

## 連携記事

# 好熱性古細菌による黄銅鉱のバイオリーチング

## Bioleaching of Chalcopyrite Using Thermophilic Archae

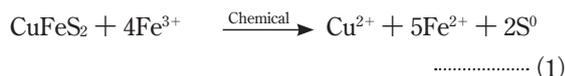
須藤孝一  
Koichi Suto

東北大学 大学院環境科学研究科  
環境科学専攻 環境物質制御学講座  
准教授

### 1 はじめに

バイオリーチングとは、鉱石から有用金属を湿式製錬により浸出させる技術の一つである。現在、銅、亜鉛のほか、金、ウラン、コバルト、ニッケルといった様々な金属資源製錬に対して、バイオリーチング技術が適用されている<sup>1)</sup>。特に銅については、鉱石からの生産量の30%程度にはバイオリーチングが関与しているとされる。これらのバイオリーチングにおいては、銅鉱石、銅藍と言った硫化銅鉱や、黒銅鉱などの銅酸化鉱石を含む低品位鉱を対象としている場合が多い。銅鉱石として最も大きな埋蔵量を持つ黄銅鉱については、バイオリーチングによる浸出反応率が低く、大きな課題となっていた。

黄銅鉱のバイオリーチング反応は、まず浸出液中に存在する三価鉄イオンにより黄銅鉱は酸化され、二価鉄イオンおよび元素硫黄となる((1)式)。ここで生成された二価鉄イオンおよび元素硫黄は鉄および硫黄酸化細菌により酸化される((2)および(3)式)。このような反応機構で説明されるバイオリーチングを間接機構と呼ぶ。それに対し、微生物が直接鉱石に関与し、酵素的にバイオリーチング反応が進行するとする直接機構もうたわれているが、現在では間接機構が主流となっている<sup>2)</sup>。



バイオリーチングに使用される微生物は、鉄および硫黄を酸化する能力を有する。このような微生物のうち、最も

長く、かつ多くの研究がなされてきたのが *Acidithiobacillus ferrooxidans*<sup>3)</sup> である。この細菌は、好酸性化学合成独立栄養細菌であり、二価鉄イオンを三価鉄イオンへと酸化することで生育に必要なエネルギーを獲得し、二酸化炭素を炭素源とする。また、菌株によっては、元素硫黄をはじめとする還元型硫黄化合物を硫酸まで酸化することもできる。その特性のため、*At.ferrooxidans* は長らくバイオリーチングの中心的役割を果たしていると考えられてきた。

その後、様々な鉄ならびに硫黄酸化細菌が単離・分離され、また、分子生物学的手法の発展に伴い、バイオリーチング現場における微生物群叢解析が進んだ結果、バイオリーチング反応における中心的な鉄酸化細菌は、*At.ferrooxidans* とは異なることが示された<sup>4)</sup>。その中で、高温状態を保つタンクリーチング反応槽においては、好熱性の古細菌が大きな役割を果たしていることが示唆されている<sup>5)</sup>。

Table 1にこれまでに示されてきた高温および中温域でのバイオリーチングによる銅浸出の研究例をまとめる。表からもわかるように高温条件において行われたバイオリーチングでは、70%以上の浸出率を示す一方、中温条件では最大でも60%の銅浸出率にとどまっている。また、反応時間の面でも高温条件においては短い時間で高い浸出率を示すことが見て取れる。

そこで、ここではバイオリーチングに関与する好熱性古細菌を中心に最も湿式製錬に適用するのが困難であるとされる黄銅鉱のバイオリーチングについて述べる。

### 2 黄銅鉱浸出メカニズム

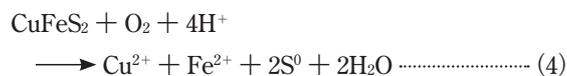
黄銅鉱は銅鉱石として最も大きな埋蔵量を有しており、銅資源の中心的存在である。鉱石品位が高い場合は、自溶炉による乾式製錬プロセスにより溶解させ、最終的に電気精錬されるのが主体である。採鉱や精鉱の過程において発生するズ

リや尾鉱中には、低品位ながらも有価金属を含み、また近年では産出される銅精鉱品位も低下しており、乾式製錬プロセスではコスト高になってきている。しかしながら、黄銅鉱は銅鉱石の中で最も常温常圧下の湿式製錬プロセスに不向きな鉱物であり、このような条件下において黄銅鉱の溶解を引き起こすことが重大な研究事項となっていた。

バイオリーチングでは、(1) - (3) 式に示す反応が中心となる。この反応において、元素状硫黄が析出することになるが、これが不動態として黄銅鉱表面を覆い、反応の進行を抑制するとされてきた。*At.ferrooxidans*の場合、元素状硫黄に対する酸化能も有しているため、この不動態となる硫黄も酸化するであろうと思われていたが、実際には銅浸出率20-30%程度にしかならない。このため、黄銅鉱のバイオリーチングにおける浸出率の向上が長らく大きな研究テーマとなっている<sup>6)</sup>。

また、黄銅鉱は(1) - (3) 式以外に空気酸化され溶解する。この場合は、酸性条件下のもと、元素状硫黄を生成しながら溶解する((4) 式)。この反応は、通常、常温常圧下では大き

な反応速度を持つものではないが、二価鉄イオン存在下において促進されることが知られている。



この研究の流れから、黄銅鉱の浸出において、浸出液の酸化還元電位が大きなキーとなることが示された。Hiroyoshiら<sup>7)</sup>は三価鉄イオン過剰の高電位条件では、黄銅鉱の浸出は進行せず、二価鉄イオンが主体となる低電位条件においてより浸出が促進されることを示した<sup>8)</sup>。ここでは(5) 式に示すように、黄銅鉱はまず、二価鉄イオン存在下において、硫化銅へと変化する。その後、硫化銅は酸素あるいは三価鉄イオンにより酸化され、硫酸銅として溶出するとされる((6)、(7) 式)。

