

A Study on the Dissolution of Pyrite and Its Suppression in Acidic Environments

（酸性環境における黄鉄鉱の溶解とその抑制に関する研究）

学位論文内容の要旨

黄鉄鉱は硫化物鉱床中に多く含まれているほか、地殻表層部の各種岩石中に広く存在している。資源開発や地殻利用の進展に伴い、黄鉄鉱が空気、水と接触するようになると、その酸化溶解（風化）が進行し、重金属を含む硫酸酸性水が生成する。休廃止鉱山における酸性坑水、海岸耕地・干拓地の土壌酸性化などの問題は、このような黄鉄鉱の溶解に主として起因するものであり、そこには鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* と硫黄酸化細菌 *Thiobacillus thiooxidans* が密接に関与している。しかし、これらの地殻環境における黄鉄鉱の溶解機構については不明な点が多く、その機構の解明が環境保全技術を確立するうえで重要な課題となっている。本論文は、黄鉄鉱の溶解に起因する酸性汚濁水の発生を防止するため、種々の酸性環境下での黄鉄鉱の溶解挙動を系統的に研究した結果をまとめたものであり、pH2付近における溶解機構と各種要因の影響を明らかにし、新しい溶解抑制物質を見出している。

本論文は、8章で構成した。以下に各章の概略を述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、既往の関連する研究の概要と当面する課題、本論文の構成について述べた。

第2章では、*Thiobacillus ferrooxidans* による黄鉄鉱の溶解実験と溶液分析、鉱物表面分析を行い、黄鉄鉱の酸化溶解における鉄酸化細菌の役割を調べた。溶解はFe(Ⅲ)イオンを酸化剤とする間接浸出機構により主に進行し、細菌はFe(Ⅱ)イオンをFe(Ⅲ)イオンに酸化することで黄鉄鉱溶解を促進した。また、細菌の鉄酸化活性は溶液の酸化還元電位により把握できること、溶解過程で鉱物表面には初期に元素硫黄、後期にジャロサイトが生成されることを明らかにした。

第3章では、黄鉄鉱の溶解における化学量論性を厳密に評価するため、清浄で化学量論比を満たす表面を有する試料の調製法について検討し、新しい適切な試料の前処理法を見出した。この前処理をした試料を以後の溶解実験には用いた。次に、pH2付近においてFe(Ⅲ)イオンによる黄鉄鉱の酸化溶解実験を行い、溶液分析、表面分析の結果から、Feに優先的な不定比的溶解が起こること、そのため鉱物表面にS化学種に富んだ層が生成してくることを示した。また、X線光電子分光法(XPS)とラマン分光法により、この表面層の主成分が元素硫黄であることを確かめた。

第4章では、Fe(Ⅲ)イオンによる黄鉄鉱の酸化溶解に及ぼす種々の陰イオンの影響をpH2付近で調べた結果について述べた。各陰イオンの添加濃度の増加に伴い、黄鉄鉱の溶解

は抑制されるが、その抑制効果の大きさはシュウ酸イオン、燐酸イオン>>硫酸イオン>塩化物イオンの順であった。また、Fe(Ⅲ)がFe(Ⅲ)-CDTA、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の錯体として存在するとき、黄鉄鉱は溶解しなかった。後者の錯体については、分子軌道論からその酸化能力の低さを説明できることを示した。燐酸イオンを除く他の陰イオンの場合、関連するFe(Ⅲ)錯体の酸化還元対についての標準酸化還元電位とその溶解抑制の効果との間により相関が認められ、電位の低いものほど抑制効果が大きくなることを明らかにした。燐酸イオンについては、Fe(Ⅲ)イオンとの間で多核化反応、コロイドの形成などが生じ、これらも溶解を抑制する一因であることを指摘した。また、これらの結果から、 SO_4^{2-} /pyrite-Sの系の標準酸化還元電位が0.27-0.34 Vにあることを推定した。

第5章では、種々のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオンを用いて、Fe(Ⅲ)イオンによる黄鉄鉱の酸化溶解に及ぼす陽イオンの影響をpH2付近で調べた結果について述べた。多くの陽イオンはほとんど溶解に影響を及ぼさないが、Pb(Ⅱ)、Ba(Ⅱ)イオンは黄鉄鉱から溶出した SO_4^{2-} と沈澱を生成するため、見かけ上S化学種の溶出量が低下した。一方、Fe(Ⅱ)およびCu(Ⅱ)イオンは、SおよびFe化学種の両者の溶出を抑制した。この溶解抑制の効果は、Fe(Ⅲ)イオンよりも優先的にFe(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)イオンが黄鉄鉱のSサイトの活性部位に吸着することに起因し、XPSの結果からCu(Ⅱ)イオンは黄鉄鉱表面でCu(Ⅰ)の状態に還元され安定化していることを示した。また、上記の溶解反応に及ぼす陽イオンの影響はHSAB理論によって説明できないことを指摘した。

