

博士論文

「北西・赤道太平洋域のマンガンクラストにおける 金属フラックスの時空間変動と資源量評価への応用」

平成 30 年 3 月

高知大学大学院総合人間自然科学研究科応用自然科学専攻
佐藤 久晃

要 約

マンガンクラスト（以下、クラスト）の主成分は海水からゆっくりと沈殿する鉄とマンガンの酸化物であり、ほかに砕屑物や生物起源粒子を伴う化学堆積岩である。コバルトやニッケル、レアアース、白金などが濃集し、膨大な量が広い海域に分布することから、将来の金属資源として注目されている。一般に厚いクラストは、堆積物の供給が少なく、基盤岩が長期間安定な海底環境で生成し、その品位や資源量に地域変動はあるものの、全海洋に普遍的に産出することが明らかになりつつある (e. g., Usui et al., 1994, Hein et al., 2000)。一方で、クラストは 40%に達する間隙や 10-30%程度の砕屑物を含み、それらは層厚や組成に大きく影響を与えている。空隙の一部がリン酸塩鉱物に置き換えられている場合もある (Hein et al., 2000; Nishi et al., 2017)。クラストを鉱床としてみた場合、広域的、地域的に大きな多様性が認められ、長期間の時間的に変動する沈殿物の組成の積算であることを考慮しなければならない。これは、現在採掘されている陸上の鉱床に類型がなく、いわば、基礎データが非常に少ない未知の堆積鉱床であるといえる。そのため、クラストに含まれる有用金属元素量を正確に見積もり、その資源量を推定するには、単純な物性・組成データだけでなく、クラストの成長史、形成機構、形成環境、鉱物、化学組成、微細構造など様々なパラメーターの時間変動や地域変動を考慮した地球科学的解釈が必要不可欠である。

本研究では、クラストを層状の堆積鉱床とみなし、年代や微細構造に基づいた成長史を把握することを基本として、より正確で信頼性の高い資源量評価や探査の指標となる「金属フラックス」というパラメーターを提案する。海水を通じて有用元素であるコバルトやニッケルがクラストとして固定される速度（これを便宜的に金属フラックスと呼ぶ）は資源量評価、および物質循環の定量的把握における重要なパラメーターであるが、ここではその空間的・時間的变化とクラストの形成史に注目した。特に、砕屑物や一次生産の供給が多い海域を含む、北西太平洋域～赤道太平洋域で金属フラックスの地域的特徴、およびその時間変化の規則性・法則性をより詳細に検証することで、資源量評価だけでなく、海洋環境復元のパラメーターとしての金属フラックスの意義も考察した。

本論で使用した試料は、JOGMEC を中心に、広範囲で採取されたものであり、本来は非公開の試料であるが、試料の肉眼・顕微鏡観察などの基礎的な記載を担っている高知大学に常時湿潤・低温状態でアーカイブされているため、今回の分析が可能となった。非常に貴重なサンプルセットであり、過去に例がない膨大な数の試料である。

本論で用いた試料を肉眼、および顕微鏡下で観察した結果、成長構造は上位から大きく3層に分けられる。レイヤーⅠは一番表層に近い茶褐色層で、砕屑物は少なく、比較的緻密である。柱状構造を呈することが多く、酸化物層が半円を描くように（約100 μm幅）積み重なって、所々繋がっているものの、ほぼ独立した円柱状に成長していることが観察できる。レイヤーⅡは柱状構造が発達する黒い層である。柱状構造同士の間には、砕屑物が充填されている。レイヤーⅢは、基盤岩に一番近い層で、やや光沢を持ち、金属質で硬い。空隙は必ずリン灰石によって充填され、砕屑物をほとんど含まず非常に緻密である。レイヤーⅠ、Ⅱは全て試料で共通する構造である。レイヤーⅢは北西・赤道太平洋の一部のクラストに見られ、全てが太平洋プレート上の海山試料であり、PSP上の海山の4試料ではレイヤーⅢの構造は見られなかった。レイヤーⅢの典型的なものは、拓洋第5海山で観察され、詳細な記載が行なわれている（例えば、Koschinsky et

al., 1997; Hein et al., 2000; Nishi et al., 2017; Usui et al., 2017).

比重は、肉眼観察の結果に調和的である。例えば、DA02AD03Dの試料では、表層から40-50 mmの付近（レイヤーIIの上部付近）で白色の粒子が混入している部分で乾比重が小さくなる。対して、黒っぽく緻密な構造（レイヤーI）が見られる部分では、乾比重が大きい。このことから、構成粒子や緻密さによって比重が変動することが分かる。クラストは試料内部で、微細構造や化学組成が大きく変動しており、成長する過程で、空隙やそれを充填する水、不純物がかなりの割合で含まれており、有用金属元素の希釈に影響している。試料内部は不均質であり、肉眼的特徴では組成変動や微細構造を特徴付けるのは困難である。

