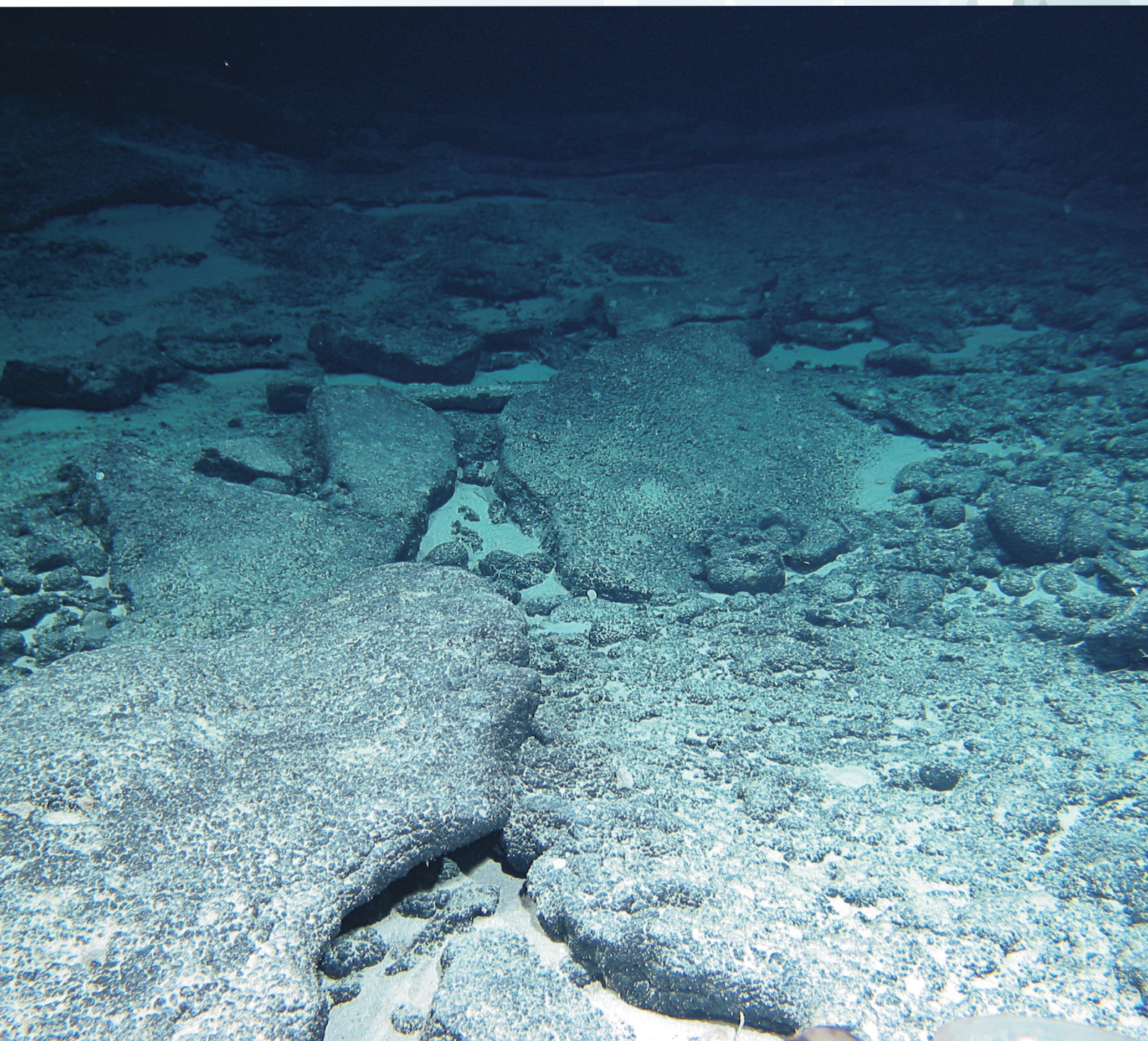


コバルトリッチクラストの成り立ち

－ 調査手法の確立に向けて －



ご挨拶

内閣府「戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）」の「次世代海洋資源調査技術（海のジパング計画）」において、私たちは「海洋資源の成因の科学的研究に基づく調査海域絞り込み手法の開発」を実施してきました。昨2016年度に、海底熱水鉱床を対象にした成果資料集「海底熱水鉱床の成り立ち ―調査手法の確立に向けて―」を出版しました。本書は、コバルトリッチクラストに関する研究開発成果をまとめたものです。

3章構成からなる本書は、第Ⅰ章において、私たちに取り組んでいる「次世代海洋資源調査技術」と、対象とする海底鉱物資源の概要について説明し、さらにコバルトリッチクラストについて、科学的に構築した成因モデルが有望海域の絞り込みに果たす役割について概説しています。第Ⅰ章を読んでもいただければ本書で私たちがお伝えしたいことが概観できるようになっています。

第Ⅰ章4節に解説したように、1億年以上経過した古い海山には、コバルトリッチクラストが普遍的に存在するのではないかとという仮説をたて、本年房総沖350kmに位置する拓洋第3海山（1億1800万年前）の斜面において、コバルトリッチクラストが連続的に分布するのを初めて確認することに成功しました。科学的に確立した成因モデルによる有望海域の絞り込みが調査に大いに役立った例と癒えます。この成果は本年6月にプレス発表し、大きな反響を呼びました。

第Ⅱ章においては、海のジパング計画の研究開発において、コバルトリッチクラストの成因モデル確立のために調査対象としてきた拓洋第5海山に関し、成因モデルの現状と今後の展開について解説しています。さらに、調査技術の確立に向けた課題についても解説しています。

第Ⅲ章においては、成因モデルを構成する各成果について解説しています。最先端の内容を含みますが、専門家ではない方にもわかりやすいように、平易な表現を心がけました。成因研究の詳細について理解する助けになれば幸いです。

海のジパング計画における研究開発は現在も実施している真っ最中です。調査航海は頻繁に行われており、調査データの解析、試料の分析を行って得られるデータによって、本書で解説した成因モデルはさらに進化を遂げる予定です。明らかになった知見を利用して調査技術のさらなる向上も図ります。最新の成果に基づくコバルトリッチクラストの実像について、その調査手法とともに本書を読まれる方々のご参考に少しでも供すれば幸甚に存じます。

深海底には高品位の鉱物資源が大量に眠っていることが、私たちや海外の調査・研究によって明らかになってきています。しかし、海洋資源が開発、利用されるようになるまでに多くの課題が残っており、地道な技術開発が必要となります。私たちの研究が海洋鉱物資源の持続的な開発につながり、世界の平和的、安定的な発展につながることを切に願って研究開発を続けていきます。

