

海底堆積物中の金の地球化学的挙動

寺島 滋¹⁾・中尾 征三²⁾

1. はじめに

地質試料における貴金属(金, 銀, 白金, パラジウム等)の挙動は, その経済的な重要性から, 古くから関心が持たれてきた。しかし, 鉱化作用に関連しない一般の岩石や堆積物中の貴金属は ppb (10^{-9}) レベルの超微量であり, しかもこれまで簡便で感度の高い分析法がなかったため, 十分な研究は実施されていない。筆者らは, 溶媒抽出分離-黒鉛炉原子吸光法による超微量貴金属の定量法を確立すると共に各種試料中の貴金属の研究を継続している (Terashima et al., 1991; 1993; 1995; 寺島, 1993; 寺島ほか, 1994)。

海底堆積物中の金の挙動は, 海洋環境中での金の循環や金鉱床探査における基礎資料として重要である。堆積環境の異なる海域から系統的に採取された堆積物中の金について研究した結果, 1) 多くの金属元素が陸源堆積物よりも遠洋性堆積物で高濃度を示すが, 金はその傾向を示さないこと, 2) 金の存在形態としては, 元素態と有機化合物が重要であること, 3) 遠洋性堆積物では, 初期続成作用に伴う金の再溶出があること等が明らかになった (Terashima et al., 1991; 1995) ので, その概要を紹介する。

2. 沿岸堆積物における金の挙動

新潟県の沿岸には, 信濃川や阿賀野川等の大河川が流入しており, 沖合いには佐渡島があって海底地形や海流の変化があり, また佐渡島には金銀鉱山があって古くから採掘が行われるなど沿岸海域における金の挙動を研究する上で重要な海域である。このため, 同沿岸海域で採取された表層堆積物約230試

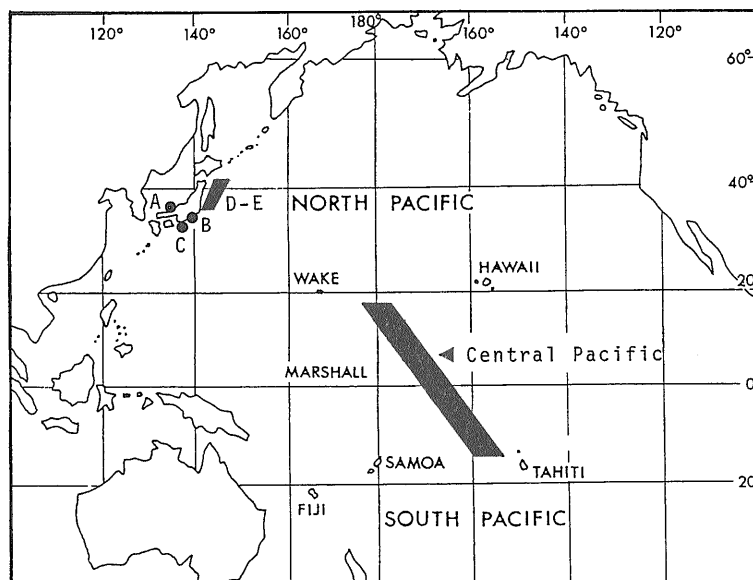
料を対象として詳細な研究を行った (Terashima et al., 1991)。その結果, 鉱化に関係しない一般堆積物中の金は, 粗粒堆積物よりも細粒堆積物により多く含有され, 試料採取地点の水深や銅, ニッケル, 鉛等の含有量との間に正の相関が見出された。試料採取地点の水深が, 海水中の溶存酸素濃度が極小となる水深(約800 m)よりも浅い海底の堆積物では金濃度と堆積物の酸化還元電位との間に負の相関があるが, それよりも深い海域の試料では負の相関はなく, 全体的に高い金濃度を示した。海水中の金の起源としては, 河川水および海底熱水が重要であり, AuCl_2^- , $\text{AuOH}(\text{H}_2\text{O})$, $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 等の溶存態で存在する。その一部が還元的な環境下で還元されて微細な金属粒子(元素態)となり, 一部は海洋生物に取り込まれ, 有機化合物として堆積物中に移行すると考えた。

