

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05352

研究課題名（和文）ヨウ化物酸化微生物を用いた金の原位置バイオリーチングの開発

研究課題名（英文）Development of in-situ bioleaching of gold ore using iodide-oxidizing bacteria

研究代表者

菅井 裕一（Sugai, Yuichi）

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：70333862

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金鉱石から金を浸出させるヨウ素を生成するヨウ化物酸化細菌を用いて、地下原位置で金を浸出させ、その浸出液を地上に回収する金の原位置回収技術の確立を目標としている。ヨウ化物が豊富に含まれる我が国の水溶性天然ガス田において8株のヨウ化物酸化細菌を分離し、このうち3株が金鉱石に含まれる9割以上の金を浸出させ、最も優れた菌株は5日間で9割以上の金を浸出させた。また、ヨウ化物酸化細菌の金浸出に最適な培養条件を検討して明らかにした。さらに、同微生物の増殖、ヨウ化物酸化挙動ならびに金浸出挙動を表わす数値モデルを構築し、ヨウ化物酸化細菌を用いた金の原位置回収技術に関する数値シミュレーターを開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究結果によれば、1gの金を浸出するのに必要十分なヨウ化物と栄養源に係るコストは約3,600円と試算され、経済性についても本技術の可能性が示された。さらに栄養源として用いた成分は海水に類似しており、それを海水で代用できれば、さらなるコストダウンが可能となり、より現実的な技術となりうることを示している。これまで、地下原位置リーチングの研究対象は専らウランならびに銅に限られていたが、本研究に用いた微生物を利用するマイルドな条件下での金浸出であれば原位置でのリーチングに適用可能であり、金の地下原位置リーチング技術研究を大きく進展させる意義深い研究成果を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：This study was carried out to develop an in-situ gold leaching technology using iodide-oxidizing bacteria which oxidates iodide into iodine which can leach gold from gold ore. Eight strains of iodide-oxidizing bacteria were isolated from water-soluble natural gas fields in Japan, where iodide is abundant. Three of these strains leached more than 90% of the gold contained in the gold ore sample, and the best strain leached more than 90% of the gold from the gold ore sample within five days. The optimal culture conditions for gold leaching of the iodide-oxidizing bacteria were also examined and determined. Furthermore, a numerical model was constructed to represent the growth, iodide oxidation, and gold leaching behavior of the bacteria, and a numerical simulator was developed for in-situ gold recovery using the iodide-oxidizing bacteria.

研究分野：資源開発工学

キーワード：金 バイオリーチング ヨウ化物 ヨウ素 三ヨウ化物 ジョード金酸 微生物

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

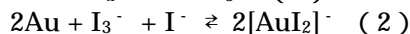
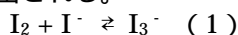
### 1. 研究開始当初の背景

近年、世界の金鉱山の金生産能力が減退しつつあり、金の可採年数は20年にも満たないとされ、大深度および低品位の金鉱床を対象とした開発が必要とされている。このような金鉱床の開発では、坑道の掘削費に加え、岩盤崩落事故の危険性や高温多湿による作業環境の悪化がより深刻になり、その対策費も増大するため、低コストで金を回収する技術が求められる。鉱物資源の原位置リーチングにおいては、金属を鉱石から浸出させる溶液が鉱床に注入され、金属が浸出液に溶解した状態で地上に回収される。これによれば、地下坑内における採掘作業が省略されるため、坑道掘削、安全・作業環境整備、鉱石採掘・運搬のための重機、ならびに廃石処理などが不要となり、低コスト、低環境負荷、かつ安全な鉱物資源の回収が可能となる。しかし、経済的に金鉱石から金を浸出できる化学物質はシアン化合物、水銀ならびに王水などに限られ、これらの有害物質を地下に注入することは環境負荷が大きすぎるため到底認められない。一方、これらの化学物質と比較して環境負荷の小さい微生物を利用する原位置リーチングも考えられるが、金はイオン化傾向の小さい金属であるため、微生物を利用するマイルドなリーチングでは浸出され得ないと考えられている。このような背景から、金の原位置リーチングは、その発想すらされていないのが実情であり、いかに環境負荷の小さい物質を用いて金の原位置リーチングを実現させるかが課題となっている。

