

VII-6 鉱山廃水生成機構に関する実験的研究

飽和および不飽和状態のカラムリーチング

函館高専 正会員 大久保 孝 樹
 函館高専 正会員 芦 立 徳 厚
 東北大学 正会員 野 池 達 也

1. はじめに

日本各地には、鉱山廃水の問題を抱えた大小60箇所ほどの旧廃止鉱山および鉱山が存在するといわれている。これらの鉱山の大部分は、硫黄あるいは硫化鉱物を含有しており、その鉱山廃水は強酸性で重金属を多量に含んでいる。また、鉱山に限らず、黄鉄鉱(Pyrite)を含んだ地層からも、金属の溶出が生じその地域全体にヒ素等の金属汚染が広がっている例がある。その最大の例¹⁾としては、インド・西ベンガル州でのヒ素汚染が挙げられ、ガンジス川に沿った井戸から最高3700ppbのヒ素が検出され続け、312ヶ村80万人の人々が毎日汚染された水を飲み続けている。現在のところ原因は地質学的なものとして推定されており、『灌漑用を中心として近年著しく増大した水需要に応じて、余りに多くの浅井戸が掘られたために、この地域の地質的なバランスが崩れて、黄鉄鉱中のヒ素成分が溶け出した』との人為説もあるが、真の原因究明には至っていない。

特に、このような鉱物からの酸性廃水生成に関しては、一般にThiobacillus属のバクテリアが関与しているのが普通であり、金属を含んだ酸性水の生成を加速度的に進めており、バクテリアの役割が重要となる。黄鉄鉱を含有した鉱床あるいは地層中で生じる金属を含んだ酸性水の生成に関しては、いろいろな文献があるが、化学系の専門家による研究では、黄鉄鉱と水溶液中の溶出物質の化学平衡を活動度により正確に計算し、その溶出濃度、pHを算出して実験結果を考察している。この研究でも、鉄酸化バクテリアに関して述べているが、あくまでも化学平衡の理論に基づいており、無機化学的な水溶液中の化学平衡を崩し、一方的に金属の溶出を進めていくバクテリアの作用については一切述べられていない。一方、生物系あるいは土木環境系の専門家らは、バクテリアの作用に注目をあて、黄鉄鉱のバクテリアリーチングの機構の研究をはじめ、石炭からのバクテリアによる酸性水生成とその抑制、あるいは下水消化汚泥中に含まれる金属硫化物のバクテリアリーチングによる除去等の研究を行っている。

ここでは、北海道南部に位置する伊達鉱山(旧廃止鉱山)の鉱石およびバクテリアを用いたカラムリーチングの連続実験を行った。連続実験では、自然環境を鉱山地域の鉱床が地下水によって飽和されている状態と、雨水によって間欠的に水が供給される不飽和地帯の状態として考え、それらをカラムリーチング実験として実験室規模で再現させ、それぞれの状態でどのように鉱山廃水が生成され変化していくかを調べてみた。

2. 鉱山廃水生成とバクテリアリーチングについて²⁾

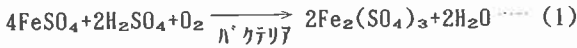
バクテリアリーチングは、鉱業における湿式冶金の分野で使われている方法で、Thiobacillus属の好酸性鉄酸化バクテリア(Thiobacillus ferrooxidans)等の細菌を利用し、加速度的に鉱石から金属を溶出させ回収する方法である。この鉱石からの金属溶出作用が、鉱山廃水生成機構と何らかの類似性があるものと考えられている。実際、本研究で対象としている伊達鉱山の廃水からは、好酸性鉄酸化バクテリアが検出されている。

バクテリアリーチングにおける金属溶出作用は、現在のところ間接作用と直接作用とが考えられており、その両者の寄与の割合については色々と説があるところである。

(間接作用)

二価の鉄が存在する場合、低pH下で鉄酸化バクテリアによって二価の鉄が三価の鉄に次式によって酸化される。この反応は、自然酸化に比べ500000倍速いといわれている。

