

令和 5 年 10 月 26 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K03758

研究課題名(和文) 金・白金族元素沈殿の成因解明 ナノレベル存在形態解明の新展開

研究課題名(英文) Genesis of gold and platinum group element precipitation - new developments in elucidation of nano-level morphology

研究代表者

森下 祐一 (MORISHITA, Yuichi)

静岡大学・防災総合センター・客員教授

研究者番号：90358185

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：金と白金族元素は自然界においてマイクロなスケールで偏在しており、微小なために顕微鏡でも見えないことが多い。様々な金鉱床から産する黄鉄鉱の10マイクロメートル以下の微小領域において金-ヒ素濃度を二次イオン質量分析法(SIMS)で定量分析し、金の存在形態や熱水の性質を推察した。一方、海山から採取した鉄マンガンクラスト中の白金濃度をSIMSで分析し、白金の存在形態を明らかにした。また、鉱物の安定同位体比測定により、金属鉱床を生成した熱水の性質を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金と白金族元素は、産業において様々な重要な役割を担っている。これら希少な元素は自然界においてマイクロなスケールで偏在している事が多いために、未解明な課題も多い。陸上の様々なタイプの金鉱床と、将来の資源として注目される海底の鉄マンガンクラストを対象として、二次イオン質量分析法(SIMS)で金と白金を微小領域分析し、それらの存在形態を明らかにした。安定同位体比分析による鉱床鉱物の研究と合わせ、これらの研究から学術的には鉱床の成因解明、社会的には資源を得るための知見が得られる。

研究成果の概要(英文)： Gold and platinum group elements are unevenly distributed on a microscopic scale in nature, and are often invisible even with a microscope due to their microscopic size. The relationship between gold and arsenic concentrations was investigated using secondary ion mass spectrometry (SIMS) in small regions less than 10 micrometers in pyrite from various gold deposits, and the existence form of gold and the properties of hydrothermal fluids were inferred.

On the other hand, SIMS was used to analyze the platinum concentration in ferromanganese crusts collected from seamounts, and the existence form of platinum was clarified. In addition, the properties of the hydrothermal fluid that produced several metal deposits were investigated by stable isotope measurements of minerals.

研究分野：鉱床学

キーワード：金 白金 SIMS IRMS 微小領域分析 深さ方向分析 鉱床成因

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 貴金属である金と白金族元素(PGE)は、産業において様々な重要な役割を担っている。これらの希少な元素は自然界においてマイクロなスケールで偏在している事が多い。ナノメートルスケールの“見えない Au, PGE”の存在形態は、二次イオン質量分析法 (SIMS)の高空間分解能を用いて明らかにされつつある。河川の砂泥を全岩分析する地球化学探査法において他元素との相関関係は重要であるが、Au と As の正の相関関係があることが古くから知られている。Morishita et al. (2018) では、菱刈鉱床から採取した鉱石中黄鉄鉱の SIMS 微小領域分析を行い、3 ミクロンの領域で Au と As の定量値に正の相関があることを明らかにした (図 1)。この高感度微小領域分析技術を本研究の基盤技術として活用する。“見えない Au”の存在形態や Au と微量元素の相関関係に関する研究は最近活発に行われており、2015 年にチェコのプラハ、2018 年に米国ボストンで開催されたゴールドシュミット国際会議において、独立したセッションとして討論が行われた。

(2) 水深 800-2,400m の海山に分布する鉄マンガンクラスト(以下、クラスト)は、Pt を比較的多く含んでおり、将来の資源としての開発が有望であると考えられている。このクラスト中には PGE のうち Pt が濃集することが全岩分析などで知られているが、複雑で微細な鉱物組織を持つため、Pt の存在場所が明らかになっていなかった。

### 2. 研究の目的

(1) 金鉱石や白金族鉱石における“見えない Au, PGE”のナノメートルスケールでの存在形態を明らかにする。ナノレベルでの元素存在形態は元素の沈殿メカニズムに依存していると考えられるため、Au, PGE を含有する鉱床成因を推定する。

(2) SIMS を用いた微小領域定量分析手法を用いてクラストの Pt 定量分析を行い、クラスト中の“見えない Pt”の存在場所を明らかにする。

(3) 熱水性金属鉱床において Au を含む鉱物の安定同位体比データを活用して、Au 鉱床の生成環境を推定する。

### 3. 研究の方法

(1) ナノメートルスケールの“見えない Au”の存在形態を SIMS の高空間分解能を用いて解明する。先行研究(Morishita et al., 2018)の分析手法を用いるが、様々なタイプの多くの鉱床を対象を広げて、より一般的な結論を得られるようにする。