3. 広域分布の特徴

より広い海域の堆積物における金の挙動を把握するため, 小浜湾, 駿河湾, 紀伊水道南方, 東北沖, 日本海溝周辺及び太平洋中央部(第1図)から採取された試料について研究した (Terashima et al., 1995)。東北沖-日本海溝周辺の堆積物には, 半遠洋性および遠洋性堆積物に区分すべき試料も含まれるが, その各種元素組成は中央太平洋の堆積物とは明らかに異なり, むしろ沿岸海域の堆積物に類似する(第1表)ため, 以下本稿では太平洋中央部の試料を遠洋性堆積物 (Pelagic sediments), その他を陸源堆積物 (Terrigenous sediments) と言う。陸源堆積物は, すべて泥質堆積物であり, 遠洋性堆積物の場合は, 赤道付近では珪質および石灰質堆積物の割合が多く, 赤道から南北方向へ離れるに従って遠

1) 地質調査所 地殻化学部
2) 地質調査所 海洋地質部

キーワード: 金, 陸源堆積物, 遠洋性堆積物, 地球化学的挙動



第1図 堆積物試料の採取海域。A：小浜湾，B：駿河湾，C：紀伊水道南方，D：東北沖，E：日本海溝周辺

第1表 陸源及び遠洋性堆積物中の Au, Pt, Pd 等の海域別平均含有量

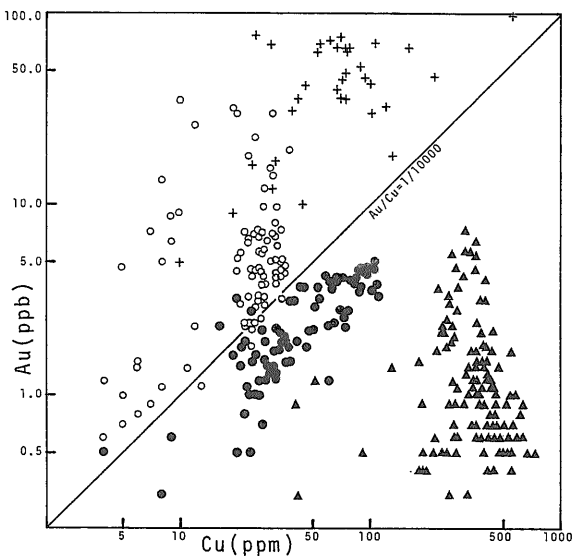
試料採取海域	試料数	Au (ppb)	Pt (ppb)	Pd (ppb)	Mn (ppm)	Cu (ppm)	Co (ppm)	Ni (ppm)	有機炭素 (%)	硫化物硫黄 (%)
陸源堆積物										
小浜湾	10	2.1	3.7	1.7	903	47	19	36	0.97	0.14
駿河湾	14	1.7	3.1	2.3	581	31	14	28	0.80	0.08
紀伊水道南方	14	1.3	2.7	1.7	401	26	11	30	0.93	0.21
東北沖	21	2.3	3.2	2.1	390	36	8	27	1.48	0.54
日本海溝	26	3.5	2.9	2.3	672	76	10	24	0.84	0.27
全試料	(85)	2.4	3.1	2.1	568	47	11	28	1.02	0.29
遠洋性堆積物										
中部太平洋海山群域	14	1.1	14.4	7.2	7543	361	122	268	0.21	0.00
中央太平洋海盆北部	50	0.9	9.5	10.0	7645	467	116	230	0.20	0.00
中央太平洋海盆中部	43	2.1	5.7	6.6	4686	296	59	140	0.29	0.00
中央太平洋海盆南部	19	1.6	11.9	5.8	7251	267	89	155	0.24	0.00
ペンリン海盆	13	1.1	24.9	7.4	15908	398	214	279	0.30	0.00
全試料	(139)	1.4	10.6	7.8	7438	369	104	200	0.25	0.00

Terashima et al. (1995); 寺島ほか(1990)による。

洋性粘土及び沸石質粘土が卓越するようになる。

金、白金、パラジウム等の海域別平均含有量を第1表に示した。金含有量は、陸源堆積物では日本海溝周辺で3.5 ppb とやや高いが、その他は2.3 ppb 以下である。遠洋性堆積物では、赤道付近で高く、赤道から離れるに従って低濃度になる。陸源堆積物全体の金含有量の平均値(2.4 ppb, 分析数85)は、

