

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2014

課題番号：23540565

研究課題名(和文) SIMS分析によるレアメタル鉱床生成過程の解明

研究課題名(英文) Research on the genesis of rare metal deposits by SIMS analyses

研究代表者

森下 祐一 (Morishita, Yuichi)

静岡大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90358185

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：白金族元素の微小領域SIMS分析法を最適化した。白金族鉱石中の磁硫鉄鉱、ペントランド鉱、黄銅鉱にPtを1.3MeVで、Pdを0.8MeVで $3 \times 10^{14}/\text{cm}^2$ 個イオン注入した標準試料をSIMS分析し、相対感度係数を算出した。南アフリカ共和国のBushveld複合岩体から採取したメレンスキーリーフのSIMS分析では、ペントランド鉱のPd濃度は数百ppmでPt濃度も10ppmを越える。磁硫鉄鉱や黄銅鉱中にはPtとPdがほとんど含まれていないが不均質である。Au濃度は0.1ppm程度だが1桁の不均質が認められる。PtとAuの不均質なピーク濃度位置は相関しておらず、生成メカニズムの相違が示唆される。

研究成果の概要(英文)：Analytical techniques for Pt and Pd in sulfide minerals by secondary ion mass spectrometry were examined to obtain precise measurement conditions using ion-implanted standard mineral samples. Calibration of Pt or Pd concentration was conducted using external standard samples of pyrrhotite, pentlandite or chalcopyrite implanted with Pt or Pd ions at 1.3 or 0.8MeV, respectively. After analyzing a standard for depth profiling, the depth of the sputtered borehole was measured using a surface profiler to determine the relative sensitivity factor (RSF).

SIMS microanalysis for Merensky Reef pentlandite grains gave high Pt (more than 10ppm) and Pd (several hundred ppm) concentrations. Pt or Pd concentrations were very low and fluctuating in pyrrhotite or chalcopyrite grains. Although Au concentration was 0.1ppm on average, it was fluctuating. Pt and Au concentrations are not spatially correlated in a micro area, suggestion different formation mechanisms for Pt and Au.

研究分野：鉱床学

キーワード：SIMS レアメタル 南アフリカ共和国 白金族鉱床 金鉱床

1. 研究開始当初の背景

(1) 金の需要は世界的に上昇を続け、1300US\$/トロイオンスを超える史上最高値を更新したため、低品位鉱の効果的な処理による金の高効率回収の必要性が急速に高まっていた。一方、世界一の金埋蔵量を持つ南アフリカ共和国の始生代クライパングリーンストーン帯に分布する縞状鉄鉱層地域に胚胎するカラハリ・ゴールドリッジ金鉱床では、金鉱物として回収される金の回収率が80%であり、残りは未回収のまま捨てられていた。この20%は硫化鉱物中に存在する事が推定されたが、EPMAでは感度不足で確認できていなかった。この問題を解決するためには微小領域分析法を用いる必要があった。

(2) カラハリ・ゴールドリッジ金鉱床の磁硫鉄鉱中の金を二次イオン質量分析法 (SIMS) で分析するため、Morishita and Hammond (2007) は、イオン注入により標準試料を作成した。磁硫鉄鉱に1MeVで $1E14atoms/cm^2$ の金原子をイオン注入した標準試料を作成し、図1のようなイオン光学系で相対感度係数を求めて定量値の計算を行った。Morishita and Hammond (2007)は高感度・高質量分解能型二次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いた微小領域定量分析により、硫化鉱物中に金が存在する事を示し、本研究の先行研究の位置づけとなった。Morishita and Hammond (2007)は鉱物表面から深さ方向に3nmの空間分解能で金ナノ粒子を捕捉した(図2)。この金の存在形態や分布を解明する事により選鉱・精錬の工夫により金の回収率を上げる事が出来ると考えられるが、この“見えない金”の挙動は、学術的にも解明されるべき課題である。本課題提案者の研究手法は従来の研究(例えばLarocque and Cabri, 1998)に比べて分析空間分解能が高く、特に深さ方向分解能の高さは特筆されるものである。

