

平成 28 年 3 月 1 日 国立研究開発法人海洋研究開発機構 国立大学法人東京大学 国立大学法人九州大学 国立大学法人東北大学 早稲田大学

有用金属元素を高濃度で含む硫化物チムニーが短期間で成長 ~人工熱水噴出孔を利用した黒鉱養殖プロジェクトの本格開始~

# 1. 概要

国立研究開発法人海洋研究開発機構(理事長 平 朝彦、以下「JAMSTEC」という)海底資源研究開発センターの野崎達生研究員らは、国立大学法人東京大学、国立大学法人九州大学、国立大学法人東北大学、早稲田大学と共同し、2010年9月に行われた地球深部探査船「ちきゅう」による統合国際深海掘削計画(IODP)第331次研究航海「沖縄熱水海底下生命圏掘削-1」において生成された沖縄トラフ伊平屋北海丘の複数の人工熱水噴出孔(図1、※1)について、掘削後その直上に新たに生成したチムニー(図2、3、※2)の詳細な記載および全岩化学分析を行った結果、短期間で急成長した硫化物チムニーには、有用金属元素が高濃度で含まれていることを明らかにしました。

特に、NBC (North Big Chimney) マウンドの裸孔 (※3) の人工熱水噴出孔 (C0016A 孔) 上に急成長したチムニーは、陸上の黒鉱鉱床 (※4) には比較的まれな、黄銅鉱と閃亜鉛鉱の 樹枝状組織や化学累帯構造を有する球状黄鉄鉱などの組織が多く観察されました (図 4)。これらの構成鉱物や組織の詳細な観察は、チムニーの生成機構の解明に寄与すると考えられます。また、人工熱水噴出孔上に急成長したチムニーの硫化鉱物に富む部分は、平均で銅 4.5%、鉛 6.9%、亜鉛 30.3%、鉄 8.7%、数百 ppm の銀および 1.35 ppm の金が含まれていることを明らかにしました (図 5)。

これらの濃度は、陸上黒鉱鉱床の高品位鉱石に匹敵するかそれ以上であることから、今後人工熱水噴出孔を利用した硫化物チムニーの養殖技術への応用が期待されます。また、人工熱水噴出孔上に生成したチムニーの鉱物学的性質(図 6)を利用することで、元素の選択的な沈澱や抽出技術への応用も期待されます。黒鉱養殖技術開発の第一弾として、熱水の物理パラメーターを長期間計測するモニタリング装置(図 7)を、現在実施中の「ちきゅう」による掘削調査「沖縄トラフ熱水性堆積物掘削 II」において、沖縄トラフに設置する予定です。

本成果は、英国の Nature Publishing Group (NPG) が発行する学術雑誌「Scientific Reports」に 2月25日付け(日本時間)で掲載予定です。

タイトル: Rapid growth of mineral deposits at artificial seafloor hydrothermal vents 著者: 野崎達生 <sup>1, 2</sup>、石橋純一郎 <sup>3</sup>、島田和彦 <sup>4</sup>、長瀬敏郎 <sup>5</sup>、髙谷雄太郎 <sup>6, 1</sup>、加藤泰浩 <sup>2, 7, 1</sup>、川口慎介 <sup>8, 9, 1</sup>、和辻智郎 <sup>8</sup>、渋谷岳造 <sup>9, 1</sup>、山田亮一 <sup>10</sup>、猿橋具和 <sup>11</sup>、許正憲 <sup>11</sup>、高井研 <sup>8, 9, 1</sup>

