

# 化学反応で考える海底金属資源の形成過程

石橋 純一郎\*

## 1. 地球の金属資源を利用する

世界的な人口の増加やハイテク技術の進歩に伴って様々な金属資源の消費量が増加の一途をたどる中、将来の資源を海洋底に求めようとする動きが高まっている。金属資源の探査や開発に必要なコスト・時間が増大し、近い将来に金属生産量を維持することが難しくなると予測されるためである。中でも銅 (Cu)、鉛 (Pb)、亜鉛 (Zn) などのベースメタルと呼ばれる金属については、現在も消費量が大きく代替材料の確保も難しいことから供給不足になる懸念が指摘されている<sup>1)</sup>。

そもそも金属資源（鉱物資源）とは、元素が濃集した地質体を探査して発見し、ここから目的となる金属元素を選鉱・製錬といった過程を経て取り出して、工業的材料としての利用に供するものである。表1に、金属資源として認識される代表的な元素について、鉱山で採掘されている鉱石の品位（目的元素の含有率：数値としては濃度と同じになる）を地殻存在度と比べたものを示す<sup>2)</sup>。一般に、鉱石の金属元素濃度は地殻存在度に比べて数百～数千倍になっていることがわかる。それ

でも鉱石の金属元素濃度はせいぜいパーセントのオーダーであり、そこから元素を取り出して工業的材料にするためにそれなりの過程と経費が必要となることは、化学物質の精製実験を行った経験があれば容易に理解できるだろう。

こうした選鉱・製錬を含み様々なコストをカバーできる利益が得られ採算が合う程度にまで元素が異常に濃集した地質体が「鉱床」として定義される。表1の鉱石品位は、この程度の品位を有する地質体は鉱床となりうるという値を示している。ここで注意が必要なのは、地質学的要因だけでなく経済的要因によっても、鉱床の範囲が大きくも小さくもなるということである。なぜなら工業的材料としての金属価格が上昇すれば、より低い品位の鉱石でも製錬するコストをカバーできるようになるからである（そのため表1には金属の価格も示した）。本稿で取り上げる海底金属資源についても、陸上における鉱床の探査・開発に要するコストが急激に増大してきたために、「鉱床」の候補として認識されるようになってきたという時代の流れがある<sup>1)</sup>。これまでに海底で鉱山操業

表1. 資源の対象としての元素の地殻存在度、鉱石品位、金属価格の比較  
(文献2に掲載された2010年頃のデータをもとに作成)

金属元素	地殻存在度 (ppm)	鉱石品位 (ppm)	金属価格 (\$/kg)
Zn (亜鉛)	67	30600	2.2
Ni (ニッケル)	47	3800	15
Cu (銅)	28	2600	7.5
Pb (鉛)	17	11300	2.1
Mo (モリブデン)	1.1	200	35
Ag (銀)	0.053	119	705
Au (金)	0.0015	2.5	42300
Pt (白金)	0.0005		56000

\*神戸大学海洋底探査センター教授

が行われた例はないので、海底に存在する地質体に対して「鉱床」という術語を使用することは厳密にはおかしいのであるが、将来的な期待を含め「海底熱水鉱床」と称して話を進める。

先に述べたように、鉱床は平均的な地殻に比べて金属元素濃度が数百倍から数千倍高くなっている地質体である。どのような地球の活動に伴って元素が移動・濃集してそのような地質体ができたのかを考えるのが鉱床「成因」論である。本稿では、海底金属資源の一つの例として海底熱水鉱床を紹介し、その成因を考えるために化学の原理がどのように貢献できるかを議論していきたい。

## 2. 温泉の活動により金属資源が形成される

熱水性鉱床は、一般には温泉として認識される地球の活動（熱水活動）に伴って元素が濃集して形成された鉱床である。地下に貫入したマグマを熱源とする火山性温泉では、地下では圧力が高いため温泉水が100℃より高温の液体として存在している場合が多い。こうした高温の「熱水」は様々な無機イオンを溶かし込み、また液体であることから地下のすきま（間隙）が多い地層や断層系に沿って容易に移動できる。さらに、熱水が地上から湧き出てくる際には温度低下や脱ガスが起こり、それまで温泉水に溶け込んでいた元素が溶解度の低下に伴って沈殿する。かけ流しの温泉で浴槽や排出口にしばしば見られる湯の花は、こうした温泉沈殿物である。