遠洋性堆積物のそれ(1.4 ppb, 分析数139)よりもやや高い。白金、パラジウム、コバルト、マンガン、銅、ニッケル等に関しては、陸源堆積物と遠洋性堆積物との間に顕著な濃度差が認められ、いずれも遠洋性堆積物に濃集している。有機炭素は、金と同様に遠洋性堆積物では低く、硫化物硫黄は遠洋性堆積物には含まれない特徴がある。



第2図 海底堆積物中の金と銅濃度の関係(Terashima et al., 1995). (●): 陸源堆積物, (▲): 遠洋性堆積物, (○): 佐渡島北方海域, (+): 北ペヨネース海底カルデラ周辺

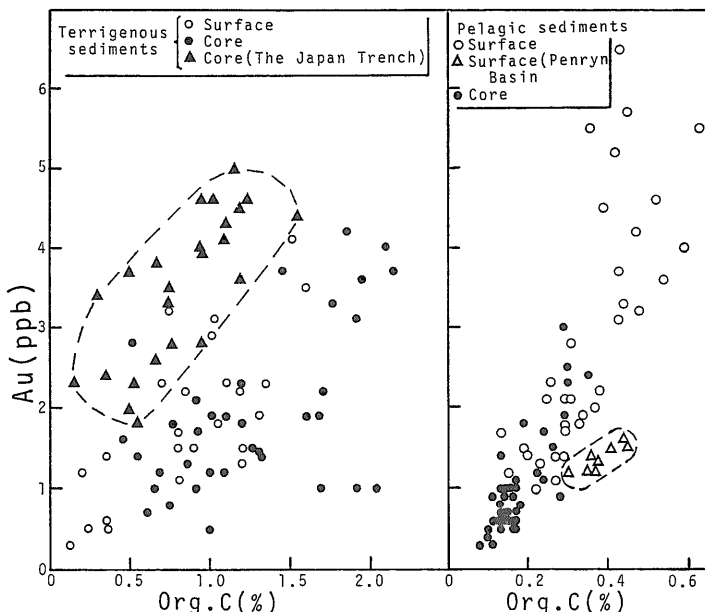
4. 金と他成分濃度との関係

海洋環境中での挙動についての知見が蓄積されている他成分と金濃度の関係を解明することは、金の挙動を把握する上で貴重な情報を提供する。第2

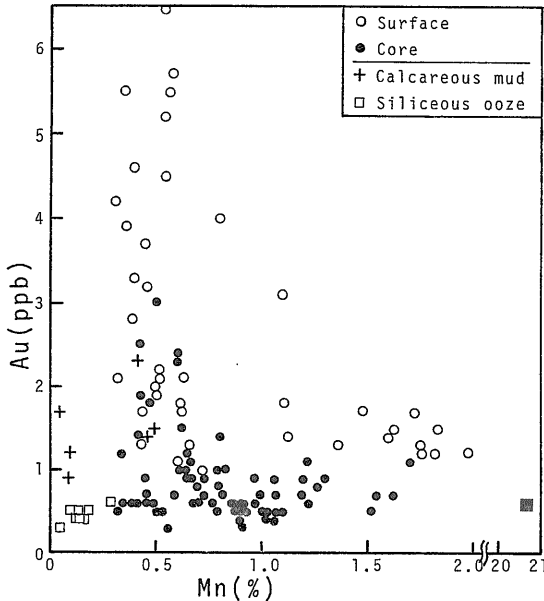
図は、海底堆積物における金と銅含有量の関係を示したものである(Terashima et al., 1995)。陸源堆積物では、新瀉沖堆積物と同様に正の相関があるが、遠洋性堆積物では認められない。この図には、佐渡鉱山に由来すると考えられる金に富む海底堆積物と、金鉱化作用の認められる北ペヨネース海底カルデラ周辺の堆積物についての結果も示してある。金鉱山や金の鉱化作用に関連する堆積物の Au/Cu 比は、一般の堆積物における Au/Cu 比よりも Au に富む特徴が明らかであり、これは金鉱床の探査における指標として有効であろう。

