

学位論文題名

Assessment of a Tailing Impoundment
in Abandoned Mn Mines and Biological Treatment
of Mine Wastewater

(休廃止マンガン鉱山の鉱さい堆積場の安定性評価と鉱廃水の微生物処理)

学位論文内容の要旨

硫化鉱を産する鉱山では、黄鉄鉱 (FeS_2) の酸化に伴って硫酸と鉄イオンを含んだ酸性鉱山廃水がしばしば発生する。この廃水は鉄イオンの他にも種々の有害な重金属を含むことがあり、河川等に放流する前にあらかじめ適切な水処理を施す必要がある。マンガンは酸性鉱山廃水中で頻りに検出される重金属の一つであり、マンガンを含む鉱廃水は通常アルカリ剤を添加してpHを10まで上げ、可溶性のマンガンを水酸化マンガンとして沈殿・除去した後、酸を加えてpHを中性に戻してから(逆中和)、河川等に放流する。そのため、試薬量と消費電力量は多くなり、操業コストが高くなる。この水処理の際に発生する殿物は鉱さい堆積場に捨てられるが、長期間経過した場合の堆積物の性状変化や安定性についての研究は少なく、不明な点が多い。

このような背景の下に、本研究では、1) 休廃止マンガン鉱山鉱さい堆積場からの試料採取および分析法について検討し、堆積物中の各種元素の存在形態の把握しその安定性を評価するとともに、2) 微生物を用いた高濃度マンガン鉱廃水の治療法を開発した。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、6章より構成されている。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べた。

第2章では、休廃止マンガン鉱山の鉱さい堆積場から採取した堆積物について種々の方法で分析し、各種元素の存在形態を把握することで、これらの安定性を評価できることを見出した。北海道内のA鉱山鉱さい堆積場で鉛直方向にコアサンプルを採取し、これを深さ方向に一定間隔ごとに区分けした各試料について蛍光X線分析により化学組成を調べた。各試料に含まれる主な金属元素はSi、FeおよびMnの3種であった。これらの元素の存在形態を明らかにするために、X線回折法により各試料を分析したが、主成分である石英 (SiO_2) 以外のものが検出されず、堆積場の安定性評価において重要な鉄とマンガンの存在形態を同定できなかった。そこで、酸連続抽出法であるHuerta-Diaz連続抽出法とTessier連続抽出法を組み合わせる方法を新たに考案し、適用した。Huerta-Diaz法は、塩酸、フッ酸、硝酸を用いてサンプル中の易溶性成分、シリカ鉱物中の含有物および硫化物を段階的に分画して溶出させる方法である。一方、Tessier法は、4種類の溶媒を用いてイオン交換性結合型、炭酸塩結合型、酸化物結合型および有機物結合型の元素を順に溶出させた後、最終的にシリカ鉱物や硫化物などからなる残渣物をフッ酸-硝酸-過酸化水素混合液を用いて完全分解する分析法である。各試料について両酸連続抽出法を適用した結果、Huerta-Diaz法で得られる易溶性成分の量はTessier法による最初の4段階抽出成分(イオン交換性結合

型、炭酸塩結合型、酸化物結合型、有機物結合型の各成分)の総量とほぼ一致した。このように二つの酸連続抽出法を相補的に用いると、酸などで容易に溶解してくる成分(易溶性成分)の総量とその詳細な存在形態、さらに酸化的条件下で溶解してくる硫化物の量を簡便に把握できることを明らかにした。また、堆積物中の主な金属元素であるSi、FeおよびMnは、それぞれ珪酸塩、酸化物、硫化物として存在しており、鉱さい堆積場の内部は安定な状態にあることを示した。

第3章では、酸性条件下(pH2~4)で高濃度マンガン廃水中に共存する可溶性鉄成分を鉄酸化細菌*Acidithiobacillus ferrooxidans*で酸化することで鉄沈殿とし、この沈殿にマンガンを含ませ、除去することを検討した。種々の濃度のMn(II)とFe(II)を含む模擬酸性鉱山廃水に同細菌を接種して、Fe(II)をFe(III)に酸化させ、ついで所定量のNaOHを中和剤として添加し鉄沈殿を生成させた後、溶液中に残存するMnの定量と沈殿物のキャラクタリゼーションを行った。NaOH無添加の場合、沈殿物は主にジャロサイトであり、その量はFe(II)の初期濃度が高いほど増加するが、マンガン除去量はFe(II)初期濃度に依存しなかった。NaOHを添加してpHを3~3.6にすると、マンガン除去量は増加した。しかし、前章の酸連続抽出法による分析の結果、この沈殿物中のマンガンは容易に再溶出する可能性があるイオン交換型であった。

