

令和元年6月11日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K05340

研究課題名(和文)SIMS分析による海底プラチナ資源生成環境の解明

研究課題名(英文)SIMS research on the formation environment of submarine platinum resources

研究代表者

森下 祐一 (Morishita, Yuichi)

静岡大学・理学部・教授

研究者番号：90358185

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：鉄マンガングラストは将来の海底プラチナ(Pt)資源として注目されている。本研究の目的は、二次イオン質量分析(SIMS)によりクラストのPt存在形態の解明である。

南鳥島に近い深さ1,998mの海山から採取されたクラストを用い、100万年、200万年、300万年、400万年前に生成したクラストに4分割し、それぞれをSIMS分析した。Ptイオン注入標準試料で定量値を求めたのちに、クラストの成長方向への深さ方向Pt分析を行った。その結果、年代方向への不均質はほとんど見られず、長・短時間のいずれにおいても安定した沈殿と元素分配が行われていたものと結論付けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄マンガングラストの主成分は低結晶質のvernaditeであり、SIMS分析のために必要な標準試料に適した結晶が得られない。そこで、未知試料と同一組織を持つ鉄マンガングラストに単位面積あたりの注入原子数を正確にコントロールしたPtイオンを注入した標準試料を作成する方法を考案した事により、SIMS定量分析を可能とした。

クラスト中のPtの分布は時間軸方向にマクロにもミクロにも均質であることが結論付けられたことは資源開発における資料とされ得る意義がある。

研究成果の概要(英文)：The ferromanganese crust is regarded as a future submarine platinum (Pt) resource. The purpose of this study is to elucidate the form of Pt in crust by secondary ion mass spectrometry (SIMS).

A crust sample that was collected from a 1,998 m deep seamount close to Minamitorishima, was divided into four crusts that formed 1 million years, 2 million years, 3 million years and 4 million years ago, was analyzed by SIMS. After quantitative values were determined using a Pt ion-implanted standard sample, Pt depth profiles in the direction of crust growth was obtained. It was concluded that there was almost no heterogeneity in Pt concentration along the direction of the time axis, and stable precipitation and elemental distribution were performed in both long-scale and short-scale periods.

研究分野：鉱床学(金鉱床・白金族鉱床の鉱床成因論)、同位体地球化学、地球環境科学

キーワード：SIMS 微小領域分析 鉄マンガングラスト プラチナ 海底鉱物資源

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 鉱物資源、特にレアメタルは産業の発展に不可欠だが、今日、そのすべてが陸の鉱床やリサイクルにより供給されている。非再生資源である鉱物資源の将来的な見通しについては様々な懸念があり、未開発の海底鉱物資源に着目することが多くなって来ている。特に、プラチナなどの白金族元素 (PGE) は、世界の埋蔵量の 95% が南アフリカ共和国にあるなど、極端に偏在しており、PGE の供給についての検討が喫緊の課題となっている。

(2) 海底鉱物資源には、ごく最近その存在が提唱されているレアアース泥の他に、古くから研究されているマンガン団塊、現在精力的に研究が進められている海底熱水鉱床、そして近年注目されている (コバルトリッチ) 鉄マンガングラストがある。

鉄マンガングラスト (以下、クラスト) は、水深 800-2,400m の海山に分布しているために将来の開発が有望であると考えられているが、Pt などの PGE を多く含んでいることが重要な特徴として挙げられる。マンガン団塊では PGE の濃集がクラストと比べて低いことは、クラストの成因を解明する上で示唆を与える。また、クラストは化学堆積鉱床と考えられているが、これに相当する陸上鉱床は指摘されていない。この点は、黒鉱床との成因的アナログが認められる海底熱水鉱床との大きな違いであり、クラストの成因を検討する際の重要な制約条件となる。

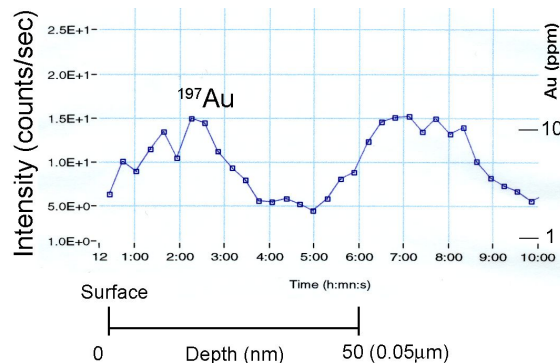


図1 磁鉄鉱中の金の深さ方向分析. 深さ方向の空間分解能が非常に高い (Morishita and Hammond, 2007) .

