

平成22年5月25日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間： 2008～2009

課題番号：20840035

研究課題名（和文） 黄鉄鉱中に存在する重金属元素のナノ・原子レベル解析

研究課題名（英文） Nano- to atomic-level analysis of heavy metals in pyrite

研究代表者

宇都宮 聡 (UTSUNOMIYA SATOSHI)

九州大学・大学院理学研究院・准教授

研究者番号：40452792

研究成果の概要（和文）：

浅熱水性鉱床中の主要な Au のホスト鉱物である、ヒ素含有パイライト、arsenian pyrite に注目して、結晶化学的特徴から、生成プロセス、環境への影響の解明を目指した。As が 3+ という通常よりも酸化的条件で生成した Arsenian Pyrite を発見し、その重金属含有量、構造の歪、粒径のナノ化を明らかにした。また、As に富む流体包有物がナノスケールで、pyrite 中に存在することを示した。As と Cu には逆相関関係があり、その産状から鉱床形成時の条件を推定することができた。さらに、還元条件において鉄硫化物のナノ鉱物と As との相互作用を実験的に解明した。

研究成果の概要（英文）：

Arsenian pyrite is an important host of Au in the Carlin-type deposit, whereas it always contains significant amount of heavy metals. In order to understand the formation process and the impact to the ambient environment, a detailed examination utilizing a variety of electron microscopy techniques was carried out on the arsenian pyrite collected from various epithermal deposits. New type of arsenian pyrite that contains As<sup>3+</sup> was characterized in the sample from the Yanacocha deposit. The amounts of defect and the content of other toxic metals increases as the particle size decreases to nanometer size <10 nm. The other finding is a decoupled formation of As and Cu rich pyrite, indicating mixing of two distinct fluid conditions during its formation. In addition, an experimental study revealed the specific As-bearing minerals in the interaction between mackinawite and aqueous As under anoxic condition. Consequently, this project successfully covered a wide range of crystallochemical characteristics of pyrite in the ore deposit.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：岩石・鉱物

科研費の分科・細目：地球惑星科学・岩石・鉱物・鉱床学

キーワード：パイライト、TEM、

### 1. 研究開始当初の背景

本研究開始当初は、金鉱床中における重要な Au のホストであるヒ素含有パイライトに対して、Au が As 含有量と相関関係をもつことと、Au のナノ粒子としての存在状態、そのナノ粒子の熱挙動、等が分かっていた。具体的には、資源鉱物学的、環境鉱物的観点からパイライトに含まれる金、その他の重金属の濃度、そのヒ素との関係を研究していた。(Palenik et al., 2004; Reich et al., 2005)。その中で、金の濃度の最大値がヒ素の濃度と直線的な関係を取っていて、その関係式が  $CAu = 0.02 * CAs + 4 * 10^{-5}$  で示せることを明らかにした。また、高角環状暗視野走査透過型電子顕微鏡(HAADF-STEM)、通称 Z コントラスト法をもちいて、これまでに「見えない金」として知られていたこの金の存在形態が固溶体とナノ結晶の二種類あることを明らかにした。上で示した金の最大濃度線を超えた濃度の金の場合、金はナノ粒子として析出し、金のナノ結晶が存在する部分のナノスケール元素マッピングから、ナノ粒子周囲に局所的にヒ素が濃集していることが分かった。

これまでの研究で明らかになった、金とヒ素のナノレベル鉱物化学的關係を踏まえて、本申請課題は、さらに他の重金属にも同様の最大濃度直線をひくことができ、ナノ結晶が存在する可能性があるのではないかと考えた。また、これまでに頻りに観察されたヒ素のゾーニングの成因、その他の重金属との空間的關係も重要な要素であることが予想されたが、当時はまだそこまで研究がすすんでいなかった。

### 2. 研究の目的

- ①カーリントタイプ以外のヒ素含有パイライトを調べて金とヒ素の相関関係を明らかにする。
- ②他の重金属、Co, Ni, Cu, Zn, Se, Ag, Cd, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi に対して、As との相関関係、ナノ結晶の存在形態を明らかにする。
- ③パイライト中の化学組成ゾーニング、As のゾーニングの鉱物学的特徴を明らかにして、その成因と風化時の溶脱プロセスへの影響を解明する。

### 3. 研究の方法

熱水性・浅熱水性金鉱床中に存在するパイライトを収集したのち、岩石薄片を作成する。

まず、走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察をおこない、反射電子像で、化学組成の不均質性を把握する。次に電子プローブアナライザー (EMPA) CAMECA, SX-100 を用いて定量点分析をおこなった。EMPA の条件としては電流値を 80 mA まであげて、極微量の重金属濃度まで測定した。また二次イオン質量分析計を用いて分析をおこなった。さらに、透過型電子顕微鏡 (HRTEM, JEOL-2010F, Tecnai F20) を用いて、原子、ナノレベルの分析をおこなった。TEM 用サンプルは GATAN, Precision Ion Milling System (PIPS) を用いて超薄切片を作った。