Experimental Study on Producing Mechanism of Acid Mine Drainage
 by Takaki Ohkubo, Noriatsu Ashidate, Tatsuya Noike



(1)で生成された三価の鉄は、黄鉄鉱等の鉱石と反応して還元されると共に鉱石中の鉄等の金属と硫黄を酸化して二価の鉄と硫酸を生成させる。これは、次式に示すような純化学的な反応である。



(2)で生成された二価の鉄は、再び(1)式によって酸化されサイクリックに金属の溶出が進むことになる。ここで、バクテリアは間接的に作用していることになる。

(直接作用)

硫化鉱物等の鉱石は、難水溶性であるが次式に示すようにわずかながら解離していると考えられる。



この平衡式の右辺のサルファイドイオンがバクテリアによって硫酸イオンに酸化されることによって平衡が崩れ、右側に反応が進み、連続的に金属を溶出していくものと考えられている。

3. 実験方法

3.1. 鉄酸化バクテリアの培養方法および集菌方法

(培養)

9k倍地²⁾ 1ℓに伊達鉱山で採水した鉱山廃水100mlを接種して回分培養する。約90%以上酸化されたら、50mlを接種菌として新たな9k倍地に接種し培養を繰り返す。培養は、通気攪拌、水温30℃で約1ヶ月間行った。

(集菌)

9k倍地中の第一鉄が約90%酸化された対数増殖後期の菌を集菌し、カラムリーチングの接種菌とした。

3.2. 鉱石

3.2.1. 実験に用いた鉱石の準備

鉱石を乳鉢で粉碎すると、中になかなか微細な粉末が生成され水分を加えると泥化することがわかった。そこで、粗い鉱石でも多量の鉱石を使用することによってリーチングが可能となるカラムリーチングを行った。鉱石は、5mm以下に砕いたものを蒸留水で洗い、上澄み液中に懸濁した微細粒子は捨て沈殿したもののみを用いた。

3.2.2. 鉱石の成分組成

鉱石の成分組成は、X線回折および電子プローブマイクロアナライザ(JXA-8900)の波長分散の半定量分析法によって行った。

X線回折では、黄鉄鉱は検出されず二酸化ケイ素とアルミを含有したNacrite, Kaoliniteが検出された。電子プローブマイクロアナライザの電子顕微鏡と半定量分析の結果では、この鉱石は二酸化ケイ素をベースとしてアルミを含んだ部分、黄鉄鉱の部分、チタンの部分等が分離して形成されていることがわかった。Fig.1は、電子顕微鏡による組成像の写真であるが、白い部分が黄鉄鉱を含んだ部分で、黒い部分が石英によって構成されている。Table.1に、組成像の白い部分の半定量分析の結果を示す。

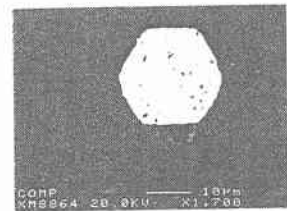


Fig.1 Composition photograph by electron microscope

Table.1 Composition by WDS

Element	Wt. (%)	Atom (%)
O	8.697	16.9171
Si	38.317	42.4505
S	26.866	26.0782
Fe	26.120	14.5542

Table.2 Experimental condition of unsaturated column

Experiment	Bacteria	dropped water
Run. D1	inoculated	25ml
Run. D2	inoculated	40ml
Run. D3	uninoculated	25ml

3.3. 伊達鉱石によるカラムリーチング実験の方法

(1) 不飽和状態でのカラムリーチング実験

内径2.0cmのカラム(アクリル管)に、40cm鉱石(伊達鉱山)を充填して、蒸留水を滴下し水質成分

の流出状況を観察した。カラムは、3系列で、Table.2に示す条件で実験を行った。Run. D1, Run. D2での菌接種では、pH2.5に調整した $1.45 \times 10^8 \text{ cells} \cdot \text{ml}^{-1}$ の菌濃度の溶液を25ml滴下し、流

