■■ 報告

150 °C での塩酸溶液における Au の溶解*

中 田 正 隆¹ 鞠 子 正²
鹿 園 直 建³ 本 間 久 英⁴

Dissolution of Au in Hydrothermal HCl Solutions at 150 °C

by Masataka NAKATA¹, Tadashi MARIKO²
Naotatsu SHIKAZONO³ and Hisahide HONMA¹

1. Department of Astronomy and Earth Science, Tokyo Gakuai University, Koganei, Tokyo 184
2. Institute of Earth Science, School of Education, Waseda University Sinjyuku - ku, Tokyo 169
3. Department of Geoscience, Keio University, Kohoku - ku, Yokohama 223

In this experimental study we attempted to clarify the mechanisms of dissolution of Au in low temperature oxidized acid hydrothermal solutions. The results of experiments on the reactions of Au in the HCl aqueous solutions at 150 °C and 5 atm are as follows: Au was dissolved up to 1,000~1,500 ppm in the 1 mol/l, 3 mol/l and 6 mol/l of HCl aqueous solutions. There were observable changes in the concentration of Au in the three systems. Furthermore, in the 3 mol/l and 6 mol/l HCl aqueous solution systems, the concentration of Au had decreased as low as several ppm to several 10 s ppm by the end of the experiment. On the other hand, in the 9 mol/l and 12 mol/l HCl aqueous solution systems the concentration of Au showed only insignificant changes of several ppm. In all experimental systems, the dissolved state of Au at room temperature was Au³⁺.

The above results are interpreted as follows:

- (1) The chloro-complexes of Au are stable with high solubility and transportability in aqueous solutions of low pH, high Cl⁻ concentration and high f_{O₂}.
- (2) Solubility of Au in the HCl aqueous solutions remarkably increases with diffusive H₂ gas formed by the reaction from the system. Therefore, in natural environments there is a possibility that the solubility of Au metal is controlled by the amounts of diffused H₂ gas changeable depending on the geological environments such as the porosities of rocks.
- (3) In the current study it has been found that differences in crystallinity of the Au strongly influences its solubility. In natural settings as well, it is thought that difference in crystallinity of the Au metal determined by its origin have a remarkable influence on its solubility.

KEY WORDS: Dissolution, Au, Crystallinity, Chloro-Complex, Hydrothermal Reaction, HCl Solution

1. 緒 言

近年、熱水溶液における Au の存在状態や運搬過程および溶解度に関する研究が進み、優れた報告がいくつか出されている^{1)~5)}。しかし、これらの研究の多くは、高温 (≧ 300 °C) で還元的な環境を想定しての溶解度等の実験および熱力学的理論計算が主体である。また、Au の錯イオン種としても、天然における鉱液の性状 (中性付近でいくらかの H₂S を含む NaCl 溶液³⁾) からメルカプト錯体が卓越しているものと考えられている。

最近、漂砂鉱床、ラテライト鉱床および低温熱水性鉱床への Au の濃集が注目され、資源としての重要な位置を占めるようになった。このことは、上記鉱床の成因を探るうえで、それらが生

成したような低温で酸化的な条件下での Au と溶液系における反応実験による固相と液相の変化、また、これらの化学反応の過程を明らかにしていく必要があることを示している。

しかし、例えば、低温熱水性鉱床や地表付近のような、低温で酸化的環境下における Au のクロロ錯体としての溶解、移動および濃集などに関する詳しい実験的研究はなされていない。

一方、鹿園ほか⁶⁾によって、予察的に行われた 150 °C での含 HCl 酸性溶液に対する Au の溶解実験で、高濃度の含 Au 溶液を得たこととその溶解機構についての報告がなされている。

そこで本実験の目的は、150 °C、低 pH、高 f_{O₂} および高 Cl⁻ という条件下での Au³⁺ クロロ錯体としての溶解機構について検討を行うことにある。

2. 実験方法

2・1 試料

本実験では、圧延装置で加工したプレート状の Au (48 × 48 × 0.45 mm, 重量約 20 g) を使用した。純度は、99.99 % 以上である。

* 1995 年 10 月 12 日受付 1996 年 7 月 29 日受理

1. 東京学芸大学助教授 教育学部地学教室

2. 正会員 工博 早稲田大学教授 教育学部地学教室

3. 正会員 理博 慶応大学教授 理工学部地学教室

4. 東京学芸大学教授 教育学部地学教室

[著者連絡先] FAX 0423-25-4219 (東京学芸大・地学教室)