第4章と第5章では、硫酸還元菌*Desulfurivrio desulfuricans*を用いて鉱山廃水中の硫酸を硫化水素に還元し、この硫化水素によりMn(II)を硫化マンガンとして沈殿・除去する方法について検討した。まず、第4章では、硫酸還元菌処理における最適条件を明らかにするため、硫化マンガン生成に及ぼす共存重金属、pHおよび培地成分の影響について調べた。鉱山廃水中に共存することの多い鉄や亜鉛は、マンガンよりも硫化物としての溶解度が低い。そのため、液相中の硫化物イオンと優先的に反応し硫化マンガンの形成を妨害した。また、pHが低くなると硫化マンガンの酸溶解反応が盛んになって硫化マンガンの生成は抑制されるが、熱力学計算およびNa₂SをH₂S源として用いた模擬鉱山廃水からのMn(II)除去実験の結果によれば、十分な濃度のH₂Sが系内に存在すれば、pH 7程度でもMn(II)は硫化マンガンとして除去できた。ついで、硫酸還元菌培養のための代表的な培地であるATCC1249にMn(II)を溶解して、同細菌によるマンガン除去実験を行ったが、硫化水素の生成にもかかわらずマンガンは全く除去されなかった。そこで、硫化マンガン生成に及ぼす培地成分の影響について検討したところ、クエン酸がマンガンと錯体を形成し、硫化マンガンの生成を抑制していることが分かった。クエン酸を含まない培地を用いて硫酸還元菌によるマンガン除去実験を行ったところ、液相中のマンガンは沈殿除去され、このとき準安定なγ-MnSが生成した。

第5章では、硫酸還元菌による高濃度マンガン廃水処理の可能性を検討した。はじめに、種々の濃度のMn(II)、Cu(II)、Zn(II)の存在下で硫酸還元菌を培養し、これらの金属イオンに対する菌の耐性を比較した。また、同細菌に対する各金属の付着量についても別に調べた。Cu(II)の場合、付着量が多く、濃度50 g·m⁻³で同細菌の生育が完全に阻害された。一方、Mn(II)とZn(II)の場合は、付着量が少なく、濃度200 g·m⁻³でも生育に顕著な影響は認められなかった。ついで、マンガン初期濃度100~600 g·m⁻³の模擬鉱山廃水について硫酸還元菌による処理実験をしたところ、マンガン濃度の増加に伴い同細菌の活性は低下するが、マンガン初期濃度200 g·m⁻³まではマンガンを環境基準10 g·m⁻³以下まで除去できた。この結果は、鉱山廃水中に含まれるCu(II)などの妨害金属イオンを中和沈殿法などにより予め除去しておけば、高濃度マンガン廃水を硫酸還元菌により処理できることを示している。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果について総括した。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 恒 川 昌 美
副 査 教 授 田 中 信 壽
副 査 教 授 古 市 徹
副 査 助 教 授 平 島 剛

学 位 論 文 題 名

Assessment of a Tailing Impoundment in Abandoned Mn Mines and Biological Treatment of Mine Wastewater

(休廃止マンガン鉱山の鉱さい堆積場の安定性評価と鉱廃水の微生物処理)

硫化鉱を産する鉱山では、黄鉄鉱 (FeS_2) の酸化に伴って硫酸と鉄イオンを含んだ酸性鉱山廃水がしばしば発生する。この廃水は鉄イオンの他にも種々の有害な重金属を含むことがあり、河川等に放流する前にあらかじめ適切な水処理を施す必要がある。マンガンは酸性鉱山廃水中で頻繁に検出される重金属の一つであり、マンガンを含む鉱廃水は通常アルカリ剤を添加してpHを10まで上げ、可溶性のマンガンを水酸化マンガンとして沈殿・除去した後、酸を加えてpHを中性に戻してから(逆中和)、河川等に放流する。そのため、試薬量と消費電力量は多くなり、操業コストが高くなる。この水処理の際に発生する殿物は鉱さい堆積場に捨てられるが、長期間経過した場合の堆積物の性状変化や安定性についての研究は少なく、不明な点が多い。

本研究では、このような背景の下に、1) 休廃止マンガン鉱山鉱さい堆積場からの試料採取および分析法について検討し、堆積物中の各種元素の存在形態の把握しその安定性を評価するとともに、2) 微生物を用いた高濃度マンガン鉱廃水の水処理法を検討し、新しい方法を見出している。本論文は、これらの研究成果をまとめたものであり、6章より構成されている。以下に各章の概要と主な成果について述べる。

第1章は緒論であり、本研究の背景と目的、関連する従来の研究と当面する課題および本論文の構成について述べている。

第2章では、休廃止マンガン鉱山の鉱さい堆積場から採取した堆積物について種々の方法で分析し、各種元素の存在形態を把握することで、これらの安定性を評価できることを見出している。北海道内のA鉱山鉱さい堆積場で鉛直方向にコアサンプルを採取し、これを深さ方向に一定間隔ごとに区分けした各試料について蛍光X線分析により化学組成を調べた。各試料に含まれる主な金属元素はSi、FeおよびMnの3種であった。これらの元素の存在形態を明らかにするために、X線回折法により各試料を分析したが、主成分である石英 (SiO_2) 以外のものが検出されず、堆積場の安定性評価において重要な鉄とマンガンの存在形態を同定できなかった。そこで、酸連続抽出法であるHuerta-Diaz連続抽出法とTessier連続抽出法を組み合わせて分析する方法を新たに考案し、各試料に対して適用した。その結果、Huerta-Diaz