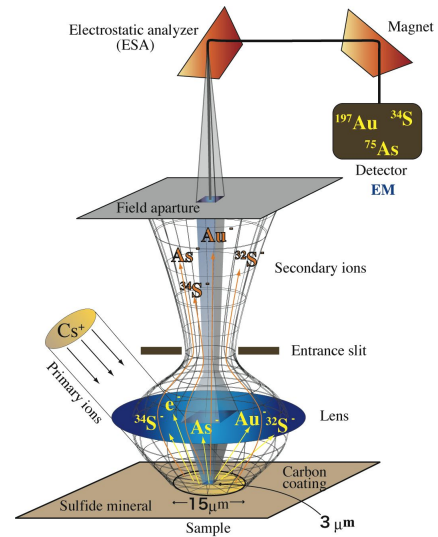


図1 15 μ m径、0.1nAのCs⁺一次イオン中心の3 μ m領域を分析するイオン光学系

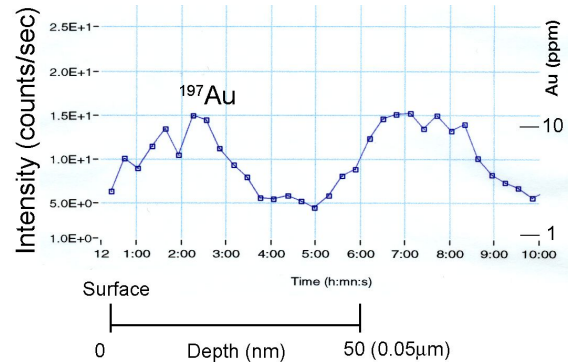


図2 磁硫鉄鉱中の金の深さ方向分析.深さ方向の空間分解能が非常に高い (Morishita and Hammond, 2007) .

(3) 一方、白金族元素の微小領域分析は未踏課題である。SIMSによる分析手法は確立されておらず、通常はEPMAや放射化分析による分析が主流であった。HsuらのSIMSによる先駆的な研究(Hsu et al., 2000)では十分な質量分解能が得られず、データに制限があった。白金族元素は鉄との合金やヒ素との化合物として鉱石から回収されるが、硫化鉱物中の白金族元素の存在形態は明らかになっていない。これは金と同じ事情であり、この“見えない白金族元素”の挙動は、学術的にも解明されるべき課題であると同時に微小領域存在形態の知見は選鉱・精錬法の改良に資すると思われる。

2. 研究の目的

(1) SIMS 高感度高質量分解能法による白金族元素分析法を開発・実用化する事により従来の分析法では不可能だった鉱物試料内での微量白金族元素の詳細な分布を調べることが可能になり、地球化学・宇宙化学の多くの分野で新たな研究の展開に資することができる。

(2) SIMS 微小領域分析手法を用いて鉱石中のレアメタルの存在形態を解明する。また、硫化鉱物中の白金族元素の存在形態を SIMS 微小領域分析で明らかにし、鉱山の選鉱・精錬法への知見の提供により白金族元素の回収率を高める事を目指す。

3. 研究の方法

(1) 研究対象は世界の白金の 70%以上を産出する南アフリカ共和国の Bushveld 複合岩体である。同岩体の基底部に近い Merensky Reef や UG2 といった白金族元素の濃集部を採掘する鉱山が多数ある。Merensky Reef の白金族元素は白金鉱物として産出するほか、3つの硫化鉱物（磁硫鉄鉱、ペントランド鉱、黄銅鉱）に含有されていると考えられているため、硫化鉱物を分析対象として準備する。また、現地では金鉱床調査も行う。

(2) 白金族元素の分析は、触媒等の用途で重要な Pt と Pd の分析法を開発する。SIMS 分析におけるイオン化効率の検討により Pt は陰イオンで、Pd は陽イオンとして検出する感度が高いと考えられる。陰イオンでの分析にはセシウムイオン源を用いるのが適しており、陽イオンでの分析には酸素イオン源（デュオプラズマトロン）を用いるのが適している。Pt と Pd にそれぞれ 6 個ずつ同位体があるので、始めに測定同位体の最適化を行う。次に磁硫鉄鉱、ペントランド鉱、黄銅鉱のイオン注入試料を SIMS 分析し、相対感度係数を求める。