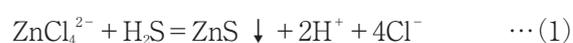
温泉水の元となるのは溶存物質をほとんど含まない雨水であるから、地下を移動する間に周囲から元素を溶かし込み地上の出口に集中して沈殿を生成する温泉の活動は、元素を濃集する過程として機能していることになる。このように水という媒体を利用して元素を移動・濃集させる熱水性鉱床は、他のタイプの鉱床に比べて元素の濃集度が高く、かつ比較的短時間に効率良く形成されうる鉱床である（とは言っても後述するように数千年～数万年の時間を要する）。また温泉大国である我が国にはなじみが深く、佐渡金山、石見銀山、

別子銅山など歴史的に著名な鉱山はすべて熱水性鉱床である。

本稿で紹介する海底熱水鉱床は、海底温泉の活動に伴って形成される鉱床である。海底にある温泉も本質的には陸上の温泉と同じ仕組みであるが、大きく異なる点が二つある。一つは、海底は高い水圧がかかるため熱水が臨界点近い高温（300～400℃）でも液体として存在できることである。もう一つは、温泉水の元となるのが海水であり、陸上の温泉水の元となる雨水と比べて溶存イオンの濃度が桁違いに高いことである。周知のとおり、海水は、塩化物イオン（Cl<sup>-</sup>）、硫酸イオン（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）、ナトリウム（Na）、マグネシウム（Mg）などを1000 mg/kg 以上の高濃度で溶存している。

海底温泉において熱水が高温でイオン強度も大きいことは、熱水中の金属元素の溶解度を大きくするのに有利に働く。例えばベースメタルとして重要なCu、Pb、Znといった金属元素はいずれもClと安定な錯体を形成しZnCl<sup>-</sup>、ZnCl<sub>2</sub>、ZnCl<sub>3</sub><sup>+</sup>、ZnCl<sub>4</sub><sup>2+</sup>といった多様な化学種の形をとって溶存できる。金属元素の溶解度はこうした化学種の溶存量の総和となり、300℃の熱水では10 mg/kg 前後に達することが熱力学や実験学的研究で確認されている。

こうした金属元素の溶解度は温度依存性が極めて大きく、例えば熱水の温度が50℃下がると溶解度が1/10-1/100になる。海底深部から上昇してきた高温熱水が海底面に達し低温の深層海水により冷却されれば、溶存していた金属元素のほとんどが沈殿することになる。海底温泉では金属元素はイオウ（S）と結合した化合物として沈殿し、還元的な環境では硫化鉱物（ZnS、PbS、CuFeS<sub>2</sub>など）が、酸化的な環境では硫酸塩鉱物（PbSO<sub>4</sub>、ZnSO<sub>4</sub>など）が生成する。例えば熱水からZnが閃亜鉛鉱として沈殿する反応は以下の（1）式で書き表せる。



このように化学反応式を書いてみると、閃亜鉛鉱

を沈殿生成する反応を支配する要因として熱水の pH も重要であることもわかる。

以上述べてきたように、海底温泉の活動に伴って金属元素が移動・濃集する素過程は、溶液への物質の溶解・沈殿の原理によりほぼ理解することができる。

### 3. 過去の海底温泉で形成された金属資源が日本にもある

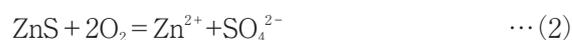
約 1500 万年前の海底熱水活動でできたと考えられる熱水性鉱床が、我が国の日本海側、特に秋田県から青森県にかけての地域に多く分布している<sup>3)</sup>。ほとんどの鉱山は 1990 年代までに操業を停止してしまっただが、それまではベースメタルを産出し我が国の産業を支える金属資源として活躍していた。これらの鉱床は、珪長質な火山岩に伴って産出し、金属元素に富む鉱体が地層に沿って層状あるいは塊状に分布するという特徴がある。こうした特徴を共通して示す鉱床はイベリア半島南西部やタスマニア島などにも分布していることが知られており「黒鉱鉱床」あるいは「黒鉱型鉱床（英語で Kuroko-type Deposits）」という名称で分類されている。