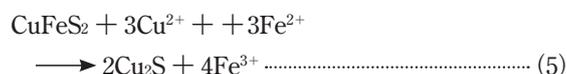
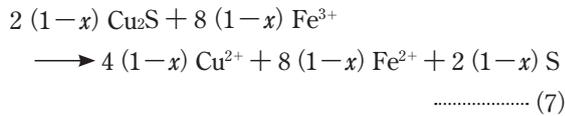
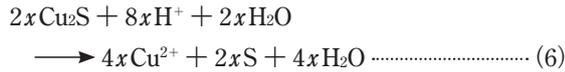


Table 1 Copper extraction in thermophilic and methophilic bioleaching

	Strain	%Cu leached	Time (d)	Reactor	% Pulp	Reference
thermophilic	<i>Sulfolobus sp.</i>	>98	14	Batch	1	24)
	Isolated (MTC)	>98	7	Batch	1	24)
	<i>Sulfobacillus spp</i>	70-85	10	Airlift	10	25)
	Mixed culture	>90	5	Continuous	12	26)
	<i>A. brierleyi</i>	>90	10	Batch	5	27)
	<i>S. solfataricus</i>	91	4.5	Batch	2	28)
	Mixed culture	90	100	Column	-	29)
mesophilic	Isolated	60	20	Batch	4	30)
	<i>At. ferrooxidans</i>	7	20	Batch	10	31)
	<i>At. ferrooxidans</i>	30	55	Batch	2.5	32)
	<i>At. ferrooxidans</i>	20	30	Batch	1	33)
	<i>Leptospirillum spp.</i>	10	40	Batch	5	34)



ここで $x$ は総硫化銅中の酸化される硫化銅のモル比である。この浸出反応は、高電位条件においては、(5)式の第一段階の硫化銅への反応が抑制され、結果的に黄銅鉱浸出が抑制される。すなわち、*At.ferrooxidans*のような鉄酸化細菌が存在すると、浸出液中の鉄イオンをほぼすべて酸化してしまい、浸出液環境を黄銅鉱浸出に適しさない条件へと変化させてしまうことになり、黄銅鉱浸出において鉄酸化細菌の存在は抑制となるとされる<sup>9)</sup>。

### 3 バイオリーチングに関与する微生物

Table 2にバイオリーチングに関与する代表的な細菌および古細菌を示す。バイオリーチングに関与する微生物は、硫酸酸性の強酸性環境を増殖至適条件として持ち、また鉄イオンあるいは還元型硫黄化合物の酸化能を有している。このような生物反応より生育に必要なエネルギーを獲得している。先に述べた*At.ferrooxidans*<sup>3)</sup>のような化学合成独立栄養細菌のほか、有機物を資化できる従属栄養細菌も存在する。例えば、*Alicyclobacillus disulfidooxidans*<sup>10)</sup>は、鉄イオン酸化能を有するだけでなく、硫化鉱物の一つである黄鉄鉱を基質して

使用できる。その増殖には、有機物である yeast extract を増殖因子として要求し、かついくつかの有機物を資化できる能力を持つ<sup>10,11)</sup>。この細菌は、*At.ferrooxidans*と比較して高い温度条件において生育可能である。

また、高温タンクリーチング反応槽や温泉地域などから単離された高温性、あるいは好熱性の細菌・古細菌も存在する。古細菌とは、現在の生物分類体系(ドメイン説)に基づく1ドメインとして分類される微生物である。*Acidianus brierleyi*<sup>12)</sup>が米国イエローストン国立公園から単離されたのはじめとして、数多くの硫黄酸化能を有する好熱性古細菌が単離されている。独立栄養細菌の鉄酸化細菌としては、すでに紹介した*At.ferrooxidans*のほか、*Leptospirillum ferrooxidans*<sup>13)</sup>が有名である。この細菌は鉄イオンを酸化できるものの、元素硫黄は酸化できない。また*At.ferrooxidans*と同属の硫黄酸化細菌である*At.thiooxidans*<sup>3)</sup>は、これらの鉄酸化細菌と共存する場合が多い。これらはProteobacteriaに属する真正細菌である。また、グラム陽性細菌である*Alicyclobacillus*属にもいくつかの種が見出されている<sup>14-17)</sup>。この細菌は、Firmicutesに属する細菌であり、比較的高温領域においても生育でき、また種によっては強酸性条件においても生育可能である。しかしながら、いくつかの鉱山環境において生育が確認されているものの、黄銅鉱を始めとする硫化銅鉱のバイオリーチング能については、未知である。その他、40℃近傍以上に増殖至適条件を持つ細菌として、*Sulfobacillus thermosulfidooxidans*<sup>18)</sup>、*S.acidophilus*<sup>19)</sup>、*Acidimicrobium ferrooxidans*<sup>20)</sup>などが挙げられる。これらの細菌は、鉄イオンおよび還元型硫黄化合物をともに酸化することができ、そのうち*S.thermosulfidooxidans*については硫化

