

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：12614

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K19991

研究課題名（和文）海底熱水鉱床開発における廃鉱石の有害金属浸出を抑制する新規処理プロセスの検討

研究課題名（英文）Novel treatment process to inhibit toxic metal dissolution from low-grade hydrothermal ore during seafloor mining

研究代表者

淵田 茂司 (Fuchida, Shigeshi)

東京海洋大学・学術研究院・准教授

研究者番号：50762126

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 1,900,000円

研究成果の概要（和文）：海底熱水鉱床は次世代の金属資源として重要な開発対象となっている。本研究では鉱床開発によって発生する低品位の廃棄鉱石からの金属溶出抑制技術開発を目的に、海底熱水鉱石を用いた溶出実験を行い、溶出する元素の特徴と鉱石の鉱物・化学組成との関係について速度論的評価を行った。その結果、鉱石内のガルバニック腐食反応によりZnSの分解速度は2桁程度大きくなることがわかった。また、炭酸塩を二次的に添加して不溶化処理する方法について検討した結果、溶出処理の際にPbSO<sub>4</sub>から溶出したPbイオンが炭酸イオンやケイ酸イオンと反応し、二次鉱物被膜を鉱石粒子表面に生成することでZnSの分解が抑制できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で取り扱った硫化鉱物は資源開発に際して汚染源となりうることから、その地球化学的特徴や汚染発生メカニズム、汚染抑制方法について長年研究されてきた。今回の研究では知見の少ない海底熱水鉱床の硫化鉱物を対象として、硫化鉱物の分解が単なる酸化溶解反応のみならず、ガルバニック腐食反応によって速度が大きく向上することを定量的に明らかにした。また、海底熱水鉱床開発を見据え、炭酸塩を用いた不溶化処理が可能であることも明らかにした。これらの知見は今後進められる海底熱水鉱床開発への技術転用のみならず、現在進行中の陸上鉱山の様々な問題解決にも寄与することが期待される。

研究成果の概要（英文）：Seafloor massive sulfide (SMS) mining has been attracted to obtain base metal resources during these decades. This study conducted an SMS-seawater reaction experiment to determine the metal dissolution rate and its mechanisms using natural SMS samples collected in Okinawa Trough. My result showed that direct contact with different sulfide minerals is estimated to accelerate greatly the zinc dissolution from SMS. In addition, I tried that SMS was reacted in carbonate solution to inhibit Zn dissolution by passivation of secondary minerals. I found that PbCO<sub>3</sub> was formed by the reaction with Pb<sup>2+</sup> released from soluble PbSO<sub>4</sub> and it covered an SMS particle, resulting in that it can inhibit ZnS dissolution by the galvanic reaction in seawater.

研究分野：環境化学工学，地球化学

キーワード：海底熱水鉱床開発 ガルバニック腐食反応 不溶化処理 有害元素溶出 硫化鉱物

## 1. 研究開始当初の背景

海底の熱水活動に伴って形成される多金属硫化物鉱床（海底熱水鉱床）は、亜鉛、鉛、銅などの卑金属や金、銀などの貴金属、希少金属を濃集していることから、新たな金属資源の開発対象として長年注目されている。国内においても沖縄海域や伊豆小笠原海域で多くの海底鉱床が発見されており、その成因に関する科学研究や鉱床探査技術の開発研究が進められてきた。2017年9月にはエネルギー・金属鉱物資源機構（JOGMEC）が海底で採掘した鉱石を船上まで連続的に回収する揚鉱パイロット試験に成功し、商業的な開発も近づいている。今後、持続的な海底鉱床の商業開発を実現するためには、環境への負荷を最小限に抑える技術の確立と操業中の環境モニタリングスキームの構築が必要となる。様々な課題が考えられるなかで、とくに海底熱水鉱床開発の化学的影響について議論が進められている<sup>1)</sup>。海底熱水鉱床を構成する硫化鉱物は海水や大気と接触することで、溶出しやすい硫酸塩や酸化物等の二次鉱物に急速に変化する。そのため、鉱床掘削で発生する尾鉱や回収後の鉱石は重要な管理対象となる。