黒鉱型鉱床においては、しばしば化学的に多様な鉱化体が累帯して分布することが見られる<sup>3)</sup>。金属資源として有用な鉱化体として、Zn、Pb の硫化鉱物に富む層（その色合いから黒鉱と称する）と Cu の硫化鉱物に富む層（その色合いから黄鉱と称する）があるが、前者は必ず後者の上位に位置している。その他にも鉄（Fe）や珪素（Si）に富む層（珪鉱）や硫酸塩鉱物に富む層（石膏鉱・重晶石鉱）が伴う場合が多い。このように酸化物から硫化物にわたる幅広い化学形が見られるのは、還元的な海底深部から上昇してきた熱水と酸素を含み酸化的な海水が、ともに鉱床の形成過程に関与していることを反映していると考えられる。

黒鉱型鉱床の成因を考える上で重要なのは、熱水から鉱物が沈殿生成するという素過程が長期間継続して鉱床の形成に至る過程を考えることであ

る。鉱山として操業していた黒鉱型鉱床のサイズは、水平方向に数百 m 四方、厚み方向に数 m ～数十 m にわたっていることが多く、鉱化体の重量として数百万～数千万 t のオーダーに達している。こうしたサイズの熱水性鉱床が形成されるには、熱水に溶存できる金属元素の溶解度が数十 mg/kg であることを考えると、数千～数万年といった長期間にわたり同じ場所で温泉の活動が継続することが必要条件となることがわかる。

一方で、金属元素の硫化鉱物が酸素を含む海水と接触すると、例えば (2) 式のような反応で溶解することが知られている。



こうした酸化溶解反応は深層海水の温度でも速やかに進むことが実験的にも確かめられており、さらに例えば ZnS と  $\text{CuFeS}_2$  といった異なる金属元素の硫化鉱物が接すると、電池の原理によって金属溶出速度がさらに速くなることもわかっている<sup>4)</sup>。硫化鉱物の沈殿生成が進むそばから海水との反応による溶解が進んでしまうような環境では、金属元素の蓄積が進んで鉱床の形成に至るのが難しいことは容易に想像がつく。

以上述べてきたように、海底熱水鉱床の成因（形成される過程）を理解するためには、熱水への元素の溶解と沈殿を考える化学からの視点と、長い時間にわたる地質学的現象の一つとして捉える視点を、組み合わせて考えることが必要になってくる。

### 4. 海底熱水鉱床が形成される現場を研究する

温泉大国である我が国の周辺の海域には海底温泉が多数確認されている。九州の火山列の南西方向の延長上、および伊豆七島の南方延長上には、海底火山の列が続いている。そこではマグマ活動に伴った海底温泉が期待され、実際に海底からの高温熱水の噴出とそれに伴って形成された硫化鉱物に富む鉱化体の存在が確認されている熱水域も数十ヵ所に及んでいる<sup>5)</sup>。こうした現在も活動し

ている海底熱水鉱床を研究することは、黒鉱型鉱床が形成される現場のスナップショットを観察することになる。例えば熱水噴出孔から噴き出る熱水を採取して分析すれば、金属元素が溶解して輸送される「鉱液」の化学組成の特徴を直接的に知ることができる。さらにそのデータをもとに沈殿生成の化学反応を特定して、溶解平衡から沈殿ができる物理化学条件（温度やpH）に制約を与えることもできる。例えば、高温熱水が堆積物中の有機物の熱分解反応を促進させると  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{HCO}_3^-$  といった化学種が熱水に取り込まれていくが、 $\text{NH}_4^+$  は高温での解離定数が大きく熱水のpHを緩衝するので、金属元素の溶解度の変化が緩和されやすいといった議論をすることができる<sup>6)</sup>。