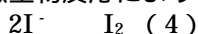
### 2. 研究の目的

上述した研究背景を考慮し、本研究では、環境負荷の小さいヨウ化物と、ヨウ化物を酸化してヨウ素を生成するヨウ化物酸化微生物を用いた金の原位置バイオリーチングを提案し、その技術的および経済的な実現可能性を室内実験と数値シミュレーションによって実証することを目的としている。

金は上述したシアン化合物などよりも有害性の低いヨウ素( $I_2$ )とヨウ化物イオン( $I^-$ )の混合液中で、下記の(1)~(3)に示した化学反応により、ジヨード金(I)酸イオンもしくはテトラヨード金(III)酸イオンとして浸出される。



上記の反応による金の浸出には、シアン化合物を用いる場合の約5倍のコストが必要とされ、とりわけヨウ素( $I_2$ )に掛かるコストが大きい。また、ヨウ素の有害性は低いものの、その腐食性は高く、坑井や地上設備の腐食対策も必要となる。そこで申請者は、ヨウ化物を酸化してヨウ素を生成するヨウ化物酸化微生物の利用を着想した。ヨウ化物酸化微生物にヨウ化物を与えると、その一部が下記の(4)に示した微生物反応によりヨウ素に酸化される。



これにより培養液中にヨウ素( $I_2$ )とヨウ化物イオン( $I^-$ )が共存し、上記(1)の反応が生じて金の浸出に必要な三ヨウ化物イオン( $I_3^-$ )が生成される。すなわち、ヨウ化物酸化微生物とヨウ化物イオンを金鉱床に注入することにより、上記(2)および(3)の反応によって金が浸出される。これによれば、金鉱床にヨウ素を注入する必要がないため、経済性の向上が図られるし、地上設備におけるヨウ素溶液の調整やその注入等が省略されるため、各種設備や配管等の腐食対策も不要である。したがって本手法により金の原位置バイオリーチングの実現可能性を飛躍的に高めることができる。

本研究は、ヨウ化物酸化微生物を用いた金の原位置バイオリーチングの有用性を実証することを目的としている。そのために、次の4項目について検討した。すなわち、(i)ヨウ化物酸化微生物の探索と金の原位置バイオリーチング有望株のスクリーニング、(ii)有望株の培養条件の最適化、(iii)金の原位置バイオリーチングの数値シミュレーションモデルの構築、ならびに(vi)金の原位置バイオリーチングの経済性評価を実施した。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 ヨウ化物酸化微生物の探索と金の原位置バイオリーチング有望株のスクリーニング

我が国の天然ガス田にはメタンとともにヨウ化物を高濃度で含む地下水が貯留されており、この地下水中にはヨウ化物酸化細菌が生息している。本研究では、この地下水から8種のヨウ化物酸化細菌を分離し、これらにヨウ化物(ヨウ化カリウム 21.8 g/L)と栄養源(マリンブロス 37.4 g/L)を与え、金鉱石(金品位 0.26 wt%、培地中の鉱石量 3.3 w/v%)とともに30日培養した。培養後に培養液と金鉱石を分離し、培養液中の金濃度をICP-MSによって測定し、金鉱石中の金濃度をXRFによって分析して、金鉱石からの金の浸出率を評価した。

#### 3.2 有望株の培養条件の最適化

3.1の実験により金鉱石からの金の浸出が認められた菌株について、表1に示したように、金の浸出に最適なヨウ化物濃度、栄養源濃度、培養温度、初期菌体濃度、酸素濃度ならびに振盪の有無を検討した。

