

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760794

研究課題名(和文) 熱水性金鉱床の生成プロセスの可視化とレアメタル資源開発への応用

研究課題名(英文) Challenge to the visualization of the formation process of the epithermal gold deposit and its application to the developments of rare metal resources

研究代表者

米津 幸太郎 (Yonezu, Kotaro)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：90552208

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：熱水性金鉱床の生成過程の直接観察は困難なため、天然の金鉱脈試料、シリカスケール、そして人工的シリカ沈殿物(模擬熱水の温度を250度にまで上昇させた後に蒸発・濃縮させて調製)中の金・銀の化学状態分析及びREEパターンの検討と比較より、熱水性金鉱床形成のプロセスの新たなモデルの提案を試みた。シリカスケール及び天然金鉱脈試料の分析より、REEに関してはCe・Eu異常はほぼその形成時の酸化還元状態を保持していること、バルク分析結果は局所分析の結果を支持していることが分かった。一方で、金の化学状態が再現できなかったことは性質の異なる流体の寄与が金鉱脈形成にとって重要であったことを示唆するものであった。

研究成果の概要(英文)：It is impossible for us to observe the formation process of epithermal gold deposit. Therefore, in order to elucidate the new and precise formation mechanism of epithermal gold deposits, natural epithermal gold-silver vein sample, siliceous deposit formed at geothermal power plant and artificial siliceous gold-bearing material were examined in terms of REE patterns as well as the chemical state of gold and silver. Based on the analysis of epithermal gold vein sample and siliceous deposit, it is reasonably concluded that Ce and Eu anomaly kept the redox condition when those were formed, and bulk analysis result were supported by local analysis for trace elements. On the other hand, the chemical state of gold in artificial materials were different from that in natural gold sample, suggesting that the other hydrothermal fluid should be mixed with hot ascending hydrothermal fluid.

研究分野：資源工学、地球化学

科研費の分科・細目：地球資源システム工学

キーワード：金鉱床 希土類元素 レアメタル

## 1. 研究開始当初の背景

熱水性金鉱床は地下深度数百メートルにおいて過去(約百万年前)の熱水活動により形成されたために直接的な観察が不可能であることから、その生成機構は未解明な部分が多い。そこで従来地質学的・鉱床学的観察結果を基に、熱水性金鉱床の生成過程を室内実験で再現し、人工的に金鉱床(含金石英脈)を形成、すなわち「可視化」させることで、新たな知見を加えた熱水性金鉱床の生成モデルを提案することを目的とする。特に可視化実験では、希土類元素の持つ酸化還元情報に着目し、熱水性金鉱床の生成にとって重要であると考えられる深部熱水と天水との混合・深部熱水の沸騰を圧力操作により再現する。模擬金鉱床中の希土類元素パターンを含む地化学情報から、どのような生成条件・環境において金が濃集し、自然界の熱水性金鉱床が形成されたのかを検討し、今まで見えなかった金鉱床生成当時の環境・生成機構を明らかにする。

## 2. 研究の目的

本研究は熱水性金鉱床の生成環境の推定及び生成機構の解明に関する研究の一環として、これまでの実験的・地質学的・鉱物学的に明らかされてきた情報を基に、熱水性金鉱床の生成過程を再現し、人工的に金鉱床(含金石英脈)を「可視化」させることにより、新たな知見を得て、それを加えた形で新しい熱水性金鉱床の生成モデルを提案することにある。

金・レアメタル等の金属資源は世界的に日本を含む火山島孤の熱水性鉱床に多く確認されている。自然界の金鉱脈・シリカスケール等の地化学試料は熱水性金鉱床の成因に関する情報の宝庫であり、鉱物学的記載・同位体比測定等の野外調査による研究(E. Izawa and Y. Urashima (1989) Quaternary gold mineralization and its geological environments in Kyushu, Japan, *Econ., Geol.*)と溶存金錯体の錯種・溶解度等の実験による研究(A. Steffanson and T. Seward (2002), Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500 °C at 500 bar. *Geochim Cosmochim Acta*)の二大観点から金鉱床の成因論が研究されているが現在まで、熱水中の溶存金がどのように金属金として熱水性鉱床で石英脈中に濃集されるのかという一連の生成機構は未だ明らかにされていない。この最大の理由に金鉱床が過去(約百万年前)の熱水・地質活動の産物かつ地下深度数百メートルで形成されるため、直接的な観察が行えないことがあげられる。