- 1. 海洋研究開発機構 海底資源研究開発センター
- 2. 東京大学大学院工学系研究科 附属エネルギー・資源フロンティアセンター
- 3. 九州大学大学院理学研究院 地球惑星科学部門
- 4. 九州大学理学部 地球惑星科学科
- 5. 東北大学総合学術博物館 学術資源研究公開センター
- 6. 早稲田大学大学院創造理工学研究科地球·環境資源理工学専攻
- 7. 東京大学大学院工学系研究科 システム創成学専攻
- 8. 海洋研究開発機構 深海·地殼内生物圈研究分野
- 9. 海洋研究開発機構 海洋地球生命史研究分野
- 10. 東北大学大学院理学研究科 地学専攻(兼) 環境科学研究科 先進社会環境学専攻
- 11. 海洋研究開発機構 地球深部探査センター

### 2. 背景

日本は世界第6位の広さの排他的経済水域(EEZ)を有し、その中には海底熱水鉱床(※5)、マンガン団塊、マンガンクラスト、レアアース泥に分類される海底鉱物資源やメタンハイドレート、海底油田などのエネルギー資源が分布しています。2010年9月には、沖縄トラフ伊平屋北海丘の熱水活動域を対象とした統合国際深海掘削計画(IODP)第331次研究航海が実施され(2010年9月1日既報)、掘削調査に伴って複数の人工熱水噴出孔が形成されました(C0013E、C0014G、C0016A、C0016Bの各孔)(図1、2)。その後、JAMSTECの無人探査機(ROV)「ハイパードルフィン」を搭載した潜航調査航海によって、掘削後の人工熱水噴出孔の定期的な観察やさまざまな試料の採取が行われてきました。掘削前後の人工熱水噴出孔の経時変化の概要については Kawagucci et al. (2013)に報告されており、人工熱水噴出孔周囲の海底で観察された大型生物相の掘削前後の変化も Nakajima et al. (2015)に報告されています(2015年4月23日既報)。一方、これらの人工熱水噴出孔上では、C0016B孔上に生成したチムニーの予察的な観察・分析結果から、銅・鉛・亜鉛に富んだチムニーが容易に形成し、短期間で大規模に成長していることが報告され、有用鉱物資源の持続的回収の可能性が示唆されました(2012年3月23日既報、図3)。

そこで、本研究ではこれら複数の人工熱水噴出孔上に生成したチムニー試料の構成鉱物や鉱物組織について、反射顕微鏡、X線粉末回折装置(XRD)、電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)などを用いて詳細に組織観察や構成鉱物の同定を行いました。また、チムニーの全岩化学組成を四重極型誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて測定しました。さらに、チムニー試料の金属元素濃度と成長速度から見積もられる金属沈殿速度と、熱水中の金属元素濃度と流量および沈殿効率から求められる金属沈殿速度を定量的に計算・比較し、熱水から供給される金属元素がどのくらいの割合で硫化物として沈殿しているかを見積もることにより、裸孔である C0016A 孔の人工熱水噴出孔上でチムニーが急成長した要因について検討しました。

#### 3. 成果

本研究では、人工熱水噴出孔上に生成したチムニーの詳細な観察・記載を行いました。そ の結果、陸上の黒鉱鉱床鉱石では比較的まれな黄銅鉱と閃亜鉛鉱、あるいは閃亜鉛鉱と方鉛 鉱の樹枝状組織(図3、4)や硫酸塩鉱物(※6)が一部溶解あるいは硫化鉱物(※7)によっ て置換されている仮像(※8、図 4)、化学累帯構造(黄鉄鉱と鉛ーヒ素ー銀ーアンチモンー 銅土マンガン±亜鉛(最大で銀 7%を含む)に富む部分の厚さ数μm の互層)を有する球状黄鉄 鉱(図 4)、EDS で水素と塩素のピークを伴う未同定の亜鉛の硫酸塩鉱物(図 4)などの特徴 的な組織や構成鉱物が普遍的に観察されました。また、閃亜鉛鉱と同質異像(※9)のウルツ 鉱も XRD 分析や走査型電子顕微鏡観察において、普遍的に認められました (図 6)。これらの 観察に用いたチムニーは、掘削調査から最大でも25ヶ月しか経過していない試料であり、チ ムニーの極めて初期の生成プロセスを反映した組織・鉱物を有していると考えられます。ま た、硫化鉱物は海水と反応・酸化することで溶解してしまうため、このような組織・鉱物は 背弧・島弧域の海底熱水鉱床を起源とする陸上の黒鉱鉱床(地質記録)として保存されにく いと考えられます。チムニー試料の硫化鉱物に富む部分の全岩化学組成は銅ー鉛ー亜鉛に富 んでおり(図5)、背弧域の海底熱水鉱床に普遍的に認められる化学組成を有します。また、 チムニー試料の硫化鉱物に富む部分は、陸上黒鉱鉱床の平均値と同程度かあるいはそれを上 回る品位を有しており、製錬の際に障害となるヒ素やアンチモンの濃度はあまり高くありま せん。