### 3.3 金の原位置バイオリーチングの数値シミュレーションモデルの構築

一般に、微生物の増殖過程は、誘導期、対数増殖期、定常期ならびに死滅期の4段階で構成される。本研究で対象とするヨウ化物酸化微生物は、その対数増殖期において主にヨウ化物を酸化することが分かっているため、本研究では対数増殖期におけるヨウ化物酸化微生物の増殖挙動を数値的に表現することとした。

微小時間あたりの細菌細胞数の増加は、以下の式で表すことができる。

$$\frac{dx}{dt} = \mu x \quad (1)$$

ここで、 $\mu$  は比増殖速度 ( $\text{h}^{-1}$ )、 $x$  は細菌細胞数 (cell)、 $t$  は培養時間 (h) である。ある時刻の細菌細胞数は、式 (1) を積分して得られる以下の式で計算できる

$$x_t = x_{t-\Delta t} e^{\mu \Delta t} \quad (2)$$

対数増殖期における細菌の比増殖速度は、Monod の式で表すことができる。

$$\mu = \frac{\mu_{\max} C_s}{K_s + C_s} \quad (3)$$

ここで、 $\mu_{\max}$  は過剰栄養で得られる最大増殖速度 ( $\text{h}^{-1}$ )、 $K_s$  は最大増殖速度の半分に相当する基質濃度 (g/L)、 $C_s$  (g/L) は細菌に対する増殖制限基質の濃度である。本研究に用いた培地中には様々な成分が含まれており、ヨウ化物酸化微生物の増殖を支配する成分を明らかにすることは困難であったため、本研究に用いた培地 (マリンプロス) そのものをヨウ化物酸化微生物の制限基質と仮定した。 $\mu$  と  $K_s$  は、培地濃度の異なる培養液を用いた培養実験から得られた Hanes-Woolf プロットから導出した。なお、ヨウ化物酸化微生物は対数増殖期においてのみ培地を消費すると仮定した。ある時間に残存している培地の量は、以下のように表される。

$$S_t = S_{t-\Delta t} - \frac{x_t - x_{t-\Delta t}}{Y} \quad (4)$$

ここで、 $S_t$  はある時間の培地量 (g)、 $x_t$  はある時間の細菌細胞数 (個)、 $Y$  は増殖収量 (個/g) である。ヨウ化物酸化微生物の対数増殖期終了時に培地が完全に消費されたと仮定すると、増殖収量は培養実験の結果に基づいて以下の式で求められる。

$$Y = \frac{x_{\max} - x_0}{S_0} \quad (5)$$

ここで、 $x_{\max}$  は培養中の最大到達菌数 (細胞数)、 $x_0$  は初期菌数 (細胞数)、 $S_0$  は初期海洋プロス量 (g) である。

## 4. 研究成果

### 4.1 ヨウ化物酸化微生物の探索と金の原位置バイオリーチング有望株のスクリーニング

国内の水溶性天然ガス田において地下から生産される地下水 (かん水) を採取し、これをデンブunとヨウ化カリウムを含むマリンプロスを基質とした寒天平板培地に接種して培養した結果、周囲が紫色に変色したコロニーが観察された。このコロニーがヨウ化物酸化微生物のコロニーであり、同微生物が培地中のヨウ化物を酸化してヨウ素を生成し、そのヨウ素と培地に含まれるデンブunとの間でヨウ素-デンブun反応が起こり、コロニーの周囲が紫色に呈色したと考えられる。このような方法により8種のヨウ化物酸化微生物を分離した。

次に分離された8種のヨウ化物酸化微生物にヨウ化物 (ヨウ化カリウム 21.8 g/L) と栄養源 (マリンプロス 37.4 g/L) を与え、金鉱石 (金品位 0.26 wt%、培地中の鉱石量 3.3 w/v%) とともに 30 日で 30 日培養した結果、上述した微生物反応および化学反応により金鉱石から金が浸出された (図 1)。このうち3種の菌株は、同鉱石に含まれるすべての金を浸出させ、さらに最も優れた菌株は5日間ですべての金を同鉱石から浸出させた。

