

微生物を用いる湿式冶金—バイオリーチング—

上村 一雄*・金尾 忠芳

携帯電話、デジタルカメラ、ゲーム機器、パソコン、液晶テレビ、ハイブリッドカー。これらの製品は日々進歩を遂げ、新製品が次々と市場に投入されているが、その機能や性能を高めるために、レアメタルが使用されている。レアメタルは、存在量や流通量が非常に少ない希少（レア）な非鉄金属のことをいう。その希少性と産業での需要の増大から、これらの権益や需給の動向に世界の注目が集まっている。では、昔から馴染みのある金属は大丈夫なのか。現状においては、埋蔵量に対して消費スピードが上回っていることが示唆されている。特に、人類がもっとも古くから使用している金属の一つである銅の消費量の拡大に対しては、新聞やビジネス誌でも時々取り上げられている。このような金属資源の枯渇問題を解決するための方策として、リサイクル効率を上げることや、代替可能な金属や材料の開発もあげられるが、これまで技術的に資源として利用できなかった低品位の金属資源からの金属回収技術の開発も重要となっている。本稿では、微生物の機能を利用した金属回収技術であるバイオリーチング（バクテリアリーチング）の概要を紹介することとする。

金属回収技術

銅、亜鉛、鉛、ニッケル、コバルト、クロム、マンガンなどの金属は、黄銅鉱（ CuFeS_2 ）、輝銅鉱（ Cu_2S ）、閃亜鉛鉱（ ZnS ）、方鉛鉱（ PbS ）などの硫化鉱石として地殻に存在している。採掘された硫化鉱石は、選鉱・製錬の工程を経て商品である地金に加工される。銅の場合には、採掘された銅鉱石は、選鉱（主に浮遊選鉱）によって一次硫化鉱（黄銅鉱など）、二次硫化鉱（輝銅鉱など）、酸化鉱（赤銅鉱 Cu_2O 、クジャク石 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ など）の3種類に分けられる。選鉱された鉱石からの銅の製錬には、大きく二つの方法が使用されている。一つは「乾式製錬法」で、一次硫化鉱である黄銅鉱などの硫化銅鉱に対して有効な方法であり、熱処理による化学反応によって鉄や硫黄などの不純物を取り除いたのち、電解精製工程を経て電気銅を生産する方法である（図1）。乾式精錬法は、金属含有率の高い高品位の鉱石を使用しないと経済的に成立しない。もう一つの製錬方法は「湿

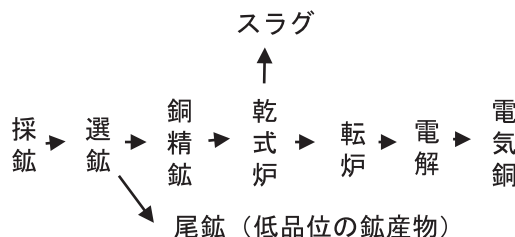


図1. 硫化銅鉱石の乾式冶金法的主要な工程

式製錬法」で、酸化鉱から硫酸酸性溶液で銅を浸出（リーチング）させ、有機溶媒を使って銅イオンのみを抽出し、最終的に電解採取によって電気銅を生成させる方法（solvent extraction-electrowinning, SX-EW法）である。リーチング法は酸化鉱が酸に容易に溶けることから開発された技術であり、この方法が開発されたことによって、浮遊選鉱によって廃棄されていた酸化銅鉱（尾鉱）など低品位銅鉱石からの銅の回収が可能となった。

リーチング法には、ダンブリーチング、ヒーブリーチング、インプレースリーチング、タンクリーチングなどがある。ダンブリーチングは、乾式製錬法で経済的に処理できない低品位硫化銅鉱石（ $<0.1 \sim 0.2\% \text{ Cu}$ ）に対して行われ、鉱山周辺や谷間あるいは山の斜面に低品位銅鉱石を粉砕せず堆積させ、希硫酸を散布し、銅を浸出させる方式である。浸出液中の銅の回収には、銅イオンを鉄くずと反応させて沈殿させるセメンテーション法が使用されていた。この方法で得られた沈殿銅は不純物が多いため、浮遊選鉱と合わせて乾式製錬で処理される。ヒーブリーチングは、鉱山周辺の整地した土地に高密度ポリエチレンシートなどを用いて不透水層を作り、酸化銅鉱石を平らに積み重ねて山（ヒーブ）にした後、上部から強酸を散布することで、鉱石中の銅を浸出させる技術である（図2）。酸化鉱を対象として確立された技術であるが、現在は輝銅鉱などの二次硫化銅へも応用されている。ヒーブリーチングは、銅含量が $0.3 \sim 1\%$ の酸化銅鉱石を対象に行われている。浸出液中の銅の回収には前述の溶媒抽出/電解採取のSX-EW法が使用されている。この方法で生成される電気銅は高純度であるため、現在ではセメンテーション法で処理されてきたダンブリーチン