さらに、これらの人工熱水噴出孔のうち、伊平屋北海丘 NBC マウンド頂上に位置し、硫化鉱物に富むチムニーが急成長している裸孔の人工熱水噴出孔 (C0016A 孔) について、チムニー試料の金属元素濃度と成長速度から見積もられる金属沈殿速度と、熱水中の金属元素濃度と流量および沈殿効率から求められる金属沈殿速度を定量的に計算・比較した結果、Kawagucci et al. (2013) にも予察的に指摘されているように「裸孔からゆっくりと上昇した熱水が周囲の海水に冷やされることにより、効率的に金属元素が沈殿している」ことが明らかになりました。すなわち、「ちきゅう」の掘削によって、自然界では生成しにくい直径50 cm を超える大きな熱水流路が形成され、その流路内を「ゆっくりと」熱水が上昇していくことが、効率的な鉱物の沈澱 (チムニーの急成長) に繋がっていることが明らかになりました。人工熱水噴出孔上に生成したチムニーにはウルツ鉱が普遍的に含まれていますが、結晶学的にウルツ鉱のある面が閃亜鉛鉱よりも早く成長できることから、これがチムニーの急成長に寄与していると考えられます。さらに、C0016A 孔上のチムニーは複数のフランジ (※10) 構造を有しており、フランジ下面に熱水が滞留することによって、効率的な鉱物の沈澱に寄与していると考えられます。

また、人工熱水噴出孔上に生成したチムニーの鉱物学的性質を利用することによって、ある鉱物(元素)の選択的かつ効率的な沈澱を促進することが可能であると考えられます。例えば、本研究に用いたチムニー試料には閃亜鉛鉱と同質異像で、より早く成長できるウルツ鉱が普遍的に存在していることから、養殖セル内の環境をウルツ鉱の生成に有利な還元的かつ硫化亜鉛の過飽和度が高い状態に維持することによって、熱水から亜鉛の選択的沈澱・抽出が行えると考えられます。また、チムニー試料に観察される樹枝状組織を示す黄銅鉱と閃

亜鉛鉱においては、閃亜鉛鉱と黄銅鉱のエピタキシャル成長(※11)組織が観察されますが (図 6)、この鉱物成長メカニズムを利用して、例えば養殖セル内に硫化亜鉛の種結晶を蒔い ておくことにより、黄銅鉱の沈澱(すなわち銅の抽出)を促進させることが可能であると考えられます。

本成果は、開発リスクの高いと考えられてきた海底熱水鉱床開発において、極めて低コスト、低環境負荷での海底鉱物資源回収の実現可能性を切り拓く成果であるとともに、「とる海底資源からそだてる海底資源へ」発想の転換を図る新しい海底資源開発手法を提唱する画期的な成果です。