出量との差からカラム内に保留された量は、それぞれ Run.D1, Run.D2で、 3.13×10^9 cells, 2.84×10^9 cells となった。接種、無接種のカラムには、接種した後5日目の月曜日に蒸留水がそれぞれ滴下され、その流出水の分析を行った。流出水の滴下速度は約10分間に20ml程度で、Fig.2(a)に示すように分液ろ斗を用いた。蒸留水の滴下および流出成分の分析は、月曜日と木曜日に行い、水を滴下しない間欠期間は、3日間、4日間というように1週間の周期で行った。無接種とした Run.D3は、途中で流出水に菌が認められたため殺菌の目的で数滴のキシレンを蒸留水に加えた。実験は室温で行い、実験期間は1993年8月30日~10月28日である。

(2) 飽和状態でのカラムリーチング

内径3.0cmのカラム(アクリル管)に50cm鉱石(伊達鉱山)を充填して、流入水をタイマーによって2時間置きに15分間流入させた。流入流量の条件を、Table.3に示す。さらにTable.3に、菌接種の有無および Fe^{3+} の濃度の条件等を示す。 Fe^{3+} を加えた理由としては、この実験の一年前に行った不飽和状態におけるカラムリーチングの結果から不飽和状態では流出する全鉄($2000mg \cdot ml^{-1} \sim 1000mg \cdot ml^{-1}$)の80%以上が Fe^{3+} であったことから、不飽和領域から地下水等で満たされた飽和領域にこの Fe^{3+} の流入の可能性が考えられたからである。菌の接種は、水質成分測定開始日の6日前に行い、約 $10^9 cells \cdot ml^{-1}$ のオーダーの菌溶液を30mlづつかラムに加えた。水質成分の分析は、分析1日前に流出水を空にし、一昼夜溜まった流出水について行った。このことは、DOのように大気に触れ変化しやすい項目については不正確な値を示すものと思われる。Run.D4の第二段階に移るときは、カラム全体を交換しほぼ無菌状態で実験を再開したが、流出水に菌が認められたため、第三段階で鉄酸化バクテリアの阻害剤(ラウリル硫酸ナトリウム)を流入水に加えた。

Fig.2(b)に飽和状態のカラムリーチング実験装置を示す。実験は室温で行い、実験期間は1994年10月12日~12月29日である。

3. 4. 水質分析方法

水質分析項目は、 Fe^{2+} 、全鉄、銅、硫酸イオン、pH、DO、電気伝導度、菌数である。 Fe^{2+} 、全鉄はオルトフェナントロリン法、銅はジエチルカルバミン酸ナトリウムを用いた比色法、硫酸イオンは比濁法を用いた。pH、DO、電気伝導度はそれぞれ測定機器で測定した。菌数は、トーマの血球計算板を用い位相差顕微鏡で600倍下で直接計数した。

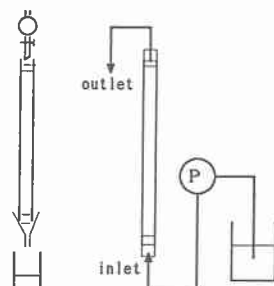
4. 実験結果および考察

(1) 不飽和状態のカラムリーチング

この実験は、伊達鉱山の鉱石を用い間欠的に水を滴下した場合の鉱石からの金属溶出(リーチング)を調べたものであり、鉄酸化バクテリアの影響による金属の流出を調べるために3系列の実験を行なった。

Run.D1, Run.D2は、鉄酸化バクテリアを接種し間欠的に蒸留水をそれぞれ25ml, 40ml滴下したものであり、Run.D3は無菌状態(control)のものである。Fig.3, Fig.4は、それぞれ室温と水温を示したものであり、日が経つにつれ低くなっているのがわかる。以上のような条件下で、9月、10月の2ヶ月間実験を行なった。

Fig.5は、電気伝導度の経時変化を示したものである。Run.D1, Run.D2は、間欠期間が4日間



(a) unsaturated condition (b) saturated condition
Fig.2 Schematic layout of experimental apparatus