*著者紹介 岡山大学大学院環境生命化学研究科農生命科学専攻（教授） E-mail: kamimura@okayama-u.ac.jp

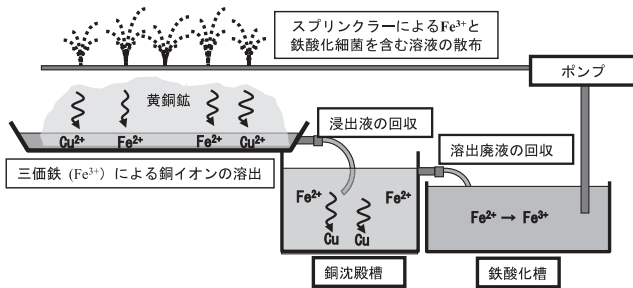
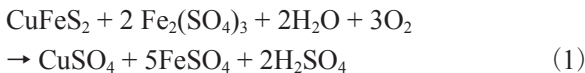


図2. 鉄酸化細菌を利用する銅鉱石のヒープリーチングの模式図。Fe³⁺が黄銅鉱に作用し、Cu²⁺とFe²⁺が生成する。銅沈殿槽では鉄セメンテーションで金属銅が沈殿として回収される。可溶性のFe²⁺は、鉄酸化槽で鉄酸化細菌によって酸化されFe³⁺に再生される。

グ浸出液からの銅の回収にも、SX-EW法が適用されるようになっている。インプレースリーチングは、高品位の鉱石を採掘した後の鉱山や露天掘をそのまま利用する方法で、採掘費がかからないというメリットがある。タンクリーチングは、文字通りタンク内で行うリーチングである。操作環境の制御が容易で、ヒープリーチングに比べて短期間で効率的な鉱石の処理ができる利点があるが、設備や操作環境の維持コストが割高なため、ヒープリーチングに適用されるよりさらに高品位の硫化鉱石でないとならば経済的に成り立たない。

黄銅鉱のリーチング

リーチング法は、酸化鉱からの金属回収技術として確立された。一方、一次硫化鉱である黄銅鉱 (CuFeS₂) の場合には、硫酸による浸出速度が非常に遅く、10年から20年たっても10~40%しか浸出されないと推定されている。したがって、黄銅鉱 (CuFeS₂) のヒープリーチングはまだ実用化されていない。このような鉱石から銅を浸出させるためには、硫酸第二鉄 [Fe₂(SO₄)₃] のようなFe³⁺イオンが必要である。Fe³⁺が黄銅鉱に作用すると式(1)のような反応が生じて銅が硫酸銅として浸出される。Fe³⁺は還元されてFe²⁺になる。



この方法で鉱石からの銅の浸出を連続的に進行させるためには、Fe²⁺をFe³⁺に再酸化しないといけない。浸出液はpH 2.0付近の硫酸酸性であるため、Fe²⁺は自然酸化されない。ところが、Fe²⁺の酸化によってエネルギーを獲得して独立栄養的に生育する好酸性の鉄酸化細菌は、このpH環境でFe²⁺をFe³⁺に変換することが可能であり、この細菌の作用を使うことによって連続的に銅の

浸出が可能となる。このように、Fe³⁺による金属の浸出作用に細菌を利用する技術を「バクテリアリーチング」あるいは「バイオリーチング」と呼ぶ。バクテリア以外にもアーキアもリーチングに関与しているので、本稿では「バイオリーチング」を用語として用いることにする。