(3) 本研究では、以下の微小領域分析法をクラスト研究に導入して、研究の進展を図ることとする。Morishita and Hammond (2007) は、高質量分解能型二次イオン質量分析装置 (高質量分解能 SIMS) を用いて硫化鉱物の表面から深さ方向に 3nm の空間分解能で微小領域定量分析を行い、“見えない金”である金ナノ粒子を捕捉した (図 1)。研究代表者の研究手法は、従来の研究 (例えば Larocque and Cabri, 1998) と比べて、微小領域における深さ方向の空間分解能が高い。

2. 研究の目的

本研究では、二次イオン質量分析法 (SIMS) による鉄マンガングラストの微小領域分析法を開発し、クラスト中 PGE の存在形態を解明することを第一の目的とする。更に、複雑な組織を持つ鉄マンガングラストの鉱物学的な検討と合わせて、高解像度 SIMS による微量元素分析も行い、将来の海底プラチナ資源の生成環境解明に制約条件を与えることを最終的な目的とする。

3. 研究の方法

SIMS は半導体基板の分析に用いるために開発されたが、近年はその高い能力のために隕石の同位体比分析や微小部の年代測定など地球科学分野でも頻りに用いられるようになった。しかし、本研究で対象とするクラストの SIMS 分析は、学術的な意義があるにもかかわらず、これまで行われていなかった。

クラストの成長は大変遅く、百万年に 3 mm 程度である。SIMS のビーム径は他の機器分析法と同様の大きさ (数ミクロン) だが、深さ方向の空間分解能は 3 nm 程度であり、他の分析法を圧倒的に凌駕する。つまり、クラストの成長方向に分析した場合は、測定点 1 点が 1 年に相当する画期的な分析といえ、これまでに得られなかった重要な学術的な知見が得られる可能性を秘めている。

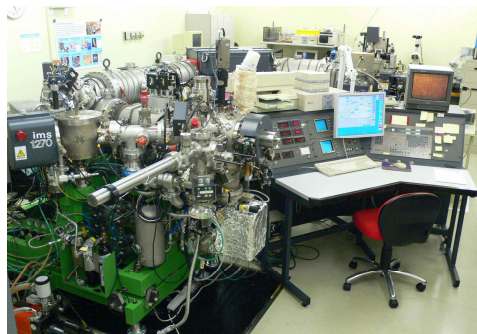


図2 産業技術総合研究所の高質量分解能型二次イオン質量分析装置 (SIMS)

SIMS (図 2) 分析には標準試料が必要だが、PGE のような微量元素を固体中に均質に分散させることは出来ないため、未知試料と同じ鉱物に単位面積あたりの注入原子数を正確にコントロールしたイオンを注入して標準試料を作成する。しかし、本研究の分析対象であるクラストは低結晶質でナノスケールの鉱物からなるため、単結晶試料を用いた標準試料の作成が困難である。そこで、本研究では以下のような作業により適切な標準試料を作成する方法をとった。

分析対象とするクラスト試料を薄い精密ダイヤモンドカッターで切断した後、切断面をダイヤモンド研磨する。すると鏡面で両者 (試料 A、B とす

る)にほぼ同じ構造が現れることになる。試料AにはPtをイオン注入し、試料Bは分析試料とする。Ptのような重元素をイオン注入するためには1MeV以上の高エネルギーが必要となり、カナダの大学にイオン注入を依頼して作成した。

まず試料Bの鏡下観察から分析候補点を決める。次に試料Aの鏡面に対応する点においてイオン注入試料のPtをSIMS分析する。両地点の組織はほぼ同構造を持つため、対応する組織で分析すればマトリックス効果が相殺されることが期待される。一次イオンはCs+を用い、二次イオンのPt-を測定する。

4. 研究成果

(1) 分析法の開発 分析法の開発そのものは研究手段ではあるが、それなくして微小領域分析値が得られることはないため、この技術開発に関する部分も本研究を進展させる上で不可欠な要素であると言える。