4. 研究成果

(1) 全世界の 46%の金を埋蔵しているウィットウォーターズランド(Witwatersrand)盆地に分布する金鉱床でフィールド調査を行い、鉱石を採取した。同盆地の以下の 4 鉱山においてフィールド調査を行った。盆地南西部にある Welkom Goldfield の Beatrix 鉱山は Gold Fields グループの金鉱山で、2009 年度は平均品位 4.1g/t の鉱石を 299 万トン採掘して 12,164kg の金を生産した。坑内では深度 600m-2,155m で採掘しているが、深度 1191m の 23 レベルの切り羽で Ventersdorp Contact Reef (VCR)の下位にある Elsburg, Kimberly 層と Beatrix Reef が共存する。Carletonville Goldfield の Kusasaletu 鉱山は Harmony グループの金鉱山で、2011 年度は平均品位 5.1g/t の鉱石を 110 万トン採掘して 5,609kg の金を生産した。深度 2982m の 98 レベルの切り羽に金鉱床層序上位の VCR 層が露出する。また、Kloof-Driefontein Complex (KDC)鉱山は Gold Fields グループの金鉱山で、2010 年度は平均品位 3.8g/t の鉱石を 1,038 万トン採掘して 39,700kg の金を生産した。大きく東西に鉱床が分かれているが、西側の鉱山(KDC-West)では、深度 3347m において層序下位の Carbon Leader Reef を捕捉した。West Rand Goldfield の South Deep 鉱山は Gold Fields グループの金鉱山で、2009 年度は平均品位 4.4g/t の鉱石を 124 万トン採掘して 5,434kg の金を生産した。坑内では深度 1,575m-3,500m で採掘しているが、深度 1700m で VCR と Elsburg 層が共存する。この鉱山ではこのレベル以下で機械化されており、トラックレスマイニングである。

(2) 鉱石中白金族の SIMS 分析を行う際に固体標準試料が必要だが、白金族のような微量元素では均質な標準試料が得られないため、イオン注入試料を作成して用いた。本研究では白金族鉱石に含まれる 3 つの硫化鉱物である磁硫鉄鉱、ペントランド鉱、黄銅鉱に

1.3MeV で $3E14atoms/cm^2$ のプラチナ (Pt) をイオン注入した標準試料を用いた。全 Pt のイオン注入量は正確に計測されるが、金と異なり 6 個の同位体を持つ Pt では、イオン注入における同位体組成は明らかではない。そこで、イオン注入の際にシリコンウエファにも同量の Pt を注入しておき、その同位体組成を SIMS で正確に求めた。一方、未知試料の硫化鉱物では様々な妨害分子イオンがあるため、6 個の同位体のうちその影響が最も少ない ^{195}Pt を測定し、標準試料の同位体組成から Pt 濃度を計算で求めた。

(3) Pd 分析用の標準試料は、磁硫鉄鉱、ペントランド鉱、黄銅鉱にパラジウム (Pd) を 0.8MeV で $3E14atoms/cm^2$ イオン注入した。Pd の SIMS 分析には酸素イオン源(デュオプラズマトロン)を用い、測定対象同位体やエネルギーフィルター法等を検討して相対感度係数を求め、コア試料の分析を行った。ペントランド鉱には Pd が数百 ppm 濃集しているが、黄銅鉱中には 10ppm まで、磁硫鉄鉱中では多くが 1ppm 以下であり、Pd のほとんどがペントランド鉱に存在している。鉱物の局所分析での濃集の不均質性は小さい。

(4) ブッシュフェルト (Bushveld) 複合岩体東部地区にあるツーリバーズ白金族鉱床のボーリングコアから、生成順序を追えるような連続サンプリングを行い、その試料から研磨薄片を作成した。その結果、磁硫鉄鉱と黄銅鉱の Pt 濃度は 1ppm 以下だが、ペントランド鉱では数十 ppm に達した。比較のため、北部地区白金族鉱石の分析を行ったが、鉱物への Pt の濃集傾向は同様であった。