(2) クラストの主成分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、機器分析に必要な標準試料に適した結晶が得られない。Morishita & Usui (2015) は未知試料に分析対象元素をイオン注入して標準試料を作成する方法を考案し、クラスト中の“見えない Pt”の予察的な定量分析を行った。その手法を基盤として、クラスト中の“見えない Pt”の分析手法を開発する。

(3) 鉱物の炭素・酸素同位体比等を同位体比質量分析計(IRMS)で分析する。鉱物が熱水からほぼ平衡下で晶出する場合には、同位体比から鉱物生成当時の熱水の性質(温度、同位体比)を推定することができる。

### 4. 研究成果

(1) これまでに低硫化型浅熱水性鉱脈鉱床である菱刈金鉱床における黄鉄鉱中 Au-As 濃度の相関関係を明らかにした(Morishita et al., 2018) が、対象鉱床として以下の鉱床を追加して比較した。1.高硫化型金鉱床であり南薩型金鉱床と呼ばれる鹿児島県の春日、岩戸、赤石鉱床、2.縞状鉄鉱層(BIF)を母岩とする鉱脈型金鉱床である南アフリカ共和国の Kalahari Goldridge 鉱床、3. 世界最大の産金地帯である Witwatersrand 盆地の堆積性金鉱床である South Deep および KDC

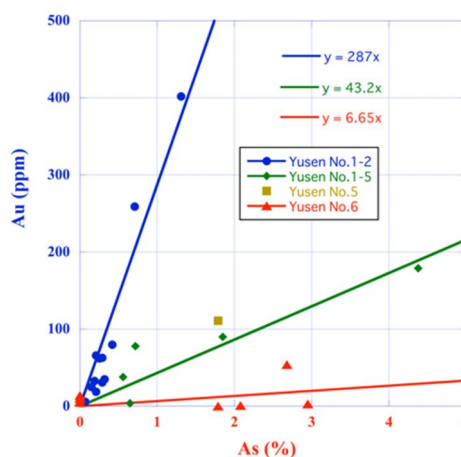


図 1 菱刈鉱山友泉脈群における黄鉄鉱中の Au-As 濃度。正の相関関係が見られるが、その傾きは脈により異なる。

West 鉱床である。これらの鉱床の熱水性黄鉄鉱 (Kalahari Goldridge については磁硫鉄鉱も) を中心部と外縁部に分けて Morishita et al. (2018) の手法で分析し、成因と関係づけて考察した (Morishita et al., 2019)。多くの分析値は黄鉄鉱への Au の溶解度曲線よりも Au 濃度が低かった (図 2)。しかし、SIMS 深さ方向分析によると磁硫鉄鉱ではナノレベルでの Au のピークが認められる試料 (図 3) もあり、磁硫鉄鉱中に固溶体としてではなく、Au ナノ粒子として存在するものもあることを示唆する。

(2) 拓洋第五海山から採取したクラストの Pt 濃度を、SIMS による微小領域定量分析により明らかにした (Morishita et al., 2022)。微小領域での Pt の存在場所を明らかにすることが研究の狙いである。SIMS 分析は深さ方向分析が可能であり、10nm 程度の非常に高い深さ方向分解能がある。このため、100 万年に 2.5mm しか成長しないクラストの 5 年ごとの Pt 濃度を明らかにすることが出来た。この結果、Pt はクラストの房に含有されているが、その濃度には微小領域での空間的な不均質性があることを明らかにした。SIMS を用いた鉄マンガンクラスト分析は世界初である

(3) 岐阜県神岡鉱山はカミオカンデやスーパーカミオカンデを擁する施設として有名であり、二つのノーベル賞受賞に結びついた研究施設である。しかし、本来の神岡鉱山は日本の産業を支えてきた我が国最大の鉛亜鉛鉱床である。神岡鉱床は晶質石灰岩の中に生成したスカルン型鉱床である。スカルン型鉱床は古くは変成岩の一種であるとみなされていたが、近年の研究により「開放系において熱水が関与して生成した」ことが明らかになってきている。神岡鉱床は飛騨変成帯の中で生成していることからその成因解明が困難であり、長い間諸説が混在していた。近年、同位体比による研究が進展したこともあり、神岡鉱床においても「開放系において熱水が関与して生成した」ことが通説となりつつある。本研究では鉱床母岩である晶質石灰岩や鉱石中方解石の炭素・酸素同位体比を IRMS で測定した。その結果、熱水から直接生成した方解石結晶として特徴的な炭素・酸素同位体比を持つグループが確認された。母岩の晶質石灰岩の同位体比は、熱水の影響を受けていない岩石の値を外れて炭素・酸素同位体比の一部または全部が熱水生成の方解石の同位体比に近づいており、熱水との反応により炭素・酸素同位体の一部または全部が交換したことを示した (Morishita and Wada, 2021)。