この資料集は、高知大学臼井朗教授と共に編集しました。各節の著者を含め、多くの方の協力で完成に至りましたが、特に阪純子氏には、編集・レイアウト作業で多大な労を割いて頂きました。

国立研究開発法人海洋研究開発機構

鈴木 勝彦

目次

ご挨拶 1

第Ⅰ章 『次世代海洋資源調査技術』とコバルトリッチクラストの成因に関する 科学的研究の目的と概要 5

- 第Ⅰ章 1 節 『次世代海洋資源調査技術』とは何か 6
- 第Ⅰ章 2 節 海底鉱物資源とは何か 8
- 第Ⅰ章 3 節 コバルトリッチクラストの成因に関する現状の理解 10
- 第Ⅰ章 4 節 有望海域の絞り込みに向けて-成因モデルの果たす役割 13

トピックス：コバルトリッチクラストの調査：拓洋第5海山 16

第Ⅱ章 『次世代海洋資源調査技術』の目標像とこれまでの成果 17

- 第Ⅱ章 1 節 拓洋第5海山の成因モデルの現状の理解と今後の展開 18
- 第Ⅱ章 2 節 「次世代海洋資源調査技術」確立に向けた今後の取り組みと
実用化に向けた課題 21

トピックス：コバルトリッチクラストの切断、粉碎、分析 23

トピックス：研究会での成果発表、アウトリーチ、人材育成 24

第Ⅲ章 調査手法・調査技術確立にむけた取り組みとその狙い

—拓洋第5海山のコバルトリッチクラストを対象としたこれまでの成因研究成果— 25

- 第Ⅲ章 1 節 地球史とマンガン鉱床 26
- 第Ⅲ章 2 節 コバルトリッチクラストの広域分布概要 28
- 第Ⅲ章 3 節 拓洋第5海山におけるコバルトリッチクラストの分布と産状 30
- 第Ⅲ章 4 節 拓洋第5海山におけるコバルトリッチクラストの微細層序、
成長構造、鉱物組成 32
- 第Ⅲ章 5 節 拓洋第5海山におけるコバルトリッチクラストの化学組成 34
- 第Ⅲ章 6 節 鉄マンガン酸化物へのレアメタル濃集メカニズム 36

第Ⅲ章 7 節	拓洋第5海山コバルトリッチクラストのレアアースの起源 ：海水のネオジウム同位体比との比較による検討 38
第Ⅲ章 8 節	レアメタルの同位体組成にもとづいたコバルトリッチクラスト 生成環境推定の試み 40
第Ⅲ章 9 節	コバルトリッチクラストの微生物多様性と機能 ：成因に果たす役回り 42
第Ⅲ章 10 節	コバルトリッチクラストの形成年代と成長速度 ベリリウム同位体および残留磁気に基づく形成年代の推定 44
第Ⅲ章 11 節	コバルトリッチクラストの年代決定 オスミウム同位体層序に基づく形成年代の決定 46
第Ⅲ章 12 節	コバルトリッチクラストなど鉄・マンガン酸化物試料の正確な 化学組成分析手法の開発 48

第 I 章

『次世代海洋資源調査技術』と コバルトリッチクラストの成因に関する科学的研究の目的と概要

SIP『次世代海洋資源調査技術』の研究開発項目のひとつである、「海洋資源の成因の科学的研究に基づく調査海域絞り込み手法の開発」では、調査航海によって得られたデータの解析、航海で採取した試料の化学組成、同位体比組成、物性などの分析などを通じて、コバルトリッチクラストの成因モデルを構築し、有望海域の絞り込みに寄与する調査プロトコルを作成することを最終目標としています。この研究開発項目では、本SIPプログラムが発足した2014年度から第3事業年度の2016年度まで、海底熱水鉱床・コバルトリッチクラスト・レアアース泥の科学的研究に基づいた成因モデルを構築することを目標に研究開発に取り組んできました。

本研究開発成果資料集は、対象とする海洋資源のうち、昨2016年度に出版した「海底熱水鉱床の成り立ち ―調査手法の確立に向けて―」に続き、コバルトリッチクラストに関する科学的研究の第4事業年度（2017年度）半ばまでの成果を取りまとめたものです。これらの成果は、本SIPプログラム発足当初の、成因モデルの構築に向けた取り組みに基づくものです。そこで、本章の第1節では、まず本SIPプログラムの課題名である『次世代海洋資源調査技術』とは何かを概説した上で、その中で成因研究が果たす役割を説明します。第2節では本SIPプログラムで対象としている海洋資源である、金属鉱物資源とは何かを概説し、第3節では本研究開発のターゲットであるコバルトリッチクラストについて概観した上で、最終第4節において、有望海域の絞り込みのためにまず成因の解明が必要な理由を概説します。さらには、本年成因モデルを基に調査をした拓洋第3海山において、コバルトリッチクラストの広がりを確認した成果についても概説しています。



コバルトリッチクラストの調査に利用しているROV「かいこうMk-IV」

写真提供：臼井 朗（高知大学）



『次世代海洋資源調査技術』とは何か

はじめに

本節では、本SIPプログラムの目指す『次世代海洋資源調査技術』とは何なのか、「戦略的イノベーション創造プログラム（SIP）次世代海洋資源調査技術（海のジパング計画）研究開発計画」〔内閣府政策統括官（科学技術・イノベーション担当）、2017〕からの抜粋をもとに説明します。

プログラム全体の研究開発内容と目標・狙い

海洋鉱物資源を効率良く開発・利用するためには、科学的な成因論に基づいた絞り込みを実施し調査候補地を抽出したのち、段階的に調査を実施します。こうした調査の効率を従来よりも飛躍的に向上するためには、資源の分布・存在状態に関する科学的知見を踏まえ、船舶を用いた調査、自律型無人探査機（AUV）を用いた調査、ROVを用いた試料採取という流れで概査から精査へ有望海域を絞り込む効率的な調査システムを開発することが有効と考えられます。すなわち、鉱物資源開発を実施するにあたっては、海洋鉱物資源を開発・利用するための調査の効率を従来よりも飛躍的に向上させる技術、そして海洋環境保全の観点から開発時の生態系の変動を事前に予測するとともに、開発時を含めた周辺環境を長期間監視する技術、これらの総体が『次世代海洋資源調査技術』です。

この『次世代海洋資源調査技術』の実現にむけ、本SIPプログラムでは、(1) 統合海洋資源調査システムの実証、(2) 海洋資源の成因の科学研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発、(3) 海洋資源調査技術の開発、4) 生態調査・長期監視技術開発の4つの柱で研究開発を実施しています。そして、これまで関係省庁が推進してきた要素技術の研究開発を統合し、民間企業と協力して2018年度までに以下の目標を達成することを掲げています。

