

VII-6

鉱山廃水生成機構に関する実験的研究

—— 不飽和・飽和状態の実験モデル ——

函館高専 大久保 孝 樹

函館高専 芦 立 徳 厚

東北大学 野 池 達 也

1. はじめに

現在、日本各地には鉱山廃水の問題を抱えた休廃止鉱山及び鉱山が大小あわせて60箇所ほど存在しており、その付近の生態系や人体に多大な影響を与える恐れがある。問題となる鉱山のほとんどは硫黄あるいは硫化鉱物で形成されており、その鉱山廃水は強酸性で重金属を多量に含んでいることが確認されている。また、鉱山地域以外のパイライト（硫化鉄鉱）を含んだ地層からも、重金属を含んだ浸出水が井戸等を汚染している報告もあり、有名な例としては、インドのベンガル地方の砒素汚染が挙げられる。このような硫化鉱物からの重金属を含んだ酸性水生成に関しては、一般に *Thiobacillus* 属のバクテリアが関与していることが知られている。

ここでは、鉱山廃水生成機構における、自然系の不飽和・飽和状態を実験的にモデル化し、どのように廃水が生成され変化するかを解明することを目的としている。このような鉱山廃水生成機構を把握することによって、今後数学モデルを構築し、具体的な鉱山地域にこのモデルを応用し、総合的な鉱山廃水防止対策の一助となることを考えている。

2. 鉱石からの溶出機構（バクテリアリーチング）¹⁾

バクテリアリーチングは、工業における湿式冶金の分野に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。

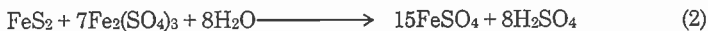
バクテリアリーチングにおける金属溶出作用は、現在のところ間接作用と直接作用とが考えられており、その両者の寄与の度合いについては色々と説があるところである。

(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 倍速いと言われている。



(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とも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。

Experimental Study on Producing Mechanism of Acid Mine Drainage —experimental model under unsaturated and saturated condition : by Takaki Okubo, Noriatsu Ashidate, Tatsuya Noike



この平衡式の右辺のサルファイドイオンが細菌による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. 鉄酸化細菌の培養方法及び集菌方法 (培養)

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

(集菌)

9K培地中の第一鉄が90%酸化された対数増殖後期の菌をミリポワフィルターで集菌し、実験の接種菌とした。

3. 2. 鉱石

3. 2. 1. 実験に用いた鉱石の準備²⁾

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。Fig.1に、鉱石の粒度分布を示す。

3. 2. 2. 鉱石の成分組成²⁾

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ー (JXA-8900) の波長分散の半定量分析法によって行った。粉末試料を用いた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、Kaorinite が検出された。鉱石を平面に磨いた試料を用い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、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。

3. 3. 伊達鉱山の鉱石による実験

本研究では、不飽和状態のカラムリーチング実験と不飽和のカラムと地下水流を模擬した飽和のカラムを接続した実験を行った。これらの実験により、不飽和と飽和領域で生成される鉱山廃水の組成と概略的な速度論的な定量化を行うことができる。

(1) 不飽和状態でのカラムリーチング実験

内径 2.7 cm のカラム (塩化ビニール管) に 40cm の高さで鉱石を充填したものを Run.1c、Run.2c、Run.3c として3本用意した (Fig.2 参照)。各 Run は、それぞれ Table.1 に示すような実験条件で蒸留水を滴下し、流出水中の水質を観察した。以下、この実験を実験 c とする。

(2) 不飽和-飽和状態を模擬した実験

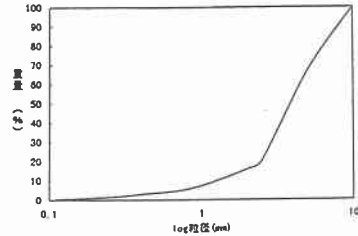


図-1 鉱石の粒度分布

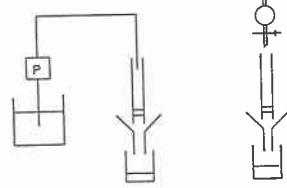


図-2 不飽和状態のカラム実験 (実験 c)