(5) メレンスキーリーフの輝岩と下部のクロム鉄鉱岩について、SIMS による Pt, Au 分析を行った。輝岩ではペントランド鉱の Pt 濃度は 10ppm を越えており、磁硫鉄鉱がそれ

に続き、黄銅鉱中には Pt がほとんど含まれていない。磁硫鉄鉱中には不均質に Pt が分布しており、濃度の高い部分 (数十 nm の範囲) ではペントランド鉱と同程度含まれている。クロム鉄鉱岩では、ペントランド鉱と磁硫鉄鉱中に輝岩中よりも Pt 濃度が低く、不均質に分布している。黄銅鉱は輝岩と同程度に低い。Au 濃度は、輝岩、クロム鉄鉱岩のいずれにおいても 3 つの硫化鉱物を問わず 0.1ppm 程度である。いずれも不均質で、平均値より 1 桁高いピークが認められる。Pt と Au の不均質なピーク濃度は局所的に相関しておらず、生成メカニズムの相違が示唆される。

< 引用文献 >

- (1) Hsu, W., Huss, G.R. and Wasserburg, G. J. (2000) Ion probe measurements of Os, Ir, Pt, and Au in individual phases of iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 1133-1147.
- (2) Larocque, A.C.L. and Cabri, L.J. (1998) Ion-microprobe quantification of precious metals in sulfide minerals. *Rev. Econ. Geol.*, 7, 155-167.
- (3) Morishita, Y. and Hammond, N. Q. (2007) Sub-microscopic gold from the Kalahari Goldridge deposit, Kraaipan Greenstone belt, South Africa. In: C.J.A. et al. (ed.) The ninth Biennial SGA Meeting, v.2. Irish Association for Economic Geology, Dublin, Ireland, pp 1019-1022.

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 6 件)

- (1) 森下 祐一 (2013) 白金族金属の供給と利用, 資源地質, 63, 21-30. (査読無し) ISSN:0918-2454
- (2) Miyagi, I., Itoh, J., Nguyen, H. and Morishita, Y. (2012) Magma systems of the

- Kutcharo and Mashu volcanoes (NE Hokkaido, Japan): Petrogenesis of the medium-K trend and the excess volatile problem. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 231-232, 50-60. (査読有り)
DOI:10.1016/j.jvolgeores.2012.04.013
- (3) Shimizu, T. and Morishita, Y. (2012) Petrography, chemistry, and near-infrared microthermometry of indium-bearing sphalerite from the Toyoha polymetallic deposit, Japan. *Econ. Geol.*, 107, 723-735. (査読有り) 0361-0128/12/4031/723-13
- (4) Morikiyo, T, Matsunaga, K.,Iwamasa, K., Kanisawa, S., and Morishita, Y. (2012) The genesis of phosphatic and carbonate rocks in the Toyoma Formation, Northeastern Japan. *Journal of the Faculty of Science, Shinshu University*, 44, 1-57. (査読有り) <http://hdl.handle.net/10091/13517>
- (5) 森下 祐一 (2011) 鉱物資源の鉱床成因研究 -同位体比分析と SIMS 分析の有用性-, *分析化学*, 60, 12, 921-937. (査読有り) <http://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.60.921>
- (6) Li, X., Rusk, B., Wang, R., Morishita, Y., Watanabe, Y. and Chen, Z. (2011) Rutile inclusions in quartz crystals record decreasing temperature and pressure during the exhumation of the Su-Lu UHP metamorphic belt in Donghai, East China. *American Mineralogist*, 96, 964-973. (査読有り)
- [学会発表](計10件)
- (1) 森下 祐一 (2014) 白金族元素と白金族資源, 資源地質学会シンポジウム:白金族-探査、開発および研究, 東京大学小柴ホール、東京都文京区, 2014.6.25. (招待講演)
- (2) 森下 祐一 (2014) 金属鉱床と鉱山: 鉱物資源の研究と探査, 静岡県地学会, 静岡大学、静岡県駿河区, 2014.6.22 (招待講演)
- (3) 森下 祐一 (2013) 白金族元素の資源, 第8回産総研レアメタルシンポジウム, 石垣記念ホール、東京都港区, 2013.10.21. (招待講演)
- (4) 森下 祐一, 清水日奈子 (2013) 炭酸塩鉱物の同位体比分析に係る基礎実験, 資源地質学会第63回年会講演会, 東京大学小柴ホール、東京都文京区, 2013.6.27.
- (5) 森下 祐一 (2012) 金鉱床地域炭酸塩の同位体分析, 2012年度質量分析学会同位体比部会研究会, 秋保温泉佐勘, 宮城県仙台市, 2012.11.23
- (6) 清水 徹, 森下 祐一 (2012) 豊羽鉱山産インジウム閃亜鉛鉱の形成温度, 資源地質学会第62回年会講演会, 東京大学小柴ホール、東京都文京区, 2012.6.29
- (7) Morishita, Y. (2012) SIMS and stable isotope studies of gold deposits, JICA Area focused training course, Geological Survey of Japan, AIST, Tsukuba, Ibaraki, 2012.3.5. (招待講演)
- (8) 森下 祐一 (2011) SIMS を用いた微小領域元素・同位体分析による資源探査と貴金属回収率向上への展望, 資源・素材学会秋季大会, 大阪府立大学、大阪府堺市, 2011.9.29. (招待講演)
- (9) 森下 祐一 (2011) ナノ・ゴールドの探索—探査・採鉱・選鉱製錬への貢献, 日本鉱業振興会研究助成研究成果報告会, 東京ガーデンパレス、東京都文京区, 2011.11.11.