①技術的目標：1) 海底熱水鉱床、コバルトリッチクラスト、レアアース泥等の海洋鉱物資源を低コストかつ高効率（従来の数倍以上のスピード）で調査する技術を世界に先駆けて実現すること。特に熱水鉱床にエフォートを集中し、今まで発見するのが困難であった潜頭性鉱床の調査に有効な技術を開発すること。具体的には、有望海域を1/10,000に絞り込む手法と技術、水深2,000 mまでの高効率・低コストの調査が可能な調査機器の開発、海底下30 m以浅の潜頭性鉱床を発見する調査手法の構築を行います。この例として、海洋資

源の成因モデルを確立して新たな有望海域の抽出に資する各種地球科学的指標を特定すること、AUVによる1日当たり調査可能な面積を約5倍以上に拡大する。2) 海岸付近の数10m程度の浅い海域でしか使用できなかった視界不良時の音響による可視化技術を、海洋資源が存在する深海底でも使用可能にすること。3) 国際標準を満たす技術を導入して、民間企業でも容易に使用可能であり、どのような海域でも適用できる生態系変動予測手法を開発すること。

②産業面の目標：本課題により得られた新たな調査技術・手法を、探査サービス会社、探査機器製造会社、海洋エンジニアリング会社など、幅広く民間企業に移転することにより、2018年度までに、世界に打って出ることのできる海洋資源調査産業を創出すること。

③社会的な目標：グローバルスタンダードの確立により、日本の調査システムの輸出及び海外での調査案件の受注を目指すこと、などが挙げられます。

「海洋資源の成因の科学研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」の実施内容と最終目標

陸上調査に比べ船費などのコストがかかる海洋資源の調査は、できる限りその軽減を図って効率良い

（採算性の高い）調査システムの開発が必要です。日本周辺の海洋鉱物資源の場合、広域地図で示されるような数十万km²規模から、鉱物資源が特に集中する有望海域の数十km²まで絞り込む必要があります。まず、広域海域から船舶や探査機が短期間で行動できる数万km²規模にまで海洋鉱物資源有望を絞り込むためには、地質学的・地球科学的根拠に基づいた手法を用いるほかに考えられません。それには、資源の形成過程や濃集メカニズムを把握し、それらの成因をモデル化することが必要となります。さらに、海洋鉱物資源有望海域付近の海底下構造等を効率よく予測するためには、掘削などの手段を用いて調査すべき特徴的な指標を検出し、海洋鉱物資源の特定を可能とするとともに、これらの手法による海域絞り込みの手法が民間企業でも使用されるべきです。そこで、現在商業化に向けた取り組みが実施されている海底熱水鉱床に最大の重点を置きつつ、開発を行っています。

海底熱水鉱床に係る開発では、沖縄海域・伊豆小笠原海域等において、採取試料の化学分析・同位体分析等による過去の熱水活動の変遷や有用元素濃集過程に関する科学研究を実施しています。特に火成活動・

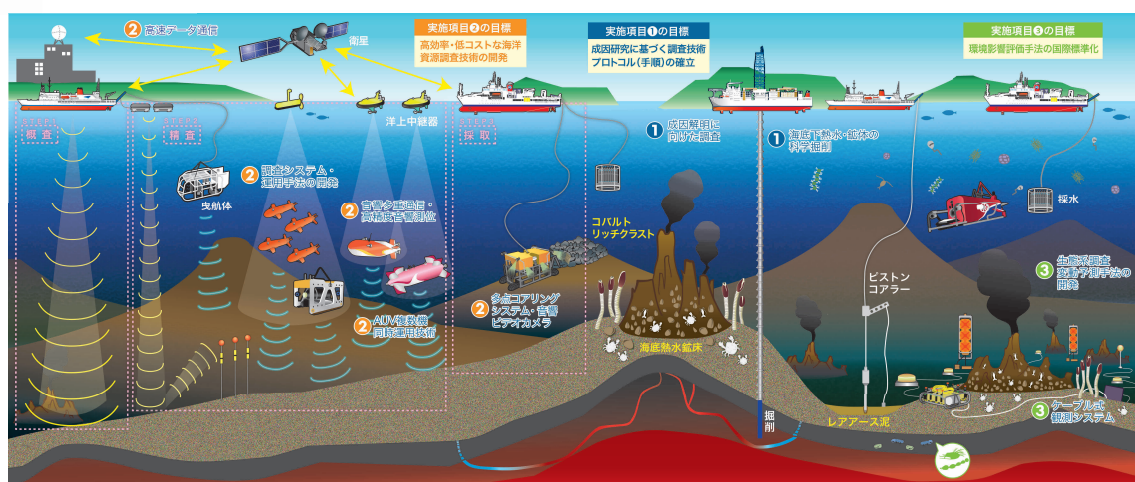


図 SIP『次世代海洋資源調査技術』実施項目全体像(SIP『次世代海洋資源調査技術』パンフレットより)。

熱水活動に伴う特異的な事象としての元素濃集・資源
 胚胎等の成因を検討するために、有用元素の非濃集域
 も含めて一連の火成活動全体及び造構場等を科学的根
 拠に基づき把握し、海底面調査と科学掘削の融合によ
 り3次元的な熱水化学組成の追跡、海洋底構成岩石の
 記載、同位体比分析、全岩化学組成分析等を実施しま
 す。加えて、これらの調査過程で鉍体の確認に有用性
 が見込まれる調査手法（電磁探査手法等）については、
 民間企業での活用に向けた技術移転を進めます。

これらの調査および試料分析により成因モデルを構築し、有望海域に特徴的かつ最適な調査の指標（取得すべきデータ項目等）を抽出します。さらに、それらの情報を統合して数十km²程度の範囲における資源分布予測図の作成手法を構築します。

コバルトリッチクラストに関しては、日本の大陸棚に属する海域（南鳥島海域等）において、海底での産状や採取した試料の観察及び分析を実施し、その成長期間に関する情報を取得するなど、その成因・形成過程についての研究を行います。具体的には、全岩化学組成分析、鉱物表面や内部微小領域の元素分析及び同位体比分析や、有用元素の化学状態分析を実施します。これらの分析により得られたコバルトリッチクラストの濃集過程等の情報から成因モデルを構築し、有望海域に特徴的かつ最適な調査の指標（取得すべきデータ項目等）を抽出します。さらに、それらの情報を統合して資源分布予測図の図化手法を構築します。そのうえで、調査から図化までの一連の流れを民間企業でも

使用しやすい調査プロトコルとしてまとめます。

レアアース泥に関しては、南鳥島周辺海域において試料採取を行い、その化学分析・同位体比分析等により、時系列による化学組成変化を明らかにするとともに、レアアース泥の3次元的位置を把握し、形成過程や濃集メカニズムに関する調査及び試料分析を実施します。具体的には、同位体比分析によって形成年代を特定し、堆積物の欠損時期の有無を調査します。