## 4. 今後の展望

研究グループは、人工熱水噴出孔上に硫化鉱物に富む高品位のチムニーが急成長したメカニズムを利用して、黒鉱鉱石を養殖するプロジェクトに本格的に着手していきます。まずは現在実施中の「ちきゅう」による掘削調査「沖縄トラフ熱水性堆積物掘削 II」(2016 年 2 月 9 日既報)において、熱水の温度・圧力・流量および養殖セル内の重量の経時変化を連続的に長期間モニターするための黒鉱養殖装置(図 7)を沖縄トラフの熱水サイトに設置する予定です。本装置によって熱水の流量・溶存金属元素濃度および熱水活動の持続期間を明らかにすることにより、人工熱水噴出孔を用いて黒鉱鉱石を養殖する潜在的な量を評価することが可能になると考えられます。

さらに、熱水流量を用いた養殖セル内の冷却シミュレーションなどの検討を行った後に、 将来的にはより大型の黒鉱養殖装置(図 7)を設置するとともに、人工熱水噴出孔を用いて さまざまな化学的・物理的実験を行っていく予定です。

※1 人工熱水噴出孔:統合国際深海掘削計画(IODP)第331次研究航海における掘削調査によって、沖縄トラフ伊平屋北海丘に生成された熱水孔。傾斜地での掘削を可能にするガイドベース、コロージョンキャップ(掘削孔の腐食を防ぐためにガイドベースにかぶせる蓋)が設置され、掘削調査後も熱水が噴出し続けている。

※2 チムニー:海底の熱水活動によって供給された金属元素が、海底面上で硫化鉱物、酸化鉱物、珪酸塩鉱物、硫酸塩鉱物などとして沈殿し、熱水噴出孔の周囲に形成される煙突状の鉱体。

※3 裸孔:ケーシングパイプ (掘った穴が崩れないように孔壁を保護する金属製のパイプ) を伴わない掘削孔。

※4 黒鉱鉱床:主に閃亜鉛鉱・方鉛鉱・重晶石から構成され、四面銅鉱・黄鉄鉱などを伴う 塊状緻密の黒色鉱石(黒鉱)を伴う鉱床。黒鉱のほか黄鉄鉱・黄銅鉱・多量の石英からなる 珪鉱、石膏・粘土鉱物を主とする石膏鉱、主に重晶石からなる重晶石鉱、微細な赤鉄鉱を伴 い細粒緻密石英を主とする鉄石英を伴う。日本では大部分が中新世のグリーンタフ地域に分 布し、日本海拡大に伴う海底熱水鉱床を起源とする。

※5 海底熱水鉱床:海底火山活動に伴って湧出する熱水から沈殿した鉱床。

※6 硫酸塩鉱物:鉱物の分類上で、硫黄が中心に位置する硫酸基四面体を持つ鉱物群。人工 熱水噴出孔上のチムニー試料は、主に硬石膏、石膏、重晶石などから構成される。

※7 硫化鉱物:鉱物の分類上で、硫黄と結合している鉱物群。人工熱水噴出孔上のチムニー 試料は、主に黄銅鉱、閃亜鉛鉱、方鉛鉱、黄鉄鉱などから構成される。

※8 仮像:温度・圧力・化学的状態の変化によって、その外形を保ったまま、成分の一部あるいは全部が置換してまったく新しい鉱物になったもの。仮晶とも。

※9 同質異像:同一化学組成を持つ結晶(鉱物)が圧力や温度などの外的条件の変化によって、結晶構造を変える現象。多形とも。

※10 フランジ: チムニーの一部が、ひさし状に出っ張った構造。フランジの下部には海水よりも密度が軽い熱水が滞留する。

※11 エピタキシャル成長: A 結晶の結晶面や稜上に、B 結晶の微細結晶が一定の結晶学的方位を持って析出・成長する現象。エピタシキーともいう。

#### お問い合わせ先:

(本研究について)