キーワード: 溶解, 金, 結晶度, クロロ錯体, 熱水反応, 塩酸溶液

Table 1 Experiment condition of pre- and post-reaction (volume loss of solutions and the measurement of Cl^- concentrations.)

run number	volume of solution (ml)		pH		Cl^- concentration (mg/l)	
	start	end	start	end	start	end
#1 (0.1 m)	50.0	42.0	1.14	1.07	3650	3250
#2 (1 m)	50.0	22.0	0.30	< 0	36500	70900
#3 (3 m)	50.0	26.0	< 0	< 0	109500	159000
#4 (6 m)	50.0	33.5	< 0	< 0	219000	197000
#5 (9 m)	50.0	35.0	< 0	< 0	328500	212000
#6 (12 m)	50.0	34.5	< 0	< 0	438000	232000

Fig. 1 A Teflon reaction tube (left) and a stainless steel vessel (right).

2・2 操作

0.1 mol/l, 1 mol/l, 3 mol/l, 4 mol/l, 6 mol/l, 9 mol/l および 12 mol/l HCl 水溶液それぞれ 50.0 ml に, Table 1 に示す金属試料を入れ, これを Fig. 1 に示すテフロン反応容器 (長さ 8 cm, 内径 3 cm, 厚さ 0.5 cm, 内容量 56.5 ml) に入れた。それをステンレス製の圧力容器に空気中で封入した後, 150℃ (±3℃) に電子制御された電気炉中で, #1 系で 276 日間, その他の系では 296 日間反応させた。容器内の圧力は, 5 atm 程度である。試料採取は, 冷水中で 3 分間冷却した後に行った。冷却の影響による溶液中の Au 微細粒子の存在などは認められなかった。

2・3 反応終了後の溶液試料の液量測定

反応終了後の液量の測定には, メスシリンダおよびマイクロピペットを併用し測定を行った。

2・4 反応期間中および反応終了後における Au 濃度の測定

反応期間中および反応後の溶液試料中の Au 濃度の測定には, 原子吸光光度計 (セイコー電子工業社製 SAS-760) を使用した。測定条件は, 次の通りである。すなわち, 測定波長: 242.8 nm, バーナの高さ: 5 mm, スリット幅: 0.54 mm, 感度: 0.1 μg/ml である。データは, 5 秒間の測定を 5 回行って, その平均値をとった。反応期間中の 100 日目までは, ほぼ 10 日おきに測定を行った。それ以降は, 20~70 日おきに測定を行った。測定用の溶液試料は, 急冷後, マイクロピペットを用いて, 0.05 ml の溶液を

取り出し, それをメスフラスコで 10.00 ml に希釈したものをを用いた。ただし, #1 系の 276 日目の測定および, #3~#6 系の 296 日目の測定に関しては, 直接原液を用いた。原子吸光用標準試料には, 原子吸光分析用 Au 標準液 1,000 ppm を純水で希釈し, 0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0, 10.0, 12.0, 15.0, 18.0 および 20.0 ppm のものを作製し使用した。

2・5 反応後の溶液試料の遊離 Cl^- 濃度 (以降 Cl^- 濃度と表記する) と pH の測定

Cl^- 濃度の測定には, JIS 規格に定められている硝酸銀滴定法を用いた。pH の測定には, pH メーター (東亜工業社製 pH-6 型) を用いた。

2・6 反応後の溶液試料中の Au の溶存種の解析

反応終了後の溶液中の Au の溶存種の決定には, 紫外分光計 (日本分光社製 TDFO 05) を使用した。セルは, 石英セルを使用した。測定は, #2~#4 系が 90 日目および 296 日目, #6 系が 296 日目の溶液試料について測定を行った。

2・7 薄膜 X 線回折法による反応後の金プレート表面における結晶度の測定

測定には, 薄膜 X 線回折装置 (理学電機社製 RAD-2) を使用した。測定条件は, 次の通りである。すなわち, 加速電圧: 40 kV, 電流: 300 mA, 対陰極: Cu, 走査速度: 6°/min, X 線入射角 (θ): 0.5°である。結晶度の評価には, 回折線の半価幅を使用した。半価幅は, 回折線の面積を基準にして求めた半価幅 (I. W.) と, 回折線の高さを基準にして求めた半価幅 (H. W.) の 2 つで示した。

2・8 金属試料の表面の観察

金属試料の表面の観察には, 走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立電子社製 S-700) を使用して行った。観察は, 未反応 Au プレート, 各系の反応終了後の金属試料および #2~#4 系については, 同一条件で実験を行ったところの 104 日目と 140 日目の金属試料について行った。