海底から回収された鉱石のうち、低品位の鉱石は尾鉱として処理されることになる。陸上鉱山開発で発生する尾鉱は鉱山近隣の尾鉱ダムや堆積場に保管されることが多い。海底熱水鉱床開発の場合、回収後の鉱石を陸上に輸送し選鉱操作に供することになっているが、それに伴って発生する尾鉱の具体的な処理方法については依然決まっていない。尾鉱処理プロセスを構築するうえで、海底熱水鉱石の重金属溶出ポテンシャルは基礎情報として重要となる。実鉱石を使用した浸出実験を実施した結果、異なる化学組成や鉱物組成をもつ熱水鉱石から、亜鉛、鉛が選択的に溶出するということが明らかとなった<sup>2)</sup>。鉱石からの亜鉛・鉛の溶出速度は閃亜鉛鉱（ZnS）・方鉛鉱（PbS）の溶解速度と比較すると、10～1000倍以上大きくなる。通常の硫化鉱物の分解は図1(a)のような酸化溶解反応によって進行するが、熱水鉱石の場合様々な硫化鉱物が複雑な組織を成しており、図1(b)のように黄鉄鉱（FeS<sub>2</sub>）との酸化還元反応（電子の授受）によりZnSやPbS由来の亜鉛および鉛が選択的に溶解している可能性が考えられる（ガルバニック腐食反応）。この結果から、大部分がFeS<sub>2</sub>等から成る低品位鉱石であっても、ごく微量に存在するZnSやPbSの溶解促進によって亜鉛・鉛が溶出することが示唆される。先に説明したように、持続的な熱水鉱床開発を実現するためには、熱水鉱石およびその尾鉱の管理手法、さらには金属溶出抑制技術の確立が重要な課題である

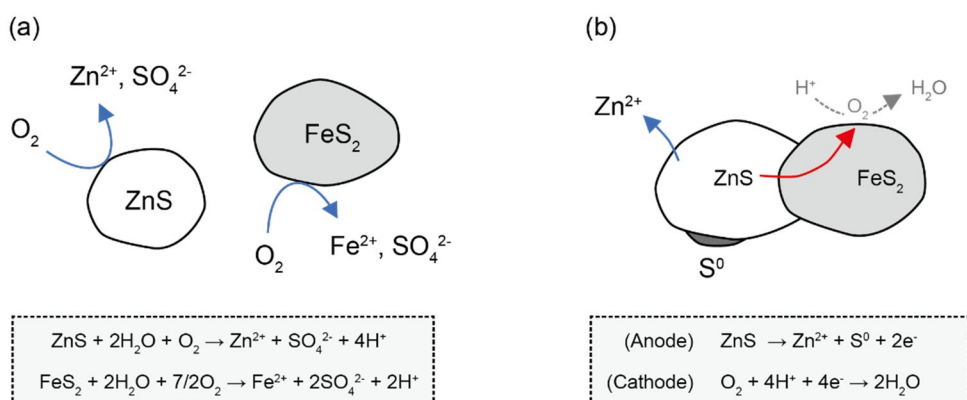


図1 水環境における硫化鉱物の異なる分解メカニズム。(a)：単一鉱物の酸化溶解反応，(b)：2種類以上の硫化鉱物間で生じるガルバニック腐食反応<sup>3)</sup>

## 2. 研究の目的

本研究では、海底熱水鉱石および尾鉱から発生する金属溶出を抑制するための安価かつ簡便な熱水鉱石の不溶化処理方法（不動態化処理方法）について検討する。特に、前述のガルバニック腐食反応による硫化鉱物の分解を抑制できる方法を探る。そのために、海底熱水鉱石を用いた溶出実験を行い、溶出する元素の特徴と鉱石の鉱物・化学組成との関係について速度論的評価をおこなった。また、薬品を二次的に添加して処理する化学プロセス（湿式処理）について検討し、不動態形成に寄与する化学メカニズムについて調査するとともに、不動態処理後の鉱石のZn溶出ポテンシャルを速度モデルにより評価する。