Table 2 Strains working on sulfide leaching

	Strain	Physiological traits	Reference
Methophiles	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	Autotrophic Fe <sup>2+</sup> /S-oxidizer, Fe <sup>3+</sup> -reducer	3)
	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	Autotrophic S-oxidizer	3)
	<i>Alicyclobacillus disulfidooxidans</i>	Heterotrophic Fe <sup>2+</sup> -oxidizer,	10)
	<i>Ferrimicrobium acidiphilum</i>	Heterotrophic Fe <sup>2+</sup> -oxidizer, Fe <sup>3+</sup> -reducer	35)
	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	Autotrophic Fe <sup>2+</sup> -oxidizer	13)
	<i>Thiomonas intermedia</i>	Mixotrophic Fe <sup>2+</sup> /S-oxidizer	36)
Moderate thermophiles	<i>Acidithiobacillus caldus</i>	(Mixotrophic) S-oxidizer	3)
	<i>Acidicaldus organivorans</i>	Heterotrophic S-oxidizer Fe <sup>3+</sup> -reducer	37)
	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	Mixotrophic Fe <sup>2+</sup> /S-oxidizer,	20)
	<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	Mixotrophic Fe <sup>2+</sup> /S-oxidizer, Fe <sup>3+</sup> -reducer	18)
	<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	Mixotrophic Fe <sup>2+</sup> /S-oxidizer, Fe <sup>3+</sup> -reducer	19)
Thermophiles	<i>Acidianus brierleyi</i>	Autotrophic S-oxidizer	12)
	<i>Sulfolobus metallicus</i>	Autotrophic S-oxidizer	21)
	<i>Metallosphaera sedula</i>	Autotrophic Fe <sup>2+</sup> /S-oxidizer,	22)

鉱物である黄鉄鉱を直接酸化することも知られている。

好熱性古細菌としては、先に述べた*A.brierleyi*のほか、*Sulfolobus metallicus*<sup>21)</sup>、*Metallosphaera sedula*<sup>22)</sup>などがある。これらの好熱性古細菌は主として元素硫黄や硫化鉱物を酸化する。*M.sedula*については鉄イオン酸化能も有しているとされる。これらの古細菌は、鉱山地域を始め、温泉地帯や高温性バイオリーチング反応槽から単離されている。黄銅鉱の浸出機構が(1)式のように進行する場合、浸出反応自体は化学反応であるため、高温条件における反応速度は大きくなる。つまり、好熱性古細菌を用いた場合に、より浸出性が向上することが期待される。実際に、*A.brierleyi*を用いた浸出試験においては、高い浸出性が示されている。しかしながら、*A.brierleyi*は鉄イオン酸化能を有していないとされ、生物学的には(2)式の反応は行われず、(4)式と(3)式による反応が支配的と考えられている。

## 4 好熱性古細菌による黄銅鉱のバイオリーチング<sup>23)</sup>

### 4.1 使用した好熱性古細菌および黄銅鉱試料と実験条件

好熱性古細菌として、*A.brierleyi* DSM1651<sup>T</sup>、*S.metallicus* DSM6482<sup>T</sup>および*M.sedula* DSM5348<sup>T</sup>を使用したバイオリーチング試験結果を示す。これらの菌株はすべてDeutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH (DSMZ : German Collection of Microorganisms and Cell Cultures) から分譲されたものであり、type strainである。本実験では、黄銅鉱として、チリ国アタカマ鉱山産の黄銅鉱精鉱を用いた。鉱石試料は、ボールミルにて粉碎後、25-47 μmに分級し、硝酸にて洗浄し、エタノール中にて乾燥させた。鉱石の品位は、銅28.9wt%、硫黄31.9wt%、鉄28.9wt%、ケイ素1.76wt%、アルミニウム0.63wt%、亜鉛0.5wt%であり、鉱石中の黄銅鉱含有率は83.4wt%であった。無機塩とyeast extractで構成された培地100mlを入れた三角フラスコに、鉱石試料1g (1% w/v)を加え、そこに各好熱性古細菌を接種して実験を行った。接種した好熱性古細菌の菌体濃度は1-1.2×10<sup>8</sup>cells/mLであった。本培地には、古細菌の基質となる鉄イオンおよび元素硫黄は含まれていない。培養温度は、65℃とした。

### 4.2 古熱性古細菌の元素硫黄および鉄イオン酸化

Fig.1およびFig.2に各好熱性古細菌による元素硫黄からの硫酸生成ならびに鉄イオン酸化挙動を示す。本実験では、黄銅鉱1% w/vを添加し、そこに元素硫黄あるいは二価鉄イオンを添加した。元素硫黄酸化では、pH2.0、元素硫黄添加10g/L、鉄イオン酸化ではpH1.6、二価鉄イオン添加1g/Lで

ある。Fig.1より、各好熱性古細菌による元素硫黄からの硫酸生成には違いが見られない。一方、Fig.2より鉄イオン酸化においては、*S.metallicus*と*M.sedula*では、二価鉄イオンは実験開始翌日にはほぼすべてが酸化された。しかし、*A.brierleyi*では、二価鉄イオンはほとんど酸化されることなく、浸出液中に残存している。しかも黄銅鉱の浸出によって生じた二価鉄イオンが酸化されないまま残ることによって二価鉄イオンが一時的に増加した。これらの結果より、好熱性古細菌による元素硫黄酸化能力はほぼ同等である一方、二価鉄イオン酸化能力は、*A.brierleyi*が極端に小さいことがわかる。

### 4.3 初期 pH による

#### 黄銅鉱のバイオリーチングに及ぼす影響

Fig.3に培養開始時のpHを1.0、1.5および2.0に調整した場合の実験結果を示す。古細菌非接種の場合、黄銅鉱からの銅浸出は、ほぼ一定の速度を持って進行するが、18日間の実験期間における浸出率は20%以下であった。この浸出率は、中温細菌である*At.ferrooxidans*によるものと大差はない。本

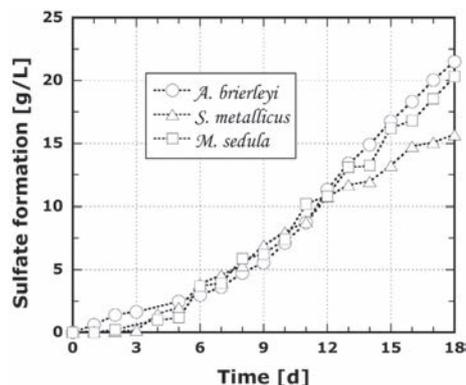


Fig.1 Sulfate formation in CuFeS<sub>2</sub> bioleaching with *A.brierleyi*, *S.metallicus* and *M.sedula* in media containing 1% of additional elemental sulfur at initial pH=2.0