Table.3 Experimental condition of saturated column

Experiment Flow rate	step①	step②	step③
Run.D4 142.8ml/day	Fe3+ 0mg/l 0~722.7hr inoculated	Fe3+ 500mg/l 735.7~1390.7hr uninoculated	Fe3+ 500mg/l 1390.7~1866.7hr inhibited
Run.D5 146.8ml/day	Fe3+ 1000mg/l 0~722.7hr inoculated	Fe3+ 500mg/l 735.7~1866.7hr inoculated	
Run.D6 263.5ml/day	Fe3+ 1000mg/l 0~722.7hr inoculated	Fe3+ 500mg/l 724.7~1866.7hr inoculated	

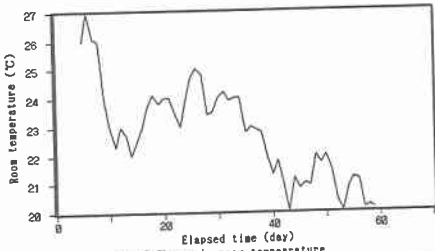


Fig. 3 Change in room temperature

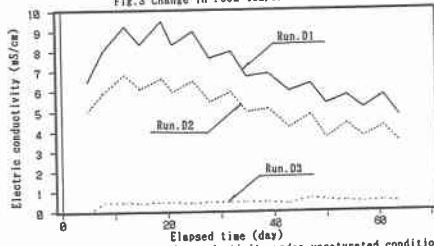


Fig. 5 Change in electric conductivity under unsaturated condition

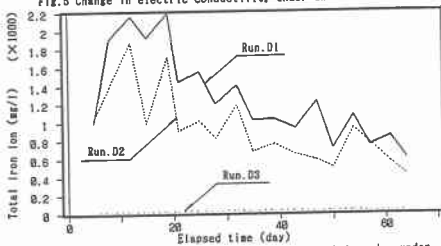


Fig. 7 Change in the concentration of total iron ion under unsaturated condition

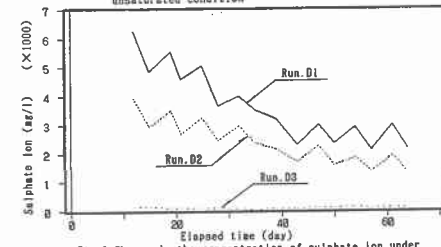


Fig. 9 Change in the concentration of sulphate ion under unsaturated condition

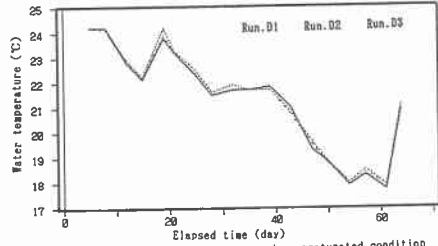


Fig. 4 Change in water temperature under unsaturated condition

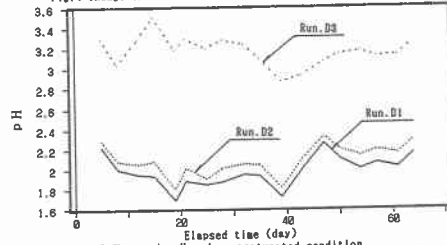


Fig. 6 Change in pH under unsaturated condition

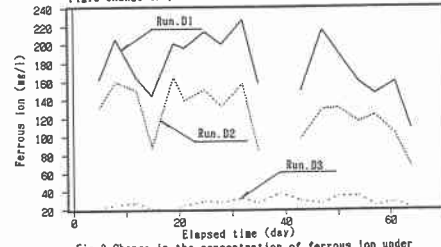


Fig. 8 Change in the concentration of ferrous ion under unsaturated condition

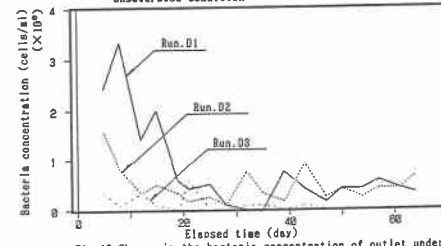


Fig. 10 Change in the bacteria concentration of outlet under unsaturated condition

