

鉍物溶解特性を踏まえた海底熱水鉍床開発で生じる
廃棄物管理に関する考察

淵田 茂司

鉱物溶解特性を踏まえた海底熱水鉱床開発で生じる 廃棄物管理に関する考察

淵田 茂司*

東京海洋大学海洋資源エネルギー学部門

Preliminary Discussion for Suitable Management of SMS Mining Wastes

Shigeshi FUCHIDA*

Department of Marine Resources and Energy, Tokyo University of Marine Science and Technology

1. 緒 言

沖縄トラフ海域や伊豆小笠原海域で発見される海底熱水鉱床は、銅 (Cu) や亜鉛 (Zn)、鉛 (Pb) といった卑金属、金 (Au) などの貴金属を含む鉱石が採取されることから、我が国の重要な非鉄金属資源として位置づけられている。海底熱水鉱床の商業開発を目的に、海底における採鉱、海底から作業船への揚鉱、回収後の鉱石の選鉱・製錬に関する技術開発が進められている。一方、実際の開発によって引き起こされる環境負荷や発生する廃棄物の処分方法に関する議論も進められている^{1,2}。長年開発が行われている陸上鉱山では、鉱山から発生する酸性坑廃水、選鉱によって生じる尾鉱や廃水、精錬で生じる鉱滓などの廃棄物の処理に多額の費用を費やしている^{3,4}。海底熱水鉱床開発においても、陸上鉱山同様に有害元素を含む廃水や廃鉱石などの廃棄物が生じる可能性があり、持続的な海底熱水鉱床開発を実現するためには、これらの廃棄物の適切な処理方法の検討が不可欠である。

Fig. 1 は、海底熱水鉱床開発を行う現場で生じる環境影響についてまとめたものである (Fuchida et al., 2019 から抜粋⁵)。掘削対象の海底熱水鉱石の主成分は硫化鉱物であり、酸素や水と接触することにより容易に分解し、金属元素が溶出する⁵。海底における掘削工程では、鉱石由来の微粒子がブルームを形成し周囲へ拡散することが懸念されている (Fig. 1 (a))。しかし、温度、溶存酸素濃度が比較的低い深海環境では硫化鉱物の溶解は限定的となり⁶、ブルームの再堆積といった物理的な影響の

方が大きくなる可能性がある。一方、鉱石を作業船や陸上へ移送し大気や水と長時間接触した場合、硫化鉱物の酸化溶解反応が進行し、金属が溶出しやすい状態になると考えられる。例えば、揚鉱石の脱水や選鉱の際に発生する廃水中には有害金属元素が高い濃度で含まれる可能性がある⁵。また、海底から回収される鉱石のうち、黄鉄鉱 (FeS₂) や重晶石 (BaSO₄) などの資源価値の低い鉱物を主成分とする低品位鉱石も含まれると予想されるが、これらの鉱石は Zn や Pb、ヒ素 (As) などの有害元素の溶出源になることもわかっており⁵、廃鉱石や尾鉱

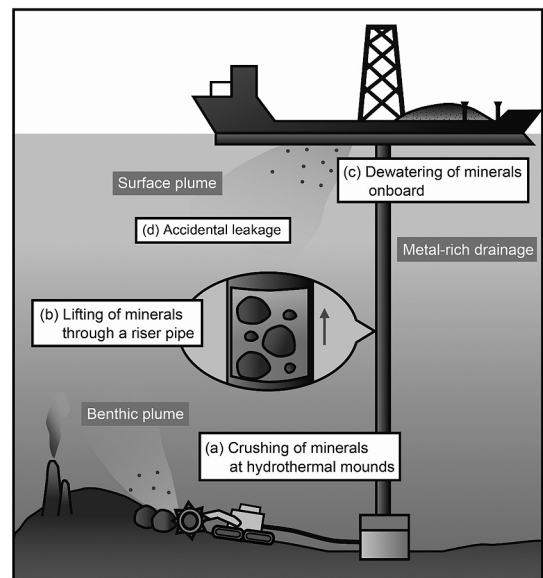


Figure 1 Seafloor mining model and possible impact on marine environments (cited from Fuchida et al., 2019)⁵.