そこで、申請者は直接的な金鉱床の生成機構の解明を最終目標としながらも、現在でも活発に熱水活動を続けている地熱発電所の熱水から生成されたシリカ質沈殿物に着目し、過去の熱水活動・金鉱床生成の直接観察に近づく手段と考えた。なぜならば、このシ

リカ質沈殿物は熱水性金鉱床と類似の物理・化学的過程(熱水の沸騰・シリカの溶解度減少等)を経て形成されたものと考えられ(J. Clark and A. Williams-Jones (1990) Analogues of epithermal gold-silver deposition in geothermal well scales, *Nature*)、そのシリカ質沈殿物中には金が熱水の約百万倍濃集されることが報告されている(Yokoyama et al., 1996, Determination of gold in geothermal water by anion exchange and ICP-MS, *Geochem. J.*)など、熱水性鉱床で形成される含金石英脈との共通点が多いためである。このように金が濃集されているシリカ質沈殿物の形成を熱水性金鉱床生成のモデルケースとみなして、まずはこのシリカ質沈殿物と含金石英脈中の微量元素の挙動の解明を試みる。

これまでの申請者の研究の中で、常圧下で行える金の濃集機構の解明を目指した室内実験を繰り返し行い、一定の成果としてアルミニウムを含む鉱物表面が金の濃集・還元非常に大きな役割を果たしていることを見出した(Yonezu et al., 2007 Concentration of gold(I) thiosulfate complex ions on the surface of alumina gel and their change in chemical state: Preliminary experiment in the elucidation of the formation mechanism of epithermal gold deposits. *Resource Geology*, vol. 57, p. 400-408. 査読あり)。この結果は金の沈殿が単なる溶解度の減少に伴うものではなく、鉱物表面との相互作用の結果、ある特定の箇所に濃集するものであることを明らかにした。

ところが、この段階でもまだ明らかとなっていない点がいくつか存在している。それは熱水性金鉱床の生成環境・生成機構の推定が室温・大気圧・酸素雰囲気下では実証されたものの、自然界の鉱床生成環境である約200・約10MPa・硫化水素(低酸素)雰囲気下での金鉱床生成の検証が不十分であると同時に、本研究の最終目標である熱水性金鉱床の可視化に対する前段階は達せられたものの、まだ熱水性金鉱床の生成過程を実際に目に見える形で再現しているとは言い難いという点である。そこで本研究期間内において、新たな試みとして、オートクレーブを用いて模擬熱水溶液を加熱し、そこに性質の流体を混合あるいは模擬熱水溶液を沸騰させることで物理的・化学的な熱水の性質変化を起こさせ、人工的に含金石英脈を作り、その産状を実際の含金石英脈あるいはシリカ質沈殿物と比較することにより、より精度の高い熱水性金鉱床の生成機構を提案する。これまでの研究では金の濃集機構としてアルミニウム鉱物表面の役割を提案しており、そこに金が濃集することで金に乏しい熱水からでも効率的な金の濃集が起こると考えている。そのためのキーとして、まず実際の金鉱床においてアルミニウム鉱物を形成しうる濃度のアルミニウムを実験系に加え、金の

濃集の場を提供し、次に金鉱床の生成環境の推定に非常に有効なツールである希土類元素のコンドライト規格パターンを用いる。これは前述のように、自然界の含金石英脈、シリカ質沈殿物に対しても希土類元素パターンを求めることで、再現実験の正確さを直接知る手がかりとなる。

### 3. 研究の方法

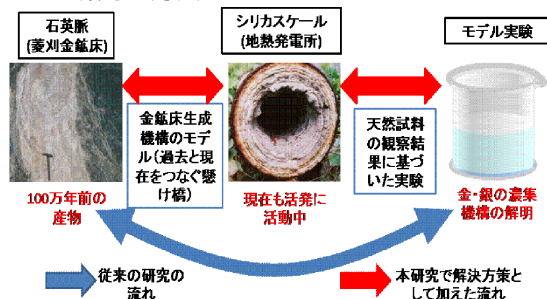


図2 研究概念図

本研究は熱水性金鉱床の生成過程を再現し、人工的に金鉱床(含金石英脈)を目に見える形で形成させることにより、新しい熱水性金鉱床の生成モデルを提案することを目的とし、その結果として新たな金鉱床探査の指針、金以外の熱水性鉱床(鉄・銅、種々のレアメタル)の成因解明の実験へと繋がる可能性を持っている。