では値が高くなっており、3日間では低くなっている。このような振動した流出応答をしながら全体として低下している。これは、自然乾燥状態が長く続くと、カラム中の水分が減少し成分濃度が高くなるとともに、バクテリアリーチングの作用が長く続くので、3日間の間欠期間より4日間の間欠期間の後の方が流出成分濃度が高くなると言える。Run.D3は、自然酸化だけが生じているので電気伝導度は低い値をとっており、また間欠期間に左右されずにほぼ一定の成分濃度を流出している。ここで自然酸化の反応式は、次式に示すとおりである。



Fig. 6は、各3系列のpHの経日変化を比較したものである。Run.D1, Run.D2は、バクテリアリーチングの影響で強い酸性を示しており、一方Run.D3では、鉱石の自然酸化のみの作用によってpHが3.0程度まで下がっているが、Run.D2, Run.D3に比べ高い値をとっている。

Fig. 7, Fig. 8は、全鉄(TFe)と第一鉄(Fe^{2+})の経日変化を示したものである。Run.D1, Run.D2のTFe (Fig. 7)は、電気伝導度と同じように、振動しながら全体として低下している。Run.D1, Run.D2のTFeと Fe^{2+} の値を見比べると Fe^{2+} のほとんどがバクテリアによって酸化され Fe^{3+} になっているのがわかる。一方、Run.D3のTFeの内容は、ほとんどが Fe^{2+} であるので、 Fe^{3+} による鉱石酸化はほとんどないと考えられる。Run.D2, Run.D3でTFeのほとんどが Fe^{3+} であることは、バクテリアリーチングの間接作用における純化学的反応

(Fe^{3+} による鉱石酸化)が律速段階であることを示すものである。Fig.9は、 SO_4^{2-} の経日変化を示したものであり、電気伝導度と同じように振動した流出応答をし、全体として低下しているのが観察される。

電気伝導度、 TFe 、 SO_4^{2-} の流出応答が全体として低下しているのは、室温と水温の低下に伴ってバクテリアの活性と純化学的反応の速度が低下したものと考えられる。

バクテリアの流出変化(Fig.10)を見ると、最初接種菌量が大きかったので、初期の流出菌量が大きくなっているのがわかり、その後徐々に低下し、一定と値なっている。Run.D3は、無接種であるにもかかわらずバクテリアが観察されているが、これは開放系で無菌状態を保つことが難しいことを物語っており、後半キシレンの添加によって殺菌することでバクテリアが流出水中に検出されなくなるのが示されている。