金と有機炭素量の関係を第3図に示した。陸源堆積物では、日本海溝周辺の試料は同程度の有機炭素を含有する他海域の試料よりも金に富んでいる。この原因は、堆積粒子が、より微細であること及び生物源の堆積粒子に富むためと考えられる(Terashima et al., 1995)。遠洋性堆積物では、金と有機炭素の間に明らかな正相関($r=0.80$)がある。

海底堆積物中のマンガンは、堆積層が還元になると間隙水中に溶出し、上方へ拡散して堆積物表層で酸化されて沈澱し、濃集する性質を持つことが知られている(Lynn and Bonatti., 1965)。そして広域的には堆積環境が酸化的で、堆積速度が遅い遠洋性堆積物に濃集する(第1表)。堆積物中のマンガン



第3図 海底堆積物中の金と有機炭素濃度の関係(Terashima et al., 1995).



第4図 海底堆積物中の金とマンガン濃度の関係(■)はマンガンノジュールの平均(Terashima et al., 1989; 1995).

と金含有量の関係を見ると、金に富む堆積物はマンガンに乏しく、マンガンに富む堆積物やマンガノジュール中の金は低濃度である(第4図)。このことは、金が酸化的環境下の堆積物には濃集しにくいことを示唆している。石灰質泥(Calcareous mud)や珪質軟泥(Siliceous ooze)は金に乏しいが(第4図)、このことは石灰岩やチャートが金に富まない

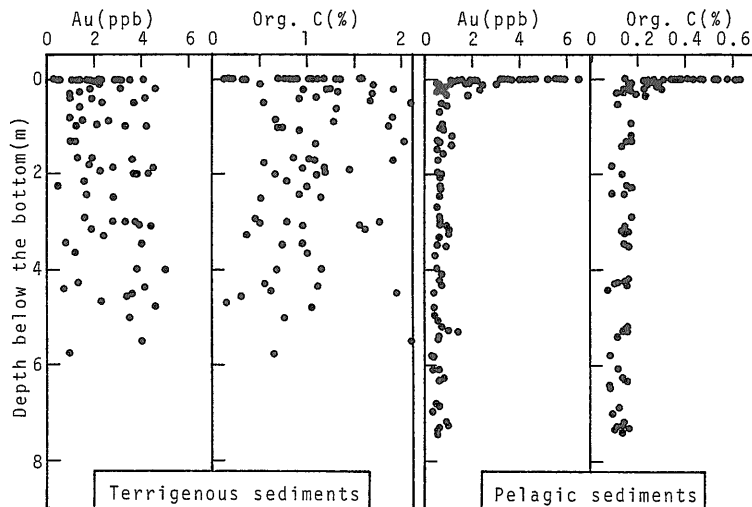
ことと調和的である。

5. 金濃度の鉛直変化とその成因

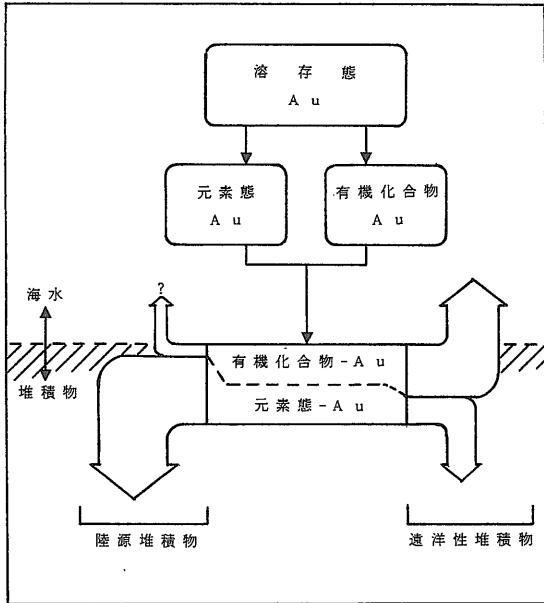
海底面下の堆積層における金および有機炭素濃度の鉛直変化を第5図に示した。陸源堆積物では、金、有機炭素のいずれについても表層試料と下層試料の間に有意差はないが、遠洋性堆積物では両成分とも表層部で高濃度を示す。