また、上記3種類の海洋鉱物資源に関して、これら「点」の科学情報を「面」的に拡張するためには、調査船による地形調査・物理探査等の実施が必須です。そのため、海底面調査（地形・底質等）や海底下構造探査、地磁気・重力測定、電気・電磁気学的探査手法及び深海カメラ等による複数の手法を組み合わせることにより、取得データの精度向上に関する研究を実施します。

以上の取り組みを踏まえた研究開発の最終目標は、低コスト・高効率な調査の実現に必要な民間企業でも活用可能な一連の手法を「調査プロトコル」としてまとめるとともに、探査機により取得されたデータにより海底下構造等の推定が可能となる成因モデルを構築することです。そして、上記3種類の海洋鉱物資源に関して、2018年度までに構築した調査プロトコルに基づく調査実績をすることにより、民間企業等に対して有効性を示します。この「調査プロトコル」が、本SIPプログラムの『次世代海洋資源調査技術』の実体であり、この構築にむけて研究開発を進めています。



海底鉱物資源とは何か

国立研究開発法人海洋研究開発機構
国立大学法人高知大学

鈴木 勝彦
臼井 朗

地球の営みの中で形成される海洋鉱物資源とその種類

地球はダイナミックな惑星であり、常に物質が循環し、元素の移動と濃集が起きています。これは地球の内部に保持されている熱や、地球が水惑星であることも深く関連しています。そうして、海洋底の特定のテクトニクス場にレアメタルなどの有用な元素が濃集した鉱床が生成します。鉱床という名称は、単に元素の濃集体であるというのではなく、採取から製品化までに必要なコストを勘案した上で、採取し利用しても経済的に見合う濃集体を鉱床と呼びます。すなわち、鉱床と呼ぶかどうかは地質学的に決まっているものではなく、その時期の世界的な経済情勢、低コストな技術の開発などの要因によっても変わってくるものです。

SIP『次世代海洋資源調査技術』研究開発成果資料集「海底熱水鉱床の成り立ち – 調査手法の確立に向けて –」第 I 章 2 節「海底鉱物資源とは何か」で記しましたが、特定の金属元素が局所的に異常に濃集して存在する地質体、つまり鉱床ができるのは、地球表層で起こる様々な地球科学的な現象によって元素の分別が起こるためです。海底鉱物資源はすなわち、その場所で、その時代に形成され、そこで有用金属を濃集する必然があり、その必然を科学的に解き明かすことこそ成因研究で、それを具体的に表現したものが成因モデルです。成因モデルを基に私たちは調査技術の開発を進めています。

4 つの海底金属鉱物資源の種類とその特徴

1972年に海底熱水が発見されて以来、海底に存在する熱水鉱床への注目が高まり、海底資源の科学研究、開発に向けた技術開発が始まりました。現在の海洋で金属資源と考えられ、調査が進められているのは図に示す 4 つのものです。これらはすべて数十年という人間のライフスケールのレベルで形成されるものではなく、数千年から数万年、コバルトリッチクラストやマンガン団塊は数千万年に至る形成過程を経るものもあります。その形成開始から成熟期、そして現在そこに存在するに至る一連の歴史を知ることは、これら海洋鉱物資源が鉱床と呼べるほどの規模になるまでにどのようなプロセスをたどったかということに密接に関連

し、新規鉱床を調査する技術の開発に直接つながるものでもあります。

現在、海洋鉱物資源として考えられている図に示す 4 つのものは、現時点では経済性に関する評価が不十分で、陸上「鉱床」と異なり、正しい意味での「鉱床」ではないのですが、一般的には将来への期待を込めて鉱床と呼ばれます。海底熱水鉱床は、マグマを熱源として熱水が作られ、その熱水が周辺の火山岩等から金属元素を溶かしだします。圧力が高いので、水は沸騰せず 300℃を超える温度に達するために、効率的に金属をイオンとして溶かしだします。こうして熱水に運ばれた金属イオンは上昇して冷却される、あるいは、冷たい海水と反応して、主に硫化物として堆積します。この硫化物は、鉄、亜鉛、銅、鉛の硫化物を主構成鉱物としていて、これらはベースメタル資源として期待されています。また、金、銀といった貴金属も高濃度で含まれているために、資源として注目されています。この一連のプロセスの進行には、当然海底火山が必要で、火山が存在する中央海嶺や日本列島のような沈み込み帯の海底熱水活動に伴って熱水性鉱床が形成されます。正確なデータはまだないのですが、この熱水性鉱床の形成には、数千年～数万年の時間がかかると考えられています。日本周辺では、伊豆小笠原弧や沖縄トラフの海底火山周辺に見つかっています。

コバルトリッチクラストは、水深 1,000m-5,500m にわたって海山の斜面などで火山岩や石灰岩などの原岩を覆って板状に成長した鉄マンガン酸化物で、コバルト、ニッケル、テルル、白金などの濃度が高く、主にレアメタルの資源として注目されています。やはり海水からレアメタルなどの金属を濃集しながら数百万年から数千万年に渡って、非常にゆっくり成長していることがわかっています（第 III 章 10 節、11 節）。

マンガン団塊は、水深 4,000-6,000m の平坦な海底面上に分布する鉄マンガン酸化物で、ニッケルや銅などの金属資源として注目されています。十分なデータはまだありませんが、コバルトリッチクラスト同様に、海水からの沈殿作用により数百万年を越える長い時間スケールで少しずつ成長していると考えられています。