## 3. 研究の方法

### (i) 海底熱水鉱石を用いた海水溶出実験

この実験には、過去の研究航海調査（沖縄トラフ）で採取した4種類の海底熱水鉱石（SMS-1, 2, 3, 4）を使用した。これらの化学組成は表1の通りである。SMS-1およびSMS-3はFe含有率

が高く、前述のガルバニック腐食反応が期待される試料、SMS-2 および SMS-4 は酸化溶解反応のみが期待される試料として取り扱った。これらの試料を粉碎し、海水と反応させた。その際、海水の pH 条件では溶出する Zn や Pb が沈殿態を形成する可能性があるため、沈殿物をすべて回収し EDTA を用いた抽出操作により二次鉱物全て溶解して測定した。

表 1 本研究に用いた海底熱水鉱石試料とその化学組成<sup>3)</sup>

	Concentration (mmol/kg)				
	Fe	Cu	Zn	Cd	Pb
SMS-1	1590	491	4280	6.75	514
SMS-2	4.24	0.205	2480	6.04	1070
SMS-3	1190	669	4450	18.3	4.14
SMS-4	4.33	0.206	1980	3.59	1070

### (ii) ZnS 溶解モデルの構築

上記の試料のうち、SMS-1 および SMS-4 の結果について、ZnS の溶解速度解析を行った。閃亜鉛鉱の溶解速度式は以下のとおりである<sup>4)</sup>。

$$R = k \frac{A_0}{V} \left( \frac{m}{m_0} \right)^n [H^+]^{0.45}$$

ここで、 $k$  は反応速度定数、 $A_0$  は比表面積 ( $m^2/s$ )、 $V$  は溶液容量 ( $m^3$ )、 $m$  は反応時間後の物質質量、 $m_0$  は反応物質の初期量、 $n$  は形状係数である。本実験により、各試料の  $k$  を求め、ガルバニック腐食反応の速度影響について評価した。

### (iii) 不溶化処理試験

Zn の難溶性の塩である  $ZnCO_3$ 、 $Zn_2SiO_4$ 、比較として  $ZnSO_4$  の生成を期待して、SMS-1 および SMS-4 を炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、硫酸ナトリウムを含む溶液と反応させた後、海水と反応させて不溶化処理が達成されているかどうか調査した。そのうち、最も効果が認められた炭酸イオンで不溶化処理した場合の Zn 溶出速度について、(ii)の速度式により評価した。

## 4. 研究成果

### (i) 海底熱水鉱石を用いた海水溶出実験

溶出試験の結果、Zn (図 2(a)) および Pb (図 2(b))の溶出が認められた。Zn は SMS-1 および SMS-3 で溶出量が著しく大きくなっている。すなわち、ガルバニック腐食反応により ZnS の分解反応が促進されていることが明らかである。一方、Pb についてはガルバニック腐食反応が期待されない SMS-2 および SMS-4 からの溶出も認められ、Pb をほとんど含まない SMS-3 以外ほとんど同じ傾向を示した。鉱石の X 線回折 (XRD) 分析結果から、Pb の溶出源として PbS 以外に  $PbSO_4$  (anglesite) が多く含まれていることが分かった。 $PbSO_4$  は硫化鉱物と比較して溶解度積が大きいいため、Pb は  $PbSO_4$  の分解が主な溶出機構であると推定される。また、溶存態の Zn および Pb は溶出した元素全体の 10% 程度であり、溶出したほとんどの Zn および Pb は水酸化物や炭酸塩として沈殿していることが分かった。この結果は X 線光電子分光 (XPS) 分析結果と調和的であった。以上の結果は、原著論文として Applied Geochemistry 誌に掲載されたほか、国内および国際学会で発表した。