さらに近年、地球深部探査船「ちきゅう」を用

いた掘削調査が海底熱水鉱床やその周辺で実施されたことで、熱水鉱床成因の研究が飛躍的に進んだ。日本周辺海域における最初の本格的な熱水掘削調査は、2010年に国際的プロジェクトであるIODP（統合深海掘削計画）のもとで実施された<sup>7,8)</sup>。この掘削試料の解析によって、珪長質なマグマ活動で噴出して堆積した軽石状の火山性碎屑物が、熱水噴出孔から数百mの範囲にわたり強度の熱水変質を被っていることが明らかになった。図1は海底下の様子を模式的に示したもので、スメクタイト（Layer 1）、クロライト（Layer 2）、イライト（Layer 3）と累帯する熱水変質粘土鉱物の分布が示されている<sup>9)</sup>。これらの粘土鉱物の酸素同位体比解析から、海底下数十mという深度でも200℃前後の高温環境が数百mの範囲に

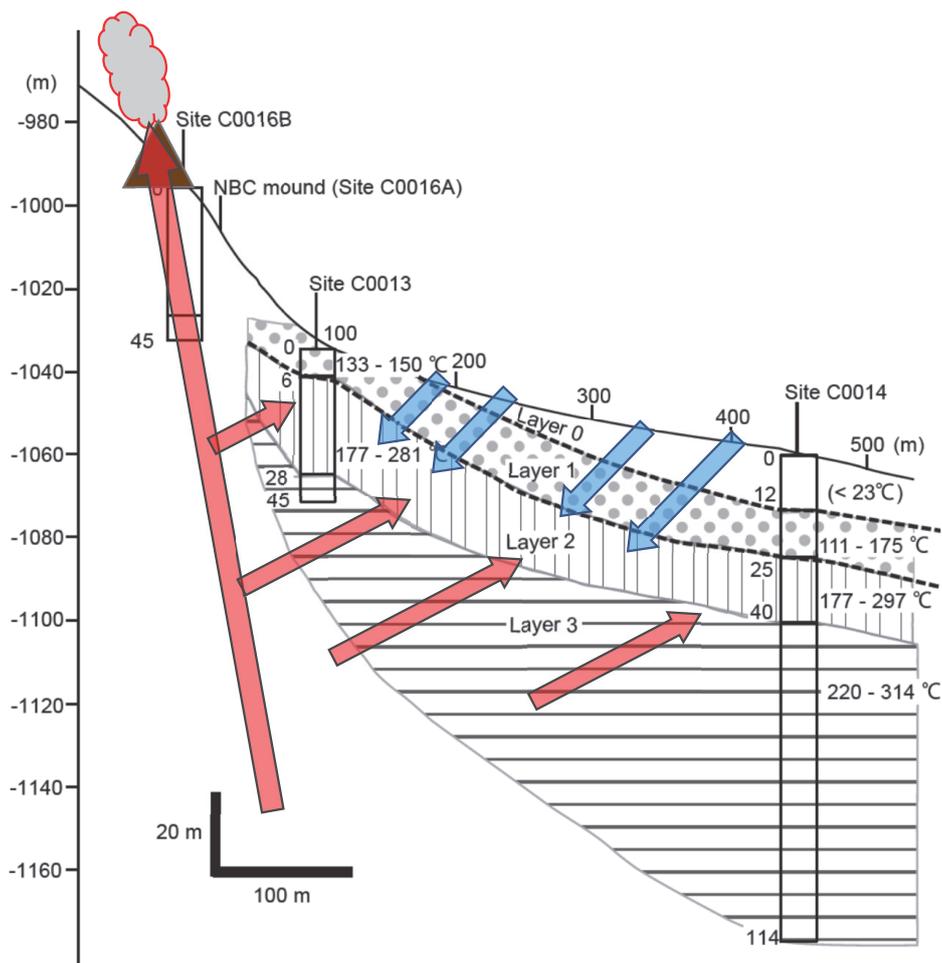
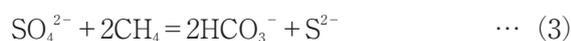