(4) 高取スズ・タングステン鉱床は白亜紀末期に生成した茨城県の深熱水性鉱脈鉱床である。タングステンは鉄マンガン重石として産出し、鉱床全体で Li 濃度が高いことが特徴である。研究

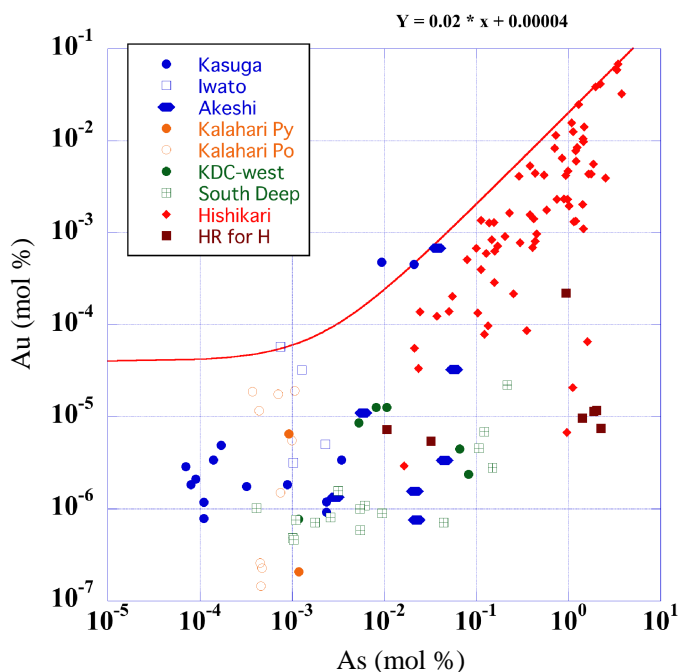


図 2 様々な鉱床中の熱水性黄鉄鉱、磁硫鉄鉱の Au-As 濃度。赤線は黄鉄鉱への Au の溶解度曲線。Py; 黄鉄鉱、Po: 磁硫鉄鉱、HR for H: 菱刈鉱床の母岩

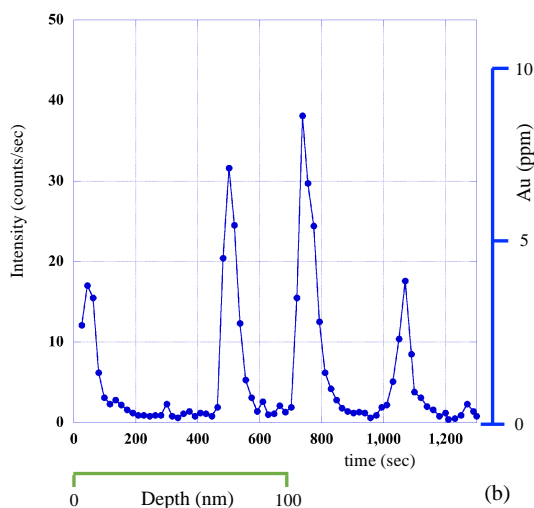


図 3 磁硫鉄鉱の SIMS 深さ方向 Au 分析。Au ナノ粒子が見られる。

では鉄マンガン重石の Fe, Mn 組成を EPMA 分析で求め、鉍化熱水の進化により化学組成がどのように変化するかを考察した。また、Li 濃度が高いことに着目し、白雲母中の Li 同位体比を質量分析計で求め、Li 同位体比と鉍化熱水の進化を対応させて議論した (Morishita and Nishio, 2021)。高取鉍化熱水の進化を推定するための最も重要なデータが鉍物の酸素同位体比である。石英、白雲母、鉄マンガン重石、錫石の酸素同位体比を IRMS で測定し、公表されている鉍物 水間の同位体分別係数の温度依存性データを使い、鉍物が平衡下で晶出したとの仮定のもと同位体平衡温度を求めた (図 4)。この温度から鉍床が生成した白亜紀末期の鉍化熱水の酸素同位体比を計算で求め、鉍化熱水の酸素同位体比は温度低下に伴い低下したことを明らかにした (図 4)。一方、同位体平衡温度と鉍物中流体包有物の均質化温度の組み合わせから鉍床生成深度をおよそ 6km と推定した (Morishita and Nishio, 2021)。