バイオリーチングの歴史

銅鉱石の自然浸出によって生じた浸出液からセメンテーションによって銅を回収することは、スペインのRio Tinto鉱山において、過去数世紀にわたって行われてきた。また、小規模ながら、米国、カナダ、スウェーデン、ドイツや中国などでも実施されてきた。日本でも小坂鉱山などで実施されたようである¹⁾。銅イオンを含んだ鉱水の生成に微生物が関与しているということが報告されたのは1947年である²⁾。その後、1951年に最初の好酸性鉄硫黄酸化細菌、*Thiobacillus ferrooxidans*が単離された³⁾。この細菌は、pH 2.0~3.0で良好に生育し、Fe²⁺あるいは還元型無機硫黄化合物 (H₂S, S₂O₃²⁻, S₄O₆²⁻, SO₃²⁻, S⁰) の酸化によって得られるエネルギーを用いて、CO₂を固定して生育する化学合成独立栄養細菌である。鉱水中の鉄イオンや銅イオンなどがどのようにして生成したか、すなわち硫化鉱石の酸化にこの細菌がどのように関与しているかが明らかにされたのは、その細菌の単離からそう遅くはなかった。1954年に、ユタ州の鉱山から流出していた鉱水から単離された鉄酸化細菌 *T. ferrooxidans* が、黄鉄鉱 (FeS₂) と銅鉱石を酸化し、銅イオンを溶液中に浸出することが報告された⁴⁾。*T. ferrooxidans* は、1972年に *Leptospirillum ferrooxidans* が発見されるまで⁵⁾、唯一の好酸性の鉄酸化細菌であったため、硫化鉱石のバイオリーチングの機構解明に関する研究の多くは、この細菌を使用して行われた。*T. ferrooxidans* は、中温性の硫黄酸化細菌 *Thiobacillus thiooxidans* と中等度高温性の硫黄酸化細菌 *Thiobacillus caldus* とともに新属 *Acidithiobacillus* 属に再分類された⁶⁾。この2種の好酸性の硫黄酸化細菌もバイオリーチング環境中で検出され、バイオリーチングにおいて重要な役割を演じる細菌として多くの研究がなされている。*A. thiooxidans* は1922年に土壌細菌として分離されていたが、鉱水中から培養によって検出される主要な硫黄酸化細菌であった。*A. caldus* は、1994年に炭鉱の集積培養液から単離された。

これらの細菌が単離された時代に、特定の現象に関与している微生物を明らかにするためには、その現象を説明可能な性質を持った微生物の単離が唯一の手段だった。しかし、微生物の単離は、単離方法に依存するため、

生態系の主要な微生物の検出や特定の現象を引き起こしている原因微生物の検出に必ずしも有効とは言えない⁷⁾。現在は、次世代シーケンサを用いた解析に代表されるように、分子生物学的手法で比較的容易にその生態系で優勢で、原因微生物である微生物を決める(推定する)ことができる。鉱水の微生物叢の解析によって、鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌と推定される培養できない細菌が優勢な微生物として検出される例が多く報告されているので⁸⁾、鉱水から単離された*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *A. caldus*, *L. ferrooxidans*などは、必ずしも優勢な微生物ではなかったかもしれない。しかし、初期のバイオリーチング研究は、これらの鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌を用いて行われた。

鉱工業においてバイオリーチングが商業的に利用されるようになったのは、米国のコネチカット銅会社のZimmerleyらが、1958年に「鉄酸化細菌を利用するサイクリックな金属溶出法」という米国特許を取得してからである⁹⁾。これを契機に、微生物を利用して、鉱石から金属を浸出させる方法、「バイオリーチング」が新しい鉱業技術として認識されるようになった。この方法は、設備費、操業費、人件費などが少なく済み、低品位鉱石、鉱石採掘跡や露天堀跡なども対象とすることができる。また、環境的にも従来の乾式製錬法に比べて非常に優れているので世界中で適用されるようになった。

バイオリーチングの機構

硫化鉱石のバイオリーチングには直接機構と間接機構の二つの機構が提案されてきた¹⁰⁾。直接機構では、鉱石表面に付着した鉄酸化細菌が触媒として作用し、直接浸出を引き起こす。一方、 Fe^{3+} によって触媒される化学的酸化反応によって、元素硫黄(S^0)や Fe^{2+} が硫化鉱石から浸出される機構は間接機構と呼ばれている。間接機構では、鉄酸化細菌は、浸出された Fe^{2+} を触媒作用のある Fe^{3+} に再生するために働いているだけである。直接機構が関与しているという報告が多くなされてきたが、これまでにその存在を支持する明確な証拠が見つかっておらず、現在ではこの機構は存在しないと考えられている¹⁰⁾。