国立研究開発法人海洋研究開発機構 海底資源研究開発センター

資源成因研究グループ 研究員 野崎 達生

電話:046-867-9630 E-mail:nozaki@jamstec.go.jp

資源成因研究グループ 研究員 川口 慎介

電話:046-867-9743 E-mail:kawagucci@jamstec.go.jp

国立大学法人東京大学

大学院工学系研究科 教授 加藤 泰浩

電話: 03-5841-7022 E-mail: ykato@sys.t.u-tokyo.ac.jp

国立大学法人九州大学 大学院理学研究院

准教授 石橋 純一郎

電話: 092-802-4215 E-mail: ishibashi. junichiro. 779@m. kyushu-u. ac. jp

国立大学法人東北大学

東北大学総合学術博物館 学術資源研究公開センター

准教授 長瀬 敏郎 電話: 022-795-6652 E-mail: nagase@m. tohoku. ac. jp

# 理学研究科 (兼) 環境科学研究科

客員研究者 山田 亮一 電話: 022-795-6658 E-mail: <u>yamadary@geo. kankyo. tohoku. ac. jp</u> 早稲田大学理工学術院

助教 高谷 雄太郎

電話:03-5286-3318 E-mail:y-takaya@aoni.waseda.jp

#### (報道担当)

国立研究開発法人海洋研究開発機構

広報部 報道課長 松井 宏泰 電話:046-867-9198 E-mail:<u>press@jamstec.go.jp</u> 国立大学法人東京大学

大学院工学系研究科広報室 電話:03-5841-1790 E-mail: <u>kouhou@pr.t.u-tokyo.ac.jp</u> 国立大学法人九州大学

広報室 電話:092-802-2130 E-mail:koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

国立大学法人東北大学

特任助教 高橋 亮 電話: 022-795-5572 E-mail: <u>sci-pr@mail.sci.tohoku.ac.jp</u> 早稲田大学

広報室広報課 保谷 早恵子

電話:03-3202-5454 E-mail:koho@list.waseda.jp

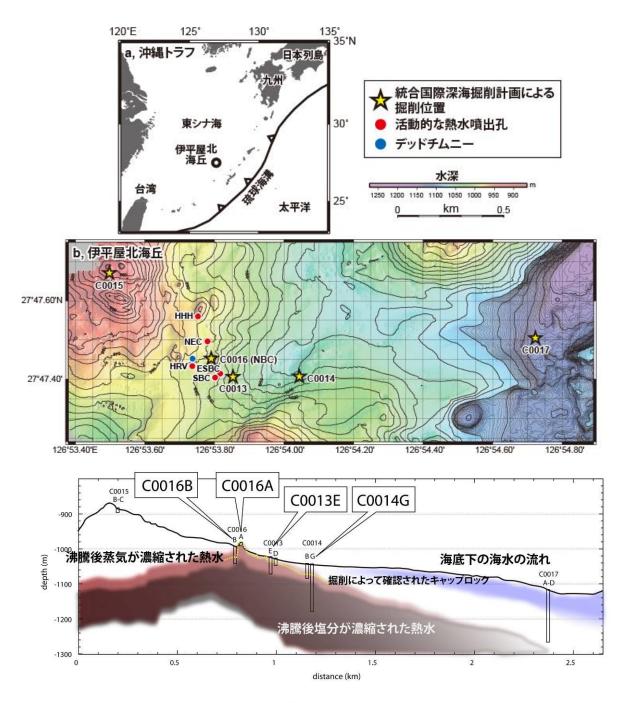


図 1 統合国際深海掘削計画第 331 次研究航海 (IODP Exp. 331) により伊平屋北海丘に生成した人工熱水噴出孔の位置図および海底下に分布する熱水溜まりの概念図。