(2) 飽和状態のカラムリーチング

この実験は、カラムに鉱石を充填して飽和状態で連続実験を行なったものである。Fig.11に示すように、Run.D4の第一段階①は流入水に Fe^{3+} を加えずカラムに菌接種した場合であるが、10オーダーの少量の鉄($Fe^{3+} > Fe^{2+}$)が流出している。Run.D4の第二段階②及び第三段階③は、新たに鉱石を入れ換え菌無接種と阻害剤(菌の汚染を防ぐため)を加えたものである。第二段階②は無接種であるが、バクテリアの流出が認められバクテリアによる汚染があったものと考えられる。第三段階③では、カラム中のバクテリアを死滅させるため流入水中に阻害剤を加えた結果、流出水中のバクテリアはゼロとなった。これより第三段階③では、バクテリアが作用しない純化学的反応のみによって Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されるとともに、 FeS_2 (鉱石)から Fe^{2+} が溶出した現象を示すものと考えられる。この時、 Fe^{2+} は TFe の約40%前後を示している。Fig.12は、Run.5Dの第一段階①で菌接種、流入 Fe^{3+} が $1000mg \cdot l^{-1}$ の場合と、第二段階②で菌接種、流入 Fe^{3+} が $500mg \cdot l^{-1}$ の場合の鉄の流出を表わしている。 TFe に対する Fe^{2+} の流出割合は30~40%程度となっている。Run.4DとRun.5Dは流入速度はほぼ同じであるが、流出 Fe^{2+} の割合がRun.4Dの第三段階③に比べ少し小さい値となっているのは、分析試料水を得るため一昼夜貯留瓶に集めたため、流出バクテリアによって Fe^{2+} が酸化されたためと考えられる。流出 TFe は、Run.5Dの②とRun.4Dの③とでは、ほとんど同じであり、 FeS_2 からの TFe 溶出にはバクテリアの影響はほとんど少ないと考えられる。Fig.13は、流出DOの変化を示したものである。後半DOが $3 \sim 4mg \cdot l^{-1}$ と飽和値より低い値を示しており、バクテリアによってDOが消費されたものと考えられるが、分析試料水を一昼夜貯めておいたことによって空气中より酸素が供給されたことを考えると、カラム中でバクテリアによって消費されたDOは、実験データの結果より多いものと考えられる。しかし、カラム中でバクテリ

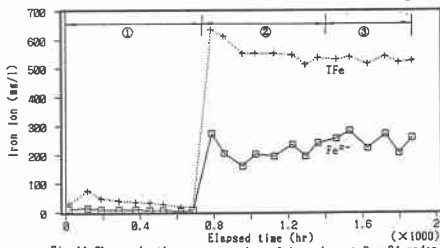


Fig.11 Change in the concentration of Iron ion at Run.D4 under saturated condition

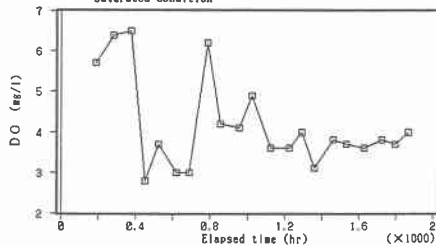


Fig.13 Change in DO concentration at Run.D5 under saturated condition

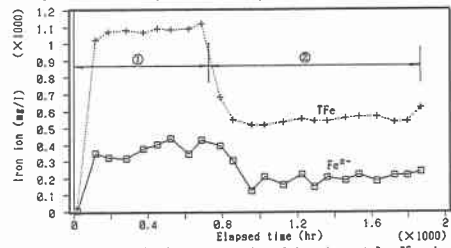


Fig.12 Change in the concentration of iron ion at Run.D5 under saturated condition

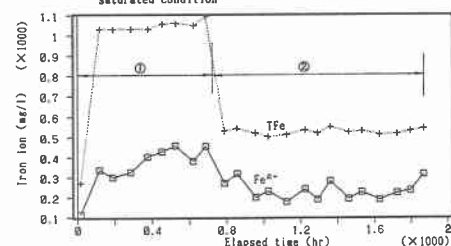


Fig.14 Change in the concentration of iron ion at Run.D6 under saturated condition

アによって新たに酸化される Fe^{2+} を多く見積もっても $57mg \cdot l^{-1}$ であり、これによって純化学的に溶出する Fe^{2+} は $3mg \cdot l^{-1}$ 程度である。また、直接作用によって溶出したとしても $3mg \cdot l^{-1}$ 程度である。よって、飽和水中のカラムでは、バクテリアの作用は少ないと考えられる。

Table.4 Produced rate of iron ion from ore by leaching

Experiment	step①	step②	step③
Run. D4	3.28mg/day	6.14mg/day	4.28mg/day
Run. D5	12.62	6.46	
Run. D6	13.33	7.14	

Fig. 14は、Run. 6Dの流入流量がRun. 4D, Run. 5Dに比べ約2倍となっている場合の鉄の流出を示したものである。TFe及び Fe^{2+} の流出濃度の応答は、Run. 5Dとほぼ同じであるが、 Fe^{2+} 濃度が若干低めの値を示している。これは、Run. 6Dの流入流量がより大きいため、鉱石との純化学的反応が十分進まなかったためと思われる。しかし、総括的な鉱石からのTFeの流出速度は、Table. 4に示すようにRun. 6Dの方が流入速度が速いため、やや大きな値を示している。