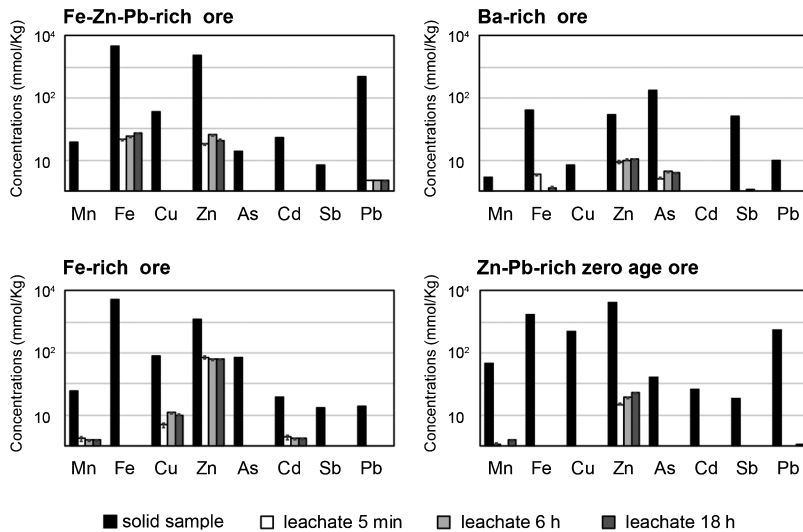


Figure 2 Metal and metalloid concentrations in both leachate and sulfide samples (cited from Fuchida et al., 2017; 2019)^{5,7}.

の管理方法も重要な課題である。

本稿では、海底熱水鉱石を用いた溶出実験によって得られた結果をもとに、溶出する化学成分の特徴、それらの溶出メカニズムについて紹介し、簡単ではあるが、発生する廃棄物への対策について議論する。

2. 海底熱水鉱石から溶出する化学成分の特徴

最初に、沖縄トラフ伊平屋北海域および伊是名海穴の海底熱水マウンドから採取したチムニー試料を用いた溶出試験の結果を紹介する⁷。この試験では、Fe-Zn-Pb 鉱石、バライト (Ba) 鉱石、鉄 (Fe) 鉱石、Zn-Pb 鉱石の異なる化学組成を持つ4つの鉱石を使用している。ここで、Fe-Zn-Pb 鉱石、Zn-Pb 鉱石は黒鉱に似た化学組成を持ち、Cu 含有量も高いことから資源利用価値の高いものである。4種類の鉱石を1/16 mm以下に粉碎し、人工海水と固液比=1:20で5 min, 6 h, 18 h 反応させ、溶出成分を誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS) により分析した (Fig. 2)。図中には鉱石中の各元素濃度とともに溶出成分の濃度を示しており、溶出成分の種類や濃度は鉱石中のものとは必ずしも一致しないことがわかる。特に、Zn や Pb が溶出しやすい成分であることがわかる。資源利用価値の低い Ba 鉱石からは、Zn のほかに As や Sb の溶出も認められる。

さらに複数種類の鉱石を用いた溶出試験結果を基にすると、海底熱水鉱石の種類と溶出元素の化学組成の特徴についてわかる。資源利用価値の高い Zn-Pb を主成分とする鉱石からは、Zn, Pb, カドミウム (Cd) が主な溶出成分となる。一方、資源利用価値の低い Ba 鉱石か

らは Zn, As が溶出するという特徴で分類される。ここで陸上鉱山廃水の化学組成と比較してみる。陸上鉱山廃水中の主要な元素は Fe, Al であり、次いで Cu や Zn, Pb, Mn などが含まれる⁸。陸上鉱山の坑廃水は pH が低い (<4) 場合が多く、Fe, Al, Cu など多くの元素が沈殿せず溶存態となる。一方、海底熱水鉱石の溶出試験では人工海水を使用しており、pH が大きく低下しない場合、Fe や Al, Cu は溶出しても直ぐに水酸化物、あるいは海水中の炭酸イオンと反応して炭酸塩として沈殿する。酸性坑廃水中に含まれる Fe や Al の水酸化物である Ferrihydrite (Fe(OH)₃) や Gibbsite (Al(OH)₃) は As や Zn, Pb, Cd といった有害元素を吸着、共沈除去させる働きも持つ^{9,10}。陸上鉱山の坑廃水の大部分は Fe や Al が高い濃度で含まれており、As, Zn, Pb, Cd などの元素に対するモル比もかなり大きくなる (十分な吸着質が存在する)⁹。すなわち、陸上鉱山の廃水処理では、高い濃度で含まれる Fe や Al の作用により、結果的に様々な元素が効率的に除去されている。一方、海底熱水鉱石からの溶出成分の中には Fe や Al などの吸着質となる物質があまり含まれておらず、溶出する Zn, Pb, As などの元素濃度も高いことから、海底熱水鉱床開発によって生じる廃水処理の難易度が高く、アルカリ剤や吸着剤を過剰に使用する必要があるかもしれない。