3. 実験結果

3・1 反応期間中における溶液試料中の Au 濃度の分析結果

反応期間中の Au 濃度の分析の結果を Fig. 2 に示す。測定誤差は, ±5% の範囲内にある。これからも明らかなように #1 系, #5 系および #6 系の Au 濃度は, 反応期間中, 数 ppm~数 10

Fig. 2 Diagram showing the variation of gold concentration in the system solutions.

ppm の値を前後している。これは、分析誤差等を考慮すると極微量の Au が溶解しているにすぎない。ただし、#6 系の Au 濃度は、296 日目に 72 ppm の値を示している。#2 系、#3 系および #4 系の Au 濃度は、いずれも最高時の濃度として 1,000~1,500 ppm の高い値を示している。また、これらの系においては、溶液中の Au 濃度が半分程度に減少し、その後、回復するという現象が、反応期間中に数回程度認められた。しかし、#3 系の Au 濃度は、204 日目頃から減少を始め、296 日目には、数 ppm~数 10 ppm 程度の値となる。また、#4 系の Au 濃度も、やはり 102 日目頃から減少を始め、296 日目には、数 ppm~数 10 ppm 程度の値となる。ただし、#2 系の Au 濃度のみは、296 日目においても、まだ 1,500 ppm 程度の高い値を示している。

なお、塩酸濃度と Au 濃度との関係であるが、例えば、各系の Au 濃度を同じ反応時間後で比較すると、単純に塩酸濃度に相関していない (Fig. 2)。このように、塩酸濃度と Au 濃度とは、関係していない。この解釈については、4. において考察する。

3・2 反応期間中における溶液試料の色の変化に関する観察結果

#1 系、#5 系および #6 系の溶液の色は、反応期間中変化なく無色透明であった。ただし、#6 系の溶液の色は、296 日目には、淡黄色を呈していた。#2 系、#3 系および #4 系の溶液の色は、溶液中の Au 濃度の上昇に対応して、黄色味を増していく。ただし、#3 系の 204 日目以降および #4 系の 102 日目以降の溶液の色は、しだいに黄色味が減少し、296 日目には淡黄色を呈していた。これらの溶液試料の色は、 HAuCl_4 の塩酸溶液の濃いあるいは薄い濃度の色に類似している。

3・3 反応後の溶液の液量、 Cl^- 濃度および pH に関する測定結果

反応終了後の溶液試料の液量、 Cl^- 濃度および pH についての測定結果を Table 1 に示す。これには比較のために、反応前の溶液試料の液量、 Cl^- 濃度 (計算値) および pH を示してある。 Cl^- 濃度の測定誤差は、 $\pm 5\%$ 以内である。また、 Cl^- 濃度測定時における AuCl_4^- の含有による影響は、測定誤差範囲内である。Table 1 からは、溶液試料の液量に関しては、溶液中の Au 濃度 (最高時) の高かった系ほど減少が著しいことがわかる。また、最高時の溶液試料中の Au 濃度が 100 ppm 未満の系 (#5 および #6) の溶液試料中の Cl^- 濃度は、反応前のそれに比べて著しい減少を示している。これに対して、最高時の溶液試料中の Au 濃度が 1,000 ppm 程度の系 (#2、#3 および #4) の溶液試料中

Fig. 3 Absorption spectrum curves of the system solutions.

Table 2 Thin layer X-ray diffraction data for surface of gold plate in the systems.

run number	hkl									
	111		200		220		311		222	
	I.W.	H.W.	I.W.	H.W.	I.W.	H.W.	I.W.	H.W.	I.W.	H.W.
#0 (no reaction)	0.564	0.470	0.560	0.475	0.675	0.562	0.761	0.661	0.726	0.582
#1 (0.1 m)	0.440	0.395	0.502	0.429	0.475	0.416	0.575	0.502	0.467	0.627
#2 (1 m)	0.382	0.337	0.442	0.409	0.407	0.372	0.469	0.409	0.281	0.488
#3 (3 m)	0.371	0.319	0.398	0.353	0.410	0.363	0.453	0.402	0.534	0.452
#4 (6 m)	0.386	0.355	0.445	0.394	0.424	0.380	0.488	0.459	0.474	0.427
#5 (9 m)	0.379	0.345	0.424	0.379	0.452	0.398	0.501	0.446	0.438	0.435
#6 (12 m)	0.372	0.320	0.409	0.379	0.443	0.363	0.513	0.441	0.567	0.474

I.W. = intensity half width ; H.W. = peak height half width (degree unit)