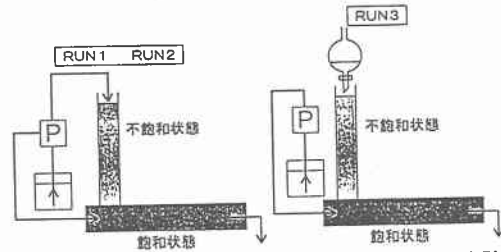


図-3 不飽和と飽和状態を接続させたカラム実験 (実験 d)

表-1 実験 c の条件

Run	菌の接種	流入水質	平均流出流量
Run.1c	無接種	阻害剤入り蒸留水	8.33 ml/日 (8 時間間隔)
Run.2c	接種	蒸留水	5.83 ml/日 (8 時間間隔)
Run.3c	接種	蒸留水	8.75 ml/日 (3~4 日間隔に滴下)

表-2 実験 d の条件

Run	菌の接種	流入水質	平均流出流量
Run.1d	無接種	阻害剤入り蒸留水	8.5ml/日 20ml/日 (8 時間間隔)
Run.2d	接種	蒸留水	8.5ml/日 20ml/日 (8 時間間隔)
Run.3d	接種	蒸留水	8.5ml/日 20ml/日 (3~4 日間隔に滴下)

Fig.3に示すように不飽和状態で内径2.7cmのカラムに高さ40cmになるように鉱石を充填したものと、横にした5×5×50cmの角柱のカラムに鉱石を充填させたものを接続させた実験装置を用いた。各Runは、Table.2に示す条件で行った。以下、この実験を実験dとする。

3. 4. 水質分析方法

水質分析項目は、 Fe^{2+} 、全鉄(TFe)、Cu、Al、Si、pH、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、Cu、Al、Siは原子吸光光度計、pH、電気伝導度は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

Fig.4、Fig.5は、それぞれ実験c(不飽和のカラムリーチング実験)と実験d(不飽和と飽和の状態を接続したカラムリーチング実験)の累積流出量を示したものである。

Fig.6、Fig.7は、それぞれ実験cと実験dの流出水の水温変化である。両者とも、60日目までは20℃前後で、60日目以降は15℃前後となっている。

Fig.8、Fig.9は、それぞれ実験c、実験dの流出水中のpH変化を示したものである。Fig.8(実験c)のpH変化では、菌接種のRun.2cとRun.3cはpH2程度で強酸性を示しており、不飽和カラムで細菌によって酸生成が行われていることが示されている。Run.1cは、始めpHは6と高い状態であったのが、鉱石の自然酸化によって徐々にpHが低下している様子が示されている。Fig.9(実験d)のpH変化では、無接種のRun.1dはpHが6.5程度で中性に近く、Run.2d、Run.3dでは、10日以降急激に低下し2.5程度の強酸性となっている。このことは、細菌が酸生成に大きく関与していることを示している。また、Fig.8のRun.2c、Run.3cでpHが2程度になっていることから、不飽和の部分でほとんどの酸生成が行われている

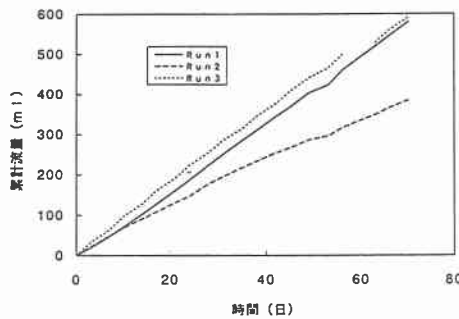


図-4 累積流出量 (実験 c)

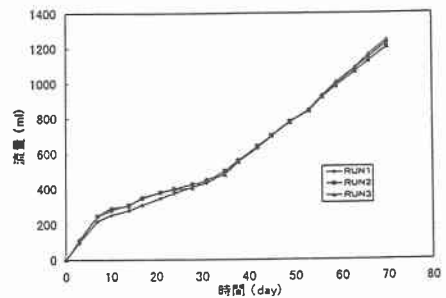


図-5 累積流出量 (実験 d)

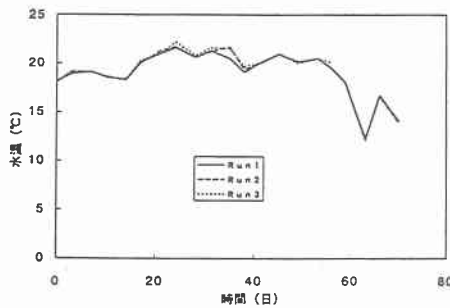


図-6 流出水の水温変化 (実験 c)