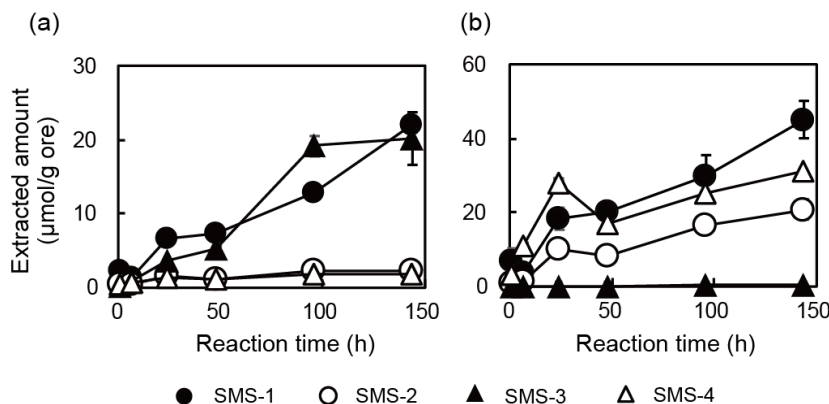


図 2 熱水鉱石を用いた溶出試験結果。(a) Zn, (b) Pb 溶出量の測定結果<sup>3)</sup>

### (ii) ZnS 溶解モデルの構築

前述の ZnS 溶解速度式を用いて, SMS-1 および SMS-4 について ZnS 溶解速度定数を算出して比較した。計算には地球化学コード PHREEQC (ver. 3, USGS) を用いた。図 3 に実験値 (プロット) に対する計算値 (実線, 点線) との比較を示す。この解析において, SMS-1 の反応速度定数は  $\log k = -8.72$ , SMS-4 の反応速度定数は  $\log k = -10.62$  となった。すなわち, ガルバニックカップリングを含む場合に  $\log k$  値が 77.6 倍大きくなるのが算出された。Acero et al.(2007)<sup>4)</sup> によると,  $\log k$  値は -6.49 であった。ただしこの数値は pH1~4 の酸性条件下で, 温度は 25, 50, 70 , また 1500 時間までの範囲で実施されたものである。本実験条件に照合するため, 25 , pH 8.0 で ZnS 溶解速度を算出する  $1.53 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  となった。これは SMS-4 試料における Zn 溶出速度 ( $7.67 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) と同等のオーダーであることが確認された。すなわち, Fe 含有率が小さくガルバニック腐食反応がほとんど起こらない試料における Zn の溶解は, ZnS の酸化溶解反応として説明することが可能であると考えられる。他方で, 黄鉄鉱を含む場合, つまり SMS-1 試料では Zn 溶出速度が  $1.90 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  となった。つまり, ガルバニック腐食反応により ZnS の分解速度は 2 桁程度大きくなるのが明らかとなった。以上の結果は, 国内学会で発表した。