の Cl^- 濃度は、反応前のそれに比べて、#4では、多少減少しているが、#2および#3では、増加している。これらの現象については、4. において考察する。pHに関しては、#1系のみが反応前および反応後において測定が可能であったが、大きな変化は認められなかった。それ以外の系は、0以下であり測定不可能であった。

なお、Au プレートの重量変化のデータであるが、反応終了時に Au の一部は、プレートより剥離したり、反応容器に着生したりしており、データとして利用できない。

3・4 反応終了後および反応期間中の Au の溶存種

紫外分光計による、反応期間中および反応終了後における溶液試料の測定結果から求められた吸収スペクトルを Fig. 3 に示す。いずれの系またはいずれの期間においても 313 nm に強い吸収帯を示している。

3・5 未反応および反応終了後における Au プレート表面の結晶度の測定結果

Table 2 に、回折線の面積を基準にして求めた半価幅 (I. W.) と、回折線の高さを基準にして求めた半価幅 (H. W.) の値を示す。これからも明らかなように、未反応の Au プレートの半価幅は、#1～#6系すべての Au プレートの各指数面から与えられる2つの半価幅の値に比較して大きくなっている。つまり、未反応の Au の方が、反応後のものより結晶度が低いことを示している。また、#1系の半価幅の値は、未反応の Au プレートと#2～#6系との中間的な値を示している。

3・6 SEM による Au プレート表面の観察結果

SEM による Au プレート表面の観察結果を Fig. 4 に示す。未反応の Au プレート表面には、圧延加工の際に生じたものと見られる波状面 (Fig. 4-1) や、すじ (Fig. 4-2) などが多数観察される。反応終了後の#1系のプレートの表面には、エッチピットが多数生じた溶食面がよく観察される (Fig. 4-3)。反応終了後の#2系のプレート表面は、結晶形の明瞭な、粗粒の Au によって覆われている。また、結晶と結晶の間には多数の隙間が存在している (Fig. 4-4)。これに対して、#3系 (Fig. 4-5) および#4系 (Fig. 4-6) のプレート表面は、多数の Au の結晶が重なりあって覆っており、結晶と結晶の間に隙間は存在しない。反応終了後の#5系のプレート表面は、5 μm 程度の結晶形の明瞭な多数の Au と、それらの間を埋める細粒の Au の結晶によって覆われている (Fig. 4-7)。反応終了後の#6系のプレート表面は、多数の細粒の Au の結晶によって覆われている (Fig. 4-8)。また、#2系、#3系および#4系について、これと同一条件で実験したところの104日目と140日目のプレート表面を SEM で観察した (Fig. 4-9～14)。#2系の104日目のプレート表面 (Fig. 4-9) は、エッチピットが明瞭ではない。しかし、140日目のプレート表面 (Fig. 4-10) では、明瞭なエッチピットが多数認められるようになり、反応が進行していることがわかる。また、104日目および140日目のプレート表面には、細粒の Au の結晶がまばらに存在している (Fig. 4-9, 10)。#3系の104日目のプレート表面は、エッチピットが多数認められ、細粒の Au の結晶がまばらに存在している (Fig. 4-11)。しかし、140日目のプレートの表面 (Fig. 4-12) では、粗粒の Au の結晶が多数認められるようになる。#4系の104日目のプレート表面 (Fig. 4-13) は、明瞭なエッチピットが多数認められ、羽毛状の Au の結晶が存在する。しかし、140日目のプレート表面 (Fig. 4-14) では、大小さまざまな三角形や六角形をした板状の Au の結晶が多数認められるようになる。

1-2 : pre-reaction gold plate, 3 : #1 (296 days),
4 : #2 (296 days), 5 : #3 (296 days),
6 : #4 (296 days), 7 : #5 (296 days),
8 : #6 (296 days), 9 : #2 (104 days),
10 : #2 (140 days), 11 : #3 (104 days),
12 : #3 (140 days), 13 : #4 (104 days),
14 : #4 (140 days)

Fig. 4 Scanning electron photomicrographs of the surfaces of the pre-and post-reaction gold plates.

