

令和元年6月10日現在

機関番号：82706

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K12589

研究課題名(和文)最新手法から探る海洋環境における金の分布とその動態

研究課題名(英文) Gold distribution and behavior in the marine environment revealed by state of the art analytical techniques

研究代表者

天川 裕史 (AMAKAWA, Hiroshi)

国立研究開発法人海洋研究開発機構・次世代海洋資源調査技術研究開発プロジェクトチーム・特任主任技術研究員

研究者番号：60260519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：最新のキレート樹脂を用い、海洋環境試料中の金濃度の定量を行う手法を開発し、それを実試料に適用した。金をはじめとする様々な貴金属を濃縮する海洋底に存在するマンガンノジュールの標準試料の分析値はばらつきを示し、これは金が試料中に偏って存在することを示唆する。海水試料については、海水中の金を濃縮したマンガンファイバーを測定し濃度を決定したところ、定量値が得られたものに関しては文献値とほぼ同じレベルとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金は誰にとってもなじみ深い元素で、その希少性より高価で取引されている。しかしながら、海洋を含めた地球表層における濃度分布に関する情報は乏しい。本研究は、金濃度が極めて低い海水などの海洋環境試料の定量値を最新の手法を駆使することで決定する試みである。得られた定量値は、従来の報告値と矛盾しないものであったが、従来法と比較しより簡便な方法で行うことができた点が意義深い。

研究成果の概要(英文)：We developed a technique to determine gold concentration of marine environmental samples using a state-of-the-art chelate resin and applied it to some samples. The concentrations of standard sample of ferromanganese nodule, which is enriched in various precious metals including gold, showed scattered values. This implies a heterogeneous distribution of gold in the sample. We also determined seawater gold concentration using a manganese oxide coated fiber concentrated in gold in seawater, and found that the value was the same order to the previously reported data.

研究分野：環境学

キーワード：金濃度 キレート樹脂 海水 マンガンファイバー マンガンノジュール

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

金は旧約聖書にも記述が残っているほど、古来より人類にその存在が知られ且つ活用されている金属元素である。その化学的な安定性から装飾品として用いられ、貨幣的な価値も有する。不況の際には現物資産としての金への投資が増えるともいわれている。一方、現実の海洋に目を向けるとそこに存在する金に関する知識は極めて限定的である。例えば、海水の濃度に関する最後の報告値は四半世紀前のもので、未だ正確な値は得られていない状況にある。また、海洋環境試料であるマンガノジュール、マンガクラストや遠洋性堆積物に関する報告例も極めて少ない。このように海洋における金の濃度および動態は依然謎に包まれたままである。そこで、本研究では海洋環境中の金の分布および動態を明らかにするため、海洋環境試料中の金濃度の定量と存在状態を明らかにすることを目的とした。

2. 研究の目的

未だ謎の多い海洋環境における金の濃度分布とその動態を最新の手法を駆使し明らかにする。

- (1) 天然中に存在する極微量の金を簡便に分離、精製する手法を確立する。
- (2) これまでデータが乏しいマンガノジュールや海水に代表される海洋環境試料の定量を上記の方法で行い、その濃度分布を明確にする
- (3) 上記の実験で得られた濃度に基づき、海洋環境における金の動態に関して考察を行う。

3. 研究の方法

- (1) 金の海水試料からの濃縮手法としては、従来有害性が極めて高いシアン化合物を用いる手法（例えば Falkner and Edmond, 1990）が一般的で、その適用は極めて厳重且つ細心な注意が必要であった。そこで、より安全性が高く、簡便に分離を行うことが可能な市販のキレート樹脂、とりわけ様々な元素の濃縮に関して実績のある Nobias キレート樹脂（日立ハイテックフィーリング社製）を用いる分離方法の確立を目指した。

具体的には、純水（ミリQ水）ないし海水に既知量の金を添加したものを pH6 に調製後、Nobias キレート樹脂（0.85 ml）を充填したカラムに通し、主にアンモニア溶液を溶離液として用い分離条件の検討を行った。

- (2) 前項目で確立した手法を海洋環境試料の中でも金を比較的濃縮していると考えられるマンガノジュールに適用した。そして、四重極型誘導結合プラズマ（Q-ICP）質量分析計（NexION 350、PerkinElmer, Inc.）を用い分離精製した金の定量を試みた。試料として用いたのは、米国地質調査所が発行している太平洋産の標準試料 NOD-P-1 である。通常マンガノジュールには、一定量の珪酸塩成分が混入していることが予想されるため、その影響を避けるため塩酸でリーチングを行いその溶出液中の金の定量を行った。一方、海水試料に関しては実験室内で取り扱い可能な数リットル～数十リットル単位では Q-ICP 質量分析計の感度では定量には不十分である。そこで、溶液（海水）中の金を吸着するマンガノ酸化物でコーティングしたアクリル繊維、通称マンガノファイバーを海水中に約 10 ヶ月間係留し、そこに吸着される金の定量を行い海水中の金濃度を決定した。
- (3) 当初は上記のマンガノファイバーの一部を用い金の存在状態の解析を放射光分析によって行う予定であったが、その手法に習熟した研究協力者である柏原（海洋研究開発機構）が当該科研費の実施期間中海外留学し、データの取得に必要な大型機器（Spring-8 など）のマシントウムの確保が出来なかったため割愛した。そこで、マンガノジュールのリーチング条件を変えて行い、存在状態に関する情報を得ることを試みた。