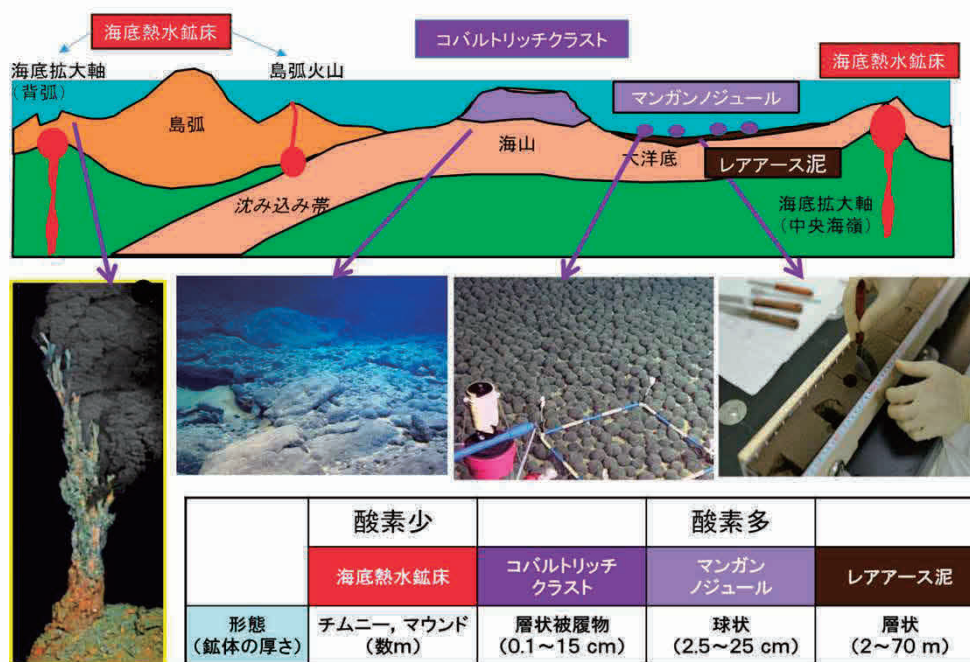
レアアース泥は、特定の海域の堆積層に高いレアアース濃度を持つ鉄に富んだ堆積物で、レアアース資源として近年注目を集めています。ごく最近になってから発見されたもので、中でも、南鳥島周辺で非常に高い濃度のレアアースを含むレアアース泥が発見され（Iijima et al., 2016）、成因などについて研究がまさに進んでいるところです。SIP成果資料集「レアアース泥の成因解明と調査手法の確立」において、レアアース泥の成因モデルに関して詳細に議論しています。

本誌では、4つの海底鉱物資源のうち、コバルトリッチクラストを対象としています。北太平洋に位置する単独の海山、海山列、海山群に広がるコバルトリッチクラストは、資源としてのポテンシャルを持ち合わせていると言えます。そのため、経済産業省「海洋エネルギー・鉱物資源開発計画」において、コバルトリッチクラストは平成40年末までに（中略）民間企業による商業化を検討と謳われています。

日本はかつて「黄金の国ジパング」と呼ばれるなど、陸上の鉱山から採掘される金属鉱物資源を輸出していたこともあります。採算がとれる品位の鉱床は掘り尽くし、現在は金属資源のほとんどを海外からの輸入に頼っています。それに加え、世界第6位の広大な排他的経済水域を持つことから海洋鉱物資源に大きな関心が寄せられてきました。一方、海底資源を開発する際の最大の課題は、その経済性です。海洋鉱物資源は

深い海水の下に存在するため、常に腐食性の海水と高い圧力が機器の運用の際に問題となり、その利用には海水のない陸上よりもコストがかかるといえます。しかしながら、探査と開発に見合うだけの品位の高い鉱物資源が見つかり、さらには高効率・低コストな調査・開発手法が確立されれば、世界において利用可能な海洋鉱物資源が増大する可能性が十分にあります。実際のところ、現在稼働している陸上資源より品位の高い海洋鉱物資源は多々見つかっています。また、地球上で資源は偏在しているため、経済発展による需要の増加や、国際情勢等によって、資源の価格が高騰することはこれまでも起きており、安定供給がままならないこともあり得ます。すなわち、海底金属鉱物資源開発の実用化は、安定で持続可能な私たちの生活に重要な課題であると考えられます。このように海洋鉱物資源の重要性がましていることは明らかですが、その調査技術には、関連する科学研究が非常に有効です。その有効性について、本誌で解説していきます。

私たちのプロジェクトの副題である「海のジパング計画」は、かつて金属資源を輸出したように、近い将来、環境を壊すことなく日本周辺の豊富な海洋鉱物資源を回収し、それを以て豊かな世界の構成を目指していることを示したものです。その将来に向けて、私たちのプロジェクトは最大限の成果を挙げるべく、研究開発に邁進しているところです。



参考文献：

- Iijima, K., Yasukawa, K., Fujinaga, K., Nakamura, K., Machida, S., Takaya, Y., Ohta, J., Haraguchi, S., Nishio, Y., Usui, Y., Nozaki, T., Yamazaki, T., Ichiyama, Y., Ijiri, A., Inagaki, F., Machiyama, H., Suzuki, K., Kato, Y. and KR13-02 Cruise members (2016) Discovery of extremely REY-rich mud in the western North Pacific Ocean. *Geochem. J.* **50**, 557-574.
- 臼井朗 (2010) 海底鉱物資源. オーム社.
- 鹿園直建 (2006) 地球学入門. 慶應義塾大学出版会.
- 鈴木勝彦・池原研・石橋純一郎 (2016) 海底鉱物資源とは何か. SIP『次世代海洋資源調査技術』研究開発成果資料集「海底熱水鉱床の成り立ち—調査手法の確立に向けて—」. 国立研究開発法人海洋研究開発機構, p.9-10.

図 期待される4つの海底金属鉱物資源。



コバルトリッチクラストの成因に関する現状の理解

国立研究開発法人海洋研究開発機構
国立大学法人高知大学

鈴木 勝彦
臼井 朗

海底鉱物資源としてのコバルトリッチクラスト

コバルトリッチクラストは、海山の水深500-6,000mの斜面に存在する岩石露頭を覆って分布する板状の化学堆積岩で、その主要な化学成分はマンガンと鉄の酸化物・水酸化物です。科学的用語としては鉄マンガークラスト（ferro-manganese crust）と呼ばれるのが一般的です。斜面をまるで殻のように覆うため、クラスト（crust）と呼ばれます。図1に無人探査機（ROV）を用いて拓洋第5海山を調査した際に撮影した海底のコバルトリッチクラストの写真を示します。斜面の火山岩や石灰岩の露頭（基盤岩）を覆うように黒っぽいコバルトリッチクラストが一面に観察されます。図2にコバルトリッチクラストの断面図の一例を示します。この試料では、風化の進んだ火山岩が基盤となっています。火山岩は噴出後、数百万年以上海底近くに露出しているため、岩石中の鉱物の多くは変質しています。

北西太平洋には海山が多数存在するため、数cmの厚さのコバルトリッチクラストが観察されます。このマンガンと鉄の酸化物が海水に溶存する各種の金属を効率よく吸着するため、コバルトリッチクラストはコバルト、ニッケル（1%近くに達するものもあり）、テルル、チタン、白金、レアアースなどのレアメタルを高濃度に含むと言われています（Koschinsky and Halbach, 1995など）。そのため、コバルトリッチクラストは鉱物資源として期待されています。図3は地球の地殻の元素の平均濃度に対するコバルトリッチクラスト中の平均元素濃度を示した図です。ここに明らかに示されるように、非常に多くの元素が地殻に比べて高濃度に濃縮しており、特にこの図で左側に位置する元素の濃集度が高いことがわかります。