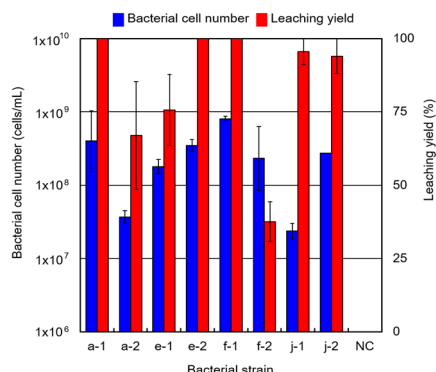


図 1 分離された8株のヨウ化物酸化微生物の培養による金浸出率の評価結果

さらに 3 株の中から最も優れたヨウ化物酸化微生物をスクリーニングするために、金浸出率の経時変化を調べた結果、a-1 株が培養開始から 5 日以内に金鉱石に含まれるすべての金を浸出したことが示された。したがって、a-1 株が金の浸出に最も有効なヨウ化物酸化微生物であると判断し、以降の実験に用いることとした。

なお、分離された 8 株の培養液について、酸化還元電位と pH を測定した結果、酸化還元電位は 500 mV 前後であり、pH は 8.5 前後であった。これを金-ヨウ素-水系の Eh-pH ダイアグラム上で考察すると、溶解した金の形態は  $[AuI_2]^-$  であると考えられ、上述した式 (2) によって金が溶出していることが示された。また、16S rDNA の塩基配列に基づき、これらの 8 株について微生物種属の同定を行なった結果、すべて *Roseovarius* 属の微生物であることが明らかになった。

### 3.2 有望株の培養条件の最適化

上述した a-1 株を用いて、各種培養条件が金の浸出率に及ぼす影響を検討した。図 2 にマリンプロスおよびヨウ化カリウムの濃度に対する菌体濃度の変化 (a) ならびに金浸出率の変化 (b) を示した。a-1 株は、マリンプロスおよびヨウ化カリウムの濃度上昇に伴って、菌体濃度も増加することが示された。菌体濃度の増加に伴って金の浸出率も上昇したが、必要最小限のマリンプロスならびにヨウ化カリウムの濃度はそれぞれ 18.7 g/L および 10.9 g/L であることが示された。

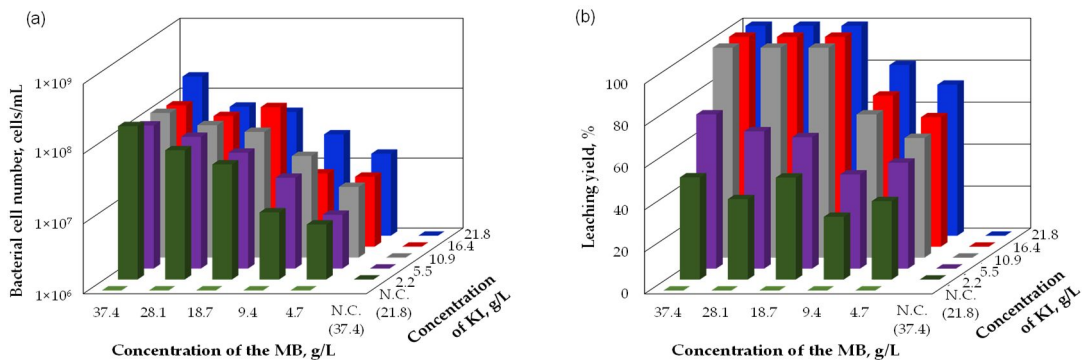


図 2 マリンプロスおよびヨウ化カリウムの濃度に対する菌体濃度の変化 (a) ならびに金浸出率の変化 (b)