鉄マンガンクラストの主成分は鉄マンガン酸化物である。層状マンガン酸化物の一種である低結晶質のvernaditeは粘土鉱物に類似した構造のため、SIMS分析のために必要な標準試料に適した大きな結晶が得られない。そこで、未知試料と同一組織を持つ鉄マンガンクラストに単位面積あたりの注入原子数を正確にコントロールしたイオンを注入した標準試料を用いた。

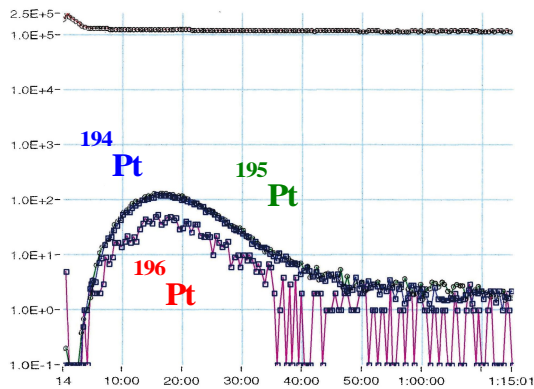


図3 Ptイオン注入標準試料の深さ方向分析。
左端から右方向に質量分析した(深さ1.2 μm、¹⁹⁴Ptと¹⁹⁵Ptはほぼ重なっている)。

図3は $3E14$ atoms/cm²のPtを1.3MeVでイオン注入して作成した標準試料の高質量分解能SIMSプロファイルである。

Ptには6つの安定同位体があるが、その同位体と天然試料における同位体存在度は以下の通りである(¹⁹⁰Pt: 0.014%, ¹⁹²Pt: 0.782%, ¹⁹⁴Pt: 32.967%, ¹⁹⁵Pt: 33.832, ¹⁹⁶Pt: 25.242%, ¹⁹⁸Pt: 7.163%)。イオン注入ビームの同位体組成はこの天然の同位体組成と異なる。イオン注入ビームは、ビームの同位体組成をできるだけ質量分布の中心に来るように照射する。そして標準試料

作成と同一条件でPtイオンを注入したSiウエファの全同位体を、分子イオン妨害がない環境で測定することにより、注入イオンの同位体組成を求めた。図3では中心の3つの同位体が測定されているが、他の同位体はもともと存在度が低い上に、注入装置で切られているため、検出限界以下であった。未知試料のPt分析では¹⁹⁵Ptを測定するが、測定した¹⁹⁵Pt同位体値からPtの定量値を計算で求める。

(2) 北大西洋の南鳥島に近い拓洋第5海山(水深1,440m)から採取した鉄マンガンクラスト中のvernaditeと基質のそれぞれにおいて、微小領域(3 μm x 3 μm)分析を行ない、vernaditeでは0.21 - 1.22 ppm、基質では検出限界(0.036 ppm)以下との定量分析結果を得た。深さ方向(同時面)分析においてわずかなPt濃度の不均質が見られたが、概ね均質であった。この結果はMorishita, Usui (2015)で公表した。

(3) 拓洋第5海山(水深1,998m)から採取した鉄マンガンクラスト中の海山から採取され、先行研究で年代測定を行なった鉄マンガンクラストを用い、成長方向に沿って4分割した。それぞれ100万年、200万年、300万年、400万年前に生成した鉄マンガンクラストの各4試料を最新面が表面となるように深さ方向に2セット(A, B)埋め込み、更にイオン注入Ptビームの同位体組成を求めめるためにSiウエファも埋め込み、表面をダイヤモンド研磨した。Aはカナダのタンデム加速器を用いてPtイオンを注入し、標準試料を作成した。それらすべてをNanoSIMSを用いて分析した。イオン注入標準試料で定量値を求めたのちに、Bで鉄マンガンクラストの成長方向への深さ方向Pt分析を行ない、各年代に生成した試料の評価を行った。その結果、年代方向(クラストの成長方向)への不均質はほとんど見られず、長および短時間のいずれにおいても安定した沈殿と元素分配が行われていたものと推察された。

<引用文献>

Larocque, A.C.L., Cabri, L.J., 1998. Ion-microprobe quantification of precious metals in sulfide minerals. *Rev. Econ. Geol.* 7, 155-167.