第6章では、腐植物質が*Thiobacillus ferrooxidans*と*Thiobacillus thiooxidans*の細胞増殖および鉄、硫黄酸化能に及ぼす影響を調べるため、腐植物質としてフルボ酸、タンニン酸を、対照物質としてシュウ酸をそれぞれ用いてpH2付近で培養試験と溶液分析を行った結果を述べた。タンニン酸は両細菌の増殖および鉄、硫黄酸化能を少量の添加で2週間以上にわたり阻害することを見出し、この阻害作用はタンニン酸のフェノール基により生ずることを推察した。フルボ酸も阻害作用を有するが、その効果はタンニン酸より小さく、2日間程度しか有効に作用しなかった。しかし、両腐植物質は従来から阻害効果の知られているシュウ酸よりも効果的な阻害作用を有することを明らかにした。これら3種の有機酸は黄鉄鉱の両細菌の関与する酸化溶解を抑制することが期待できるので、次章でこれらの点を検討した。

第7章では、*Thiobacillus ferrooxidans*と*Thiobacillus thiooxidans*の共存する系で黄鉄鉱の溶解実験と溶液分析、鉱物表面分析を行い、フルボ酸、タンニン酸、シュウ酸による溶解抑制の効果を調べた結果を述べた。いずれの物質によっても黄鉄鉱からのSおよびFe化学種の溶出は抑制され、その抑制の効果はタンニン酸>>フルボ酸>シュウ酸の順であった。各有機酸は前章に述べたように両細菌の増殖および鉄、硫黄酸化能を阻害する。この阻害作用と、有機酸のFe(Ⅲ)に対する還元能や錯体形成能、黄鉄鉱表面にあるSサイト活性部位への有機酸の優先的吸着などが、微生物が関与する系での黄鉄鉱の溶解抑制をもたらすことを報告した。また、これらの知見に基づき、鉱山における酸性坑水の発生防止や酸性汚染土壌の復元に腐植物質を活用し得ることを指摘した。

第8章は結論であり、本研究で得られた成果を総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 恒 川 昌 美
副 査 教 授 中 島 巖
副 査 教 授 清 水 達 雄
副 査 教 授 大 橋 弘 士

学 位 論 文 題 名

A Study on the Dissolution of Pyrite and Its Suppression in Acidic Environments

(酸性環境における黄鉄鉱の溶解とその抑制に関する研究)

黄鉄鉱は硫化物鉱床中に多量に含まれているほか、地殻表層部の各種岩石中に広く存在している。資源開発や地殻利用の進展に伴い、黄鉄鉱が空気、水と接触するようになると、その酸化溶解（風化）が進行し、重金属を含む硫酸酸性水が生成される。休廃止鉱山における酸性坑水、海岸耕地・干拓地の土壤酸性化などの問題は、このような黄鉄鉱の溶解に主として起因するものであり、そこには鉄酸化細菌 *Thiobacillus ferrooxidans* と硫黄酸化細菌 *Thiobacillus thiooxidans* が密接に関与している。しかし、これらの地殻環境における黄鉄鉱の溶解機構については不明な点が多く、その機構の解明が環境保全技術を確立するうえで重要な課題となっている。本論文は、黄鉄鉱の溶解に起因する酸性汚濁水の発生を防止するため、種々の酸性環境下での黄鉄鉱の溶解挙動を系統的に究明した結果をまとめたものであり、pH2付近における溶解機構と各種要因の影響を明らかにし、新しい溶解抑制物質を見出している。

本論文は、8章で構成されている。以下に各章の概略を述べる。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的、既往の関連する研究の概要と当面する課題、本論文の構成について述べている。

第2章では、*Thiobacillus ferrooxidans* による黄鉄鉱の溶解実験と溶液分析、鉱物表面分析を行い、黄鉄鉱の酸化溶解における鉄酸化細菌の役割を調べている。溶解はFe(Ⅲ)イオンを酸化剤とする間接浸出機構により主に進行し、細菌はFe(Ⅱ)イオンをFe(Ⅲ)イオンに酸化することで黄鉄鉱の溶解を促進することを見出している。また、細菌の鉄酸化活性は溶液の酸化還元電位により把握できること、溶解過程で鉱物表面には初期に元素硫黄、後期にジャロサイトが生成されることを明らかにしている。

第3章では、黄鉄鉱の溶解における化学量論性を厳密に評価するため、清浄で化学量論比を満たす表面を有する試料の調製法について検討し、新しい適切な試料の前処理法を確立している。この前処理をした試料が以後の溶解実験には用いられている。次に、pH2付近においてFe(Ⅲ)イオンによる黄鉄鉱の酸化溶解実験を行い、溶液分析、表面分析の結果から、Feに優先的な不定比的溶解が起こること、そのため鉱物表面にS化学種に富んだ層が生成されてくることを示している。また、X線光電子分光法(XPS)とラマン分光法により、この表面層の主成分が元素硫黄であることを確認している。