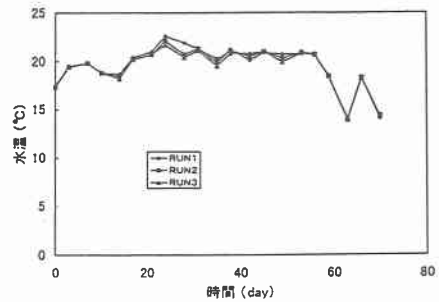


図-7 流出水の水温変化 (実験 d)

ことがわかる。

Fig.10、Fig.11 は、それぞれ実験 c、実験 d の電気伝導度の変化を示したものである。Fig.10(実験 c)で、最も電気伝導度が高いのが流量が少なく間欠時間の短い Run.2c であり、次に Run.3c の流量が大きく間欠時間の長いもので、最も低かったのが Run.1c の無接種のものであった。このことは、不飽和状態で流量の影響が大きく、流量が少ない場合濃い濃度の金属イオンが流出することを意味している。Fig.11(実験 d)では、同一流量で少ない流量の期間で Run.2d、Run.3d の電気伝導度は大きくなっており、30 日目以降の同一流量で流量を大きくした場合に電気伝導度は下がり、その後若干上昇している。Run.1d の無接種の系でも、流量の大きい方が電気伝導度は小さい傾向を示している。

Fig.12、Fig.13 は、それぞれ実験 c と実験 d の全鉄(TFe)の流出濃度を示し、Fig.14、Fig.15 は、それぞれ実験 c と実験 d の Fe^{2+} (2 価の鉄)の流出濃度を示している。Fig.12(実験 c)では、Run.1c の無接種で、最大 44mg/l の全鉄の流出濃度を示し、そのほとんどが 2 価の鉄であったことが Fig.14 よりわかる。このことは、無接種の系では Fe^{2+} の細菌による酸化がほとんど行われず間接作用も生ぜず、自然酸化のみが生じていたことを示している。一方、Fig.12 の Run.2c、Run.3c はそれぞれ平均して 2800mg/l、1300mg/l の流出濃度を示している。ここでも、流量の少ない Run.2c の流出濃度がより高い値を示している。Fig.14 に示されているように Run.2c、Run.3c の Fe^{2+} は 90mg/l 以下であり、ほとんどが酸化された 3 価の鉄 (Fe^{3+}) の状態で流出していることがわかる。Fig.13(実験 d)で、Run.1d の無接種の系は全鉄が 1mg/l でほとんどが Fe^{2+} の状態で流出している。Run.2d の流出鉄濃度が Run.3d に比べ低い値をとった理由として、間欠期間の影響か滴下時間と滴下速度の影響かは定かではないが、以前の間欠時間が長い方が流出濃度が高くなるという実験結果²⁾を考えると、今回の実験の場合滴下時間と滴下速度の影響が強く出た結果、Run.2d の方が低い値を示したものと推察できる。Fig.13 と Fig.15 を比較すると、鉄イオンの 90%以上が Fe^{2+} となっている。このことは、飽和カラムの領域で不飽和カラムから流入した Fe^{3+} のほとんどが鉱石と反応して Fe^{2+} に還元さ

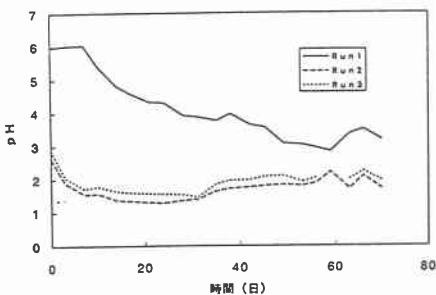


図-8 流出水の pH 変化 (実験 c)

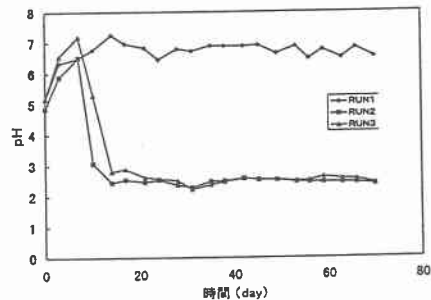


図-9 流出水の pH 変化 (実験 d)