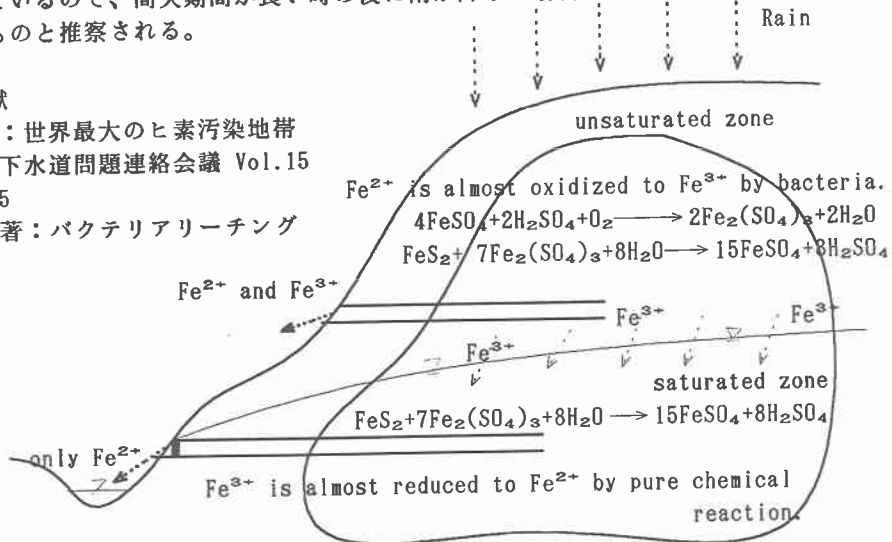
4. 3. 鉱山廃水生成機構のモデル (結論)

以上の実験の結果をもとにしてFig. 15に示すような鉱山廃水生成機構のモデルを提出した。図に示すように、鉱床の不飽和部分では地表から雨水、酸素が供給され、坑道からは酸素が供給されることが予想される。間欠期間に、供給された水、酸素および鉱石がバクテリアによるサイクリックな間接作用によって反応し、多量の Fe^{3+} が生成される。この環境下では、 $Fe^{3+} \gg Fe^{2+}$ となっている。雨が降ると、ここで生成された Fe^{3+} は、地下水の存在する飽和地帯へ移動することになる。飽和地帯では酸素が供給されずらく、また、バクテリアによって酸素が消費されるので酸欠状態となる。この条件下では、 Fe^{3+} と FeS_2 の純化学的作用のみが進み、 Fe^{3+} は Fe^{2+} に還元され、この状態で鉱山廃水として流出する。但し、不飽和地帯から流出する鉱山廃水では、 Fe^{3+} が Fe^{2+} より多くなっていることが予想される。実際、坑道を密閉して飽和状態にしている所や酸素の供給を遮断している所などでは、廃水のほとんどの鉄は還元状態である Fe^{2+} となっているが、不飽和地帯に存在する坑道では、 Fe^{3+} の酸化状態をとっているのが確認されている。

本実験結果から、上記の鉱山廃水のほとんどが雨水の間欠期間に不飽和地帯で生成されることがわかる。実験では、間欠期間が1日違うだけで、TFeの生成にかなりの差が出てくることが示されているので、間欠期間が長い時の後に雨が降った場合、多量の金属を含んだ酸性水が流出するものと推察される。

5. 参考文献

- 1) 廣中博見：世界最大のヒ素汚染地帯
水情報 下水道問題連絡会議 Vol.15
No.4 1995
- 2) 伊藤一郎著：バクテリアリーチング
講談社



Acid mine drainage is almost produced by bacteria at unsaturated zone.
Fig.15 Model of producing mechanism of acid mine drainage