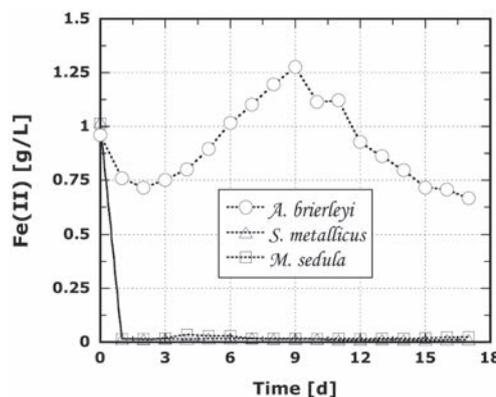


Fig.2 Ferrous ion oxidation by thermophiles in CuFeS<sub>2</sub> (1%) bioleaching at initial pH=1.6

実験では、初期に鉄イオンを添加していないため、古細菌非接種における銅浸出は酸溶解と考えることができる。

それに対し、各古細菌を接種した場合、菌種およびpH条件によって違いはあるものの、古細菌非接種の場合と比べはるかに大きな浸出率を示している。すなわち、古細菌の存在によって黄銅鉱からの銅浸出が促進されていることを示す。*A. brierleyi*の場合、初期pH1.5において最も良い浸出性を示すが、初期pHの浸出挙動に及ぼす影響は小さく、2週間以内に黄銅鉱からの銅浸出はほぼ100%に達した。一方、*S. metallicus*および*M. sedula*においては、初期pH1.0の場合に

は*A. brierleyi*と同様に高い浸出性を示すが、初期pHの上昇に伴い浸出性が低下した。しかしながら、低浸出率である実験開始から2週間以内の範囲における浸出速度は、pH1.5において最も大きくなり、一方でpH2.0では小さくなる。またこれらの初期pHにおいては、実験中期からの浸出速度の急激な増加が認められない。すなわち、初期pHによる黄銅鉱の浸出挙動へ及ぼす影響は古細菌種により異なることがわかる。

これらの実験における浸出液中の鉄イオン濃度をFig.4に示す。初期pH2.0、古細菌非接種の条件においては、浸出液中の鉄イオン濃度はほとんど変化しない。すなわち、黄銅鉱

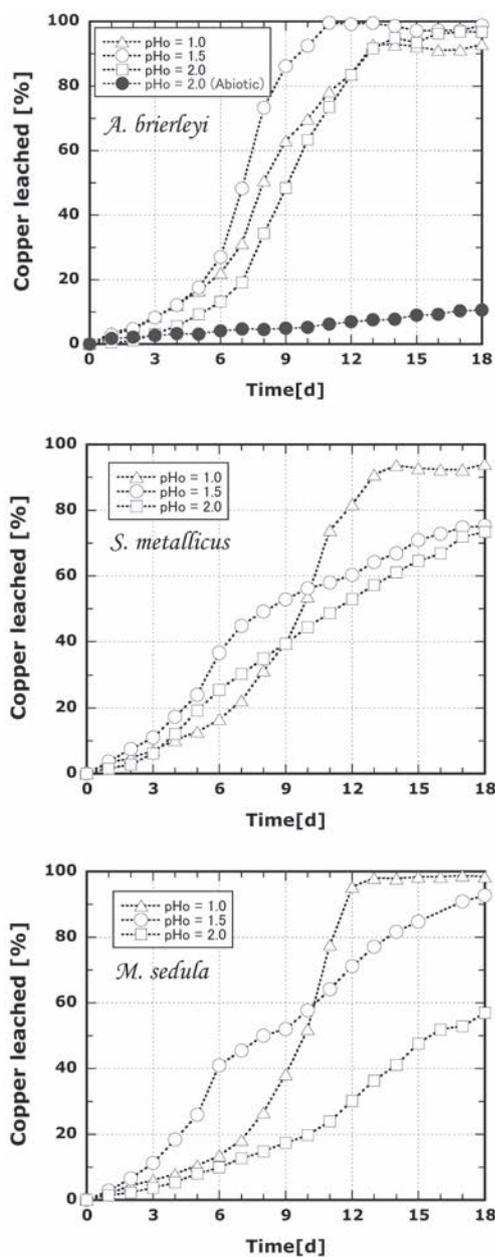


Fig.3 Comparisons of  $\text{CuFeS}_2$  leaching capacity of *A. brierleyi*, *S. metallicus*, and *M. sedula* at different initial pH conditions and no additional  $\text{S}^0$  or  $\text{Fe}^{3+}$

