

## 将来的な金属資源回収に向けた海底熱水鉱床における 金の存在状態の解明

### Investigation of Gold Presence Mode at Seafloor Hydrothermal Deposit around Japan toward the Practical Recovery of Gold

米津 幸太郎<sup>a</sup>, 大橋 弘範<sup>b</sup>, 川本 大祐<sup>c</sup>, 安東 宏晃<sup>c</sup>,  
本間 徹生<sup>d</sup>, 横山 拓史<sup>c</sup>

Kotaro Yonezu<sup>a</sup>, Hironori Ohashi<sup>b</sup>, Daisuke Kawamoto<sup>c</sup>, Hiroaki Ando<sup>c</sup>,  
Tetsuo Honma<sup>d</sup>, Takushi Yokoyama<sup>c</sup>

<sup>a</sup>九大院工, <sup>b</sup>九大基幹教育院, <sup>c</sup>九大院理, <sup>d</sup>(公財)高輝度光科学研究センター

<sup>a</sup>Faculty of Engineering, Kyushu University, <sup>b</sup>Faculty of Arts and Science, Kyushu University,

<sup>c</sup>Graduate School of Sciences, Kyushu University, <sup>d</sup>JASRI

ビームライン BL14B2 にて、沖縄トラフ及び小笠原海溝にて採取した金に富む硫化物及び変質岩石に対して、X線吸収スペクトルを測定した。これら試料はAsが比較的富んでいたため通常用いられるAu L<sub>3</sub>吸収端ではAs K吸収端に非常に近く妨害されたため、Au L<sub>2</sub>吸収端XANESを蛍光法で測定した。しかしながら、それでも自然界の試料ゆえにAu濃度が非常に低かったためノイズが多くなり、金の価数の判別にまで至らなかった。

**キーワード：** 沖縄トラフ、小笠原海溝、海底熱水鉱床、XAFS、金

#### 背景と研究目的：

日本では現在、金属鉱物資源の国内供給地は鹿児島県菱刈金鉱山のみである(その他含金ケイ石として小規模鉱山3つが鹿児島に操業中)。しかしながら、日本は周囲を海洋に囲まれており、海底における熱水活動の産物として、金属鉱化作用が多々、近年確認されており、その資源開発が期待されている。特に小笠原海溝や沖縄トラフでは、活発な熱水活動が確認されており、そこでは硫化物を主とする沈殿物や堆積物が多くみられ、その中には金などの有価金属を陸上鉱床であれば採掘可能なレベルで有しているものも見られることがわかっている。このような沈殿物や堆積物の生成機構は地質学的、鉱物学的、地球化学的なアプローチを主として、議論されてきているがその中の含金鉱物を直接、分光学的手法によって分析し、その金鉱物の沈殿の機構に踏み込んだ研究はまだなされていない。熱水性の金鉱床において、金の存在状態において従来の研究で明らかとなっていることは、顕微鏡下で観察できるほどに大きな金鉱物に関しては、その元素分析により金銀合金鉱物：エレクトラムとして産出することが知られているほか、黄鉄鉱などの鉱物中に非常に小さな金、「invisible gold(見えない金)」として存在していることが広く知られている。しかしながら、自然界の陸上・海底における鉱床形成において熱水中の金がどのように、どれくらいの大きさでinvisible goldとして取り込まれるのかといった情報はほとんど得られていない。本研究ではこれらを明らかにするために、初めて海底熱水鉱床試料中の金に対しての地化学的情報を得ることを目的としており、この知見は、自然界での金の沈殿・濃集機構の解明及び第二、第三の菱刈金鉱床の発見や海底熱水鉱床の開発、すなわち金の回収の実用的手法を開発する上で重要である。

#### 実験：

実験に用いた海底熱水鉱床試料はそれぞれ沖縄トラフの伊是名海丘、小笠原海溝のベヨネーズ海丘で採取されたものを用いた。採取した海底熱水鉱床試料は肉眼観察によって異なる鉱物相にそれぞれ3つの部分(黒色、白色、赤色)に分け、それぞれをめのう乳鉢で粉末にした後、SPring-8のBL14B2ビームラインにてAu L<sub>2</sub>端及びAu L<sub>3</sub>端のXAFSを測定した。測定はSi(311)結晶、多素子半導体検出器(19SSD)を用いて蛍光法により測定を行った。