法で得られる易溶性成分の量はTessier法による最初の4段階抽出成分(イオン交換性結晶型、炭酸塩結晶型、酸化物結晶型、有機物結晶型の各成分)の総量とほぼ一致することを明らかにした。このように二つの酸連続抽出法を相補的に用いることで、酸などで容易に溶解してくる成分(易溶性成分)の総量とその詳細な存在形態、さらに酸化的条件下で溶解してくる硫化物の量を簡便に把握できた。また、堆積物中の主な金属元素であるSi、FeおよびMnは、それぞれ珪酸塩、酸化物、硫化物として存在しており、鉱さい堆積場の内部は安定な状態にあることが分かった。

第3章では、酸性条件下(pH2~4)で高濃度マンガン廃水中に共存する可溶性鉄成分を鉄酸化細菌*Acidithiobacillus ferrooxidans*で酸化することで鉄沈殿とし、この沈殿にマンガンを共沈させ、除去することを検討している。種々の濃度のMn(II)とFe(II)を含む模擬酸性鉱山廃水に同細菌を接種して、Fe(II)をFe(III)に酸化させて、鉄沈殿を生成させた。沈殿物は主にジャロサイトであり、その量はFe(II)の初期濃度が高いほど増加するが、マンガン除去量はFe(II)初期濃度に依存しなかった。また、所定時間経過後にNaOHを添加してpHを3~3.6に調整すると、マンガン除去量は増加した。しかし、酸連続抽出法による沈殿分析の結果、この沈殿物中のマンガンは容易に再溶出する可能性があるイオン交換型であった。

第4章と第5章では、硫酸還元菌*Desulfurivibrio desulfuricans*を用いて鉱山廃水中の硫酸を硫化水素に還元し、この硫化水素によりMn(II)を硫化マンガンとして沈殿・除去する方法について検討している。まず、第4章では、硫酸還元菌処理における最適条件を明らかにするため、硫化マンガン生成に及ぼす共存重金属、pHおよび培地成分の影響について調べている。鉱山廃水中に共存することの多い鉄や亜鉛は、マンガンよりも硫化物としての溶解度が低いため、液相中の硫化物イオンと優先的に反応し硫化マンガンの形成を妨害した。また、pHが低くなると硫化マンガンの生成は抑制されるが、熱力学計算およびNa₂SをH₂S源として用いた模擬鉱山廃水からのMn(II)除去実験の結果によれば、十分な濃度のH₂Sが系内に存在すれば、pH 7程度でもMn(II)は硫化マンガンとして除去できた。ついで、硫酸還元菌培養のための代表的な培地であるATCC1249にMn(II)を溶解して、同細菌によるマンガン除去実験を行ったが、硫化水素の生成にもかかわらずマンガンは全く除去されなかった。そこで、硫化マンガン生成に及ぼす培地成分の影響について検討したところ、クエン酸がマンガンと錯体を形成し、硫化マンガンの生成を抑制していることが分かった。クエン酸を含まない培地を用いて硫酸還元菌によるマンガン除去実験を行ったところ、液相中のマンガンは沈殿除去され、このとき準安定なγ-MnSが生成した。

第5章では、硫酸還元菌による高濃度マンガン廃水処理について検討している。はじめに、種々の濃度のMn(II)、Cu(II)、Zn(II)の存在下で硫酸還元菌を培養し、これらの金属イオンに対する菌の耐性を比較した。また、同細菌に対する各金属の付着量についても別に調べた。Cu(II)の場合、付着量が多く、濃度50 g・m⁻³で同細菌の生育が完全に阻害された。一方、Mn(II)とZn(II)の場合は、付着量が少なく、濃度200 g・m⁻³でも生育に顕著な影響は認められなかった。ついで、Mn(II)初期濃度100~600 g・m⁻³の模擬鉱山廃水について硫酸還元菌による処理実験をしたところ、Mn(II)濃度の増加に伴い同細菌の活性は低下するが、Mn(II)初期濃度200 g・m⁻³まではマンガンを環境基準値10 g・m⁻³以下まで除去できた。この結果は、鉱山廃水中に含まれるCu(II)などの妨害金属イオンを中和沈殿法などにより予め除去しておけば、高濃度マンガン廃水を硫酸還元菌処理することでマンガンを環境基準値以下まで除去できることを示している。

第6章は結論であり、本研究で得られた成果について総括した。

これを要するに、著者は、鉱山鉱さい堆積場の安定性を評価するための手法を開発するとともに、硫酸還元菌を用いた高濃度マンガン鉱山廃水の新しい処理法を見出しており、資源処理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。