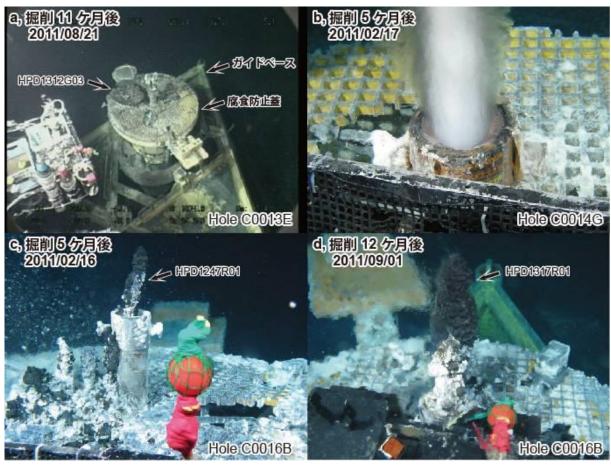


図 2 ケーシングパイプを伴う 3 つの人工熱水噴出孔 (C0013E 孔、C0014G 孔、C0016B 孔) の 掘削後の様子。チムニーの形成が認められた C0013 孔および C0016B 孔からはチムニー試料 を採取し、観察や分析に用いた。

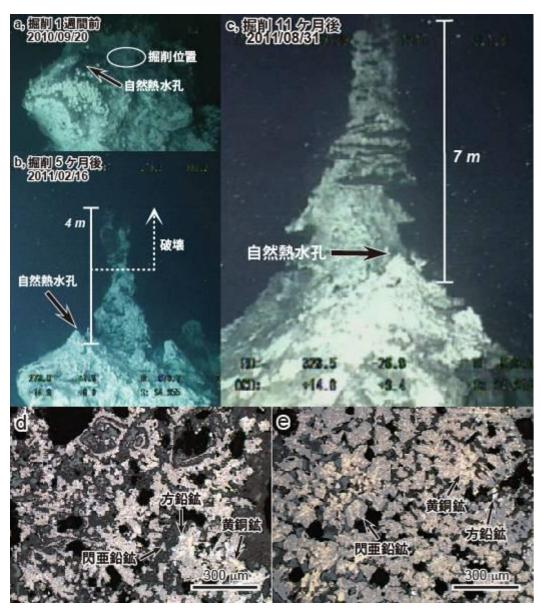


図3 ケーシングパイプを伴わない裸孔の人工熱水噴出孔(C0016A 孔) における掘削後のチムニー急成長の様子(図3a~3c)およびチムニー片の反射顕微鏡写真(図3d~3e)。黄銅鉱と閃亜鉛鉱の樹枝状組織が卓越し、その間を方鉛鉱が充填する様子が観察される(図3d~3e)。

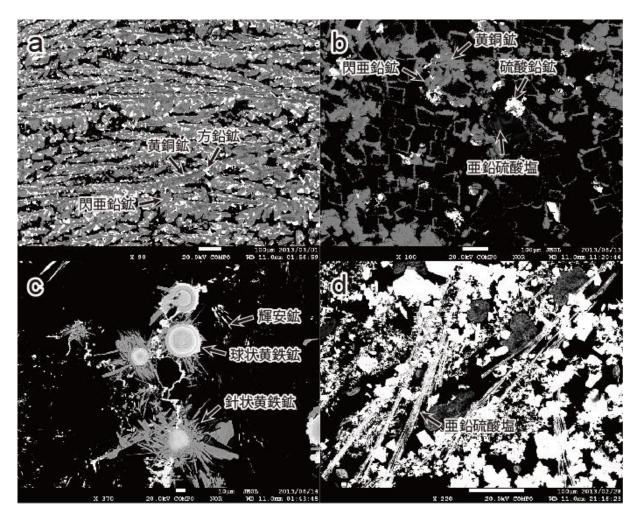


図4人工熱水噴出孔上に生成したチムニー片の後方散乱電子(BSE)画像。図4a:黄銅鉱と 閃亜鉛鉱の樹枝状組織が卓越し、その間を方鉛鉱が埋めている様子、図4b:硫酸塩鉱物が一 部溶解あるいは硫化鉱物によって置換されている仮像、図4c:化学累帯構造を示す球状黄鉄 鉱、図4d:未同定の亜鉛硫酸塩鉱物。