一方、現在では「接触リーチング (contact leaching)」と「非接触リーチング (non-contact leaching)」と呼ばれる様式が提案されている¹⁰⁾。非接触リーチングは、間接機構と同様の作用機構であり、 Fe^{3+} の化学的浸出作用によって生じた Fe^{2+} の酸化に、浮遊している鉄酸化細菌が関与している。一方、接触リーチングは、大部分の鉄酸化細菌が細胞外ポリマーを介して鉱石表面に付着していることから提案された機構である。この機構では、

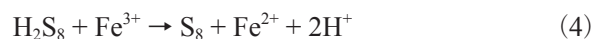
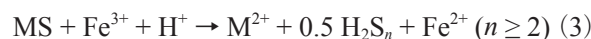
金属の浸出を引き起こすような電気化学的プロセスが硫化鉱石と細菌細胞との間で生じていると提案されているが、まだその機構には疑問点が多く残されている。この二つの機構は鉄の酸化還元に関連した反応を説明するために用いられているが、バイオリーチングでは硫黄化合物の変換も重要な因子である。浮遊細胞による還元型硫黄化合物の変換に関連する反応と鉄の酸化還元に関連する反応をまとめた機構として、協同リーチング (cooperative leaching) という用語も提案されている¹⁰⁾。

硫化鉱石の硫黄成分の変換

硫化鉱石の硫黄成分の変換には化学反応が含まれており、 Fe^{3+} が触媒する硫化鉱石からの硫黄成分の浸出機構としてチオ硫酸機構とポリスルフィド機構が提案されている¹⁰⁾。黄鉄鉱(FeS_2)や MoS_2 , WS_2 などの場合には、硫黄成分はチオ硫酸機構によって浸出される。黄鉄鉱からの浸出機構はもっとも詳しく研究されている。まず、酸化剤である Fe^{3+} の攻撃で、黄鉄鉱の硫黄部分が酸化され、下記(式2)に示したように、チオ硫酸($S_2O_3^{2-}$)と Fe^{2+} が生じる。チオ硫酸は、テトラチオン酸($S_4O_6^{2-}$)に酸化されたのち、生物学的あるいは無生物的反応で元素硫黄、亜硫酸などに分解され、最終的に硫酸に変換される。チオ硫酸をテトラチオン酸に変換するチオ硫酸デヒドロゲナーゼとテトラチオン酸をチオ硫酸、硫酸と元素硫黄に変換するテトラチオン酸加水分解酵素が*A. ferrooxidans*から精製され、それらの遺伝子も決定されている^{11,12)}。



一方、 As_2S_3 , AsS_4 , $CuFeS_2$, FeS , MnS_2 , PbS , ZnS などの硫化鉱石の場合には、ポリスルフィド機構によって溶解される。これらの硫化鉱石の硫黄部分は、ポリスルフィドを介して元素硫黄に変換される(式3および4)。元素硫黄は不活性だが、自然環境下では生物学的に(硫黄酸化細菌などの作用で)硫酸に酸化される(式5)。



上記の式3および4で示した硫化鉱石からの元素硫黄の生成は化学反応であり、リーチング微生物の役割は、この反応で生じた Fe^{3+} の再生と式5の硫黄の酸化である。

鉄酸化細菌以外にバイオリーチングの効率を上げるうえで重要な役割を演じるのが、硫黄化合物を硫酸に変換

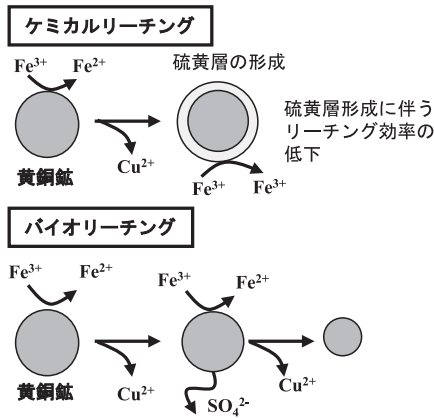


図3. ケミカルリーチングにおける硫黄層の形成とバイオリーチングにおける硫黄酸化細菌による硫黄の酸化.