4. 研究成果

(1) Nobias キレート樹脂を用いた金の分離、濃縮方法の確立

既知量の金を添加した溶液からの分離、濃縮には、最初は Nobias キレート樹脂を用いた元素の分離、濃縮に標準的に用いられる硝酸を用いたが、回収率は 5%にも満たなかった。そこで、金の吸着定数が低くなるアルカリ性条件下での分離を行うべく、アンモニア溶液を用い最適な条件の検討を行った。用いるアンモニア溶液濃度を 0.01M、0.1M、1M と変え実験を行ったところ、0.1M が最適と判断された(図 1)。次に、溶離液として用いる溶液量の検討を行い、アンモニア溶液を 84 ml 用いた場合に十分な回収率が得られることが分かった(図 2)。そして、この条件下において純水(ミリ Q、MQ)に金を添加した場合は 76 ~ 92%、海水(SW、拓洋第 5 海山近傍の測点の水深 20 mより採取)に添加した場合は 59 ~ 67%の回収率となった(図 3、図には各三回の平均値と標準偏差を誤差として表示)。この結果から、回収率を仮定することで一定量の金を含む試料であれば金の定量は十分可能であることが示された。また、もし分離を行う前に金の放射性核種である Au-195(半減期 = 199 日)などを既知量添加し、分離後に Au-195 の放射能を測定し金の回収率を求めることができれば、より高精度の定量が実現可能となる。

なお、Nobias キレート樹脂を用いた金の実際の分離濃縮手順は以下の通りである。

- ① 分析に供する溶液をバッファー溶液(酢酸-酢酸アンモニウム系)とアンモニア溶液を用い、pH6 に調製。
- ② 溶液を Nobias キレート樹脂(0.85 ml)を充填したカラムに通し、金を吸着。
- ③ カラムを 0.05M バッファー溶液酢酸-酢酸アンモニウム系)40 g で洗浄、不純物を溶出。
- ④ 0.1M アンモニア溶液 84 ml を流し、金を回収。

(2) Q-ICP 質量分析計による測定の際のタンタル(Ta)酸化物の干渉

当初、高感度 ICP 質量分析計 Neptune-Plus を用いた分析条件検討の際に、Ta の同位体 181 の約 0.2%が酸化物となり、定量に用いる金の質量数 197 に微量ながら干渉することが明らかとなった。実際の分離条件の検討および試料の分析に用いた Q-ICP 質量分析計においては、測定の際の感度を鑑み酸化物の生成を以下のようにコントロールした。即ち、装置のチューニングの際に酸化物を形成しやすいセリウムの酸化物生成量を 1%から 2%になるように条件(パラメーター)を設定し分析を行った。定量可能だった天然試料では、Ta-181 のビーム強度は Au-197 の 20%に満たなかった。これは、Ta 酸化

