

沖縄トラフ産鉱石が示す化学組成の特徴 —特に金含有量について—

村尾 智¹・佐藤千穂²・中島和夫³

1: 第一工業大学 工学部 899-4395 霧島市 国分中央 1-10-2

2: 東北大学 臨床研究推進センター 980-8574 仙台市 青葉区 星陵町1 番1号

3: 山形大学 理学部 990-0022 山形市 小白川1-4-12

Chemical composition of ore from Okinawa Trough, Japan – special attention to the gold content –

Satoshi MURAO¹, Chiho SATO² and Kazuo NAKASHIMA³

1: Daiichi Institute of Technology, kokubu-chuo 1-10-2, Kirishima, Japan 899-4395

2: CRIETO, Tohoku University Hospital, 1-1 Seiryomachi, Aoba-ku, Sendai, Miyagi, 980-8574, Japan

3: Department of Earth and Environmental Sciences, Yamagata University, Kojirakawa 1-4-12, Yamagata, Japan 990-0022

Abstract

Sulfide and barite ores from Okinawa Trough was analyzed by neutron activation analysis to determine the gold contents. Gold was detected in most of the samples. The result indicated a range from 0.12 to 5.09ppm. However, the element does not indicate correlations with the other elements detected. Gold and silver do not show correlation and this fact is in harmony with the observation that native gold/electrum has not been found in the Trough. Although previous studies suggested that gold is absorbed on to arsenic sulfides (Aoki and Nakamura, 1989); or it is included in sulfate minerals (Halbach et al., 1993); our result implies that other incorporation mechanisms are existed for gold in ores from the Trough.

Keyword: gold, neutron activation analysis, JADE site, Okinawa Trough

はじめに

背弧海盆に生成する海底熱水性鉱床には亜鉛や銅などの卑金属だけでなく貴金属が含まれることがある。たとえば、沖縄トラフの場合、場所によっては銀の含有量が高い (e.g., Murao et al., 1996) ,あるいは微量の金が検出されたとの報告がある (Halbach et al., 1993) .しかしながら、貴金属の産状については、十分に記載がなされているとは言い難い。そこで、筆者らは、沖縄産鉱石の元素組成を、中性子放射化分析法(NAA)で測定した。この方法は、感度が極めて高い上、試料中に含まれる複数の元素を同時分析できる。また、分析に必要な量が微量ですむため、希少性の高い熱水性沈殿物の分析に適している。

試料

本研究では沖縄トラフの伊是名海穴にある JADE サイトから産した鉱石を使用した。具体的には 1988 年に海洋調査船 RV SONNE に乗船して採取した試料の中から 6 種類を選んで分析に供した (Table 1) .

同サイトの熱水活動域は北東南-西方向に伸び、長さは約 1,800m,幅は約 600m,水深 1,250~1,610m である。周辺の海底面は塊状硫化物鉱や重晶石鉱の破片で覆われ、チムニーやマウンドも散在している。

試料は蒸留水でよく洗い乾燥させた後、全岩をメノウ乳鉢で粉末にしたものと、外観の異なる部分をデンタルドリルで削り出した後にメノウ乳鉢で粉末にした物の 2 種類を用意し、それぞれを短時間照射用と中時間照射用に分取し

た。その際、誤差を軽減するため、窒素ガス雰囲気の中で粉末にライトの光を当て、水分を蒸発させながら秤量した。準備した試料の重量は短時間用が 20mg~30mg, 中時間用が 10mg である。

分析方法

分析は東京大学原子力研究総合センター全国共同利用部門大学開放研究室で行った。照射条件は Table 1 の通りである。

分析結果

データ解析は K0 標準化法で行った。これは不正確なデータを K0 因子と言う包括的な確定数で置き換えて濃度計算を行う方法である。プログラムは、核種の同定とデータの取り込みを行う SAMPO と、濃度計算・半減期補正を行う KAYZERO の 2 種類を使用した。

得られた結果を Table 3 に示す。放射化分析では、物質中を通過する放射線の透過力が元素ごとに異なるうえ多元素を含む試料では他種類の親核種から測定したい元素と同一の娘核種が生じるため元素ごとに検出限界 (MDL) が異なってくる (e.g., 矢島, 1963; 海老原, 1998) .そのため Table 3 では検出限界 (MDL) を元素ごとに数値で示した。ただし金については n.d.と表示した。これは比較標準試料として Au を使ったための便宜的な措置である。