Table 3 Maximum concentration of gold in HCl solution experimentally determined.

gold concentration (mg/kg)	solution	temperature (°C)	references
34	#1 (0.1m HCl)	150	This study (59 days)
1667	#2 (1m HCl)	150	This study (273 days)
1538	#3 (3m HCl)	150	This study (70 days)
986	#4 (6m HCl)	150	This study (60 days)
34	#5 (9m HCl)	150	This study (79 days)
72	#6 (12m HCl)	150	This study (296 days)
22456	6m HCl	150	10)
2968	0.5-2m KCl-HCl	300-500	9)
1000	KCl-HCl	600	8)
412	0.05m HCl	300	7)
940	1m HCl	300	7)

4. 考 察

Au の Cl^- を含む系における溶解度の測定については、Ogryzlo⁷⁾, Anderson and Burnham⁸⁾, Henley⁹⁾ および鹿園ほか⁶⁾ などがあがるが、鹿園ほか⁶⁾を除いて他の実験は、300~600 °C の高温で行われている。Table 3 には、これら過去の実験結果と今回の実験の各系における最高の溶解度を合わせて示している。今回の実験結果と鹿園ほか⁶⁾の実験結果より、150 °C においても、Au は Cl^- を含む系において、十分に溶解することが判明し、熱水溶液の条件下においても安定的にクロロ錯体として存在し、その重要性が示された。

塩化物水溶液中では、いくつかの安定な Au クロロ錯体が報告されている。実例としては、 AuCl_2^- , AuCl_4^- および HAuCl_4 などがその安定種とされている⁵⁾¹⁰⁾。このことを考慮して、HCl 水溶液中における Au の溶解メカニズムは、以下の式で表わされるものと考えられる⁵⁾。

Au は、上記の式により HCl 水溶液中で +1 価 (Au^+) と +3 価 (Au^{3+}) の状態をとりうる事がわかる。今回の実験のような強酸性条件下における HCl 水溶液中での Au の存在状態は、Helgeson¹¹⁾の平衡定数の値に基づく Au^+ が卓越しているとされている⁶⁾。この報告が正しいならば、Au の HCl 水溶液における溶解は、上記の(1)式の反応でなされた可能性が高い。

一方、常温で測定した紫外分光分析の結果 (Fig. 3) からは、反応終了後の溶液試料のすべてが 313 nm における吸収を示し、これは、Fig. 3 に合わせて示した HAuCl_4 の 1 mol/l HCl 水溶液の示す吸収帯と良い一致を示し AuCl_4^- の存在を意味している。では、150 °C で Au はどのような状態で存在しているかについて検討を行ってみることにする。

一般に高温下で生成した AuCl_2^- は常温常圧下において不安定で不均一反応により以下の式によって分解する⁵⁾。

しかし、過剰の塩化物の存在のもとでは、 AuCl_2^- は安定であるとされ⁵⁾、また、今回の反応系全般にわたって、溶液中に Au 微細粒子の存在が認められないので、150 °C においても AuCl_2^- が卓越しているものと考えられる。このことから、本実験系での反応は(2)式を取るものかあるいは、150 °C で一度生成した AuCl_2^- が同温度で以下の式により AuCl_4^- を生成したものと考えられる。すなわち、

この式は、高い Cl^- 濃度、高い H^+ 濃度、低い f_{H_2} (高い f_{O_2})

の条件のもとで進む反応系である。

しかし、Au のクロロ錯体がどのようなものであれ、(1), (2), (3)および(5)式より明らかなように、 Cl^- 濃度、 H^+ 濃度が高いことのほかに H_2 ガスが系から出ていけば、(1), (2), (3)および(5)式の反応は右に進むであろう。すなわち、今回の実験で HCl 溶液中の Au の濃度が高くなったのは、 H_2 ガスが出ていったことも重要な要因であったかもしれない。これは、高い温度条件のもとでは、テフロン反応容器は、容易に H_2 ガスを通すことが知られていること¹²⁾、また、テフロン反応容器が反応終了時に膨張していることなどから容易に類推することができる。 H_2 ガスを拡散すれば、普通 f_{O_2} は以下の反応で上昇する。

H_2 ガスが拡散しやすいければ、水素のバックプレッシャーはかからず H_2O の分解は進むであろう。

また、このことは、Table 1 に示した実験前と実験終了時の液量と Cl^- 濃度の変化に現れている。すなわち、反応後の液量と Cl^- 濃度が反応前のものに比べて著しく減少している系がある。これらが減少した解釈として、(a)実験期間中にリークがあった、(b) Cl_2 や H_2 ガスがテフロン中を拡散した、が考えられる。(a)については、反応容器に 1 mol/l および 3 mol/l の HCl 水溶液のみを 50 ml 入れ、150 °C で 150 日間置いた実験系での溶液の減量は、2 ml にも満たなかったこと¹³⁾、によりその可能性は低い。したがって、この(a)については、考えにくい。そこで、(b)の可能性が高いと考えている。テフロン容器を通しての H_2 ガスの拡散については実験によって拡散係数が大きいことが明らかにされている¹²⁾、 Cl_2 についてははっきりしていない。したがって、厳密に言えば、 Cl_2 の拡散係数がわからなければいけないので、以下の解釈はあくまでも試論である。