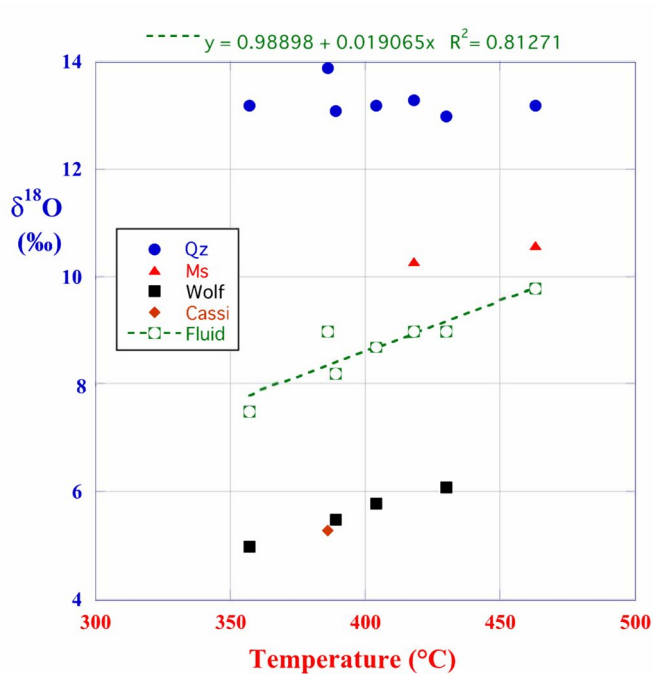


図 4 高取鉍床産鉍物ペアの酸素同位体平衡温度。この温度を横軸に取り、鉍床生成当時 (白亜紀末) の熱水の酸素同位体比 (Fluid) を示した。初期のマグマ水は天水の混入により温度と酸素同位体比が低下した