する好酸性の硫黄酸化細菌である。もし硫黄酸化微生物が存在しなかったら、硫化鉱石の浸出によって形成された硫黄は、分解されずに蓄積することになる。形成された元素硫黄は不溶性であるため、硫化鉱石表面に蓄積して硫黄の膜が形成される(図3)。硫黄膜形成は、硫化鉱石表面の電気化学的性質の変化を引き起こし、 Fe^{3+} の拡散速度を減少させることになり、結果的にバイオリーチング効率の低下を招くことになる。したがって、バイオリーチングでは、好酸性の鉄酸化細菌に加えて、好酸性の硫黄酸化細菌が必要となる。リーチング現場では、*A. thiooxidans*や*A. caldus*などの硫黄酸化細菌が検出され、元素硫黄の変換への関与が明らかにされている。

バイオリーチングに使用される微生物

バイオリーチングに使用される微生物とバイオリーチングにおけるそれらの微生物の役割については、すでに簡単に本誌で紹介した¹³⁾。一般に、金属鉱石や鉱床中には有機物は存在していないので、バイオリーチングに利用される微生物は、化学合成独立栄養細菌である。また、金属鉱石からの浸出液は硫酸酸性で、重金属イオン濃度も高くなることから、特に耐酸性が高く、重金属耐性も高い細菌が適している。

バイオリーチングで中心的な役割を演じる鉄酸化細菌として研究されてきたのは、二価鉄と還元型硫黄化合物の両方を酸化できる*A. ferrooxidans*である。これまでに分離された細菌の系統解析の結果、*A. ferrooxidans*は4つのサブグループに分類されることが明らかとなった。この中には低温環境下のバイオリーチング現場で優勢な鉄酸化細菌として検出され、*Acidithiobacillus ferrivorans*と新たに命名された好冷性の鉄酸化細菌が含まれている。しかし、バイオリーチングにおける*L. ferrooxidans*

の役割の重要性もその発見(1972年)後、徐々にではあるが認識されるようになってきた。この細菌は、*A. ferrooxidans*と異なり硫黄の酸化能がない。 Fe^{2+} の豊富な培地での生育は*A. ferrooxidans*より遅いため、*A. ferrooxidans*と*L. ferrooxidans*の両方の細菌を含んだ試料からは*L. ferrooxidans*を集積するのは難しい。バイオリーチングにおける*L. ferrooxidans*の重要性が最初に認識されたのは、*L. ferrooxidans*と硫黄酸化細菌*A. thiooxidans*の混合培養液が*A. ferrooxidans*よりも速く黄鉄鉱を酸化できることであった。*L. ferrooxidans*が硫化鉱石に付着する性質を持っていること、 Fe^{2+} に対する親和性が高いこと(K_m が、*A. ferrooxidans*では1.34 mMであるのに対して、0.25 mM)。基質の酸化生成物である Fe^{3+} は鉄酸化細菌の生育を阻害するが、 Fe^{3+} に対する低い親和性(K_i が*A. ferrooxidans*では3.10 mMであるのに対して、42.8 mM)を示すことも、*L. ferrooxidans*がバイオリーチングで重要な微生物であることを説明するのに用いられている。フィールド試料の評価と実験室での研究によって、*L. ferrooxidans*は、バイオリーチングにおいて*A. ferrooxidans*に匹敵する能力を持っていると認識されるようになり、鉄酸化細菌として、*A. ferrooxidans*よりも*L. ferrooxidans*が優勢なバイオリーチングプラントも報告されている¹⁰⁾。