3. 溶出メカニズム

次に、海底熱水鉱石から Zn や Pb の溶出量が多くなる理由について、硫化鉱物の溶解メカニズムを基に説明する。硫化鉱物は酸素と水と反応することにより溶解が

進む（酸化溶解反応）。Znの硫化鉱物である閃亜鉛鉱（ZnS）の酸化溶解反応は以下のような式で表される。



一般的にこのような硫化鉱物の酸化溶解反応速度は実験的に決定されているが、溶出した金属イオンや硫黄の総量の変化を基にする場合が多い（ここで硫黄の総量としているのは、 SO_4^{2-} 以外にも様々な硫黄のスペシエーションが存在しうるからである）。ここでは詳細な説明は割愛するが、これまで実施された実験により、各硫化鉱物の反応速度式が報告されている。

海底熱水鉱石の場合、それぞれの硫化鉱物が単独で存在することはほとんどなく、多複数の硫化鉱物が複雑な組織を成している。例えば、沖縄トラフ・伊是名海穴で採取した熱水鉱石を粉碎し、研磨片を作成して走査電子顕微鏡で観察すると（Fig. 3）、1つの粒子中に FeS_2 、 PbS 、 ZnS が接する形で存在している様子が見られた（Fuchida et al., 2018 を改変⁹）。このように複数の硫化鉱物が接することで、ガルバニック腐食反応（Galvanic interaction）と呼ばれる、単純な酸化溶解反応とは異なる酸化還元反応が生じることがわかっている^{6,11}。簡単な例としては、ボルタ電池が挙げられる。ボルタ電池では電極にCu板、Zn板を使用し、希硫酸に浸した際のイオン化傾向の違いによって電気を発生させる。この場合、イオン化傾向の小さいCuが正極（Cathode）、イオン化傾向の大きいZnが負極（Anode）となり、Znが溶け出す（電子を放出する）反応が生じる。硫化鉱物の場合、各鉱物で異なる自然電位（Rest potential）を有する。

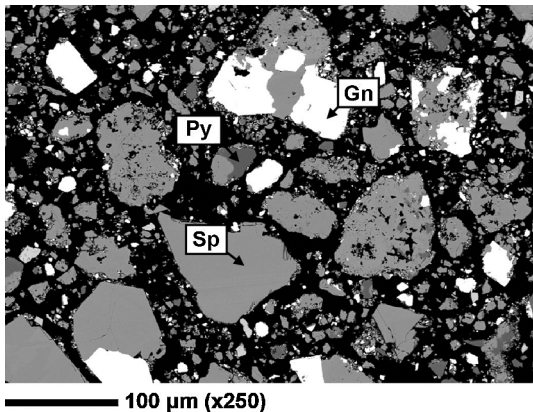


Figure 3 SEM observation image of hydrothermal sulfide ore particulates collected from Okinawa Trough (cited and revised from Fuchida et al., 2018)⁹. Mineral names are abbreviated as follows: Py, pyrite; Sp, sphalerite; Gn, galena.