第4章では、Fe(Ⅲ)イオンによる黄鉄鉱の酸化溶解に及ぼす種々の陰イオンの影響をpH2付近で調べた結果について述べている。各陰イオンの添加濃度の増加に伴い、黄鉄鉱の溶解は抑制されるが、その抑制効果の大きさはシュウ酸イオン、リン酸イオン>硫酸イオン>塩化物イオンの順である。また、Fe(Ⅲ)がFe(Ⅲ)-CDTA、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ の錯体として存在するとき、黄鉄鉱は溶解しない。後者の錯体については、分子軌道論からその酸化能力の低さを説明できることを示している。リン酸イオンを除く他の陰イオンの場合、関連するFe(Ⅲ)錯体の酸化還元対についての標準酸化還元電位とその溶解抑制の効果との間により相関が認められ、電位の低いものほど抑制効果が大きくなる。リン酸イオンについては、Fe(Ⅲ)イオンとの間で多核化反応、コロイドの形成などが生じ、これらも溶解を抑制する一因であることを指摘している。また、これらの結果から、 SO_4^{2-} /pyrite-Sの系の標準酸化還元電位が0.27-0.34V間にあることを推定している。

第5章では、種々のアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、遷移金属イオンを用いて、Fe(Ⅲ)イオンによる黄鉄鉱の酸化溶解に及ぼす陽イオンの影響をpH2付近で調べた結果について述べている。多くの陽イオンはほとんど溶解に影響を及ぼさないが、Pb(Ⅱ)、Ba(Ⅱ)イオンは黄鉄鉱から溶出した SO_4^{2-} と沈澱を生成するため、見かけ上S化学種の溶出量を低下させる。一方、Fe(Ⅱ)およびCu(Ⅱ)イオンは、SおよびFe化学種の両者の溶出を抑制する。この溶解抑制の効果は、Fe(Ⅲ)イオンよりも優先的にFe(Ⅱ)、Cu(Ⅱ)イオンが黄鉄鉱のSサイトの活性部位に吸着することに起因し、XPSの結果からCu(Ⅱ)イオンは黄鉄鉱表面でCu(Ⅰ)の状態に還元され、安定化していることを示している。また、上記の溶解反応に及ぼす陽イオンの影響はHSAB理論によって説明できないことを指摘している。

第6章では、腐植物質が*Thiobacillus ferrooxidans*と*Thiobacillus thiooxidans*の細胞増殖および鉄、硫黄酸化能に及ぼす影響を調べるため、腐植物質としてフルボ酸、タンニン酸を、対照物質としてシュウ酸をそれぞれ用いてpH2付近で培養試験と溶液分析を行った結果を述べている。タンニン酸は両細菌の増殖および鉄、硫黄酸化能を少量の添加で2週間以上にわたり阻害することを見出し、この阻害作用はタンニン酸のフェノール基により生ずることを推察している。フルボ酸も阻害作用を有するが、その効果はタンニン酸より小さく、2日間程度しか有効に作用しない。しかし、両腐植物質は従来から阻害効果の知られているシュウ酸よりも効果的な阻害作用を有することを明らかにしている。これら3種の有機酸は両細菌の関与する黄鉄鉱の酸化溶解を抑制することが期待できるので、次章でこれらの点を検討している。

第7章では、*Thiobacillus ferrooxidans*と*Thiobacillus thiooxidans*の共存する系で黄鉄鉱の溶解実験と溶液分析、鉱物表面分析を行い、フルボ酸、タンニン酸、シュウ酸による溶解抑制の効果を調べた結果を述べている。いずれの物質によっても黄鉄鉱からのSおよびFe化学種の溶出は抑制され、その抑制の効果はタンニン酸>フルボ酸>シュウ酸の順である。各有機酸は前章に述べたように両細菌の増殖および鉄、硫黄酸化能を阻害する。この阻害作用と、有機酸のFe(Ⅲ)に対する還元能や錯体形成能、黄鉄鉱表面にあるSサイト活性部位への有機酸の優先的吸着などが、微生物が関与する系での黄鉄鉱の溶解抑制をもたらすことを報告している。また、これらの知見に基づき、鉱山における酸性坑水の発生防止や酸性汚染土壌の復元に腐植物質を活用し得ることを指摘している。

第8章は結論であり、本研究で得られた成果を総括している。

これを要するに、著者は種々の酸性環境下における黄鉄鉱の溶解機構と溶解抑制の要因を明らかにし、鉱山における酸性坑水の発生防止や酸性汚染土壌の復元に腐植物質を活用し得ることを示しており、資源開発工学の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。