

海底熱水鉱床鉱石の選鉱における課題と
新規選鉱手法の検討

相川 公政

「環境資源工学」第71巻 第1号（通巻第246号）別刷

2024年6月

海底熱水鉱床鉱石の選鉱における課題と
新規選鉱手法の検討

相川 公政*

産業技術総合研究所

Challenges in Mineral Processing of Seafloor Massive Sulfides and Development
of a New Mineral Processing Method

Kosei AIKAWA*

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1. 緒 言

海底熱水鉱床は、海底の熱水活動に伴って形成される多金属硫化物鉱床であり、銅や鉛、亜鉛などのベースメタルや金、銀などの貴金属を含んでいる。そのため、天然鉱物資源の枯渇が懸念される中、新たな金属供給源の1つとして注目されている。我が国では、内閣府や経済産業省によって策定された「海洋基本計画」や「海洋エネルギー・鉱物資源開発計画」を踏まえ、海底熱水鉱床の開発に向けた取り組みが行われてきている。これまでに日本近海で複数の海底熱水鉱床が発見され、2017年には独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構(JOGMEC)が、海底で採取した鉱石を連続的に洋上まで揚鉱するパイロット試験に成功しており、商業的な開発に向けた取り組みが進んでいる¹。

海底熱水鉱床は世界中で発見されているが、国外における海底熱水鉱床鉱石の選鉱に関する研究・報告は少ない。我が国においてはJOGMECや国立研究開発法人海上・港湾・航空技術時研究所の海上技術安全研究所(NMRI)などの事業において、国内の研究機関との連携を取りながら、日本近海で採取された海底熱水鉱床鉱石の選鉱について検討されている。JOGMECでの検討においては、海底から鉱石を船上に揚鉱後、陸上の選鉱所において鉱石を処理することを想定している²。NMRIでの検討においては、海底での鉱物処理(海底選鉱)が提案されている³。海底熱水鉱床鉱石には、有用鉱物として銅や鉛、亜鉛などの硫化鉱物が含まれることから、複雑硫化鉱などの陸上鉱石と同様に、主に浮遊選鉱(有

用鉱物と脈石鉱物の濡れ性の差を利用して、微粉碎された鉱物粒子を気泡に付着させて選別する手法)の適用が検討されている。しかし、海底熱水鉱床は、かつて日本でも開発された黒鉱鉱床との類似性が指摘されているが⁴、海底熱水鉱床鉱石の選鉱学的特性は黒鉱と大きく異なることが報告されている^{5,6}。筆者らはこれまでに、黒鉱と海底熱水鉱床鉱石の選鉱学的特性の相違点やそれに起因する課題について検討するとともに、それらを踏まえて、浮選前処理を適用した新規選鉱手法を提案してきた。本稿では、陸上での選鉱を想定し、海底熱水鉱床鉱石の選鉱学的特徴やそれに起因する選鉱における課題、筆者らがこれまでに開発した新規選鉱手法について紹介する。

2. 海底熱水鉱床鉱石の選鉱における課題

これまでにJOGMECによる海底熱水鉱床鉱石の選鉱事業では、我が国の沖縄および伊豆・小笠原海域から採取された試料の分析が実施されてきた。選鉱学的特徴(品位や鉱物組成、選鉱挙動に影響を及ぼす鉱物粒子のサイズや共存する微量成分など)が、鉱床間のみならず、同じ鉱床内でも採取地点等によって異なり、選鉱を実施する上では日本近海海底熱水鉱床を一括りにして同一鉱石とみなすことは難しいことが指摘されている^{5,7}。つまり、同一鉱床を対象とした選鉱でも、選鉱学的特徴が異なる様々な鉱石を処理する必要があるため、陸上鉱石に比べて選鉱条件の制御がより重要となることが想定され、選鉱における課題の1つとして挙げられる。また、鉱物粒子のサイズが小さく、10 μm程度まで粉碎したとしても、高精度な相互分離が困難だと予測されることや、鉱物粒子中に微細な異なる鉱物が存在する(たとえば鉄

鉱物中に微細な銅、鉛、亜鉛鉱物が存在する)ことが指摘されている⁷。そのため、単体分離を促進するために微粉砕することで粒子径が小さくなると、比表面積が大きくなり、浮選試薬消費量が增大することや鉱物表面の反応性が高くなり、濡れ性の制御が難しくなることが想定され、選鉱における課題の1つとして挙げられる。