表中の M10-As は試料 M10 のうち赤~黄色部、M1-100B2 は M1-100 の灰色部に相当する。銀に加えて、ほとんどの試料から金が検出されたが、その範囲は 0.12~5.09ppm で、こ

Table 1 Analytical conditions in this study

(1) Short Time Irradiation Irradiation Time: 10 sec Reactor: JRR-4 Cooling Time: about 5 min Counting Time: 300 sec Target Nuclide: Ag-108
(2) Middle Time Irradiation Irradiation Time: 40 min Reactor: JRR-4; Irradiation Hole: T pipe; Neutron Irradiation Dose: $4.3 \times 10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ Irradiating Container: Polyethylene capsule (S) one Counting Time: 24 hours; Counting Time: 1000 sec Target Nuclide: As-76, Sb-122, Au-198, etc.

Table 2 Sample description and constituent minerals for the study

Sample No.	Description	Minerals	Note
M27 34-5	blackish and glossy, very hard	sphalerite, marcasite, pyrite and isocubanite	
96	blackish with reddish weathered rind, very hard	sphalerite, marcasite, pyrite and isocubanite	
M10	mainly composed of euhedral barite, divided into yellowish, reddish and blackish parts	barite with As-minerals in yellowish and reddish part, and with sulfides in blackish part	Yellowish and reddish part correspond to M10-AS in Table 3.
M1-100	mainly composed of barite with brownish and grayish parts, very fragile	barite with framboidal pyrite, As-minerals and Fe-hydroxides	Grayish part corresponds to M1-100B2 in Table 3.
M2-100	ditto	ditto	
25	white part with columnar barite and blackish part with layered exotic particles	barite with framboidal pyrite and Fe-hydroxides	Yellowish part and barite-rich part correspond to 25-pyrite and 25-barite in Table 3, respectively.
96-M2	mainly composed of barite with white, orange and blackish color, very fragile	barite with pyrite including As	

Table 3 Neutron activation analysis of ores from JADE site, Okinawa.

*:short-run only; n.d.: not detected; <MDL:[standard deviation in %].

Sample number	Al(ppm)	Cl(ppm)	V(ppm)	Mn(ppm)	Cu(ppm)	Zn(%)	As(%)	Sr(%)	Ag(ppm)	Sb(ppm)	Ba(%)	Au(ppm)	U(ppm)
M27 34-5	1600 [2.4]	$<0.06 \times 10^4$ [4.3]	42.04 [4.3]	6000 [0.3]	2650 [4.4]	17.61 [0.57]	0.43 [0.19]	<0.70	907.3 [6.6]	19 [0.48]	1.7 [3.5]	3.43 [3.61]	22.86 [5.5]
96	0.18 [3.6]	$<0.05 \times 10^4$ [12.8]	11.02 [12.8]	274 [2.5]	145 [7.7]	6.91 [1.13]	0.48 [0.19]	<0.40	3300 [2.6]	954 [0.70]	30.10 [0.5]	5.09 [2.32]	15.79 [7.4]
M10-B	457.4 [4.8]	$<0.04 \times 10^4$	<2	<30	<200	0.30 [2.70]	0.83 [0.14]	<0.50	685.2 [4.1]	48 [0.32]	26.40 [0.6]	1.79 [8.48]	19.23 [6.7]
M10-AS*	389.9 [4.9]	$<0.04 \times 10^4$	<3	<30	<300	<15	5.35 [1.4]	<0.60	<70	<1500	25.8 [0.6]	n.d.	13.08 [8.9]
M1-100	82.37 [2.9]	$<0.03 \times 10^4$	15.42 [5.9]	91.6 [4.0]	252.4 [17.7]	<0.23	0.65 [0.16]	0.45 [20.1]	283.6 [6.2]	321.1 [2.02]	34.3 [0.4]	4.21 [2.79]	17.53 [5.6]
M1-100B	5900 [1.0]	0.17×10^4 [9.2]	36.66 [3.6]	66.5 [4.8]	482.4 [13.3]	<0.27	0.74 [0.15]	0.37 [18.0]	3000 [1.3]	17 [0.73]	31.0 [0.3]	4.98 [2.68]	19.64 [3.9]
M1-100B2*	751.3 [2.8]	$<0.03 \times 10^4$	9.43 [8.2]	14.2 [9.8]	525.2 [8.3]	<5.00	0.50 [2.8]	0.38 [16.1]	44 [1.1]	<700	34.0 [0.3]	n.d.	19.48 [4.2]
M2-100*	748 [3.6]	$<0.04 \times 10^4$	7.7 [10.8]	<20	<150	<9.00	0.16 [11.1]	0.53 [18.8]	340.5 [6.2]	<900	35.0 [0.5]	n.d.	14.19 [7.8]
25-pyrite	833.3 [2.8]	0.16×10^4 [12.1]	17.69 [6.4]	4100 [0.4]	<300	<0.08	7740 [1.64]	0.88 [11.9]	<150	9.66 [6.42]	34.0 [0.3]	0.12 [29.92]	23.19 [3.9]
25-barite	460.1 [4.5]	0.12×10^4 [10.6]	5.44 [13.0]	708.1 [1.4]	<200	<0.07	3230 [2.87]	0.69 [14.5]	<80	4.66 [10.71]	34.1 [0.4]	0.18 [17.58]	16.35 [6.2]
96-M2	762.7 [3.5]	0.24×10^4 [6.7]	13 [6.7]	148.8 [3.1]	<200	<0.15	0.12 [12.7]	0.61 [13.4]	<60	<4	26.3 [0.5]	n.d.	12.17 [7.3]