### 4. 研究成果

ペルー、Yanachocha 金鉱床のパイライト試料の中に、通常の As の形式とはことなる As<sub>3+</sub> のパイライトを初めて発見した。As は一つのパイライト粒子の中で As に富むマイクロゾーニングを構成していた。XPS 測定から As は 3 価の陽イオンとして置換していることが分かり、微量元素成分は、3.05 at% of As and 0.53 at. %, 0.1 at. %, 0.27 at. %, 0.22 at. %, 0.08 at. % and 0.04 at. % of Pb, Au, Cu, Zn, Ni, and Co であった。HRTEM 観察から、As フリーのコア粒子にシャープな境界でゾーニングが開始しているのが見られた。また、各ゾーンは 8–20 nm、100–300 nm、400–900 nm のサイズの異なるナノ結晶の集合体から構成され、結晶サイズが小さいものほど高濃度の有害重金属を含有することが示された。熱力学的相図関係から、この新しい形式の As-pyrite は、比較的酸化的で 3 価の As 化学種が存在するまれな条件下 (高 sulfidation epithermal 鉱床と浅部の地下水系との混合条件) で形成されることが分かり、そのような条件下でのナノ結晶が重金属取り込みメカニズムの重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

一方、ドミニカ共和国、Pueblo Viejo のパイライトは  $(Fe_{0.998}As_{0.003})_{1.001}S_2$  から  $(Fe_{0.963}As_{0.050}Cu_{0.003}Ag_{0.001})_{1.017}S_2$  の組成を持ち、Fe と As が逆相関の関係にあった。HRTEM 観察から、ナノスケールの非晶質 As-Fe-S インクリュージョンが見つかり、それらが As-pyrite の (100) 面に平行に析出していることが示された。このインクリュージョンは、およそ 62 at% S, 28 at% Fe, and 10 at% As の組成をもち、As-pyrite の第三の As 担持構成成分として存在することが明

らかになった。Pueblo Viejo (ドミニカ共和国) と Yanacochoa (ペルー) は高sulfidation-Au-Ag 鉱床で、マグマティックな蒸気ブルームとの相互作用で生成したと考えられているが、その主要構成鉱物であるpyriteのEMPA、SIMSを用いた分析から、3つのタイプの成長ゾーンが存在することが分かった。ひとつは、Au, Ag, Sb, Te, Pbに富むAs-richゾーンで、2つめはそれら重金属の含有量が極端に低いCu-richゾーン、3つめはどの重元素もほとんど含まないpyriteのゾーンであった。これらの明確なゾーン形成はpyrite生成流体とマグマ蒸気の断続的な混合によるものと考えられ、As-richな高温のマグマ蒸気と低温なCu-rich気相によるものであることが示唆された。

さらに、Asと硫化鉄の相互作用を調べるために、無酸素条件下においてmackinawite(FeSm)とAs<sup>3+</sup>反応実験をpH=5と9、室温でおこない、生成物を透過型電子顕微鏡とX線光電子分光法で分析した。pH5では非晶質のAs硫化物が沈殿し、そのAsの酸化状態はrealgarに類似した。一方pH9において非晶質As硫化物は生成せず、As oxyanionがmackinawite表面にほぼ均一に吸着していることが分かり、これらの結果から、redoxプロセスと相転移のpH依存性が明らかになった。

#### 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 4件)

1. D. Renock, T. Gallegos, S. Utsunomiya, K. Hayes, R. C. Ewing, & U. Becker. Chemical and structural characterization of As immobilization by nanoparticles of mackinawite (FeSm). *Chemical Geology*, 268 (2009) 116-125.
2. A. P. Deditius, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, S. L. Chryssoulis, D. Venter, & S. E. Kesler. Decoupled geochemical behavior of As and Cu in hydrothermal systems. *Geology* 37 (2009) 707-710.
3. A. P. Deditius, S. Utsunomiya, R. C. Ewing, & S. E. Kesler. Nanoscale "liquid" inclusions of As-Fe-S in arsenian pyrite. *American Mineralogist*, 94 (2009) 391-394.
4. A. P. Deditius, S. Utsunomiya, D. Renock, R. C. Ewing, C. V. Ramana, U. Becker, & S. E. Kesler, A proposed new type of arsenian pyrite: composition, nanostructure and geological significance. *Geochimica et*

*Cosmochimica Acta*, 72 (2008) 2919-2933.

[学会発表] (計 3件)

1. Deditius A.P., Utsunomiya S., Kesler S.E., Ewing R.C. and Walshe J. (2009) Behaviour of trace elements in arsenian pyrite in ore deposits. The 10th Biennial Meeting of SGA, Townsville, 17-20 August.
2. Deditius A.P., Utsunomiya S. and Kesler S.E. (2008) Decoupling of Cu and As in Magmatic-hydrothermal systems: Evidence from the Pueblo Viejo Au-Ag Deposit, Dominican Republic. Goldschmidt Conference, July 13-18, Vancouver, Canada - Invited. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, A206.
3. Deditius A.P., Utsunomiya S., Renock D., Reich M., Ewing R.C., Chryssoulis S.L., Venter D., Ramana C.V., Becker U. and Kesler S.E. (2008) Nanoscale geochemistry and mineralogy of arsenian pyrite in ore deposits. Gordon Research Conference: Geochemistry of Mineral Deposits, 06.29-07.04, Il Ciocco, Italy.

[図書] (計 0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織  
(1) 研究代表者

宇都宮 聡(UTSUNOMIYA SATOSHI)  
九州大学・大学院理学研究院・准教授  
研究者番号：40452792

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号：  
(3) 連携研究者  
( )

研究者番号：