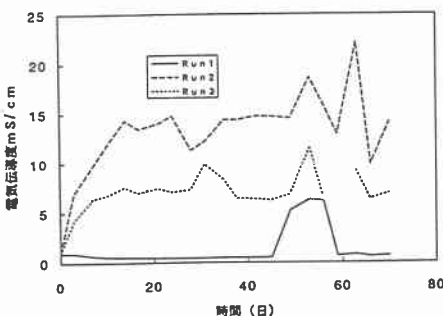


図-10 流出水の電気伝導度変化 (実験 c)

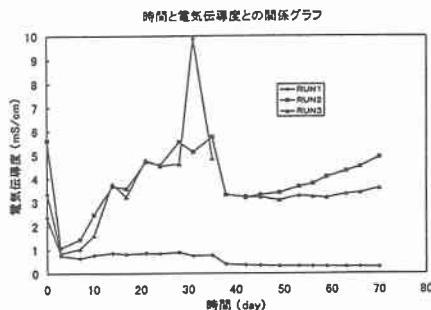


図-11 流出水の電気伝導度変化 (実験 d)

れたことを示している。この反応のみが進んでいることは、飽和カラム内の溶存酸素はほとんどこのカラム内で消費され尽くしていることを示唆している。休廃止鉱山の現場で坑道を密閉し飽和部分が存在している場合、全鉄のほとんどが2価の鉄(Fe^{2+})に還元され溶存酸素が低い状態になっていることが知られている。

Fig.16、Fig.17は、それぞれ実験cと実験dの銅(Cu)の流出濃度の変化を示したものである。Fig.16(実験c)では、Run.1cで20~40日の間で最大6mg/l前後の流出を示しているが、Run.2c、Run.3cでは、初期の大量の菌接種の影響で、初期にそれぞれ46mg/l、13mg/lと高い値を示している。流量の少ないRun.2cでは、初期以降急激に減少した後でも4から8mg/lの銅を流出している。このことは、銅の流出にバクテリアの影響が強いことを示している。Fig.17(実験d)では、Run.1dで初期に8mg/lと高い値を示した後1mg/l以下になり、銅の溶出が少なくなっている。一方、Run.2d、Run.3dでは、Run.2c、Run.3cの初期の高い濃度の銅の流出の応答に遅れて最大値を示している。これは、飽和カラム内で初期に溜まっていた銅が拡散と浸透流の影響によって遅れて応答したものとされる。

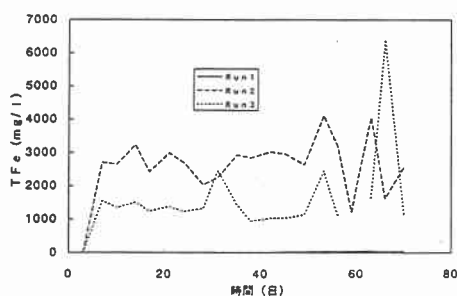


図-12 流出水の全鉄(TFe)の濃度変化 (実験c)

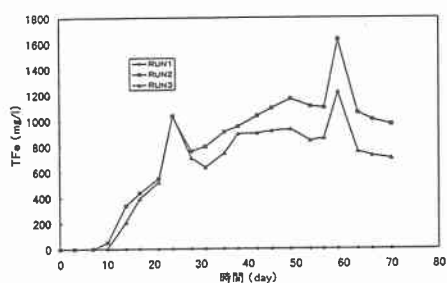


図-13 流出水の全鉄(TFe)の濃度変化 (実験d)

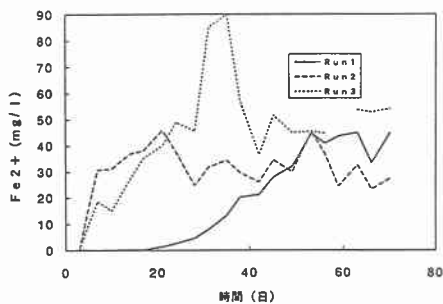


図-14 流出水の Fe^{2+} の濃度変化 (実験c)