硫化鉱石を可溶化できる微生物(リーチング微生物)として、*A. ferrooxidans*や*L. ferrooxidans*以外に、pH 3.0以下で生育し、還元型硫黄化合物あるいは二価鉄を酸化できる好酸性の細菌あるいはアーキアが多く知られている¹⁴⁾。黄鉄鉱の含量の高い鉱石のバイオリーチングにおいては、鉱石堆積層深部では、硫化鉱石の酸化・浸出に伴う発熱で、50°C以上の高温の場所が存在する。このような条件下では、中温性の鉄酸化細菌は使用できない。また、冷却に要するコストを削減できる点で、好熱性細菌の利用は経済的に有用である。超高熱性のアーキアが発見されたのは1960年代で、低pH、高温、高濃度の金属が含まれる環境に対して耐性を示すという、ユニークな性質を持っていた。黄鉄鉱のリーチング効率と温度との関係を調べた報告によると、中温性の*A. ferrooxidans*の場合には30日の回分操作で銅の溶出率が20%程度、生育温度55°Cの好熱性アーキアの場合には30%程度、*Sulfolobus* (68°C)では、80%以上の銅浸出が28日後に達成される。同様に好熱性アーキア*Acidianus brierleyi* (65°C)では10日間で銅浸出率が100%に達する¹⁵⁾。他の硫化鉱石に対しても好熱性アーキアの浸出能は中温性細菌に比べて優れている。近年、好酸性・好熱性のアーキア*Acidianus sulfidivorans*が単離された。このアーキ

アは、pH 0.35～3.0、温度 45～83°C で黄鉄鉱、黄銅鉱、硫砒鉄 (FeAsS) などの硫化鉱石を酸化して増殖できるため、*A. brierleyi* よりもさらに高効率に、黄銅鉱からのバイオリーチングが可能であることが指摘されている¹⁶⁾。

最後に

本稿では、主に銅鉱石のバイオリーチングを紹介した。銅以外にも金、銀、コバルト、ウラン、亜鉛、モリブデンなどもバイオリーチングで製錬されているが、銅鉱石の大部分を占める一次硫化鉱である黄銅鉱のリーチングは商業プロセスとして実用化されていない。低品位の黄銅鉱を効率的にバイオリーチングで製錬することができる技術が確立されれば、銅資源の確保もこれまで以上に容易になると考えられる。国際的な金属資源の需要拡大に伴い、金属資源を獲得するための国際競争も激化している。天然資源の乏しい我が国においては、未開発の鉱物資源である海底熱水鉱床、マンガング塊やコバルト・リッチ・クラスト鉱床からの金属の精錬にバイオリーチング技術の適用が試みられている¹⁵⁾。陸上の鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌は塩の存在下ではその活性が著しく阻害される。塩を含む硫化鉱石の精錬にバイオリーチングを適用するために、好酸性・耐塩性の鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌の利用も検討されている。バイオリーチングは、金属の浸出速度が遅いという欠点はあるが、省エネルギー

ギー、低コストで実施でき、低炭素時代にふさわしい湿式製錬法であるので、さらなる技術開発によって、非鉄金属の安定供給に貢献できるものと期待される。

文 献

- 1) 今井和民：独立栄養細菌，化学同人 (1984)。
- 2) Colmer, A. R. and Hinkle, M. E.: *Science*, **106**, 253 (1947)。
- 3) Temple, K. L. and Colmer, A. R.: *J. Bacteriol.*, **62**, 605 (1951)。
- 4) Bryner, L. C. *et al.*: *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2587 (1954)。
- 5) Markosyan, G. E.: *Biol. J. Armenia*, **25**, 26 (1972)。
- 6) Kelly, D. P. and Wood, A. P.: *Int. J. Syst. Evol. Microbiol.*, **50**, 511 (2000)。
- 7) 上村一雄：微生物増殖学の現在・未来，p. 427，地人書館 (2008)。
- 8) Wang, Y. *et al.*: *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **78**, 1274 (2014)。
- 9) Zimmerley, S. R. *et al.*: US Patent 2,829,964 (1958)。
- 10) Vera, M. *et al.*: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **97**, 7529 (2013)。
- 11) Kanao, T. *et al.*: *J. Biotechnol.*, **132**, 16 (2007)。
- 12) Kikumoto, M. *et al.*: *Appl. Environ. Microbiol.*, **79**, 113 (2013)。
- 13) 上村一雄，金尾忠芳：生物工学，**92**, 315 (2014)。
- 14) Johnson, D. B.: *FEMS Microbiol. Ecol.*, **81**, 2 (2011)。
- 15) 小西康裕：Journal of MMIJ, **124**, 844 (2008)。
- 16) Brierley, C. L. and Brierley, J. A.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **97**, 7543 (2013)。