すなわち、実験終了時において、まだ高い Au 濃度を示している #2 系では、 Cl_2 の拡散に比べて、(6)式により多量の H_2O の分解による H_2 ガスの拡散があり、相対的に溶液中の Cl^- 濃度が上昇している。このことは、実験期間中常に低い Au 濃度を示した #5 系および #6 系での、多量の Cl_2 の拡散と対照的である。

一方、#3 系および #4 系のように、高い Au 濃度を示した後低い Au 濃度に移行する系では、高い Au 濃度を示す期間において、(6)式により H_2O の分解による H_2 ガスの拡散が優勢であり、それ以降の低い Au 濃度を示す期間において Cl_2 の拡散が優勢であったものと考えられる。さらに、#1 系のように、反応が緩慢な系では、(6)式により H_2O の分解による H_2 ガスと Cl_2 が同時に拡散する傾向にある。なお、実験期間を通じて、Au 以外の析出物は認められなかった。

また、容器の開閉による影響であるが、104 日間同一条件で容器の開閉を行わなかった実験系の溶液中の Au 濃度と本実験系の 102 日目の溶液中の Au 濃度とが $\pm 10\%$ 以内において一致したので、その影響は少ないものと考えられる。

(1), (2), (3)および(5)の式により、Au の溶解には高い H^+ および Cl^- 濃度が必要であることが指摘された。しかし、Fig. 2 が示す結果は、これとは一致しない。すなわち、Au は H^+ および Cl^- 濃度の高い系 (#5 系および #6 系)においてあまり溶解せず、むしろ、 H^+ および Cl^- の低い系 (#2 系および #3 系)においてよく溶解している。以下に、このことについての解釈を行ってみる。

金属の表面にはその状態により、清純面、酸化面および非晶質面の 3 つを頂点とする三角形の辺上のいずれかに属するものとされている¹⁴⁾。また、薄膜 X 線回折法の結果 (Table 2) から、未反応の Au プレートの表面は、反応後のどの系の Au プレートの

Table 4 Dissolution of post-reaction gold plate in the system of Au-HCl aqueous solution at 150℃ during 60 days.

gold concentration (mg/kg)	solution (50ml)	system
89	1m HCl	post-reaction gold plate of the #2 system
0	3m HCl	post-reaction gold plate of the #3 system
60	6m HCl	post-reaction gold plate of the #4 system
118	3m HCl	post-reaction gold plate of the #5 system
0	3m HCl	post-reaction gold plate of the #6 system

表面より結晶度が低い。また、金属の表面は、塑性変形を伴うような機械加工（例えば、圧延など）により、極めてわずかではあるが非晶質の層が形成されることが指摘されている¹⁴⁾。今回、実験に使用した Au プレートは、プレート状にするために圧延加工が施されている。これらのことを考慮すれば、今回、実験に使用した Au プレートの表面も、やはり非晶質の層に覆われている可能性が高い。一般に、非晶質物質は、同一の結晶質物質に比べて溶解度が高いことが知られている。このことは、例えば、アモルファスシリカと石英の関係に報告されている¹⁵⁾。

一方、反応後の#5系および#6系のプレート表面は、再結晶した Au によって覆われている (Fig. 4-7, 8)。このことは、これらの系では、実際、プレート表面において、Au の著しい溶解がおき、プレート表面付近の溶液中において、Au のクロロ錯体が過飽和に達し、そのため、Au の沈殿物を生じ、プレートの表面を再結晶した Au が覆い尽くしたものと考えられる。この場合、Fig. 2 の結果より、Au のクロロ錯体が、溶液中へ拡散する速度よりもプレート表面へ Au が沈殿する速度の方が速かったことを物語っている。また、このようにプレート表面に再結晶した Au は、Table 2 の結果より、未反応の Au プレートよりも結晶度が上昇しているので、同一濃度の HCl 溶液に対する溶解度は低くなると考えられる。したがって、プレートの表面が、再結晶した Au に覆われてしまった場合には、あまり溶液中の Au 濃度を高められない。また、このことは、反応後の Au プレートを再度、1 mol/l、3 mol/l および 6 mol/l の HCl 溶液に同一条件で 60 日間反応させた実験結果 (Table 4) に比べて、Fig. 2 で示した実験結果の方がよく溶解していることから裏付けられる。