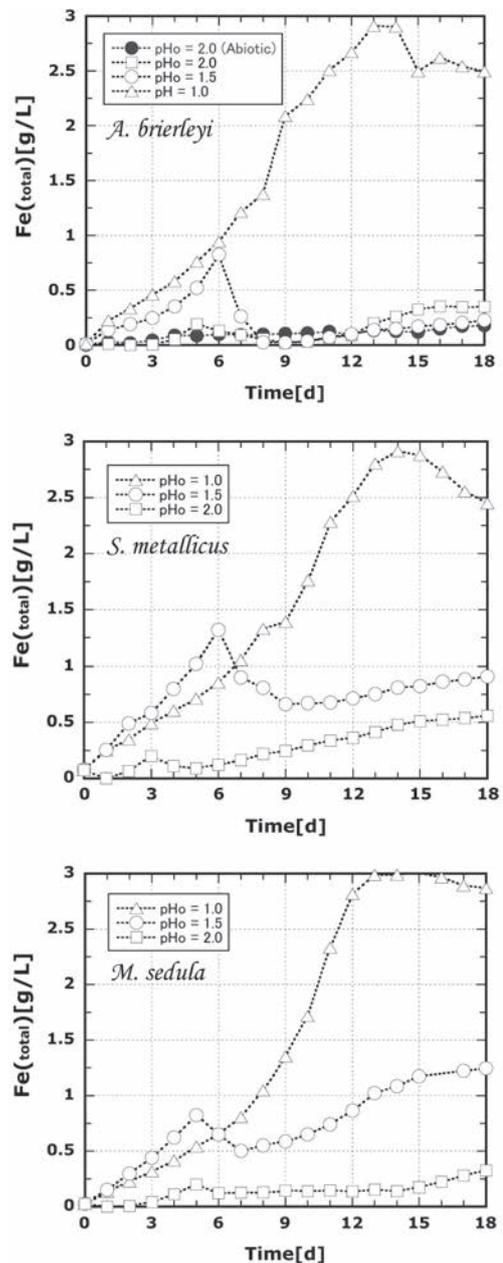


Fig.4 Comparison of the total iron in solution obtained in bioleaching with *A. brierleyi*, *S. metallicus*, and *M. sedula* at different initial pH conditions and no additional  $\text{S}^0$  or  $\text{Fe}^{3+}$

の浸出はわずかである。古細菌を接種した場合、いずれ菌株においても初期pH1.0において高い鉄イオン濃度を示している。初期pHの上昇に伴い、浸出液中の鉄イオン濃度は低い状態、あるいは途中で低下していく。これは、初期pH1.5および2.0の条件下では、二価鉄イオンが空気中の酸素あるいは好熱性古細菌の働きにより酸化され三価鉄イオンとなり、その結果ジャロサイトとして沈殿したためと考えられる。

Table 3に実験終了時の浸出液中の菌体濃度を示す。いずれの好熱性古細菌においても、初期pHの菌体濃度に及ぼす影響はほとんど見られない。すなわち、好熱性古細菌の増殖はいずれのpH条件においてもなされており、好熱性古細菌の増殖が高いほど、黄銅鉱の浸出が進行したわけではない。しかし、古細菌非接種の場合と比較すると、黄銅鉱浸出は明確に促進されており、好熱性古細菌の働きが黄銅鉱の浸出に効果的であることは明らかである。

#### 4.4 元素硫黄添加による

##### 黄銅鉱のバイオリッチングに及ぼす影響

先に示したように、黄銅鉱の浸出反応は酸要求性がある。そこで古細菌による黄銅鉱のバイオリッチングにおいて、元素硫黄を添加し、古細菌による酸生成を促し、バイオリッチング促進を検討した。使用した菌種、鉱石、培養条件は前述のとおりである。初期pHは2.0を基本とし、元素硫黄1.0g添加の場合のみ初期pH1.5とした。初期に元素硫黄を1.0、2.5、5.0および10g/Lになるように添加した。

Fig.5に結果を示す。*A.brierleyi*では、元素硫黄2.5gを添加すると銅浸出率は向上した。しかしながら、元素硫黄5.0および10g添加すると、銅浸出率は低下した。*S.metallicus*の場合、元素硫黄添加により浸出率は低下した。また、*M.sedula*の場合、元素硫黄を添加することにより銅浸出率は向上したが、1.0g添加の場合が最も浸出率が高く、添加量の増加に伴い浸出率は低下した。このように菌種によって元素硫黄添加

のバイオリッチングに及ぼす影響は異なっていた。元素硫黄を添加した場合、どの菌種においても増殖量は黄銅鉱のみの場合と比較して大きくなり、微生物の活性自体は増加している (Table 3)。

Fig.6に元素硫黄を添加した場合のバイオリッチングにおける浸出液中の鉄イオン濃度を示す。ただし、本図では初期pH2.0の場合である。いずれの菌種においても、元素硫黄を添加することにより、浸出液中の鉄イオン濃度は増加した。すなわち好熱性古細菌により元素硫黄が酸化され、pHが低下したため、三価鉄イオンの沈殿形成が抑制された。すなわち、元素硫黄の添加により、低pHかつ高濃度の三価鉄イオンが存在する状況、すなわち(1)式で示した黄銅鉱浸出が起こりやすい条件となっていたと言える。しかしながら、Fig.5にて示したように元素硫黄添加による黄銅鉱からの銅浸出速度および浸出率の向上は、元素硫黄添加量に応じるものではないことから、元素硫黄からの硫酸生成による酸供給だけでは、好熱性細菌による黄銅鉱のバイオリッチングは促進されないことがわかる。

元素硫黄を添加することにより、添加しない場合と比べ菌体濃度は増加している (Table 3)。すなわち、添加した元素硫黄が好熱性古細菌の基質となり、その増殖に寄与したものと考えられる。しかしながら、黄銅鉱の浸出が促進された場合は限られており、ここでも好熱性古細菌の活性の向上と黄銅鉱の浸出は直接的な相関が得られない。

#### 4.5 三価鉄イオン添加による

##### 黄銅鉱のバイオリッチングに及ぼす影響

黄銅鉱のバイオリッチングでは、浸出液中の三価鉄イオンにより黄銅鉱が酸化されるとされる。そこで実験初期において、三価鉄イオンを添加し、その影響を検討した。実験条件は、前述と同様であるが、初期三価鉄イオン濃度を0、4.5、7.0および14g/Lとし、初期pHは1.8とした。

Table 3 Maximum cell counts (cells/ml) in bioleaching with (1) no additional elements, (2) additional S<sup>0</sup>, and (3) additional Fe<sup>3+</sup>. Average initial biomass concentration: 1.3x10<sup>8</sup>cells/ml