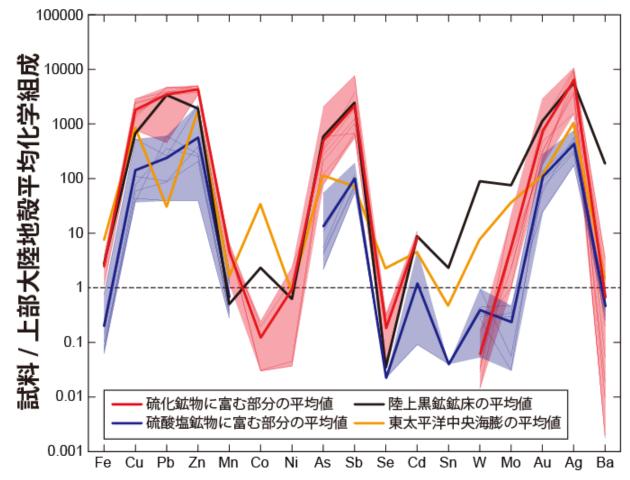


図5人工熱水噴出孔上に生成したチムニー片化学組成の上部大陸地殻(UCC) 規格化図。チムニーの硫化鉱物に富む部分の銅、鉛、亜鉛濃度は、陸上黒鉱鉱床の平均値と同程度かあるいはそれよりも高い値を示す。

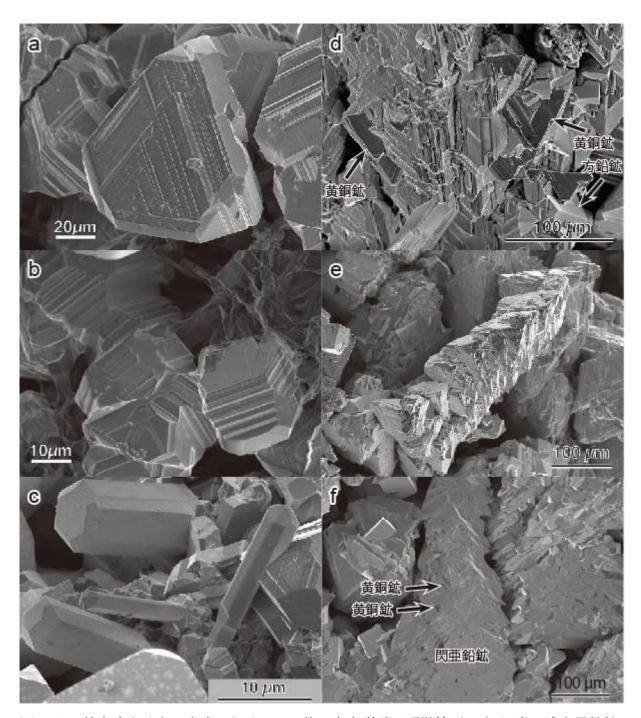


図 6 人工熱水噴出孔上に生成したチムニー片の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真。陸上黒鉱鉱床にはまれなウルツ鉱 (図 6c の六角中柱の鉱物) の晶出が、C0016A 孔のチムニー急成長に寄与している。また、閃亜鉛鉱結晶の断面観察から、閃亜鉛鉱と黄銅鉱のエピタキシャル成長組織が観察される (図 6f)。

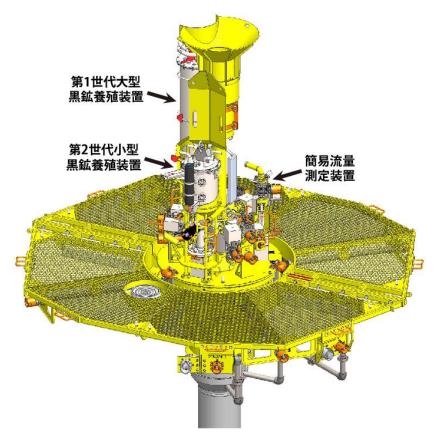


図7 海底資源研究開発センターおよび地球深部探査センターにより共同開発中の黒鉱養殖装置の概念図。