Table 1 Rest potential of each sulfide mineral measured in 1 M H_2SO_4 solution at 25°C (reported by Kwong et al., 2003)¹²

Mineral		Rest Potential (V vs. SHE)
Pyrite	FeS_2	0.63
Chalcopyrite	CuFeS_2	0.52
Chalcocite	Cu_2S	0.44
Covellite	CuS	0.42
Galena	PbS	0.28
Sphalerite	ZnS	-0.24
Pyrrhotite	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	-0.28

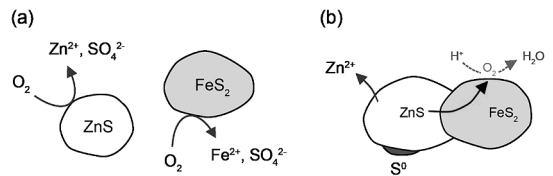
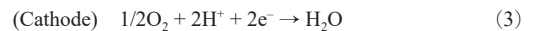
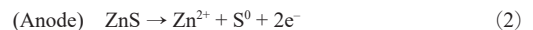


Figure 4 Schematics of (a) simple oxidative dissolution of individual sphalerite (ZnS) and pyrite (FeS_2) minerals, and (b) galvanic dissolution of those coupled minerals (cited and revised from Fuchida et al., 2021)¹³.

Table 1には1Mの硫酸溶液内（25°C）で測定した値を示す¹²。硫化鉱物のガルバニック腐食反応では、この値が低い鉱物はAnode、高い鉱物はCathodeとなり酸化還元反応が生じる。例えば、 ZnS と FeS_2 間でガルバニック腐食反応が生じる場合、 ZnS がAnode、 FeS_2 がCathodeとなり、以下のような反応が生じる（Fig. 4）。



このガルバニック腐食反応では、酸化溶解反応と比べた場合、その硫化鉱物の分解速度は1桁程度大きくなることがわかっている¹³。特に、自然電位の低い ZnS や PbS は選択的に分解される。複数の鉱物から成る海底熱水鉱石ではガルバニック反応が支配的となり、元素の溶出挙動は各鉱物の単純な酸化溶解反応のみでは説明が難しいと考えられる。このことは、Fig. 2で示したような溶出実験結果からも裏付けられる。

4. 発生する廃棄物の処理に関する考察

これまで説明したように、海底熱水鉱床開発では、低品位鉱石の回収は金属品位の低下を招くだけでなく、それ自体が高い有害元素の溶出ポテンシャルを持つことから、一度陸上へ輸送すると長期的な管理が必要となる。

陸上鉱山開発では酸性坑廃水、選鉱によって生じる尾鉱や廃水、精錬で生じる鉱滓などの廃棄物が生じるが、これらは鉱山近くの堆積場や鉱滓貯留ダムで管理される(あるいは、廃棄物として最終処分場へ運搬される)³。このような堆積場や鉱滓貯留ダムでは浸透水が発生するため、それらの処理や、今後必要となる用地確保に多額の費用を費やすことになる³。

これらの費用は国内の休廃止鉱山鉱害防止等工事費補助事業によって一部賄われており、その予算額は令和5年度で年間210億円にもなる¹⁴。陸上鉱山同様に、海底熱水鉱床開発においても、廃棄物の処分・管理に費用が掛かると予想される。例えば、資源量が把握されている2つの海底熱水鉱床を対象に行った経済性評価では、初期投資として採鉱時の水処理設備に30億円、尾鉱堆積場の建設に250億円、開発中の維持費用として採鉱時の水処理に年間150億円要すると試算されている¹⁵。海底熱水鉱床開発は洋上(船上)で実施する物理的な制約があるために、環境負荷低減技術の運用についても、陸上鉱山開発よりも費用負担が大きくなる可能性がある。

国外では、堆積場やダムの建設・維持管理の費用負担軽減を目的に、陸上鉱山開発で発生する廃棄物を水深100m以深の海底で管理するDeep Sea Tailing Replacement (DSTR) と呼ばれる方法を用いる場合がある¹⁶。例えば、ノルウェーのフィヨルド地帯やチリ、パプアニューギニアなど、16の大規模鉱山でこの方法が用いられていると報告されている¹⁶。この方法では、定期的な水質測定などモニタリングを行うことで管理しており、有害元素の溶出ポテンシャルが高い鉱滓や尾鉱を運搬する場合は、事前に陸上で不溶化処理が施される¹⁶。鉱滓や尾鉱の主成分が硫化鉱物である場合、深海では分解速度が低下すること、海流により希釈・拡散することにより環境負荷が小さくなることを前提としている。この方法を海底熱水鉱床開発で発生する尾鉱にも適用することを検討している例もある¹⁷。この方法の利点としては、不要な低品位鉱石を陸上まで運搬しないため、運搬に係るコストが削減でき、廃棄物総量も減るため陸上での環境負荷の低減に繋がることである。問題点としては、船上での低品位鉱石の選別が必要になること、海底への運搬技術、法整備が挙げられる。これらの課題が解決できれば、低品位鉱石や尾鉱を陸上へ運搬・管理するよりもコストが削減でき、事業者負担が減ることも期待される。