図1. 科学掘削研究成果を踏まえた熱水域海底下の模式図（文献9を改変）

Layer 0～Layer 3は熱水性粘土鉱物の累帯分布で、温度は粘土鉱物の酸素同位体温度計から推定した変質温度である。

わたくし保持されていることが示唆されている。Kに富む環境下の熱水変質により生成するイライトに富む層 (Layer 3) の分布から、熱水噴出孔へ向かう上昇通路から漏れ出した熱水由来の流体が堆積層内を広がりこの高温環境の要因となっていることが示唆され、実際にそのような組成を持つ間隙水も確認された。さらに Mg に富む環境下の熱水変質により生成するスメクタイトやクロライトに富む層 (Layer 1, 2) において、Zn や Pb の硫化鉱物が確認されたことから、海水由来の間隙水に占められた領域に熱水由来の流体が入り込むことで硫化鉱物の沈殿生成が進んだことが示唆される<sup>7)</sup>。ここで確認された金属元素硫化鉱物は量的にはかなり少なく鉱床と呼ぶに値するものではなかったが、それでも熱水鉱床形成の最初の過程が、堆積層の間隙に侵入してきた流体同士の反応により進んでいる可能性を強く示唆する結果と言える。また、これらの硫化鉱物の硫黄同位体比の特徴から、熱水由来の CH<sub>4</sub> と海水由来の SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> イオンを利用した微生物の活動によって進められる (3) の化学反応が金属元素硫化鉱物の沈殿生成に貢献している可能性も提示された<sup>10)</sup>。



以上述べてきたように、熱水域掘削で得られた試料を解析する研究によって、海底熱水鉱床の形成が海底下の堆積層内で進むと考える成因モデルを支持する物的証拠が明らかになってきた。このモデルは、前節で問題となった硫化鉱物の酸化溶

解の問題も回避できることから、今後も検討を進めるべき有力な仮説と考えられる。

2014 年度から 2018 年度にわたって内閣府戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 第 1 期課題として「次世代海洋資源調査技術 (海のジパング計画)」が実施され、広大な海域から探査のターゲット海域を効率的に絞り込む調査技術の開発がすすめられた<sup>11)</sup>。その中で海底鉱物資源の成因に関する科学的研究が基礎研究の一つとして取り上げられ、複数の海域での海底掘削調査が行われた<sup>12,13)</sup>。鉱床形成過程の議論を通じて、鉱床の形成に有利な地質学的条件を考えて行くことが、探査指針を決めて行くための科学的根拠になると認められたからである。例えば、先に述べた研究結果から、空隙率が高い軽石状の火山性碎堆積物の存在が鉱床の形成過程に重要な要素になるという知見が得られたことで、そのような堆積層が広範囲に分布することが期待できるカルデラ構造を伴う海底火山を優先的なターゲットとした探査を行うといった戦略につなげることができる。

## 5. 化学の視点から資源地球科学へ貢献する

本稿で紹介してきた海底熱水鉱床で濃集がみられる元素を周期表にマークしたものを図 2 に示す。これらは、ゴールドシュミットの元素の分類によれば親銅元素に分類される。つまり化学の視点から海底熱水鉱床における元素の動きをまとめると、海水に由来する熱水が地殻内を移動する過程で周囲から溶けこませた元素のうち、中庸な電気陰性

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

図 2. 海底熱水鉱床で濃集が見られる元素の周期表における位置 (中庸な電気陰性度の陽イオンがイオウと親和性が高く濃集する)

度を有する陽イオンが、海水に含まれる陰イオンの中でより親和性の高いイオンと結合することで、金属元素の濃集を進めていくと説明できる。

海底熱水鉱床の開発を始めるにあたって経済的な評価をより厳密に行うようになると、海底熱水鉱床からどの金属元素がどれだけ得られるのかという議論も避けられなくなる。本稿ではCu、Pb、Znをベースメタル金属としてまとめて論じてきたが、経済的価値という点ではCuの重要性が格段に高い。3節で述べたように黒鉱型鉱床や海底熱水鉱床ではCuに富む鉱体とPb、Znに富む鉱体とは別の層に産出する特徴があるが、そのように分別される仕組みについては定説がない。主に、熱水活動の経時変化に伴って熱水の温度が上昇あるいは下降して沈殿できる金属硫化物が変わっていくという説明が多いが、化学者であれば分別蒸留というアイデアも浮かんでくる。さらに貴金属に分類される金(Au)や銀(Ag)の濃集も一部の海底熱水鉱床で報告されており、海底熱水鉱床の開発にあたって考慮すべき重要な要素として注目されている。これらの元素の挙動を考える際に、熱水に溶存するAuやAgの化学形の議論は避けて通れないだろう。またいわゆるレアメタルとして考えられる元素についても、図2を眺めればアンチモン(Sb)やインジウム(In)が海底熱水鉱床から得られる可能性を検討すべきだというアイデアが浮かんでくる。