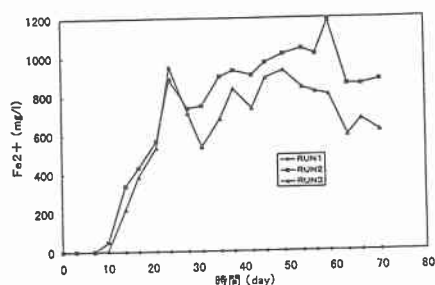


図-15 流出水の Fe^{2+} の濃度変化 (実験d)

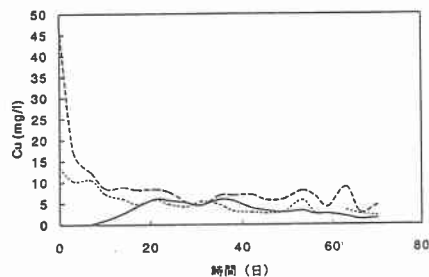


図-16 流出水の Cu の濃度変化 (実験c)

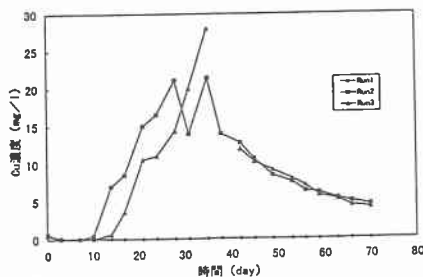


図-17 流出水の Cu の濃度変化 (実験d)

Table.3 は、Run.1c、Run.2c、Run.3c の実験装置と Run.1d、Run.2d、Run.3d の実験装置から流出した概略の全鉄流出速度である。Run.1c、d では、Run.1c の 0.33mg/day と Run.1d の 0.05mg/day で両者とも低い値となっている。Run.2c、d では、実験結果として、不飽和部分で 16mg/day、飽和部分で 4mg/day 生成され Total で 20mg/day 生成された。飽和部分での理論的な考察を行うと、飽和部分で 3.9mg/day 生成されることが予想され、不飽和部分の実験値 16mg/day を加えると合計 19.9mg/day となり実験値との整合性がとれている。この理論的な計算内容を以下に記す。飽和部分の流入部で溶存酸素が飽和状態(8.84mg/l)であると仮定すると、(1)式より還元された Fe^{2+} の 2.6mg/l が再び Fe^{3+} に酸化されることになる。不飽和部分で生成された Fe^{3+} 16mg/day に 2.6mg/day を加え、(2)式の純化学的反応を考慮すると、合計 19.9mg/day の全鉄が流出することとなる。Run.3c、d も同じ考えで計算すると、全鉄の流出速度は 14.6mg/day となり、実験値の 15mg/day とほぼ同じ値となる。これらの結果から本実験では、不飽和部分と飽和部分での全鉄生成比率が 4 : 1 であることがわかった。

Table.3 Producing rate of iron ion from ore by leaching

Experiment Unsaturated cond.	Approximate producing rate	Experiment Both unsaturated and saturated cond.	Approximate producing rate	Calculated producing rate
Run.1c	0.33 mg/day	Run.1d	0.05 mg/day	—
Run.2c	16 mg/day	Run.2d	20 mg/day	19.9 mg/day
Run.3c	11 mg/day	Run.3d	15 mg/day	14.6 mg/day

5. 結論

- ① 鉱山地域の鉱床部分は、水分的に不飽和の部分と地下水流による飽和の部分が存在することが予想される。
- ② 鉱床の水分的に不飽和の部分での鉄の存在形態は 3 価の鉄(Fe^{3+})であり、飽和の部分では、不飽和部から流入する Fe^{3+} と鉱石が反応し Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元されるとともに若干の Fe^{2+} を溶出することが確認できた。
- ③ 本実験では、不飽和部分と飽和部分での全鉄生成比率は 4 : 1 である。

6. 文献

- 1) 伊藤一朗著：バクテリアリーチング 講談社
- 2) 大久保・芦立・野池：鉱山廃水生成機構に関する実験的研究 土木学会北海道支部論文報告集 第Ⅶ部門 第53号 1997年2月

謝辞： この研究を行なうに当たり、金属鉱業事業団北海道支所（伊達市）の方々に御助力いただいたことに謝意を表します。また、ここで発表した論文は、函館高専土木工学科 3 1 期生の内山龍祐君と今岡圭君の卒業研究の一部であります。実験等に努力を惜しまなかった両君に、ここで謝意を表します。