nov., 88-91, (1973)
- 6) Dogan, Z.M., Ozbayoglu, G., Hicyilmaz, C., Sarikaya, M. and Ozcengiz, G.: "Fundamental & Applied Biohydrometallurgy", Edited by Lawrence, R.W., Branion, R.M.R. & Ebner, H.G., 165-170, (1985), Elsevier (Amsterdam)
- 7) Berry, V.K. and Murr, L.E.: Scanning Electron Microscopy, **1**, Edited by Johari, O., 137-146, (1977), IIT Research Institute (Chicago)
- 8) 原田種臣・国吉信行: 日本鉱業会誌, **101**[1173], 719-724, (1985)
- 9) Keller, L. and Murr, L.E.: Biotechnol. Bioeng., **26**, 83-96, (1982)
- 10) 金野英隆・笹木圭子・恒川昌美・高森隆勝・古市隆三郎: 分析化学, **40**[11], 609-616, (1991)
- 11) 高森隆勝・笹木圭子・恒川昌美・平島 剛: 資源・素材学会誌, **106**[4], 173-179, (1990)
- 12) Silverman, M.P. and Lundgren, D.G.: J. Bacteriol., **77**, 642-647, (1959)
- 13) Tamura, H., Goto, K., Yotsuyanagi, T. and Nagayama, M.: Talanta, **21**, 314-318, (1974)
- 14) Konno, H. and Nagayama, M.: J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., **18**, 341-343, (1980)
- 15) Wagner, C.D.: "Practical Surface Analysis, 2nd ed." Edited by Seah, M.P. & Briggs, D., 595-634, (1990), John Wiley & Sons Inc. (New York)
- 16) Madey, T., Wagner, C.D. and Joshi, A.: J. Electron Spectrosc. Rel. Phen., **10**, 359-388, (1977)
- 17) Shirley, D.A.: Phys. Rev., **B5**, 4709-4714, (1972)
- 18) Castro, V.D., Polzonetti, G., Contini, G., Cozza, C. and Paponetti, B.: Surface and Interface Analysis, **16**, 571-574, (1990)
- 19) Adler, H.H. and Kerr, P.F.: American Mineralogist, **50**, 132-147, (1965)
- 20) Riddle, J.W. and Taft, R.A.: J. Bacteriol., **72**[5], 593-603, (1956)
- 21) Naumann, D., Fijala, V. and Labischinski, H.: Mikrochim. Acta [Wien], **1**, 373-377, (1988)
- 22) Brock, T.D.: Appl. Microbiol., **29**, 495-501, (1975)
- 23) Frenay, J., Wiertz, J. and Ek, C.: Microbiol. Eff. Metall. Processes, 35-50, (1985), Metall. Society (New York)
- 24) Pesic, B.: Technical Progress Report for the Project, 1-16, (1989), U.S. DOE Project Grant No.DE-FG22-88PC88920
- 25) Pesic, B.: Technical Progress Report for the Project, 1-7, (1990), U.S. DOE Project Grant No.DE-FG22-88PC88920
- 26) Pesic, B. and Kim, I.: EPD Congress '90, Edited by Gaskell, D.R., 133-160, (1990), The Minerals, Metals & Materials Society (Anaheim)
- 27) Sherwood, P.M.A.: "Practical Surface Analysis, 2nd ed." Edited by Seah, M.P. & Briggs, D., 555-586, (1990), John Wiley & Sons Inc. (New York)

◆(財)日本鉱業振興会研究助成による研究成果報告書、頒布お知らせ◆

——平成4年11月24日に開催した、報告会の資料をお頒けいたします——

〈A4判 144頁／頒価：本会会員500円 会員外1,500円(消費税・送料込、切手同封の申込みでも結構です)〉

第 I 会場

1. 電磁探査モデルシミュレーション装置による新電磁探査法の研究
2. 地域の特性、ことにテクトニックな特性に適合した探査技術方針の開発研究
3. 鉱物坑内還元実証研究
4. 鉱石のサンプリング・化学分析の標準化に関する研究
5. 資源予測の研究手法の調査研究
6. 金鉱床のモデリングと探査への応用に関する研究
7. 岩盤内空洞の自動掘削システムに関する研究
8. 岩盤開発設計エキスパートシステムの研究
9. 鉱山の新しい利用価値の開発研究
10. 情報化採鉱技術に関する研究
11. ウォータージェットの高圧テクノロジーへの高度利用に関する調査研究
12. セラミックス原料鉱物の分離回収に関する研究
13. 低濃度坑水の除鉄方法に関する研究

第 II 会場

1. 伸銅板・条製品の変色防止技術基準の確立研究
2. 鉛合金電極に及ぼすテルル微量添加の影響に関する基礎的研究
3. 表面化成処理された鉛材の耐食性に関する研究
4. 金属鉱業への微生物機能の活用に関する研究
5. 未利用微粒子新素材の分離回収に関する研究
6. 廃乾電池焙焼滓からの亜鉛マンガンの分離・回収に関する研究
7. 非鉄製錬スラグの高付加価値化に関する研究
8. 基幹金属製錬の基礎と新製錬法開発に関する研究
9. メタル・ローディングの研究
10. 製錬副生成物化成品の利用に関する研究
11. 素材創製の熱力学データベースに関する研究
12. 新しいプロセス計測技術の開発に関する研究
13. レアメタルのプロセッシングに関する研究