- (10) 森下 祐一, 比屋根 肇 (2011) 南アフリカ共和国産白金族鉱石の微小領域分析 (予察) 資源地質学会第 61 回年会講演会, 東京大学小柴ホール、東京都文京区, 2011.6.24.

〔図書〕(計 3 件)

- (1) Hammond, N.Q. and Hieber, R. W., Properties and Applications of Platinum-Group Elements: A Review). In Platinum-Group Elements (PGE) Mineralization and Resources of the Bushveld Complex, South Africa. Council for Geoscience (CGS) Publication (Hammond NQ and Hatton C, Editors, In press, 2015)
- (2) 森下 祐一 (2012) 熱水性鉱床、日本地球化学会編、地球と宇宙の化学事典、朝倉書店, 302-303, 472p (2012)
- (3) Morishita, Y. (2012) Calcite as a tracer of ore-forming hydrothermal fluids: Carbon and oxygen isotopic evidence, 1-36, in Calcite: Formation, Properties and Applications, Nova Science Publishers, 319p.

〔その他〕

静岡大学理学部主催のサイエンスカフェ (2014 年 5 月 29 日、静岡市葵区 B-nest 静岡市産学交流センターにて開催) において、白金族などレアメタルに関する講演「金、プラチナの輝き：レアメタルは地球のどこにある？」を行った。このサイエンスカフェでは、お子さんから年配の方まで 150 人もの一般市民の方に、本研究での研究成果も含めて紹介した。金属資源への関心の高さが伺え、研究のアウトリーチとして有意義であった。

また、2014.6.22 の静岡県地学会での講演 (金属鉱床と鉱山：鉱物資源の研究と探査) の後に、静岡新聞社が 6 月 24 日付けの新聞

で「鉱物資源研究必要」との見出しをつけて講演の様様について報道した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森下 祐一 (MORISHITA, Yuichi)
静岡大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：90358185

(2) 研究分担者

比屋根 肇 (HIYAGON, Hajime)
東京大学・大学院理学系研究科・准教授
研究者番号：70192292

(3) 研究協力者

Napoleon Q. Hammond
南アフリカ共和国リンポポ大学・地質学
科・前任講師 (Senior Lecturer-Economic
Geology: School of Physical and Mineral
Sciences, Department of Geology, University
of Limpopo Turfloop Campus, South Africa)