初期菌体濃度の影響を調べた結果、a-1 株の増殖ならびに金の浸出に初期菌体濃度は影響を及ぼさないことが明らかになった。異なる温度で a-1 株を培養した結果、菌体濃度ならびに金の浸出率ともに 30 °C において最も高く、同温度が a-1 株にとって最も好適な温度であることが示された。さらに、培養における振盪の有無を検討した結果、a-1 株を振盪培養した場合において、その増殖ならびに金の浸出率が速やかに上昇することが示された。振盪による酸素の供給促進ならびに金とヨウ素やヨウ化物との接触が促進されるためであると考えられる。

### 4.3 金の原位置バイオリーチングの数値シミュレーションモデルの構築

マリンプロスの濃度を变化させた培地で培養した a-1 株の増殖曲線から各マリンプロス濃度における a-1 株の増殖速度求め、それらを用いて Hanes-Woolf プロットを作成し、 $\mu_{max}$  および  $K_s$  がそれぞれ  $6.19 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$  および 19.4 g/L と導出された。したがって、a-1 株の比増殖速度を表す式は、以下のように導かれた。

$$\mu = \frac{6.19 \times 10^{-2} C_{MB}}{19.4 + C_{MB}} \quad (6)$$

ここで、 $C_{MB}$  はマリンプロス濃度である。

増殖収率はマリンプロスの初期濃度によって  $2.61 \times 10^9 \sim 8.31 \times 10^9 \text{ cells/g}$  の間で変動した。このことから、マリンプロスの初期濃度から増殖収率を求める経験式が以下のように得られた。

$$Y = 2.2 \times 10^8 C_{iMB} \quad (7)$$

ここで、 $C_{iMB}$  はマリンプロスの初期濃度である。

さらに、a-1 株の培養液中の三ヨウ化物濃度は、10 日間の培養で約 0.52 mmol/L (200 mg/L) にまで上昇した。式 (1)、(2) より、a-1 株は三ヨウ化物の 2 倍モル量のヨウ素を酸化し、ヨウ素を生成する。このとき、a-1 株の菌体濃度は  $3.14 \times 10^{11} \text{ cells/L}$  であったことから、 $3.34 \times 10^{-12} \text{ mmol}$  のヨウ素が 1 つの a-1 株細胞で酸化されると仮定した。式 (3) から、ヨウ化物の 2 倍モル量の金が溶液中に溶解するため、a-1 株によって酸化されたヨウ化物の等モル量の金を溶液中に溶解させることができる。すなわち、1 つの菌体によって  $3.34 \times 10^{-12} \text{ mmol}$  の金が溶液中に溶解すると仮定できる。

これらの数値モデルを用いて、数値計算により a-1 株の培養実験ならびに金の浸出実験を行った。図 3 は、マリンプロス濃度を変化させた場合の a-1 株の増殖曲線の実験値と計算値を比較したものである。上述したように導出した数値モデルによって計算された増殖曲線は、いずれも培養実験結果とよく一致しており、本研究で構築した数値モデルは a-1 株の増殖をシミュレーションする上で有効である。また、マリンプロスを最低濃度に設定して計算した増殖曲線は、実験結果よりも低い値となった。図 3 に示すように、シミュレーションに用いた増殖収率は、実験によって得られた増殖収率よりもかなり低い値であった。このため、マリンプロス濃度が低い場合において実験値と計算値の差異が大きくなったものと考えられる。