コバルトリッチクラストの生成するプロセスとレアメタルの濃集メカニズムなどをまとめて、コバルトリッチクラストの成因モデルと呼びます。SIP次世代海洋資源調査技術研究開発「海洋資源の成因の科学研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」においては、昨年2016年度に海底熱水鉱床に関して成因モデルの成果資料集を出版しましたが、この資料集では、コバルトリッチクラストの成因を科学的に解明して成因モデルを確立し、それによって、品位が高く、厚いコバルトリッチクラストがどのような環境で生成するか

を明らかにし、鉱床の調査をより確実に、低いコストで行うことを目標としています。



図1 拓洋第5海山の斜面に広がるコバルトリッチクラスト (JAMSTEC提供)。



図2 拓洋第5海山のコバルトリッチクラストの断面 (Tokumaru et al., 2015)。

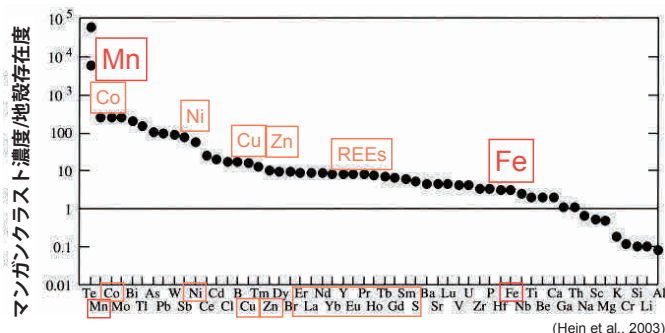


図3 地殻の平均濃度に対するコバルトリッチクラスト中の元素濃度 (Hein et al., 2013を改変)。この値が高ければ高いほど元素の濃集度が高いことを示す。



コバルトリッチクラストの成因と海洋環境

コバルトリッチクラストは海水中で堆積（成長）して形成されるため、海洋環境の影響を強く受けます。酸化物であるために、酸素が無いと形成されません。地球表層に極めて酸素に乏しかった時期にはコバルトリッチクラストは形成されなかったことが明らかになっています（Hoffman and Schrag, 2002）。シアノバクテリアの光合成により地球の大気中の酸素濃度は23億年ほど前に、上がったたり下がったりをくり返しながら大きく上昇したと考えられています。そしてこの時期に大規模なマンガン鉱床が海洋で形成されました。それが現在世界一のマンガンの生産量を誇る南アフリカのカラハリマンガン鉱床です。このカラハリマンガン鉱床は、それまでの海底火山から放出されたマンガンが、酸素の少ない海洋でイオンとして溶けていたのですが、急上昇した地球表層と海洋の酸素と反応して、マンガンの酸化物として海底に堆積したものです。こうして海洋で酸素と反応して形成されたマンガン鉱床が化学堆積物であることを考えると、過去の大規模海底マンガン鉱床の生成とレアメタルの濃集メカニズムが、コバルトリッチクラストの成因を明らかにするのに役に立つことは間違いなさそうです。そこで私たちは、コバルトリッチクラストの形成過程を理解するために、カラハリマンガン鉱床のような過去の海洋堆積性マンガン鉱床の地球科学的研究も行っています。

SIP海のジパングで明らかになった成因モデル

さて、SIP成因研究によって明らかになってきたコバルトリッチクラストの成因モデルについての概要をまとめたものが図4になります。個々の研究成果に関しては、第Ⅲ章に記しており、成因モデルは第Ⅱ章1節に記します。図4の成因モデルでは、数千mスケールのマクロな成因から原子レベルのミクロな成因までを含んだモデルとなっています。広域からミクロに向かって説明をしていきます。

前述のように、コバルトリッチクラストは、海山の500mから6,000mを広く覆う鉄・マンガン酸化物です。SIP計画中に拓洋第5海山をモデル海山として、私たちは調査航海を実施してきました。2015年5月には、深海調査研究船「かいかい」と7,000m級の無人探査機「かいかい Mk-IV」を用い、初めて3,000mを超えて水深3,500mまでのクラストの調査を行いました（KR15-E01）。2015年9月には深海潜水調査船支援母

船「よこすか」とAUV「うらしま」を用いて、クラストの産状を明らかにするために必須である、音響による詳細な地形調査を行いました（YK15-15）。2016年1月には、「かいかい」-「かいかい Mk-IV」によって初めて5,500mまでの斜面でコバルトリッチクラストの広がりを確認し（海洋研究開発機構プレスリリース2016年2月、Usui *et al.*, 2017）、電磁流速計、現場化学・微生物実験装置などの観測装置を設置しました（KR16-01）。2016年の10月の航海では、調査深度を広げ、観測装置を回収し、調査によって収集したコバルトリッチクラストの分析・解析を開始しました（KR16-13）。それによって解明された成因モデルを基に、拓洋第3海山がコバルトリッチクラストの有望海域と考えて調査をした結果、第Ⅰ章4節に記すように拓洋第3海山にもコバルトリッチクラストが広がっていることを確認しました（KR17-07C）。

これらの調査を基にした科学的研究の結果、以下の点が明らかになりました。これまでの科学的研究を文献調査した結果と共に、私たちの調査結果を合わせて、北太平洋の海山の斜面の800mから5,500mには、コバルトリッチクラストが普遍的に存在する潜在性があることがわかってきました（Usui *et al.*, 2017）。北太平洋の海山のクラストの中には、厚さ10cmを超えるものも存在します（海洋研究開発機構プレスリリース2016、および、Tokumaru *et al.*, 2015; Nozaki *et al.*, 2016など）。クラストの成長速度は遅く、私たちの研究によっても百万年に数mm、1年平均にすると、年に結晶の原子数層程度の成長速度であることが明らかになりました。この非常に遅い成長速度を考慮すれば、資源価値の高い厚いクラストは古いプレートの上にある古い海山に、より多く存在する潜在性があることが予測されます。これは調査計画をたてる上で非常に重要な根拠です。

コバルトリッチクラストには、多くのレアメタルが濃集していることが知られていますが、図4に示すようにコバルトリッチクラストの表層に濃集する白金、コバルトなどのレアメタルの濃度は、水深によって変化することがわかっています。これは酸素濃度と関連すると考えられています。拓洋第5海山の周辺では現在1,000m付近に酸素極小層があり、これとレアメタル濃度との関連が推察されるからです。元素の濃集機構は放射光による元素の化学状態の分析や微小域の分析結果等から、鉄・マンガンそれぞれの酸化物表面への吸着構造で決まることを私たちは明らかにしました



(第Ⅲ章 6 節)。また、レアアースの 1 つであるネオジム (Nd) の同位体比を、コバルトリッチクラストと周辺の海水とで様々な水深において比較した結果、非常によく一致することから、レアアースは海水が起源であることも明らかになりました。私たちはコバルトリッチクラストの表面の微生物解析も進め、多種多様の微生物が表面で活動していることを明らかにしまし