上記で挙げた通り、鉱床間のみならず、同じ鉱床内でも採取地点等によって選鉱学的特徴が異なるものの、共通する特徴も報告されている。その1つとして、鉛鉱物として硫酸鉛鉱(PbSO₄)も含まれることが挙げられる^{5,8}。一般的な黒鉱中の鉛鉱物は方鉛鉱(PbS)であるが、海底熱水鉱床鉱石には硫酸鉛鉱と方鉛鉱の両方が含まれている。硫酸鉛鉱は方鉛鉱に比べて、ゼンセートなどの捕収剤との親和性が小さいため、浮選において鉛回収率が低下することが想定され、選鉱における課題の1つとして挙げられる。上記以外に海底熱水鉱床鉱石に共通する特徴の中で、浮選において大きな影響を及ぼすものとして、金属イオンの溶出という陸上鉱床にない特徴が挙げられる。たとえば、亜鉛や鉄鉱物を主体とするHakureiサイトの鉱石を水と1:1の重量割合で混合し、3分間攪拌した後上澄み水をろ過して分析すると、亜鉛イオンが1,700~3,000 ppm、鉄イオンが1,000 ppm程度検出されており⁷、磨鉱・浮選時に短時間で多量の金属イオンが溶出することが想定される。破碎後に1日間大気中に放置しただけで、水に懸濁させると亜鉛イオンが溶出することから⁷、鉱石表面の変質、特に揚鉱後の酸化作用によって硫酸塩鉱物などの易溶性鉱物が生成され金属イオンの溶出が促進されることが考えられる⁹。また、銅主体の鉱石においては上記のイオンのみならず、鉛イオンが溶出することが報告されている⁷。鉛イオン溶出源としては硫酸鉛鉱や易溶性の塩化鉛鉱(PbCl₂)が考えられ、どちらも海底で生成したと推察されている⁹。つまり、海底熱水鉱床鉱石自体の選鉱学的特徴として金属イオンが溶出することが挙げられ、さらに陸上での酸化によって金属イオンの溶出が促進されてしまう。そして、金属イオンの溶出や鉱石の酸化の影響により、陸上鉱石とは浮選特性が異なることが懸念され、鉱石から溶出する金属イオンは、鉱物粒子の疎水化・親水化の両方に影響すると考えられる。鉱物粒子の親水化としては、鉱物粒子表面への水酸化物沈殿の付着や浮選試薬の消費などが挙げられる。このことにより、本来浮遊させたい鉱物粒子が親水化されてしまう、さらには、金属イオンが捕収剤と水中で反応し消費するなどして、予期せず回収率が低下する可能性が指摘されている⁷。また、鉱物粒子の疎水化としては、閃亜鉛鉱(ZnS)の活性化が挙げられる。閃亜鉛鉱は、式(1)のように、鉛イオンによって鉱物粒子表面に硫化鉛が生成することで、ゼンセート

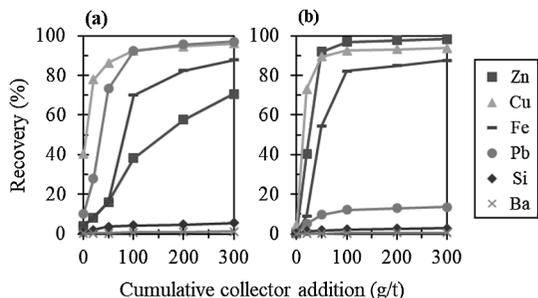


Fig. 1 Flotation results of (a) PbS-type model sample and (b) PbSO₄-type model sample. Reproduced from Ref. 8.