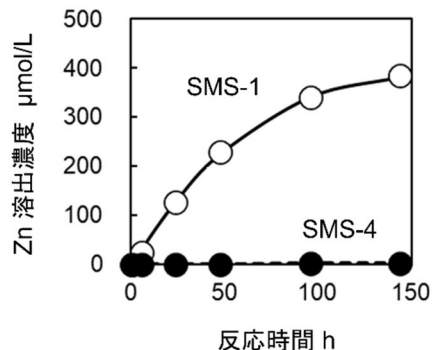


図 3 溶出速度モデルによる解析結果

### (iii) 不溶化処理試験

2 種類の鉱石について不溶化処理試験を実施し海水による溶出試験を実施した結果, 炭酸イオンおよびケイ酸イオン溶液と反応させた場合に, 著しい Zn の溶出抑制が確認された。不溶化処理後の試料について XPS 分析を行った結果, Zn は不溶化処理後も ZnS のピークが支配的であった一方で, Pb は不溶化処理後に二次鉱物のピーク ( $\text{PbCO}_3$ ,  $\text{PbSiO}_3$ ) が支配的となっていた。いずれの鉱物についても, PHREEQC による熱力学平衡計算で飽和状態に達しうることを確認した。前述の通り, Pb の溶出源として熱水鉱石中には可溶性の  $\text{PbSO}_4$  が多く含まれる。つまり, 不溶化処理の際に  $\text{PbSO}_4$  から溶出した Pb イオンが炭酸イオンやケイ酸イオンと反応し, 二次鉱物被膜を鉱石粒子表面に生成することで ZnS の分解が抑制できた可能性が示唆される。この反応は純粋な ZnS,  $\text{PbSO}_4$  を用いた模擬鉱石試験からも示唆された。

また最も不溶化効果の大きかった炭酸イオンでの処理について, 異なる炭酸イオン濃度で SMS-1 と反応させて ZnS の溶解速度について(ii)同様に解析した。その結果, 炭酸イオン濃度の上昇に伴い, ZnS の溶解速度が小さくなる様子が確認された。PHREEQC による解析の結果, 炭酸イオンと反応速度定数には大きな違いが見られず, 反応に寄与する ZnS の割合が変化することが明らかとなった。すなわち,  $\text{PbCO}_3$  のような難溶性の塩によって被膜が生成し, 鉱石粒子表面の反応に寄与する ZnS の量が大きく減少することで不溶化が達成されるという事が明らかとなった。以上の結果は, 国内学会で発表した。

## 引用文献

- 1) Simpson et al. (2016) Environ Sci Technol 50, 4061–4070
- 2) Fuchida et al. (2018) Geochem Trans 19: 15
- 3) Fuchida et al. (2021) Appl Geochem 129: 104963
- 4) Acero et al. (2007) Appl Geochem 22, 1872–1883

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 1件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Fuchida Shigeshi、Kawachi Masanobu、Koshikawa Hiroshi	4. 巻 129
2. 論文標題 Kinetic investigation of galvanic dissolution of ZnS and PbS with FeS <sub>2</sub> from hydrothermal sulfides in seawater	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Geochemistry	6. 最初と最後の頁 104963 ~ 104963
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apgeochem.2021.104963	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 淵田茂司、越川海、河地正伸	4. 巻 51
2. 論文標題 海底熱水鉱石の金属溶出特性-海底鉱物資源開発における環境影響評価-	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 地球化学	6. 最初と最後の頁 15 ~ 27
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14934/chikyukagaku.54.15	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Shigeshi Fuchida
2. 発表標題 Experimental evaluation of galvanic oxidation rates of sphalerite and galena dissolution in seawater
3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川崎麻未、川島颯太、谷和夫、野村瞬、淵田茂司
2. 発表標題 熱水鉱石尾鉱から生じる有害元素不溶化処理方法の検討
3. 学会等名 第10回 ZAIKEN Festa
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川島颯太, 谷和夫, 野村瞬, 川崎麻未, 淵田茂司
2. 発表標題 海底鉱物資源における鉱滓の減容と処分の方法に関する検討
3. 学会等名 第20回「資源・素材・環境」技術と研究の交流会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 川崎麻未, 川島颯太, 谷和夫, 野村瞬, 淵田茂司
2. 発表標題 炭酸塩生成による海底熱水廃鉱石中の亜鉛(Zn)溶出抑制処理条件の検討
3. 学会等名 環境資源工学会 第142回学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Kinetic evaluation of suitable immobilization process of heavy metals in seafloor massive sulfide for seafloor disposal of low-grade ore
2. 発表標題 Mami Kawasaki, Sota Kawashima, Kazuo Tani, Shun Nomura, Shigeshi Fuchida
3. 学会等名 The 63rd Annual Conference of Metallurgists (COM 2024) (国際学会)
4. 発表年 2024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
---------	---------