	<i>A. brierleyi</i>			<i>S. metallicus</i>			<i>M. sedula</i>			
	Initial pHs	pH=1	pH=1.5	pH=2.0	pH=1	pH=1.5	pH=2.0	pH=1	pH=1.5	pH=2.0
(1)Blank		5.6x10 <sup>8</sup>	4.5x10 <sup>8</sup>	7.7x10 <sup>8</sup>	5.1x10 <sup>8</sup>	5.0x10 <sup>8</sup>	5.0x10 <sup>8</sup>	6.2x10 <sup>8</sup>	5.0x10 <sup>8</sup>	4.2x10 <sup>8</sup>
(2)[S <sup>0</sup> ]										
1.0g/L			7.6x10 <sup>8</sup>			7.5x10 <sup>8</sup>			7.1x10 <sup>8</sup>	
2.5				9.6x10 <sup>8</sup>			8.1x10 <sup>8</sup>			8.2x10 <sup>8</sup>
5.0				9.1x10 <sup>8</sup>			7.3x10 <sup>8</sup>			1.2x10 <sup>9</sup>
10				8.8x10 <sup>8</sup>			5.3x10 <sup>8</sup>			1.1x10 <sup>9</sup>
(3)[Fe <sup>3+</sup> ]*										
4.5g/L				3.8x10 <sup>8</sup>			2.9x10 <sup>8</sup>			3.5x10 <sup>8</sup>
7.0				3.1x10 <sup>8</sup>			2.7x10 <sup>8</sup>			3.3x10 <sup>8</sup>
14				2.7x10 <sup>8</sup>			2.4x10 <sup>8</sup>			3.1x10 <sup>8</sup>

\* Initial pH=1.8

Fig.7に三価鉄イオンを添加した場合の黄銅鉱からの銅浸出率を示す。いずれの菌種においても、実験開始から6日目程度までは、三価鉄イオンを添加した場合において銅浸出速度が大きい、その後銅浸出は停滞する。一方、三価鉄イオンを添加しない場合には、6日目以降に銅浸出速度が増大し、浸出率が向上する。特に*A.brierleyi*では、先に述べたようにほぼ100%の銅浸出率に到達する。実験初期においては、(1)式に示した三価鉄イオンによる黄銅鉱の酸化溶解が進行するために速度の向上が得られたが、その後、生成した元素

硫黄および極度に高い酸化還元電位のため黄銅鉱の溶解が抑制されたと推定される。しかし*A.brierleyi*においては、黄銅鉱から溶解してきた二価鉄イオンは、生物学的にはほとんど酸化されないため、鉄イオンの一部は二価鉄イオンとして残存し、酸化還元電位の低下が期待されたものの、黄銅鉱浸出の促進は見られなかった。これは、黄銅鉱浸出に伴い形成される元素硫黄や、三価鉄イオンが沈殿して生成されるジャロサイトによって、黄銅鉱表面に不動態が形成されることが理由として考えられる。

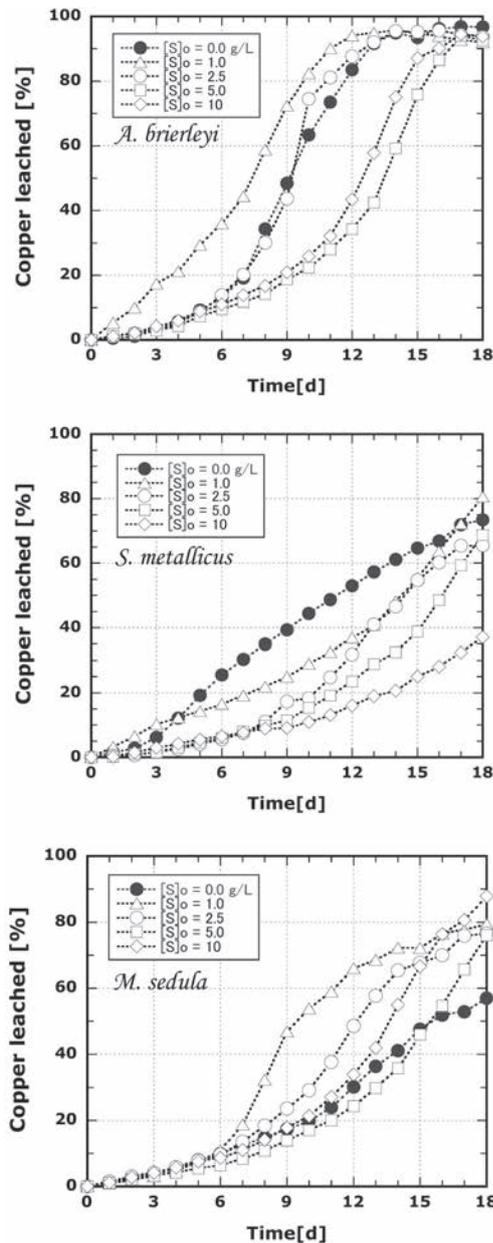


Fig.5 Effect of elemental sulfur (S) addition on the capacity of *A.brierleyi*, *S.metallicus* and *M.sedula* to leach Cu from  $\text{CuFe}_2\text{S}_2$  in media at initial pH=2 for the cases of  $[\text{S}]_0=0.0$  (●),  $[\text{S}]_0=2.5$  (○),  $[\text{S}]_0=5.0$  (□) and  $[\text{S}]_0=10\text{g/L}$  (◇); and initial pH=1.5 for the case of  $[\text{S}]_0=1\text{g/L}$ (△) addition