た。おそらくクラストの成長や金属の濃集プロセスにも何らかの役割を果たしていると考えられますが、それは今後の研究となります。

私たちの研究開発テーマでは、これら明らかになってきたコバルトリッチクラストの成因モデルを利用して、調査技術の確立を目指します。それについては、第Ⅱ章で解説します。

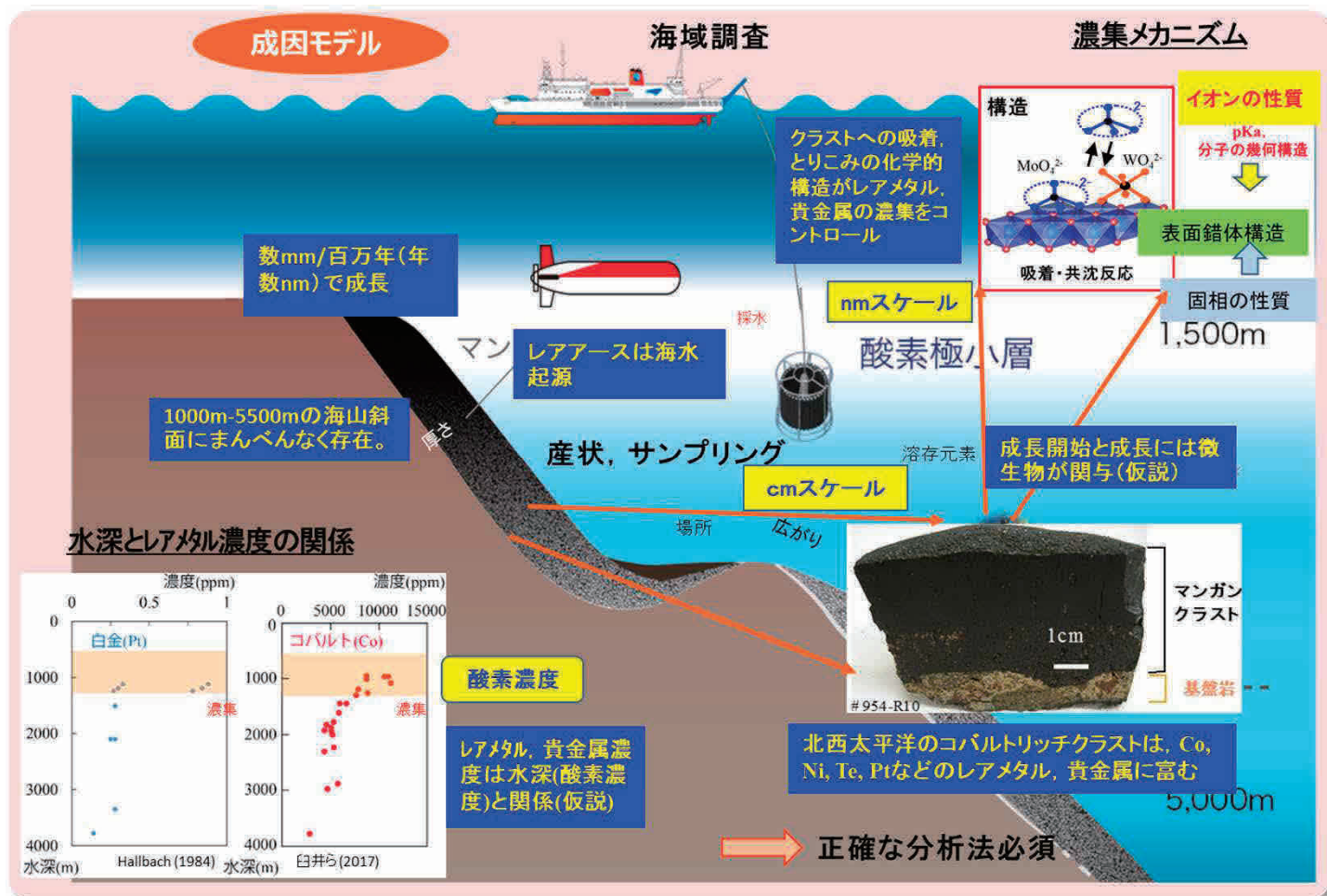


図4 SIP「海洋資源の成因の科学的研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」テーマで明らかになった成因モデルの概要図。

参考文献：

- Hein, J.R., Mizell, K., Koschinsky, A. and Conrad, T.A. (2013) Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* **51**, 1-14.
- Hoffman, P.F. and Schrag, D.P. (2002) The snowball Earth hypothesis: testing the limits of global change. *Terra Nova* **14**, 129-155.
- Koschinsky, A. and Halbach, P. (1995) Sequential leaching of marine ferromanganese precipitates: genetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 5113-5132.
- Nozaki, T., Tokumaru, A., Takaya, Y., Kato, Y., Suzuki, K. and Urabe, T. (2016) Major and trace element compositions and resource potential of ferromanganese crust at Takuyo Daigo Seamount, northwestern Pacific Ocean. *Geochem. J.* **50**, 527-537.
- Tokumaru, A., Nozaki, T., Suzuki, K., Goto, K. T., Chang, Q., Kimura, J.-I., Takaya, Y., Kato, Y., Usui, A. and Urabe, T. (2015) Re-Os isotope geochemistry in the surface layers of ferromanganese crusts from the Takuyo Daigo Seamount, northwestern Pacific Ocean. *Geochem. J.* **49**, 233-241.
- Usui, A., Nishi, K., Sato, H., Nakasato, Y., Thornton, B., Kashiwabara, T., Tokumaru, A., Sakaguchi, A., Yamaoka, K., Kato, S., Nitahara, S., Suzuki, K., Iijima, K. and Urabe, T. (2017) Continuous growth of hydrogenetic ferromanganese crusts since 17 Myr ago on Takuyo-Daigo Seamount, NW Pacific, at water depths of 800-5500 m. *Ore Geol. Rev.* **87**, 71-87.