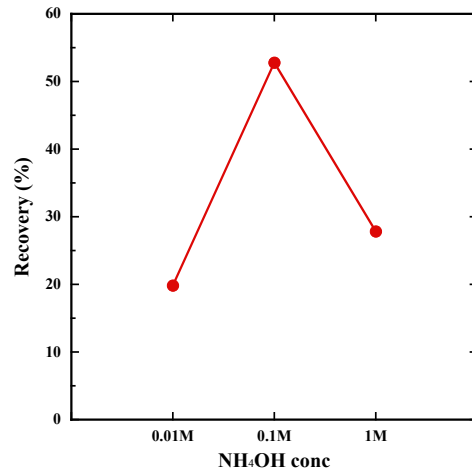


図1 アンモニア溶液濃度と回収率の関係

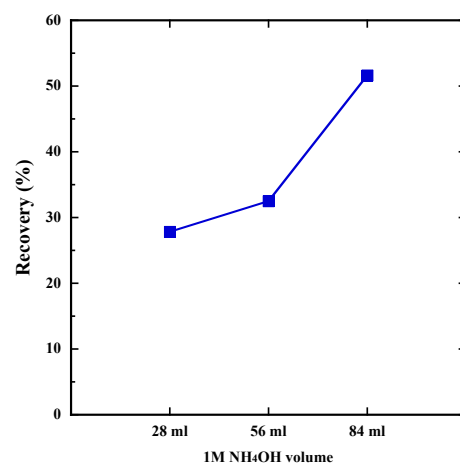


図2 アンモニア溶液量と回収率の関係

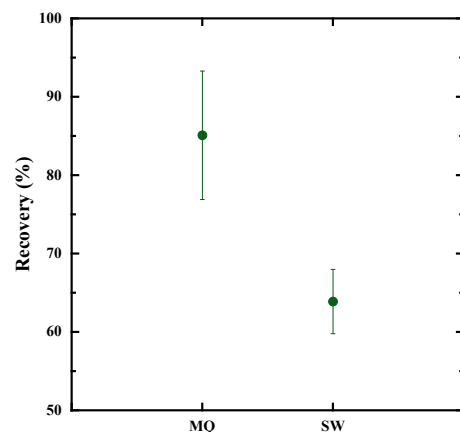


図3 純水と海水に添加した時の回収率

表 1 拓洋第 5 海山に係留したマンガンファイバーに吸着した海水量の Nd 量に基づく見積もり

サンプル名	深度(m)	吸着した総 Nd 量(ng)	同水深の Nd 濃度 (pmol/kg)	吸着した海水量(L)
KH16-01 D679	1100	2557	16.1	1103
KH16-01 D682	3000	3600	33.1	754

物の金のビームへの寄与が 0.5%以下であることを意味し、定量への影響は無視できるものと判断される。

(3) マンガンノジュールとマンガンファイバー(海水)の金の定量

上記の金の分離、測定方法を用いマンガンノジュール標準試料 NOD-P-1 と北西太平洋の拓洋第 5 海山の 1100 m と 3000 m に約 270 日間係留したマンガンファイバーの定量を行った。なお、金を分離後の溶出液はホットプレート上で乾固した後、5%の塩酸に溶解し Q-ICP 質量分(NexION 350)で測定を行った。

標準試料 NOD-P-1 に関しては、1M 塩酸と 2.5M 塩酸の異なる条件でリーチングを行い、それぞれの溶液の定量を行った。その結果、前者は 44.8 ppb (回収率の補正なし)、後者は金のビームを得ることができず定量には至らなかった。前者は、補正前の状態で太平洋の試料の文献値 6 ppb (Hein et al., 2015) に比べ数倍高い値となった。一方、後者はより高い塩酸濃度で処理していることから前者と同等、ないしより高い濃度となることが予想されていたにもかかわらず定量値は得られなかった。この事実は、標準試料 NOD-P-1 中の金は試料として粉末状となっているにもかかわらず均一には存在しておらず、ある部分に偏在している可能性を示唆する。

マンガンファイバーに関しては先ず付着しているマンガン酸化物(二酸化マンガン)を塩酸と過酸化水素水で分解し溶液化を行った。そして、その中に含まれるNdの量を同位体希釈法で求めた。そして、拓洋第 5 海山近傍の測点 CTD01 で採水した海水の Nd 濃度の報告値(Amakawa et al., 2018: 発表論文の項を参照)に基づき、吸着した海水の総量を見積もった。結果は表 1 に示すように、1100 m の試料で約 1100 L、3000 m の試料で約 750 L となった。そして、金の定量に関しては、溶液を pH6 に調製し上記の分離手法で金の分離、濃縮し定量を行った。その結果、水深 1100 m に係留したもののみ金のビームを得ることに成功した。金のビームを得ることのできなかった 3000 m の試料に関しては、海水中の金濃度が極めて低かった、ないし分離の際の金の回収率が低過ぎた、のいずれかの理由によるものと考えられる。

マンガンファイバーに対する金とネオジムの吸着係数を同じと仮定し、吸着した海水の総量に基づき水深 1100 m の海水中の金濃度を計算すると 11.1 fmol/kg (回収率補正なし) となった。仮に、回収率を 60% とすると、濃度は 18.5 fmol/kg となり、従来の海水のデータ 15 ~ 125 fmol/kg (Falkner and Edmond, 1990) と矛盾しない。よって、Nobias キレート樹脂とマンガンファイバーを組み合わせることで、海水中の金の定量は十分可能であることが示された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① [Hiroshi Amakawa](#), Yusuke Fukami, Junji Torimoto, Tatsuo Nozaki, Koichi Iijima, Akira Usui, and Katsuhiko Suzuki, Origin of neodymium in the surface layer of ferromanganese crusts, *Proceedings of the Twenty-eighth (2018) International Ocean and Polar Engineering Conference (ISOPE)*, Volume 1, 81-85.

〔学会発表〕 (計 1 件)

- ① 天川裕史、深海雄介、鳥本淳司、野崎達生、飯島耕一、臼井朗、鈴木勝彦「拓洋第5海山周辺海域のNd濃度と同位体比の分布」2018年度日本地球化学会年会、琉球大学千原キャンパス（沖縄）

6. 研究組織

(1) 研究協力者

研究協力者氏名：柏原 輝彦

ローマ字氏名：KASHIWABARA, Teruhiko

研究協力者氏名：深海 雄介

ローマ字氏名：FUKAMI, Yusuke

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。