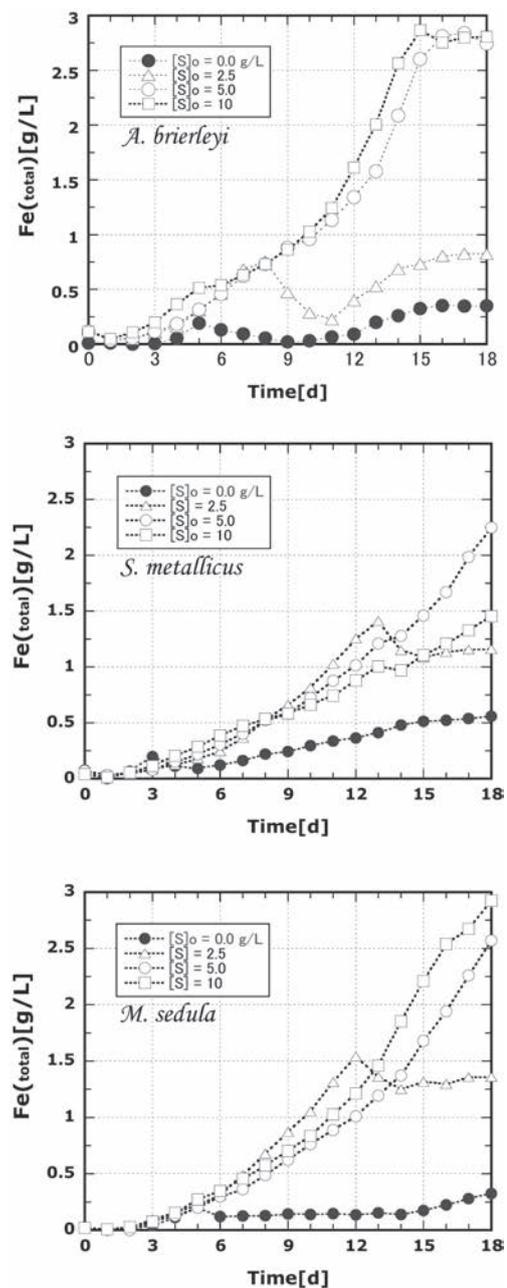


Fig.6 Effect of elemental sulfur (S) addition on the total iron in solution obtained with *A.brierleyi*, *S.metallicus* and *M.sedula* in media at initial pH=2

Fig.7に三価鉄イオンを添加した場合の黄銅鉱からの銅浸出率を示す。いずれの菌種においても、実験開始から6日目程度までは、三価鉄イオンを添加した場合において銅浸出速度が大きい、その後銅浸出は停滞する。一方、三価鉄イオンを添加しない場合には、6日目以降に銅浸出速度が増大し、浸出率が向上する。特に*A.brierleyi*では、先に述べたようにほぼ100%の銅浸出率に到達する。実験初期においては、(1)式に示した三価鉄イオンによる黄銅鉱の酸化溶解が進行するために速度の向上が得られたが、その後、生成した元素

硫黄および極度に高い酸化還元電位のため黄銅鉱の溶解が抑制されたと推定される。しかし*A.brierleyi*においては、黄銅鉱から溶解してきた二価鉄イオンは、生物学的にはほとんど酸化されないため、鉄イオンの一部は二価鉄イオンとして残存し、酸化還元電位の低下が期待されたものの、黄銅鉱浸出の促進は見られなかった。これは、黄銅鉱浸出に伴い形成される元素硫黄や、三価鉄イオンが沈殿して生成されるジャロサイトによって、黄銅鉱表面に不動態が形成されることが理由として考えられる。

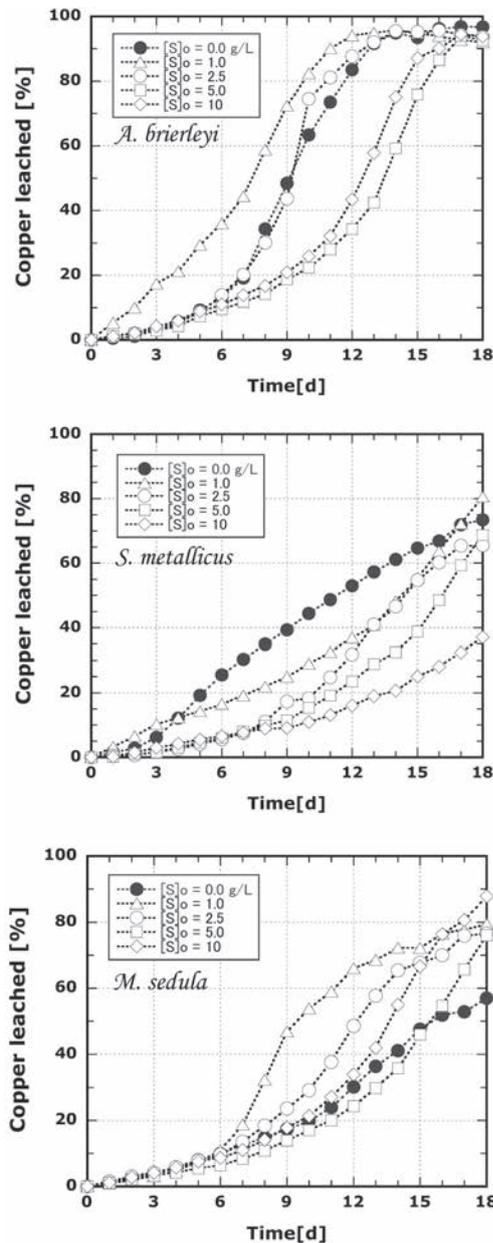


Fig.5 Effect of elemental sulfur (S) addition on the capacity of *A.brierleyi*, *S.metallicus* and *M.sedula* to leach Cu from  $\text{CuFe}_2\text{S}_2$  in media at initial pH=2 for the cases of  $[\text{S}]_0=0.0$  (●),  $[\text{S}]_0=2.5$  (○),  $[\text{S}]_0=5.0$  (□) and  $[\text{S}]_0=10\text{g/L}$  (◇); and initial pH=1.5 for the case of  $[\text{S}]_0=1\text{g/L}$  (△) addition