可視化実験は加熱恒温槽内に模擬熱水(金・シリカ・アルミニウム・希土類元素・塩等を目的濃度加える)を入れた水熱反応容器を設置し、酸化還元電位温度のモニタリングをしながら、200℃まで加熱する。その後、鉱床生成時に重要なイベントである酸素を含む流体との混合あるいは沸騰を模擬熱水に経験させるためにサンプリングパイプ及び弁を開け、内部の模擬熱水を沸騰(このとき減圧速度をコントロールすることで沸騰の程度をさまざまに変えて検討する)を再現する。

地熱発電所から採取されたシリカスケール・熱水に含まれる主成分のケイ素・アルミニウムと希土類元素・金・銀など微量元素をICP-MSで定量分析する。そして、希土類元素パターンの規格化を酸化還元状態に応じて行い、酸化還元状態の標準パターンを作成する。また、天然の金鉱床の含金石英脈、特に詳細なデータ(鉱物記載・流体物包有物均質化温度・年代)が既知である金鉱脈中の主成分のケイ素・アルミニウムと希土類元素・金・銀などの微量元素をICP-MSとLA-ICP-MSによってバルク・局所分析を行い定量化する。そして希土類元素パターンをシリカスケールから規格化された標準パターンと比較し、酸化還元状態の推定を行う。含金石英脈は形成年代順に縞状に形成されるためにバルクにおける分析と縞ごとの詳細な分析の両方を行う。上記実験と並行して、金鉱床生成過

程の可視化実験を行う。恒温槽・反応容器に、まずモニタリングすべきパラメーター(酸化還元電位・溶存酸素・pH・温度)のセンサーを取り付けるとともに、熱水サンプリングパイプ・大気開封弁の取り付けを行い、実験に適切な観測及び現象・反応を起こさせることができるかを予備実験する。特に熱水の通るラインの材質を検討し、250℃程度まで耐えうる設計を行う。まず、予察的に模擬熱水を用いた模擬金鉱床生成実験を行うが、生成された模擬金鉱床(固体)と模擬熱水の残液(液体)のサンプリング方法を検討し、試料汚染のないサンプリングを実現する。次に、様々な実験条件を変えて、模擬金鉱床を生成する。このとき可変パラメーターは酸化還元電位・溶存酸素・温度・模擬熱水と酸素を含む流体の混合比、沸騰の程度(減圧の程度)をめざし、各実験間の各種分析結果の比較を行うとともに、天然のシリカ質沈殿物及び含金石英脈とも結果を照合しながら、どの条件において生成された模擬金鉱床が天然の金鉱床と類似のものになるか検討する。

分析手法には微量局所分析を行うLA-ICP-MS、元素の化学状態を調べるXAFS、NMR、XPS、特に金の化学状態分析に用いるメスbauer分光法など、これまでの経験で利用可能と思われる手法を駆使する。

自然界の金鉱床が示す酸化還元状態の希土類元素パターンを試行錯誤ながら再現し、生成環境の特定を行うとともに、金の周囲の組成を詳しくLA-ICP-MSやEPMAで観察し、金の濃集・還元機構を調べ、新たな熱水性金鉱床の生成モデルを提案し、新たな金鉱床探査の指針、金以外の熱水性鉱床(鉄・銅、種々のレアメタル)の成因解明及び鉱床探査へと繋げるロードマップを描くことが最終ゴールである。

### 4. 研究成果

(1) 熱水性金鉱床の生成機構のナチュラルアナログと見なせる地熱発電所のシリカスケール及び熱水の希土類元素分析を複数行ったところ、軽希土類元素のほうが重希土類元素に比べて固体(シリカスケール)中に取り込まれやすい傾向にあることが分かった(図1)。図1でEuの正の異常が見られるが、固体中では正の異常、熱水中では負の異常が見られた。スケール中にカルサイトが存在したことからEuが選択的にカルサイト中のCaを置換しているとみられるが、地下での高温還元的な環境を反映している可能性もある。またCeが特に異常を示さなかったことから、酸化環境は経ていないことが分かった。