などの捕収剤が吸着しやすくなり、回収率が增大することが知られている¹⁰。



従来、黄銅鉱(CuFeS₂)、方鉛鉱、閃亜鉛鉱を含む複雑硫化鉱の浮選では、捕収剤との親和性が大きい黄銅鉱と方鉛鉱を回収した後、硫酸銅を用いて閃亜鉛鉱を活性化することで閃亜鉛鉱と脈石鉱物が分離される¹¹。しかし、黄銅鉱と方鉛鉱の回収時に、鉛イオンが溶出すると、意図せず閃亜鉛鉱の鉛活性化が起きることで、閃亜鉛鉱も一緒に回収され、相互分離が困難になってしまう。鉱物標本を混合して陸上の複雑硫化鉱(鉛鉱物として方鉛鉱のみを含む)と海底熱水鉱床鉱石(鉛鉱物として硫酸鉛鉱のみを含む)を模したモデル試料を用いて、筆者らはこれらの鉱物の相互分離に及ぼす鉛イオン溶出源である硫酸鉛鉱の影響を検討した⁸。鉛鉱物として方鉛鉱のみを含むモデル試料の浮選では、銅、鉛、亜鉛の順に回収されたが(Fig. 1a)、鉛鉱物として硫酸鉛鉱のみを含むモデル試料の浮選では黄銅鉱と閃亜鉛鉱が共に回収され、硫酸鉛鉱は尾鉱に残留した(Fig. 1b)。このように、硫酸鉛鉱が共存するだけでも、銅、鉛、亜鉛鉱物の相互分離が困難となるが、さらに塩化鉛鉱から鉛イオンが溶出すると、相互分離がより困難になることが想定される。次章では、鉛イオンの溶出による銅、鉛、亜鉛鉱物の相互分離の困難化に着目し、筆者らが開発した、浮選前処理を適用した新規選鉱手法を紹介する。

3. 新規選鉱手法の検討

前章に記述した通り、日本近海で採取された海底熱水鉱床鉱石に共通する特徴として、鉱石に方鉛鉱のみならず、硫酸鉛鉱が含まれることが挙げられる。硫酸鉛鉱は一般的に難溶性とされているが、方鉛鉱に比べて溶解度積が大きく、一部が溶解し、数ppm程度の鉛イオンが

溶出する。そのうえ、銅主体の海底熱水鉱床鉱石には、易溶性の塩化鉛鉱も含まれており、さらに鉛イオンが溶出する。この溶出した鉛イオンによって閃亜鉛鉱の鉛活性化が起き、結果として、銅、鉛、亜鉛鉱物の相互分離が困難になってしまう。そこで、筆者らは硫酸鉛鉱や塩化鉛鉱、それらから溶出する鉛イオンを除去する浮選前処理手法および、浮選前処理を適用した新規選鉱手法を開発した。本章ではそれらについて紹介する。

3.1 硫酸鉛鉱や塩化鉛鉱、および溶出する鉛イオンを除去する浮選前処理手法

硫酸鉛鉱や塩化鉛鉱、それらから溶出する鉛イオンを除去する浮選前処理手法について紹介する。海底熱水鉱床鉱石中に硫酸鉛鉱および塩化鉛鉱が含まれており、これらを水中に懸濁すると、閃亜鉛鉱の鉛活性化の原因となる鉛イオンが溶出する。このことにより、銅、鉛、亜鉛鉱物の相互分離が困難となるため、本前処理は、硫酸鉛鉱や塩化鉛鉱、それらから溶出する鉛イオンを除去して、閃亜鉛鉱の鉛活性化を抑制することを目的としている。一度水中に懸濁し、固液分離することで、易溶性の塩化鉛鉱および、水中に溶出した鉛イオンを除去することができると考えられるが、水中に鉛イオンが溶出すると、瞬時に閃亜鉛鉱の鉛活性化が起きてしまうため、この手法では閃亜鉛鉱の鉛活性化を抑制することは難しい。また、硫酸鉛鉱が完全に溶解せず固相に残留している場合、再度水に懸濁した際に、鉛イオンが再び溶出してしまうと考えられる。そのため、閃亜鉛鉱の鉛活性化を効率的に抑制するためには、溶出した鉛イオンを活性化が起きないように捕捉しながら、溶出源の硫酸鉛鉱も鉱石中から除去することが好ましい。以上のことから、上記の2つを同時に行うことができると予測されたエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) を用いて、硫酸鉛鉱や塩化鉛鉱、溶出する鉛イオンを除去する浮選前処理手法を検討した。キレート剤である EDTA は、硫化鉱物を溶解せず、易溶性鉱物や硫酸塩鉱物などを溶解し、様々な金属イオンと 1:1 の錯体を形成することができる¹²。そこで、基礎的な検討として、EDTA を用いた硫酸鉛鉱 (単味) の浸出試験を行ったところ、鉛濃度に対して等濃度以上の EDTA 溶液を用いることで、30 分以内にほぼ 100% の硫酸鉛鉱を浸出できた (Fig. 2)。以上の検討から、硫酸鉛鉱や鉛イオンの除去において、EDTA による浸出が有効であることが確認された。