一方、#2系、#3系および#4系の場合では、#5系および#6系のプレートの表面で起こる Au の溶解反応に比べて、反応が穏やかである。このためにプレートの表面付近の溶液中における Au のクロロ錯体が、過飽和に達するまでの時間が長くなる。この場合、プレート表面への Au が沈殿する速度に比べて、Au のクロロ錯体が溶液中へ拡散する速度が速いので、溶液中の Au の濃度は上昇していくものと考えられる。

次に#2系、#3系および#4系にみられる、反応期間中に溶液試料中の Au の濃度が半分程度に減少し、その後回復する現象 (Fig. 2) についての解釈を行ってみる。この現象は、溶液中の Au のクロロ錯体が過飽和に達したための Au の沈殿によって起きると考えられる。この場合、再結晶した Au は、プレートの表面全体を覆うものではなく、比較的大きい結晶がプレート上にまばらに析出している (Fig. 4-9~14)。このとき、もとのプレート部分の Au と再結晶した Au との溶液に対する溶解量の違いにより、もとのプレート部分の Au は、溶液に対して卑な金属となり、再結晶した Au は、溶液に対して貴な金属となる。この場合、

両者との間には局部電池が生じるものと考えられる¹⁶⁾¹⁷⁾。すなわち、前者はアノードとして働き、後者はカソードとして働く。このように、再結晶した Au の溶解が阻害され、逆に、もとのプレートの部分の Au の溶解が促進されて、再び溶液中の Au の濃度が上昇していくものと考えられる。また、この現象を繰り返すことによって、プレート表面には再結晶した Au が次第に多くなる (Fig. 4-9~14)。そして、最終的には、再結晶した Au にプレートの表面を隙間なく埋め尽くされてしまうものと考えられる。このとき、もとのプレート部分の Au と溶液との接触がたたれ、局部電池は停止する。そして、溶液中の Au の濃度は、再結晶した Au に対して過飽和となり低下する。しかし、#2系のプレートの表面は、296日目においても再結晶した Au の結晶と結晶の間に隙間が存在する (Fig. 4-4)。これによって溶液は、もとのプレート部分の Au と接触することができる。そのために、局部電池が働いて溶液中の Au 濃度を高く保っていると考えられる。しかし、いずれは再結晶した Au に隙間を埋められ、溶液ともとのプレート部分の Au と接触がたたれてしまうので局部電池は停止し、溶液中の Au 濃度は低下するものと考えられる。

なお、再結晶した Au がプレート全面を覆ってから以降の溶液中の Au 濃度の上昇 (#4 および #6) の原因は、現在のところ不明である。

以上の結果から、結晶度と溶解度の間には密接な関係があることがわかった。現在までに報告されてきた Au の溶解実験⁵⁾⁷⁾⁹⁾について考えてみると、その出発物質である Au の形状は、はく、ワイヤおよびプレートなど様々である。その加工の際に、それぞれの表面状態（結晶度など）に違いが生じることは充分に考えられる。また、表面状態の違いによって溶解度などに違いが生じる可能性も高い。このように今後の物質の溶解度の測定には、その物質の状態をよく理解することが重要であると考えられる。

5. 天然への応用

この実験の結果から、1 mol/l、3 mol/l および 6 mol/l の実験系において、Au の溶解の最高値として 1,000~1,500 ppm の濃度が得られた。これによって、低温浅熱水性金鉱床を形成するような条件では、低 pH、高 Cl^- 濃度および高 f_{O_2} ならば、Au は十分にクロロ錯体として安定に存在し、運搬されるものと考えられる。また、地表付近における Au の運搬には、クロロ錯体としての移動性が有効であることを示している。

さらに、Au の塩酸溶液への溶解メカニズムを示す反応式(1)、(2)、(3)および(5)より H_2 ガスが系外へ拡散することによって、 f_{O_2} の上昇が促され、Au の溶解が促進されることが示された。このことは、天然における鉱液の入れ物、すなわち、周辺の地質環境の違い、例えば岩石の空隙率の差による H_2 ガスの拡散量の違いによって、Au の溶解が制御されている可能性がある。

本実験の結果 (Fig. 2, Fig. 4, Table 2, Table 4) より Au の結晶度と HCl 水溶液に対する溶解量との間には、密接な関係があることがわかった。すなわち、Table 4 に示されたように、結晶度の上昇に伴い同じ HCl 濃度に対する溶解量が減少している。このように、今後の物質の溶解度の測定には、その出発物質の状態を理解することが重要なことである。また、自然界においても Au の結晶度の違いによる溶解度の違いは、Au の溶解と運搬を考えるうえでは、重要な要素と考えられる。例えば、同一濃度の Cl^- を持つ溶液と反応しても結晶度の低い Au (例えば、ガラス質物質中に含まれる Au) は、鉱脈中のものに比べて、溶解度が高いといえよう。このように、天然の岩石中や鉱脈中などに含まれる Au の状態（結晶度など）をよく理解することは Au