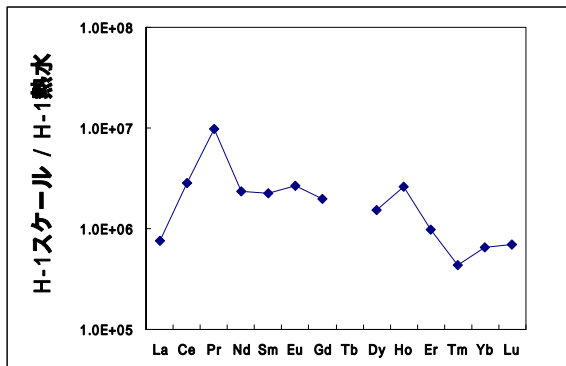


図1 シリカスケール中のREE濃度を熱水中のREE濃度で規格化したREEパターン

(2) 天然の金鉱床試料の縞ごとに希土類元素をバルク分析したところ、それぞれの試料において明確なCeの正の異常が確認できた(図2)。これは含金石英脈の沈殿において酸化流の寄与があったことを示すものである。Euの異常には傾向が見られなかったが、これはこの熱水性鉱床が250度前後のEuの異常が出るか出ないかの境界付近で形成されたものを反映しているものと考えられる。希土類元素が最もよく沈殿している縞は金やその他の金属硫化物が沈殿していた縞と一致、かつ最もCeの正の異常値が大きかったことから、酸化還元変化の急激な変化が金の沈殿をもたらす要因の1つとなったことが考えられる。

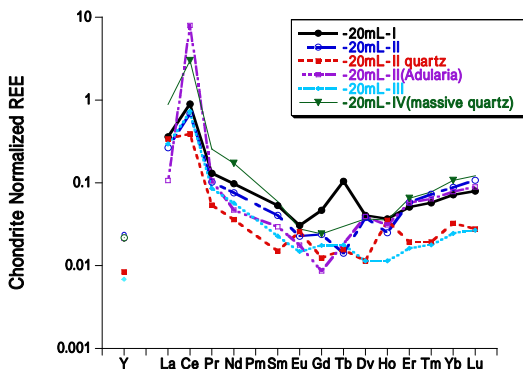


図2 天然の金鉱脈の縞ごとの希土類元素パターン

(3) LA-ICP-MSによる局所微量分析をしたところ(図3)、主たる鉱物相として顕微鏡下で観察できたエレクトラム(金銀合金)、氷長石、石英、閃亜鉛鉱における明確な希土類元素パターンの違いは現れなかったが、Ce異常値の出る点と出ない点を確認できた。金属鉱物には概して定量限界以下の測定点も多く、希土類元素はこれらの鉱物には含まれないこと、氷長石に比較的多く含まれ、一部がCeの正の異常を示すことが確認できた。これらの結果はバルク分析とは矛盾せず、金・硫化物周囲の氷長石に多くの希土類元素が伴われ、それが正の異常を呈していたことを示唆するものであった。

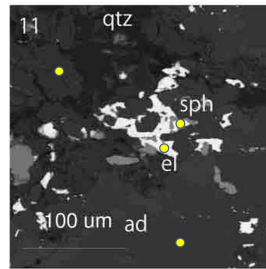


図3 局所分析点を示したEPMA画像

(4) 模擬熱水性金鉱床試料の測定では、金の状態分析と希土類元素分析を行った。温度を250度まで変化させたり、開放系の引き起こし方の程度を変えたりしながら模擬鉱液中の金の化学状態と希土類元素パターンを調べた。その結果、金の化学状態については、1価の硫化物系の金であることが示唆された。これは天然での金属金(0価)とは相いれないものであり、金の還元に対する役割を持つ要因が欠如していたものと考えられる。今回は流体の混合という要素が少なくとも欠けており、そこがキーポイントであったと推測している。

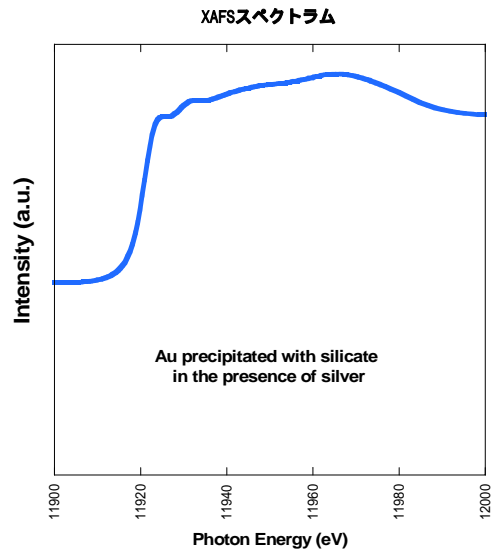


図4 模擬金鉱床試料中の金のXAFSスペクトル

これら研究結果はこれまでに詳細には詰められてこなかった部分であり、シリカスケールが現在の熱水とシリカ質沈殿物をつなぐ架け橋となり、それから過去の金鉱脈の形成機構の一端が明らかとなった。また、それを実験的に再現することで、すべてが明らかとなったわけではないが、より新たな金鉱床生成機構が見えてきたことは、大きな進歩であった。今後、この基金が終わった後にも継続的に取り組むことでさらに新たな、そしてより真に迫る結果が得られる礎となったと言える。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計24件)