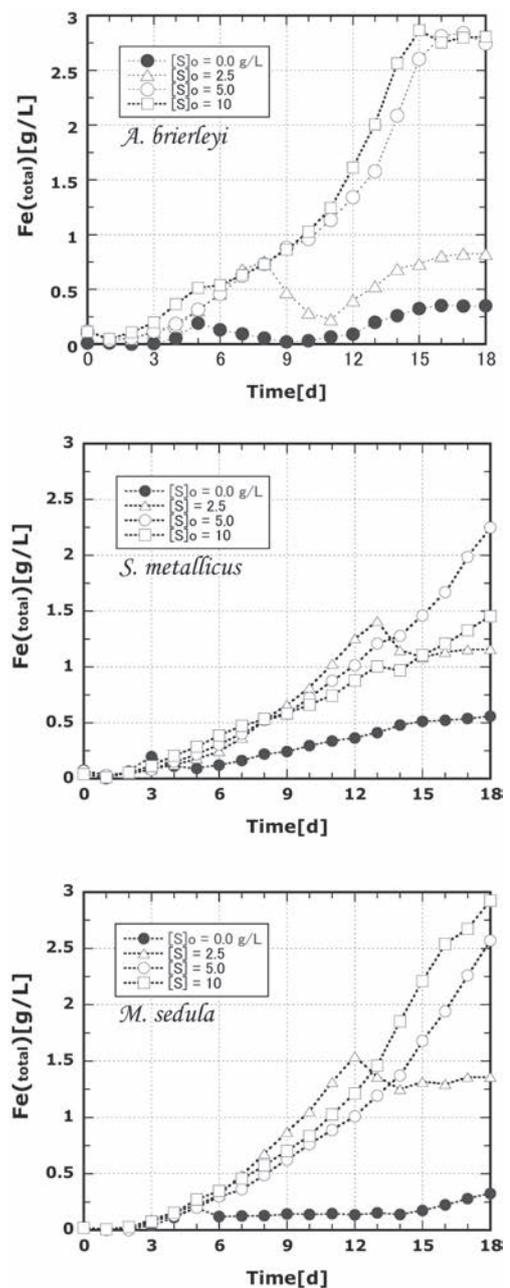


Fig.6 Effect of elemental sulfur (S) addition on the total iron in solution obtained with *A.brierleyi*, *S.metallicus* and *M.sedula* in media at initial pH=2

- 12) A.Segerer, A.Neuner, J.K.Kristjansson and K.O.Stetter : Int.J.Syst.Bacteriol., 36 (1986) 4, 559.
- 13) H.Hippe : International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 50 (2000) , 501.
- 14) T.Imperio, C.Viti and L.Marri : International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 58 (2008) , 221.
- 15) C.Y.Jiang, Y.Liu, Y.Y.Liu, X.Y.You, X.Guo and S.J.Liu : International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 58 (2008) , 2898.
- 16) A.Yahya, K.B.Hallberg and D.B.Johnson : Archives of Microbiology, 189 (2008) 4, 305.
- 17) X.Guo, X.Y.You, L.J.Liu, J.Y.Zhang, S.J.Liu and C.Y.Jiang : International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 59 (2009) , 2415.
- 18) T.P.Turova, A.B.Poltoraus, I.A.Lebedeva, E.S.Bulygina, I.A.Tsaplina, T.I.Bogdanova and G.I.Karavaiko : Microbiology, 64 (1995) 3, 306.
- 19) P.R.Norris, D.A.Clark, J.P.Owen and S.Waterhouse : Microbiology-Uk, 142 (1996) 775.
- 20) D.A.Clark and P.R.Norris : Microbiology-Uk, 142 (1996) , 785.
- 21) G.Huber and K.O.Stetter : Systematic and Applied Microbiology, 14 (1991) 4, 372.
- 22) G.Huber, C.Spinnler, A.Gambacorta and K.O.Stetter : Systematic and Applied Microbiology, 12 (1989) 1, 38.
- 23) J.Vilcaez, K.Suto and C.Inoue : Miner.Eng., 21 (2008) 15, 1063.
- 24) A.Rubio and F.J.G.Frutos : Miner.Eng., 15 (2002) 9, 689.
- 25) S.M.Mousavi, S.Yaghmaei, M.Vossoughi, A.Jafari and S.A.Hoseini : Hydrometallurgy, 80 (2005) 1-2, 139.
- 26) P.D' Hugues, S.Foucher, P.Galle-Cavalloni and D.Morin : International Journal of Mineral Processing, 66 (2002) 1-4, 107.
- 27) Y.Konishi, M.Tokushige, S.Asai and T.Suzuki : Hydrometallurgy, 59 (2001) 2-3, 271.
- 28) J.J.Plumb, B.Gibbs, M.B.Stott, W.J.Robertson, J.A.E.Gibson, P.D.Nichols, H.R.Watling and P.D.Franzmann : Miner.Eng., 15 (2002) 11, 787.
- 29) J.Petersen and D.G.Dixon : Miner.Eng., 15 (2002) 11, 777.
- 30) K.A.Third, R.Cord-Ruwisch and H.R.Watling : Hydrometallurgy, 57 (2000) 3, 225.
- 31) M.Q.Qiu, S.Y.Xiong, W.M.Zhang and G.X.Wang : Miner. Eng., 18 (2005) 9, 987.
- 32) D.Bevilaqua, A.Leite, O.Garcia and O.H.Tuovinen : Process Biochemistry, 38 (2002) 4, 587.
- 33) S.E.Keeling, M.L.Palmer, F.C.Caracatsanis, J.A.Johnson and H.R.Watling : Miner.Eng., 18 (2005) 13-14, 1289.
- 34) Y.Rodriguez, A.Ballester, M.L.Blazquez, F.Gonzalez and J.A.Munoz : Hydrometallurgy, 71 (2003) 1-2, 47.
- 35) D.B.Johnson, P.Bacelar-Nicolau, N.Okibe, A.Thomas and K.B.Hallberg : International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 59 (2009) , 1082.
- 36) D.Moreira and R.Amils : Int.J.Syst.Bacteriol., 47 (1997) 2, 522.
- 37) D.B.Johnson, B.Stallwood, S.Kimura and K.B.Hallberg : Archives of Microbiology, 185 (2006) 3, 212.

(2010年3月15日受付)