の溶解および運搬の過程を解明するうえで、重要なこととなる。

6. 結 論

本論文では、Au の低温で酸化的な環境下での溶解と移動の機構を明らかにすることを目的とし、Au と HCl 水溶液での反応実験を行い、以下のような結果を得た。

1 mol/l, 3 mol/l および 6 mol/l HCl 水溶液（調整時）に、Au は溶解、その濃度は、最高で 1,000~1,500 ppm に達した。これらの 3 つの系は、実験期間中に Au 濃度が大きく変化することも明らかとなった。さらに 3 mol/l と 6 mol/l HCl 水溶液の系では、Au 濃度が実験終了時に数 ppm~数 10 ppm に低下することも判明した。これに対して、9 mol/l と 12 mol/l HCl 水溶液の系の Au 濃度は、実験期間の全般にわたって数 ppm~数 10 ppm で大きな変化はなかった。また、室温の測定では、すべての実験系における Au の溶存状態は Au^{3+} であった。

以上の結果の解釈として、以下のことが得られる。

(1) Au は、たとえ低温であっても、低 pH、高 Cl^- 濃度および高 f_{O_2} の条件のもとでは、クロロ錯体として安定で、高い溶解と移動性が明らかとなった。

(2) Au の高い溶解に重要なことは H_2 ガスの拡散による f_{O_2} の上昇である。また、この機構は、天然における地質環境の違い、例えば、岩石中の空隙率の差による H_2 ガスの拡散量の違いによって、Au の溶解を、制御している可能性がある。

(3) 本実験により、Au の結晶度の違いがこれら金属の溶解度を左右することが明らかになった。天然の場合も、同様に Au の産状による結晶度の違いが、その溶解度に大きな影響を及ぼすと考えられる。

謝辞 この研究に要した費用の一部に平成 7, 8 年度文部省科学研究費（代表者：鹿園直建，課題番号 07304044, 04640744）

をあてた。研究の機会を与えていただいたことに謝意を表したい。

引 用 文 献

- 1) Barnes, H. L. : Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 2nd ed. (Barnes, H. L., ed.), p. 404-460, (1979). John Wiley and Sons (New York)
- 2) Boyle, R. W. : Geol. Surv. Can. Bull, 280, p. 584, (1979)
- 3) 一国雅巳：鉱山地質特別号, No. 10, p. 269-273, (1981)
- 4) Seward, T. M. : Chemistry and Geochemistry of Solution at High Temperatures and pressures, (Rickard, D. T. and Wickman, F. E., eds.), Phys. Chem. Earth Vol. 13-14, p. 113-129, (1981), Pergamon (Oxford)
- 5) Seward, T. M. : Gold 82 : The Geology, Geochemistry and Genesis of Gold Deposits (Foster, R. P., ed.), p. 165-181, (1984), Balkema (Rotterdam)
- 6) 鹿園直建・本間久英・中田正隆：浦島幸世退官記念論集, p. 233-237, (1990)
- 7) Ogryzlo, S. P. : Econ. Geol., Vol. 30, p. 400-424, (1935)
- 8) Anderson, G. M. and Burnham, C. W. : Am. J. Sci., Vol. 265, p. 12-27, (1967)
- 9) Henley, R. W. : Chem. Geol., Vol. 11, p. 73-87, (1973)
- 10) Benes, P. and Riedel, A. : Collect. Czech. Chem. Commun., Vol. 32, p. 2547-2556, (1967)
- 11) Helgeson, H. C. : Am. J. Sci. Vol. 267, p. 729-804, (1969)
- 12) Clements, J. D. and Mckibben, M. A. : Hydrothermal Experimental Techniques (Ulmer, G. C. and Barnes, H. L., eds.), p. 121-140, (1987), John Wiley and Sons (New York)
- 13) Nakata, M., Sikazono, N. and Honma, H. : Shigen-to-Sozai, Vol. 110, p. 253-255, (1994)
- 14) 麻田 宏・小原嗣郎：金属材料表面工学（第 7 版），p. 325, (1986) コロナ社（東京）
- 15) Berner, R. A. : Principles of Chemical Sedimentology, p. 367, (1971), McGraw-Hill (New York)
- 16) 玉虫伶太：電気化学, p. 253, (1967) 東京化学同人（東京）
- 17) 逢坂哲彌・小山 昇・大阪武男：電気化学法—基礎測定マニュアル, p. 199, (1989), 講談社（東京）