堆積物中の金の存在形態を考察するため、希塩酸(3M)で試料を処理し、溶出する金を定量した。その結果、陸源堆積物での溶出量は0.1 ppbかそれ以下であり、ほとんど溶出しなかった。しかし、遠洋堆積物では40~70%程度の金が溶出した。元素態の金は希塩酸には溶解しないため他の形態で存在することは明らかであり、金の挙動が有機炭素と極めて類似していることから、かなりの部分が有機化合物として存在すると考えられる(Terashima et al., 1995)。

金をはじめ各種成分が堆積物の最表層部で高濃度を示す原因としては、近年における人為的な汚染も考えられるが、本研究で分析した遠洋性堆積物中の金、有機炭素に関してはこの影響はなく、主として初期続成作用によって有機物が分解し、放出された金イオンが再溶出するためと考えられた(Terashima et al., 1995)。



第5図 海底面下の堆積層における金と有機炭素濃度の鉛直変化(Terashima et al., 1995).



第6図 海洋環境における金の挙動の概念図

6. まとめ

海洋環境中の金の挙動を概念的にまとめると第6図のようになる。海水中の金の起源としては河川水および海底熱水が重要と考えられる。この場合、金は主として溶存態($AuCl_2$, $AuOH(H_2O)$, $Au(S_2O_3)_2^{-3}$ 等)で供給され、一部は溶存酸素の欠乏する環境で還元されて元素態となり、一部は海洋生物の作用により有機化合物として堆積物中に移行する。

陸源堆積物は、堆積速度が速く(>100 mm/千年)多量の有機炭素を含有し、さらに硫化物硫黄も存在するため、続成作用に伴って有機物が分解し、金イオンが放出されても海水中への再溶出は起こらないか、もしくは極めて少量であると考えられる。一方、遠洋性堆積物は、堆積速度が遅く(0.3-10

mm/千年)有機炭素含有量が少なく、硫化物硫黄が含有されない条件下にあるため、有機物の分解によって放出された金イオンが海水中へ再溶出し、その結果として遠洋性堆積物、特に下層試料では金濃度が低くなると解釈される。

謝辞：本研究の主要部分は、当所海洋地質部片山肇、井内美郎、西村 昭、地殻化学部三田直樹氏との共同研究として実施されたものである。また、鉱物資源部佐藤興平氏には本稿をまとめる上で貴重な助言をいただいた。以上の各氏に厚く御礼申し上げます。

文 献

- Lynn, D. C. and Bonatti, E. (1965): Mobility of manganese in diagenesis of deep-sea sediments. *Mar. Geol.*, **3**, 457-474.
- 寺島 滋(1993)：岩石標準試料の分析値から推定される金、銀、白金、パラジウムの地殻存在量。地質ニュース, 469, 56-61.
- Terashima, S. Katayama, H. and Itoh, S. (1991): Geochemical behavior of gold in coastal marine sediments from the southeastern margin of Japan Sea. *Mar. Min.*, **10**, 247-257.
- Terashima, S. Katayama, H. and Itoh, S. (1993): Geochemical behavior of Pt and Pd in coastal marine sediments, southeastern margin of the Japan Sea. *Appl. Geochem.*, **8**, 265-271.
- Terashima, S. Nakao, S. Mita, N. Inouchi, Y. Nishimura, A. (1995): Geochemical behavior of Au in terrigenous and pelagic marine sediments. *Appl. Geochem.*, **10**, 35-44.
- 寺島 滋・中尾征三・三田直樹・西村 昭(1990)：海底堆積物中の白金及びパラジウム含有量と堆積環境。日本地球化学会年会講演要旨集, 234.
- Terashima, S. Usui, A. Nakao, S. and Mita, N. (1989): Geochemistry of Pt and Au in ocean-floor ferromanganese crusts and nodules. *Bull. Geol. Surv. Japan*, **40**, 127-141.
- 寺島 滋・湯浅真人・野原昌人(1994)：伊豆-小笠原弧海底火山岩中の金含有量。資源地質, **44**, 241-247.

TERASHIMA Shigeru and NAKAO Seizo (1996): Geochemical behavior of Au in marine sediments.

〈受付：1995年4月13日〉