Morishita, Y., Hammond, N.Q., 2007. Sub-microscopic gold from the Kalahari Goldridge deposit, Kraaipan Greenstone belt, South Africa. In: Andrew, C.J. (Ed.), *The ninth Biennial SGA Meeting. Irish Assoc. Econ. Geol., Dublin, Ireland*, 1019-1022.

Morishita, Y. and Usui, A. (2015) Microanalysis of platinum in hydrogenetic ferromanganese crust using SIMS. *Geochemical Journal*, 49, e21-e26.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

Morishita, Y., Shimada, N, and Shimada, K. (2018) Invisible gold in arsenian pyrite from the high-grade Hishikari gold deposit, Japan: Significance of variation and distribution of Au/As ratios in pyrite, *Ore Geology Reviews*, 95, 79-93, doi: org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.029. 査読有

Miyagi, I., Kita, N., Morishita, Y. (2017) The geochemical and petrological characteristics of prenatal caldera volcano: a case of the newly formed small dacitic caldera, Hijiori, Northeast Japan. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 172, 79, DOI 10.1007/s00410-017-1391-8. 査読有

Togashi, S., Kita N.T., Tomiya A., Morishita, Y. (2017) Magmatic evolution of lunar highland rocks estimated from trace elements in plagioclase: A new bulk silicate Moon model with sub-chondritic Ti/Ba, Sr/Ba, and Sr/Al ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 210, 152-183, doi: 10.1016/j.gca.2017.04.031. 査読有

Hiyagon, H., Sugiura, N., Kita, N.T., Kimura, M., Morishita, Y., Takehana, Y. (2016) Origin of the eclogitic clasts with graphite-bearing and graphite-free lithologies in the Northwest Africa 801 (CR2) chondrite: Possible origin from a Moon-sized planetary body inferred from chemistry, oxygen isotopes and REE abundances, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 186, 32-48, doi: 10.1016/j.gca.2016.04.030. 査読有

Morishita, Y. and Usui, A. (2015) Microanalysis of platinum in hydrogenetic ferromanganese crust using SIMS. *Geochemical Journal*, 49, e21-e26., doi:10.2343/geochemj.2.0394. 査読有

〔学会発表〕(計 7 件)

森下 祐一 (2018) SIMS 微小領域 Au, Pt 分析と鉄マンガンクラスト試料への適用, 海底マンガン鉱床の地球科学 II -環境・開発・地球史-, 高知大学, 2018.9.29.

Morishita, Y., Hammond, N.Q. and Ueno, H. (2018) Invisible gold in pyrite and pyrrhotite from epithermal, BIF-hosted and sedimentary gold deposits, 28th Goldschmidt Conference 2018, Boston, USA, 2018.8.16.

生熊純也, 森下 祐一, Danie Grobler (2016) ブッシュフェルト複合岩体北リムフラットリーフの特徴, 日本質量分析学会同位体比部会 2016, 秋田市, 2016.11.16.

森下 祐一 (2016) 高品位金鉱床探査に資する微小領域分析技術, 日本鉱業振興会研究助成研究成果報告会, 東京(東京ガーデンパレス) 2016.11.11.

Morishita, Y., Ikuma, J. and Shibue, Y. (2016) Genesis of the Takatori tungsten-quartz vein deposit, Japan, 26th V. M. Goldschmidt Conference, Yokohama, Japan, 2016.6.26.

生熊純也, 森下 祐一 (2016) 南アフリカ共和国ブッシュフェルト複合岩体ブラットリーフの鉱物学的特徴, 資源地質学会第 66 回年会講演会, 東京(東大小柴ホール), 2016.6.24.

森下 祐一 (2015) 鉱物資源研究と鉱山開発: 現状と将来, 東京大学生産技術研究所レアメタル研究会, 東京, 2015.7.17.

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 比屋根 肇

ローマ字氏名: HIYAGON, hajime

所属研究機関名: 東京大学

部局名: 理学系研究科

職名: 准教授

研究者番号(8桁): 70192292

(2)研究分担者

研究分担者氏名: 臼井 朗

ローマ字氏名: USUI, akira

所属研究機関名: 高知大学

部局名: 海洋コア総合研究センター

職名: 特任教授

研究者番号(8桁): 20356570

(3)研究協力者

研究協力者氏名: 佐野 有司

ローマ字氏名: SANO, yuji

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。