### 結果および考察：

熱水鉱床の生成環境では、As は地化学的にも Au とその空間的に存在において良い相関を示す (Au 鉱床の探査にも As の異常地帯の検出が一般的に用いられる) ことが多く、しばしば Au を伴う硫化鉱物とともに As も沈殿することから、化学状態を保持したままでの分離は非常に困難である。本研究の目的を達成するためには、このような条件下での Au の化学状態や配位構造の決定をしなければならない。しかしながら、通常用いられる Au L<sub>3</sub> 吸収端は As K 吸収端に非常に近く妨害される。小笠原海溝のベヨネーズ海丘で採取された黒色、白色、赤色の海底熱水鉱床試料の Au L<sub>3</sub> 吸収端 XANES 領域の X 線吸収スペクトルを Fig.1 に示す。As-K 吸収端 XANES が観測され、Au L<sub>3</sub> 吸収端はこの XANES に埋もれてしまった。ただし、試料の黒色画分は As(V)に、赤色画分は As(III) 及び As(V)の両方が同程度含まれるという非常に興味深い結果が得られた。

次に、他の元素の妨害が考えにくい Au L<sub>2</sub> 吸収端を用いて、各試料、画分について XAFS スペクトルの測定を試みた。As(III)及び As(V)が同程度含まれていた赤色画分について Fig.2 に Au L<sub>2</sub> 吸収端 XANES 領域を示す。Au L<sub>2</sub> 吸収端のエッジジャンプはかろうじて観測されたが、ノイズが大きく、状態分析をするに至らなかった。

過去の測定においてスティブナイト(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)中の金の化学状態は、Au L<sub>2</sub> 吸収端を用いたところ、XANES スペクトルに見られる Au(0)の特徴的なピークが観測されなかったことから、少なくとも金は何らかの価数を持った状態で存在することが明らかとなった。本測定においても、熱水中の各化学成分、温度・圧力などを考慮すると、熱水中では金は 1 価の錯体で存在すると考えられ、熱水中の Au(I)イオンが海底熱水鉱床を形成する過程で主要な鉱物に伴われて沈殿したか、特異的なサイトを置換する形で取り込まれ、固定されたことが考えられる。一般的に黄鉄鉱などが invisible gold の主要ホスト鉱物と考えられているが、他の硫化鉱物や変質鉱物にも金を濃集させるメカニズムが存在することは、陸上の鉱床モデルや熱水—鉱物表面の吸着モデル実験などからも示唆されており、今回、そのような現象・反応が海底熱水鉱床でも明らかとなった。この結果を他の金鉱床や海底熱水鉱床と比較することで、金の濃度が著しく高い鉱化帯の生成メカニズムをより詳細に考えることができるかもしれないので、試料の前処理の課題の克服や他の分光分析やモデル実験の結果を含めて、今後詳細な検討を進める必要がある。

### 今後の課題：

自然界の試料であることから、金濃度のより高い試料を見出すことは容易ではない。しかしながら、限られた試料の中で、より局所で金濃度が高い部分を見出すための化学分析を行うことで、より良い EXAFS 振動が得られる試料に出会う確率を高める必要がある。海洋資源への注目が集まる中、金の濃度に加えて、その存在形態に関する情報は重要であることから、もう 1 度、1 試料だけをマシンタイム中に積算をかけて、スペクトルを得るくらいの心構えでチャレンジしたい。またモデル実験として、陸上の Au 鉱床の金の分析を通じて、比較することで、海底熱水鉱床への金の取り込み機構を明らかにすることが必要であると考えている。

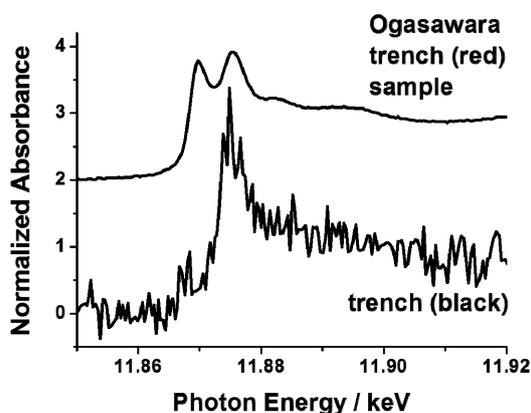


Fig.1. Au L<sub>3</sub> 吸収端の XANES スペクトル

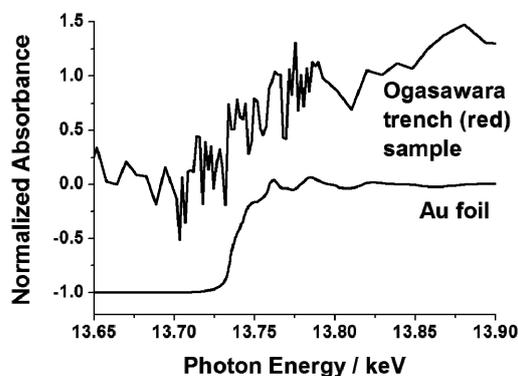


Fig.2. Au L<sub>2</sub> 吸収端の XANES スペクトル