測定した最上部の年代値は、約3 mm厚のチップでの分析であるため、最上部の年代の値は、0Maとはならないが、1点目2点目の年代から平均成長速度を求め、これを最表層まで外挿すると、本論で用いた試料の全てが、表層の年代がほぼ0Maを示した。これは、クラスト表層は現在も成長中であることを示している。クラストの最下部の年代については、ベリリウム年代測定法の測定限界にあたるため不明瞭であるが（Graham, Ditchburn, and Zondervan, 2004）、中部太平洋マイクロネシア連邦の海山では、ベリリウム年代測定法の外挿年代と浮遊性有孔虫による年代測定が前期中新世（約17 Ma）まで矛盾のない年代値を示している（Nishi et al., 2017）。

レイヤーI、IIの平均成長速度は、沖合の海山では低い値を示す。例えば、拓洋第5海山は2.3-4.7 mm/Million year(以下, m. y.), JB海山は、1.8-2.3 mm/m. y.である。対して、沿岸の海山では高い値を示す。例えば、HPD#1244R15は4.8-10.2 mm/m. y., DA02AD03Dは4.3-12.4 mm/m. y.を示した。レイヤーIIとIIIの境界年代についてはNishi et al. (2017)で議論されており、水深の浅い試料(水深991-1575m)で約10Ma, 水深が深い試料(水深2262 m)で 17.1 ± 2.5 Maの値を示すとされているが、レイヤーIIIの平均成長速度を求めたところ、異常と考えられる値(数100 mm/m. y.)を示す試料が多いため、

年代、および成長速度計算については、最大 15Ma までを信頼できる値とした。金属フラックスも同様に、現世から 15 Ma まで算定した。年代測定の誤差は、測定限界付近で最大 2.5 %、一般に 1%未満 (Usui et al., 2007)、化学組成分析の誤差は ICP/MS で一般に最大 3 %、比重測定の誤差は約 2 %であり、それぞれのパラメーターの誤差を考慮すると金属フラックスの誤差は 5-10 %程度と見積もられる。

異なる海域や環境で形成されたクラストへの金属フラックスの対比を行ない、その時間空間変動に注目すると、マンガンはどの時間・海域・水深でも一定であることを示した。対して、鉄、アルミニウムのフラックスは、遠洋域に比べ、沿岸の海域で数倍高い値を示した。コバルトのフラックスは、水深が大きい試料から小さい試料にかけて約 3-4 倍に変動する。また、沿岸域に比べ、遠洋域の方が 2 倍程度高い。ニッケルのフラックスは遠洋域でやや高く、水深によって 2 倍程度変動する。陸起源の物質の供給量の変化でマンガンの濃度が薄められていても、フラックスはほぼ一定であることが明らかになったことは特筆すべきである。また、マンガンのフラックスは海底堆積物への平均金属フラックスと比較すると、海洋全体の金属フラックスのわずか数%であることを示す。これは、鉄マンガン酸化物表面での酸化還元反応や吸着反応によって、海水から有用金属元素を結晶構造内に取り込みながら成長しているためであり、周囲の海水や環境（水温・水圧・酸化還元・pH など）と深く関係している可能性がある (Kashiwabara et al., 2017)。鉄・アルミニウムのフラックスの変動要因は、大陸からの陸起源物質の風化や風成塵の供給のためと考えられる。また、酸素極小層ではほとんどのコバルトが 2 価の溶存態 (Byrne, 2002) として存在しており、コバルトが海水から除去される過程で、マンガン酸化物の表層で酸化的な吸着が行われているため (例えば, Takahashi et al., 2007) と考えることができる。ニッケルのフラックスの変動要因については、ニッケルの粒子がどの宿主鉱物に吸着されているか明らかになっていないため、適切な解釈がない。

クラストの金属フラックスの傾向は地球規模で広域的な金属元素の挙動や濃集の結果を示すと考えられる。このことから、金属フラックスというパラメーターを用いることによって、新鉱床の探索の指標や広範囲でのクラスト資源量評価の基準の提言などに貢献できる可能性が高く、またクラストへの金属元素濃集メカニズムの解明にもつながると期待される。金属フラックスの時空間変動の把握には、有用金属元素とそれらを吸着する宿主鉱物の理解や吸着実験（例えば、Kashiwabara, 2014）、およびクラスト表層の微生物学的研究（例えば、加藤・臼井, 2017）など多面的にクラストの成因を理解する必要がある。そのためには、試料と同時に周囲の水質や水理、産状、堆積物、生物学的環境条件など様々なデータを得ることができる ROV を用いたサンプリングを続けることが必要である。

金属フラックスの時空間変動の傾向をより詳細に明らかにするためには、本論で用いた北西・赤道太平洋域の試料に加え、東部や南太平洋域など広範囲で得られた試料を用いること、また、正確な年代や成長速度の算定、および比重測定の精度向上が必要不可欠である。分析技術の進歩、低コスト化によって、より広域の試料を用いること、試料内からより狭い間隔で、絶対年代を入れること、比重測定をより狭い間隔で計測することが金属フラックスの時空間変動解明の今後の課題として挙げられる。