1 . 増永 幸・江藤真由美・正木佑香・清田由美・山本芳樹・米津幸太郎・岡上吉広・渡邊公一郎・横山拓史、シリカスケール生成に及ぼすポリアクリル酸の影響に関する実験的研究、地熱学会誌、査読有、36 巻、2014、33-40

2 . S. IKEDA, M. ROSANA, K. YONEZU, A. HARIANT and K. WATANABE, Gold mineralization characteristics of the Cibitung vein and the Chikoneng vein in Cibaliung gold deposit, Western Java, Indonesia, Proceedings of International Symposium on Earth Science and Technology 2013, 査読有, vol. 11, 2013, 309-314.

3 . G. NAREN, A. MIYAZAKI, M. MATSUO, S. BAI, K. YONEZU, Y. OKAUE and T. YOKOYAMA, A study on the interaction between ferric ion and silicic acid in hydrosphere: Si-containing ferruginous deposits formed in neutral hot spring waters, Chin.J.Geochem, 査読有, vol.32, 2013, 27-34.

4 . M. MIYAMOTO, T. NAKANISHI, R. TAKAHASHI, S. TAGUCHI, K. YONEZU, K. WATANABE and S. JARGALAN, Investigation of Gold Mineralization around Gatsuurt Gold Deposit, Northern Mongolia, Proceedings of the 2nd Asia Africa Mineral Resources Conference 2012, 査読有, vol.2, 2012, CD-ROM.

5 . Christopher Vehe SAGAPOA, Akira IMAI, Takeyuki OGATA, Kotaro YONEZU and Koichiro WATANABE, Lateritization Process of Peridotites in Siruka, Choiseul, Solomon Islands, Journal of Southeast Asian Applied Geology, 査読有, vol.3, 2012, 76-92.

6 . Pornthip PARINAYOK, Mamiko YAMASHITA, Kotaro YONEZU, Hironori OHASHI, Koichiro WATANABE, Yoshihiro OKAUE and Takushi YOKOYAMA, Interaction of Au (III) and Pt (IV) Complex Ions with Fe (II) Ions as a Scavenging and a Reducing Agent: A Basic Study on the Recovery of Au and Pt by a Chemical Method, Journal of Colloid and Interface Science, 査読有, vol.364, 2011, 272-275.

[学会発表](計35件)

1 . K. NAKAMURA, K. YONEZU, K. ARIFFIN and K. WATANABE, Orogenic type gold mineralization in Sg. Tarom and Lubuk Mandi, Terengganu, Northeastern Malaysia Asia Oceania Geoscience Society 2013, 2013年6月, Brisbane (Australia)

2 . 米津幸太郎、西田雅博、渡邊公一郎、横山拓史、粘土鉱物への希土類元素の吸着様式、資源地質学会第62回年会講演会、2012年6月、東京

3 . 菅琢磨、今井亮、高橋亮平、田中崇裕、米津幸太郎、岡上祥典、L. PAGE, A. SCHERSTEN, 渡邊公一郎、菱刈鉦山山神鉦床慶泉3-1脈における金鉦化作用、資源地質学会第62回年会講演会、2012年6月、東京

4 . 山中寿朗、金銅和菜、石橋純一郎、長原正人、三好陽子、米津幸太郎、金光隼哉、野口拓郎、岡村慶、村上浩康、千葉仁、鹿児島湾奥部海底若尊熱水系における熱水活動の地球化学、2012年度日本地球化学会第59回年会、2012年9月、福岡

5 . Kotaro YONEZU, Takushi YOKOYAMA, Yuki SHIMADA, Yoshihiro OKAUE and Koichiro WATANABE, Concentration Mechanism of Rare Earth Elements in the Siliceous Deposits formed from Geothermal Water, Kyushu, Japan, The 5th International Workshop and Conference on Earth and Resources Technology, 2012年5月, Ipoh (Malaysia)

6 . 米津 幸太郎・横山 拓史・渡邊公一郎、有価金属の自然界における濃集機構に学ぶリサイクル、環境資源工学会 第126回例会、2011年6月、大阪

[その他]

ホームページ等

<http://xrd.mine.kyushu-u.ac.jp/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

米津 幸太郎 (YONEZU Kotaro)

九州大学大学院・工学研究院・助教

研究者番号：90552208