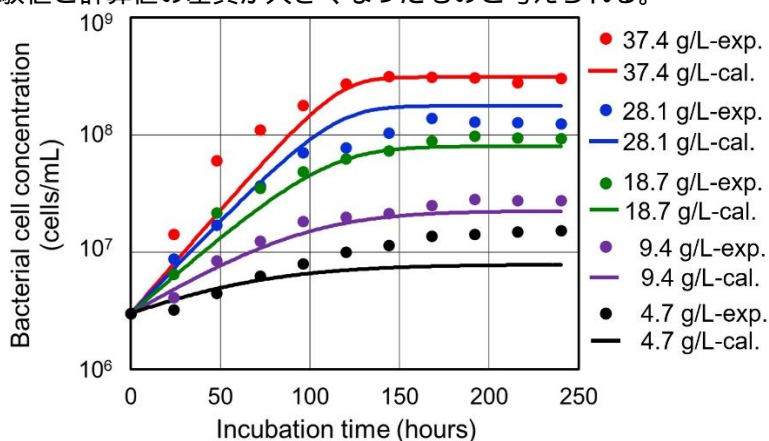


図 3 a-1 株の増殖曲線の実験値と計算値との比較

図 4 は、マリンプロス濃度 37.4 g/L における a-1 株の培養液中の金浸出率の実験値と計算値の比較である。浸出率の増加は、実験値に比べて計算値の方が 1 日早まった。本研究において化学反応速度を考慮しなかったことが、このような差が生じた理由の一つであると考えられる。しかしながら、本数値モデルは金の浸出挙動をおおよそよく再現できることが示された。

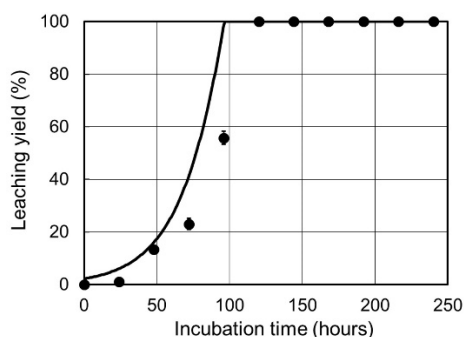


図 4 マリンプロス濃度 37.4 g/L における a-1 株の培養液中の金浸出率の実験値と計算値の比較

#### 4.4 経済性評価

以上の結果から、1 g の金を浸出するのに必要十分なヨウ化物と栄養源に係るコストは約 3,600 円と試算され、経済性についても本技術の可能性が示された。さらに、本研究に培地として用いたマリンプロスの無機成分の組成は海水の組成に類似しており、これらの成分以外に含まれているペプトン (5.0 g/L)、酵母エキス (1.0 g/L) ならびにクエン酸鉄 (0.1 g/L) を海水に添加することにより、マリンプロスと同様にヨウ化物酸化微生物の培地としての利用可能性が考えられる。ペプトンは 110 円/g であり、酵母エキスは 0.02 円/g であり、クエン酸鉄は 0.01 円/g であることを考慮すると、1 g の金を浸出するのに、これら 3 つの成分に掛かる費用は約 50 円と試算される。また、マリンプロス以外にもヨウ化カリウムが必要であるため、1 g の金を浸出するのに必要とされるヨウ化カリウム 126 g の価格 1,500 円を考慮すると、合計 1,550 円となり、現在の金価格 (約 8,500 円/g) と比較しても、経済的に可能性のある技術であると評価された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 San Yee Khaing, Yuichi Sugai, Kyuro Sasaki and Myo Min Tun	4. 巻 9
2. 論文標題 Consideration of Influential Factors on Bioleaching of Gold Ore Using Iodide-Oxidizing Bacteria	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 1-12
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/min9050274	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Miu Ito, Yuichi Sugai	4. 巻 11
2. 論文標題 Nanobubbles activate anaerobic growth and metabolism of Pseudomonas aeruginosa	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1-14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41598-021-96503-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 San Yee Khaing, Yuichi Sugai, Kyuro Sasaki and Myo Min Tun
2. 発表標題 Evaluation of the possibility of gold leaching from gold ore using iodide-oxidizing bacteria (IOB)
3. 学会等名 Second International Conference Mines of the Future (AIMS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 San Yee Khaing, Yuichi Sugai, Kyuro Sasaki
2. 発表標題 Study on iodide-oxidising bacteria generating potential lixiviant solution for gold leaching
3. 学会等名 The International Biohydrometallurgy Symposium 2019 (IBS 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------