3.2 モデル試料を用いた閃亜鉛鉱の回収率に及ぼす浮選前処理の影響

閃亜鉛鉱の回収率に及ぼす浮選前処理の影響を、モデル試料を用いて検証した結果を紹介する。鉱物標本の閃亜鉛鉱と試薬の硫酸鉛を混合したモデル試料を用いて、閃亜鉛鉱の回収率に及ぼす浮選前処理の影響を検討し

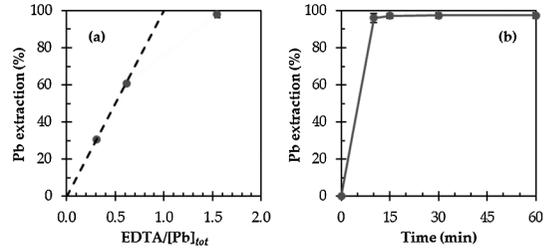


Fig. 2 (a) Extraction efficiency of PbSO_4 after 24 h with different concentrations of EDTA (100, 200, or 500 mM) and (b) effect of time on PbSO_4 extraction with 500 mM EDTA. Note that the dotted line in Fig. 2a corresponds to the ratio of $\text{EDTA}/[\text{Pb}]_{\text{tot}}$. Reproduced from Ref. 13.

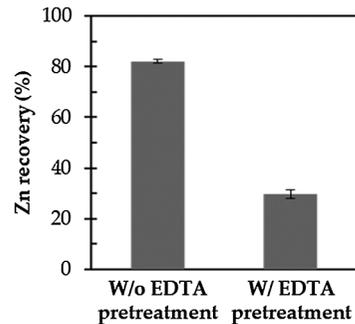


Fig. 3 Effects of EDTA pretreatment on the floatability of ZnS in the presence of PbSO_4 . Reproduced from Ref. 13.

た。前処理を適用することにより、亜鉛回収率を 80% から 30% へ、50% ほど低減することができた (Fig. 3)。閃亜鉛鉱の鉛活性化反応 (式 (1)) の平衡状態の熱力学的考察から、前処理を適用することで浮選時の鉛イオン濃度が低減し本反応が抑制されることが示唆され、X 線光電子分光法 (XPS) による閃亜鉛鉱表面の分析から、前処理を適用することで閃亜鉛鉱表面に生成される硫化鉛の量が低減したことが示唆された¹³。以上のことから、モデル試料において、浮選前処理は閃亜鉛鉱の回収率を低減することに有効であると確認された。

3.3 浮選前処理手法を適用した新規選鉱手法

海底熱水鉱床鉱石を用いて、浮選前処理手法を適用した新規選鉱手法の有効性を検証した。予備試験として、水への金属イオン溶出量をパルブ濃度 1% 条件で検証したところ、約 38 ppm の鉛イオンが検出された。初めに、前処理なしで浮選試験を実施したところ、銅・亜鉛の回収率が同程度となってしまい、それらの分離が困難であった (Fig. 4a, 4b)。一方で、浮選前処理を適用したところ、亜鉛回収率が大きく低減され、銅鉱物と亜鉛鉱物の分離成績が大きく向上した (Fig. 4c)。閃亜鉛鉱の鉛活性化反応 (式 (1)) の平衡状態の熱力学的考察から、前

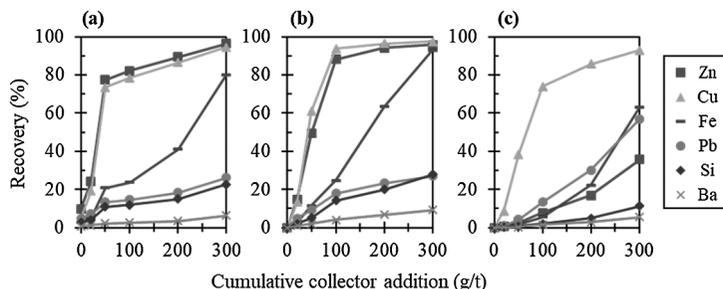


Fig. 4 Flotation results of a SMS ore sample (a) without both EDTA pretreatment and the addition of zinc sulfate, (b) with the addition of zinc sulfate, and (c) with EDTA pretreatment followed by the addition of zinc sulfate. Note that the recovery of all minerals at 0 g/t of collector in Fig. 4b and 4c were assumed to be zero due to the lack of froth amounts for the XRF analysis. Reproduced from Ref. 8.