れまでに JADE サイトから得られた最大値(Halbach et al., 1993)よりは低かった。

金銀の他には鉱石鉱物の組成を反映した元素として亜鉛、銅、砒素、アンチモニー、マンガ、バリウムが検出された。亜鉛と銅は硫化物主体の試料で高く、亜鉛の最大値は M27 34-5 で 17.61%、銅は同じく M27 34-5 で 2,650ppm あった。砒素は M10-As で最高値 5.35%を示した。加えて、塩素、アルミニウム、ストロンチウム、ヴァナジ、ウランが検出された。ウラン以外の元素は脈石鉱物に由来すると思われる。

結 語

金と銀が両者の固溶体である自然金/エレクトラムとして産するならば金と銀の濃度の間には相関がある。しかし今回の実験では確認できなかった。これは自然金/エレクトラムが沖縄トラフで記載されていない事実と調和的である。JADE サイトでは、鶏冠石、石黄、ジオクロン鉱など、砒素やアンチモニーを含む化合物が独立鉱物あるいは固相包有物としてみられる。例えば村尾 (1997)は固相包有物として石黄を記載している。金銀が砒素やアンチモニーを置換する形で存在するならば、これらの元素との間に相関があるはずだが、明瞭な傾向は認められなかった。

金に議論を絞ると、沖縄トラフでは砒素を含む硫化物に吸着されているという説(青木・中村, 1989)や硫塩鉱物に取り込まれているという説(Halbach et al., 1993)がある。しかし、本研究が示した通り、金と砒素の間に相関関係が見られないケースがあるので、他のメカニズムも検討する必要がある。今後の課題としたい。

謝辞：東京大学原子力研究総合センター全国共同利用大学開放研究室の澤幡浩之氏、川手 稔氏、尾寄大真氏には実験計画について助言をいただくとともに、資料調整などで多くの便宜をはかっていただいた。実験に際しては川又睦子さん、古谷美由紀さんにもお世話になった。なお、本研究の一部には、オーストラリア政府の DITARD 研究助成金を使用した。予算申請及び執行にあたって助言を頂いた CSIRO の関係者に御礼申し上げる。

引用文献

- 青木正博・中村光一, 1989, 伊是名海穴、鉱床サイト 2 のチムニー群の産状、及び硫化物チムニーの組織と鉱物組成, 第 5 回「しんかい 2000」研究シンポジウム報告書, 197-210.
- 海老原充, 1998, 中性子放射化分析, 現代化学, No. 328, 14-20.
- Halbach, P., Pracejus, B. and Martin, A., 1993, Geology and mineralogy of massive sulfide ores from the Central Okinawa Trough, *Eco. Geol.* vol. 88, 2110-2225.
- 村尾 智, 1997, PIXE による流体・固相包有物の非破壊定量分析, 地熱エネルギー, vol. 22, 23-26.
- Murao, S., Sie, S. H. and Suter, G. F., 1996, Distribution of rare metals in kuroko-type ore: a PIXEPROBE study, *Nuclear Instruments and Methods B109/110*, 627-632.
- 矢島聖使(1963) 放射化分析, 材料, 12 巻, 617-627.