これまで資源地球科学は地質学の一分野として考えられてきた。ほとんどの元素が金属資源の対象となってきた今こそ、化学の視点に基づくアイデアの活用が期待されている。

## 謝辞

本稿の執筆の機会をいただきました京都大学化学研究所の宗林由樹教授にあつくお礼申し上げます。筆者が海底金属資源を対象とする研究を始める契機は、統合深海掘削計画(IODP)及びその前身の国際深海掘削計画(ODP)による熱水域掘削航海への参加でした。船上でのあついで議論を

通じて筆者をこの研究に誘った乗船研究者を始めとする関係者の皆様に感謝いたします。また本稿で紹介した研究の多くは、SIP第1期研究課題「次世代海洋資源調査技術(海のジパング計画)」のもとで行われたものです。プロジェクトの実施にかかわっていただいた皆様に感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 浦辺徹郎：陸上探査に匹敵する海洋鉱物資源探査システムは開発されるか？－将来の金属資源需要を満たす海底資源開発の実現に向けて－，海洋調査技術，31，5-10 (2019)。
- 2) 正路徹也：金属鉱床の鉱石品位，鉱石価値，富化比とそれによる資源予測，資源地質，68，67-78 (2018)。
- 3) 山田亮一：黒鉱鉱床の概要，資源地質，68，79-102 (2018)。
- 4) 淵田茂司，越川海，河地正伸：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—，地球化学54，15-27 (2020)。
- 5) 浦辺徹郎，飯笹幸吉，石橋純一郎：最先端の地球科学の方向と鉱物資源探査への応用(その1)—Modern Analogyとしての海底熱水鉱床—，資源地質，59，43-72 (2009)。
- 6) J. Ishibashi et al.: Diversity of fluid geochemistry affected by processes during fluid upwelling in active hydrothermal fields in the Izena Hole, the middle Okinawa Trough back-arc basin, *Geochemical Journal* 48, 357-369 (2014).
- 7) K. Takai, M. Mottl, S.H.H. Nielsen, and the IODP Expedition 331 Scientists: IODP Expedition 331: Strong and expansive subseafloor hydrothermal activities in the Okinawa Trough, *Science Drilling* 13, 19-27 (2012).
- 8) 石橋純一郎，柳川勝紀，高井研：熱水域掘削に基づく新しい熱水系描像と生命圏の限界：IODP331次航海の成果，地質学雑誌123，

- 237–250 (2017).
- 9) Y. Miyoshi, J. Ishibashi, S. Uehara, K. Shimada and Kevin Faure: The subseafloor thermal gradient at Iheya North Knoll, Okinawa Trough, based on oxygen and hydrogen isotope ratios of clay minerals, *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 384, 263–274 (2019).
  - 10) T. Nozaki, T. Nagase, T. Ushikubo, K. Shimizu, J. Ishibashi and the D/V Chikyu Expedition 909 Scientists: Microbial sulfate reduction plays an important role at the initial stage of subseafloor sulfide mineralization, *Geology* 49, 222–227 (2020).
  - 11) 浦辺徹郎：SIP 次世代海洋資源調査技術（海のジパング計画）の成果，CDIT（沿岸技術研究センター機関誌）51, 14–17（2019）。
  - 12) 山崎徹，小森省吾，井上卓彦，石塚治，池原研：海洋資源の成因の科学的研究に基づく調査海域絞込み手法の開発：戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）「次世代海洋資源調査技術」における産総研地質調査総合センター（GSJ）の研究開発成果，地質調査研究報告 69（6），265–303（2018）。
  - 13) 石橋純一郎，浦辺徹郎：海底熱水鉱床の地球科学的理解，物理探査，73, 74–82（2020）。