処理を適用することで浮選時の鉛イオン濃度が低減し本反応が抑制されることが示唆された⁸。以上の検討から、硫酸鉛鉱や塩化鉛鉱を含み、鉛イオンが溶出する海底熱水鉱床鉱石の浮選においても、鉛鉱物や鉛イオンを除去する浮選前処理を適用することで、閃亜鉛鉱の回収率を低減し、分離成績を改善することができると確認された。

4. 結 言

銅、鉛、亜鉛などのベースメタルや金、銀などの貴金属を含む海底熱水鉱床は、新たな金属供給源の1つとして開発が期待されており、我が国において開発に向けた取り組みが行われてきている。海底熱水鉱床鉱石は、陸上鉱石とは異なる選鉱学的特徴を有しており、それらの影響により、浮選を用いた銅、鉛、亜鉛鉱物の相互分離が困難となっている。その中でも、筆者らは、陸上鉱石では溶出しない鉛イオンにより閃亜鉛鉱の鉛活性化が起きること、銅、鉛、亜鉛鉱物の相互分離が困難になることに着目し、その解決のために、鉛イオンやその溶出源である硫酸鉛鉱・塩化鉛鉱をキレート剤であるEDTAを用いて除去する浮選前処理手法を開発した。前処理を適用することで、浮選時の鉛イオン濃度が低下し、閃亜鉛鉱の回収率を低減できたことから、浮選前処理を適用した新規選鉱手法の有効性が確認された。ただ、EDTAはコストが高く、腐食性があることから、実操業での使用は忌避されると考えられる。そのため、今後はEDTAに代わる代替試薬の検討が重要である。

謝 辞

本研究の一部はJSPS 科研費JP21J20552, 22KJ0015の助成を受けたものである。また、本研究にご助言いただいたすべての方々への感謝の意をここに表す。

References

1. 独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構：プレスリリース「世界で初めて海底熱水鉱床の連続揚鉱に成功しましたー沖縄近海で海底熱水鉱床の採鉱・揚鉱パイロット試験を実施ー」海底熱水鉱床開発計画総合評価報告書(2017)
2. 経済産業省資源エネルギー庁，独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構：海底熱水鉱床開発計画総合評価報告書，pp. 138–157 (2023)
3. Y. Nakajima, J. Yamamoto, T. Takahashi, B. Thornton, Y. Yamabe, G. Dodbiba, T. Fujita: Proc. the ASME 2019 38th International Conference on Offshore Mechanics and Arctic Engineering, OMAE2019-96040 (2019)
4. M. Hannington, J. Jamieson, T. Monecke, S. Petersen, S. Beaulieu: *Geology*, **39**, pp. 1155–1158 (2011)
5. 大木達也，西須佳宏，星野美保子：Journal of MMIJ, **131**, pp. 619–626 (2015)
6. 経済産業省資源エネルギー庁，独立行政法人石油天然ガス・金属鉱物資源機構，海底熱水鉱床開発委員会：海底熱水鉱床開発計画ー第1期 最終評価報告書ー，pp. 56–66 (2013)
7. 経済産業省資源エネルギー庁，独立行政法人エネルギー・金属鉱物資源機構：海底熱水鉱床開発計画総合評価報告書，pp. 83–109 (2018)
8. K. Aikawa, M. Ito, A. Kusano, I. Park, T. Oki, T. Takahashi, H. Furuya, N. Hiroyoshi: *Metals*, **11**, 253 (2021)
9. 野並享祐，大竹翼，相川公政，伊藤真由美，佐藤努：海底熱水鉱床鉱石に含まれる易溶性鉱物：Hakureiサイトとごんどうサイトの比較，資源地質学会年会講演会講演要旨集，71 (2022)
10. K. Aikawa, M. Ito, T. Segawa, S. Jeon, I. Park, C.B. Tabein, N. Hiroyoshi: *Minerals Engineering*, **152**, 106367 (2020)
11. J.T. Woodcock, G.J. Sparrow, W.J. Bruckard, N.W. Johnson, R. Dunne: *Froth Flotation A Century of Innovation*, pp. 781–844 (2007)
12. O. Bicak: *Minerals Engineering*, **142**, 105927 (2019)
13. K. Aikawa, M. Ito, A. Kusano, S. Jeon, I. Park, N. Hiroyoshi: *Minerals*, **12**, 723 (2022)