5. 結 言

本稿では、海底熱水鉱床開発によって生じる低品位鉱石や尾鉱の処理について議論するために、海底熱水鉱石を用いた溶出試験の結果や、硫化鉱物の溶解メカニズム

について説明した。今後、海底熱水鉱床の商業利用を確実に実現するためには、これらの廃棄物処分方法についてより具体的に議論する必要がある。その中で、DSTRを参考に廃棄物を海底へ輸送し管理する方法なども含めて、経済的、環境的負荷の小さい方法を選択していく必要がある。

References

1. T. Narita, J. Oshika, T. Toyohara, N. Okamoto, Y. Shirayama: *Journal of MMIJ*, **131**, 12, pp. 634–638 (2015)
2. A. Jaekel: *Marine Policy*, **70**, pp. 205–211 (2016)
3. R. Koide, C. Tokoro, S. Murakami, T. Adachi, A. Takahashi: *Mine Water and the Environment*, **31**, 4, pp. 287–296 (2012)
4. S. Fuchida, K. Suzuki, T. Kato, M. Kadokura, C. Tokoro: *Scientific Reports*, **10**, 1, 20889 (2020)
5. S. Fuchida, J. Ishibashi, T. Nozaki, Y. Matsushita, M. Kawachi, H. Koshikawa, In: *Environmental Issues of Deep-Sea Mining*, pp. 213–228, Springer (2019)
6. S. Fuchida, J.I. Ishibashi, K. Shimada, T. Nozaki, H. Kumagai, M. Kawachi, Y. Matsushita, H. Koshikawa: *Geochemical Transactions*, **19**, 15 (2018)
7. S. Fuchida, A. Yokoyama, R. Fukuchi, J.-i. Ishibashi, S. Kawagucci, M. Kawachi, H. Koshikawa: *ACS Omega*, **2**, 7, 3175–3182 (2017)
8. Y. Iwasaki, K. Fukaya, S. Fuchida, S. Matsumoto, D. Araoka, C. Tokoro, T. Yasutaka: *Science of The Total Environment*, **786**, 147500 (2021)
9. C. Tokoro, T. Sakakibara, S. Suzuki: *Chemical Engineering Journal*, **279**, pp. 86–92 (2015)
10. T. Kato, M. Yagisawa, M. Matsuoka, C. Tokoro, T. Sakakibara, K. Hayashi: *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, **43**, 4, pp. 207–212 (2017)
11. A. Chopard, B. Plante, M. Benzaazoua, H. Bouzahzah, P. Marion: *Chemosphere*, **166**, 281–291 (2017)
12. Y.T.J. Kwong, G.W. Swerhone, J.R. Lawrence: *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, **3**, 4, pp. 337–343 (2003)
13. S. Fuchida, M. Kawachi, H. Koshikawa: *Applied Geochemistry*, **129**, 104963 (2021)
14. METI, 中央鉱山保安協議会, 報告書: https://www.meti.go.jp/shingikai/hoankyogikai/pdf/034_05_02.pdf
15. JOGMEC, 海底熱水鉱床開発計画総合評価報告書: <https://www.meti.go.jp/press/2023/11/20231108001/20231108001-1.pdf>
16. L.L. Vare, M.C. Baker, J.A. Howe, L.A. Levin, C. Neira, E.Z. Ramirez-Llodra, E.Z. Ramirez-Llodra, A. Reichelt-Brushett, A.A. Rowden, T.M. Shimmield, S.L. Simpson, E.H. Soto: *Frontiers in Marine Science* **5** (2018)
17. K. Birney, A. Griffin, J. Gwiazda, J. Kefauver, T. Nagai, D. Varchol: *Master of Environmental Science and Management: Master's Group Project, final report* (2006)