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 3件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Morishita Yuichi, Yabe Yoriko	4. 巻 12
2. 論文標題 Genesis and Evolution of Hydrothermal Fluids in the Formation of the High-Grade Hishikari Gold Deposit: Carbon, Oxygen, and Sulfur Isotopic Evidence	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 1595 ~ 1595
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min12121595	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Morishita Yuichi, Nishio Yoshiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Ore Genesis of the Takatori Tungsten-Quartz Vein Deposit, Japan: Chemical and Isotopic Evidence	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min11070765	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Morishita Yuichi, Wada Ayaka	4. 巻 11
2. 論文標題 Role of Hydrothermal Fluids in the Formation of the Kamioka Skarn-Type Pb?Zn Deposits, Japan	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Geosciences	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/geosciences11110447	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Togashi Shigeo, Tomiya Akihiko, Kita Noriko T., Morishita Yuichi	4. 巻 321
2. 論文標題 Magmatic evolution of the host magma of plutonic rocks in the Procellarum KREEP Terrane	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 375 ~ 402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2021.12.029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Morishita Yuichi, Hammond Napoleon Q., Momii Kazunori, Konagaya Rimi, Sano Yuji, Takahata Naoto, Ueno Hiroto	4. 巻 9
2. 論文標題 Invisible Gold in Pyrite from Epithermal, Banded-Iron-Formation-Hosted, and Sedimentary Gold Deposits: Evidence of Hydrothermal Influence	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Minerals	6. 最初と最後の頁 447 ~ 447
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/min9070447	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Roszjar J., Whitehouse M.J., Terada K., Fukuda K., John T., Bischoff A., Morishita Y., Hiyagon H.	4. 巻 245
2. 論文標題 Chemical, microstructural and chronological record of phosphates in the Ksar Ghilane 002 enriched shergottite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Geochimica et Cosmochimica Acta	6. 最初と最後の頁 385 ~ 405
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.gca.2018.11.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計20件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Morishita, Y.
2. 発表標題 Significance of carbon and oxygen isotope ratios of hydrothermal calcite: Re-recognition of calcite for the interpretation of fluid-rock interaction processes during ore mineralization
3. 学会等名 Goldschmidt Conference 2022, Hawaii, USA (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森下 祐一
2. 発表標題 防災における地質学：環境アセスの事例から
3. 学会等名 静岡大学防災総合センター研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森下 祐一
2. 発表標題 地質学の役割と重要性：リニア南アルプストンネルの水資源・自然環境への影響等を例として
3. 学会等名 静岡県地質調査業協会 地盤技術講習会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森下 祐一
2. 発表標題 鉱物資源・岩石・鉱山
3. 学会等名 ふじのくに地球環境史ミュージアム学習会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森下祐一
2. 発表標題 SIMSを用いた硫化鉱物中の見えない金の研究
3. 学会等名 SIMS研究会13（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森下 祐一
2. 発表標題 SIMSによる鉄マンガングラストの微小領域深さ方向分析
3. 学会等名 海底マンガングラ床の地球科学III -レアメタルと縞々を求めて-シンポジウム、高知
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森下祐一
2. 発表標題 地質学を基盤とした IRMS・SIMS 研究
3. 学会等名 日本質量分析学会同位体比部会、登別温泉（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢部頼子, 森下祐一
2. 発表標題 酸素・炭素同位体比から推定する菱刈鉱床熱水系
3. 学会等名 日本質量分析学会同位体比部会、登別温泉
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 梶井一範, 森下祐一, D.F.Grobler
2. 発表標題 南アフリカ共和国ブッシュフェルト複合岩体北リムフラットリーフの酸素炭素同位体比について
3. 学会等名 日本質量分析学会同位体比部会、登別温泉
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森下 祐一
2. 発表標題 高品位金鉱床探査に資する微小領域分析技術
3. 学会等名 日本鉱業振興会研究助成研究成果報告会, 東京（招待講演）
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 森下祐一
2. 発表標題 鉍石中に潜在する見えない金・白金の微小領域分析
3. 学会等名 日本地質学会第126年学術大会, 山口大学 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 初井一範, 森下祐一, N. Q. Hammond, D. F. Grobler
2. 発表標題 南アフリカブッシュフェルト複合岩体北リム, フラットリーフの鉍物学的特徴; クロム鉄鉍と輝石中のMg#とCr#に注目した観察
3. 学会等名 資源地質学会第69回年会講演会, 東京
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 矢部頼子, 森下祐一
2. 発表標題 酸素・炭素同位体比から推定する菱刈鉍床熱水系
3. 学会等名 資源地質学会第69回年会講演会, 東京
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森下祐一, N. Q. Hammond, 初井一範, 小長谷莉未, 佐野有司, 高畑直人, 上野宏共
2. 発表標題 浅熱水性金鉍床および熱水活動を受けた堆積岩胚胎金鉍床中の見えない金
3. 学会等名 資源地質学会第69回年会講演会, 東京
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Togashi, S, Kita, N.T., Tomiya, A. and Morishita, Y.
2. 発表標題 Magmatic evolution estimated from trace elements in plagioclase from Procellarum KREEP terrane breccias
3. 学会等名 50th Lunar and Planetary Science Conference, Texas, USA (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 森下 祐一
2. 発表標題 高品位金鉱床探査に資する微小領域分析技術
3. 学会等名 日本鉱業振興会研究助成研究成果報告会, 東京 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 森下 祐一
2. 発表標題 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
3. 学会等名 海底マンガニ鉱床の地球科学II -環境・開発・地球史-研究会,高知
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Roszjar, J.1, Whitehouse, M. J., Terada, K., Fukuda, K., John, T., Bischoff, A., Morishita Y., and Hiyagon, H.
2. 発表標題 The dynamic history of Mars _ adding another puzzle piece from the analysis of Ca-phosphates in martian meteorites
3. 学会等名 Austrian Geosciences Conference, Vienna, Austria (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Morishita, Y., Hammond, N.Q. and Ueno, H.
2. 発表標題 Invisible gold in pyrite and pyrrhotite from epithermal, BIF-hosted and sedimentary gold deposits
3. 学会等名 28th Goldschmidt Conference 2018, Boston, USA (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hammond, N.Q., Adomako-Ansah, K., Ishiyama, D., Yamamoto, M., Mizuta, T. and Morishita, Y.
2. 発表標題 Nature and origin of ore-forming fluids associated with BIF-hosted gold mineralization in the Kraaipan-Amalia greenstone belt, South Africa
3. 学会等名 Resources for future generations 2018, Vancouver, Canada (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Rahul Sharma, Yuichi Morishita et al.	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 689
3. 書名 Perspectives on deep-sea mining	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>サイエンスカフェ 金、プラチナの輝き：レアメタルは地球のどこにある？  <a href="https://www.youtube.com/watch?v=ju4cYkyAoBo">https://www.youtube.com/watch?v=ju4cYkyAoBo</a>          静岡大学理学部 森下研究室  <a href="http://sutv.shizuoka.ac.jp/video/12/94">http://sutv.shizuoka.ac.jp/video/12/94</a>          サイエンスカフェ 金、プラチナの輝き：レアメタルは地球のどこにある？  <a href="http://sutv.shizuoka.ac.jp/video/12/95">http://sutv.shizuoka.ac.jp/video/12/95</a></p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	佐野 有司  (Sano Yuji)  (50162524)	東京大学・大気海洋研究所・教授    (12601)	
研究協力者	臼井 朗  (Usui Akira)  (20356570)	高知大学・海洋コア総合研究センター・特任教授    (16401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関