プレスリリース：

国立研究開発法人海洋研究開発機構、国立大学法人高知大学：5,500mを超える大水深に広がるコバルトリッチクラストを確認～コバルトリッチクラストの成因解明に大きな前進～、2016年2月9日(http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20160209_2/)



有望海域の絞り込みに向けて–成因モデルの果たす役割

国立研究開発法人海洋研究開発機構
国立大学法人高知大学

鈴木 勝彦
臼井 朗

高濃度・大規模なコバルトリッチクラストが形成される地質学的な条件

海洋鉱物資源は、それが形成される地質学的な場があり、そこに形成される必然があると第 I 章 2 節、3 節に記しました。図 1 は SIP「次世代海洋資源調査技術」のリーフレットの図ですが、ここに海洋鉱物資源が形成される（テクトニクス）場を模式的に表しています。海底熱水鉱床は高温の熱水が金属元素を溶かしだして輸送し、その熱水が冷える、あるいは、海水と反応して主に金属硫化物が生じたものです。そのため、海底に熱水が生じる場、すなわち、海底火山が必須となります。必然的に、プレートが生まれる中央海嶺という火山列、あるいは、日本列島のようなプレートが沈み込む地域で生じる島弧火山や背弧域の火山に伴って形成されます。日本列島周辺では、伊豆小笠原弧や私たちがターゲットとしている沖縄トラフが、沈み込みに伴う海底熱水鉱床です（図 2）。一方、別子鉱床や飯盛鉱床のような別子型鉱床は、約 1 億 5 千万年前、ジュラ紀後期の中央海嶺で形成された熱水鉱床であることがわかっています（Nozaki *et al.*, 2010; 2013）。熱水鉱床の形成場については、SIP「次世代海洋資源調査技術」の SIP 成果資料集「海底熱水鉱床のなりたち-調査手法の確立に向けて-」に詳しく記していますので、それを参照いただきたいと思います。また、私たちの研究開発の目標のひとつである成因モデルを基にして有望海域を絞り込む手法に関しては、SIP「海底熱水鉱床の調査技術プロトコル」にまとめています。

マンガン団塊が形成される場合は、5,000m を超える深く安定した海です。これはマンガン団塊が鉄・マンガ

ンの酸化物で主に構成され、酸化的な環境で形成されることや、成長が非常にゆっくりであることなどの成因が関係しています。レアアース泥も 5,000m を超える深海底に堆積した堆積物です。これは炭酸塩がこれより水深が深いと化学反応によって溶けてしまうという限界の海水深（炭酸塩補償深度と呼びます）より浅い海洋底では、有孔虫の殻などの炭酸塩や陸から来た堆積物によってレアアースを希釈してしまつて資源にならないという成因的要因が、レアアース泥の形成場に深く関わっています。レアアース泥の成因モデルに関しては、SIP 成果資料集「レアアース泥の成因解明と調査手法の確立」により詳細が記されていますので、そちらを参照していただきたいと思います。

さて、レアメタルなどの有用金属のポテンシャルの高いコバルトリッチクラストが形成される場についても、従来の研究と私たちの研究によって構築されてきた成因モデル（第 I 章 3 節、第 II 章 1 節、第 III 章）によって、多くのことが明らかになってきました。コバルトリッチクラストは、北西太平洋には水深によらず普遍的に存在するようです（Usui *et al.*, 2017）。そのため、北太平洋域にはコバルトリッチクラストに覆われた海山が多数存在しているものと予測されます。

またコバルトリッチクラストは、百万年に数 mm という非常にゆっくりとした速度で成長することが明らかになっています。すなわち、厚いコバルトリッチクラストの形成には数百万年、あるいは数千万年といった歳月が必要です。必然的に形成の場としては、古い海山である必要があります。古い海山は古い海洋プレートの上に乗っているため、厚いコバルトリッチ

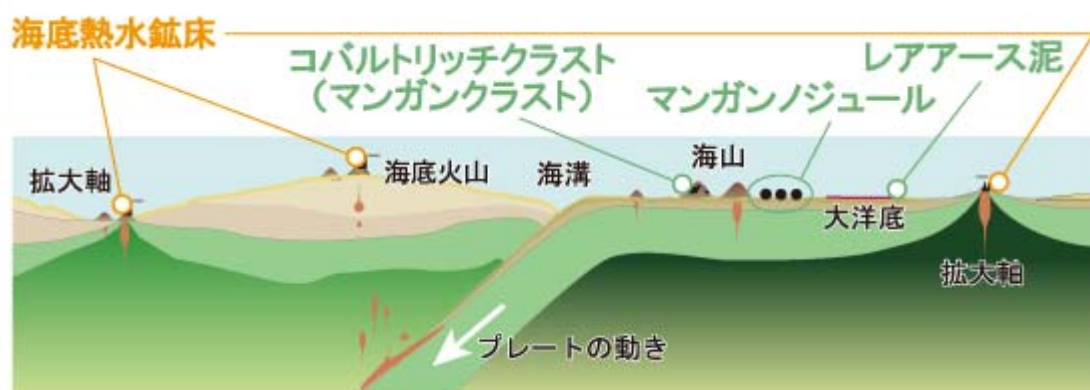


図 1 海洋鉱物資源が形成される場(SIP「次世代海洋資源調査技術」リーフレットより)。



クラストを探すには、まずは古い海洋プレート上の海山を対象とする必要があります。これは広い海洋から高品質なコバルトリッチクラストの有望海域を絞り込む手法のひとつとなります。日本列島に沈み込む太平洋プレートは、1億年を超え、有望海域と考えてよいことになります。私たちがモデル海山としている拓洋第5海山周辺のプレートは1億6千万年ほどなので（Nakanishi, 2011; 中西, 2017）、有望な海山の1つです。そして、海山自身の年代を決めることができれば、さらに有望海域を絞ることができるはずです。

さらに、第Ⅲ章5節に記されているように、コバルトリッチクラストの表層の元素組成には海水深との関連があります。拓洋第5海山では、例えば、水深の浅い方がコバルト濃度は高く、深くなるとコバルト濃度は低くなっていきます。一方、水深の浅い方がレアアースなどは濃度が低く、深くなるにつれてレアアース濃度は高くなっていくことがわかっています。これが北太平洋の海山に存在するコバルトリッチクラストに普遍的に言えることであれば、これは資源ポテンシャルを測る上で重要な情報です。欲しいレアメタルによって水深を絞ることも可能となるからです。

拓洋第3海山の調査結果－成因モデルによる予測通りの厚いクラストの広がり

第Ⅲ章に記すように、私たちは分野を横断した幅広い視点での研究によって、成因モデルを構築してきました。これらの成因モデルの一部に基づき、モデル海山である拓洋第5海山を離れ、他の海山について拓洋第5海山と同様の調査を計画しました。すなわち、成因モデルから拓洋第3海山がコバルトリッチクラストの有望海域と考えた上での調査です。この調査は、2017年5月に、深海調査研究船「かいれい」と7,000m級の無人探査機「かいこうMk-IV」を用いて行われました（KR17-07C）。私たちは航海に先立ち、成因モデルから次のような予測を立てました。

1) 北太平洋の海山斜面にはコバルトリッチクラストが普遍的に存在するという成因モデルから、コバルトリッチクラストが拓洋第3海山斜面全体にも広がっている。

2) コバルトリッチクラストは海水からレアメタルを濃集しながら、ゆっくりとした速度で成長をするというモデルから、拓洋第5海山より古い海山上に位置する拓洋第3海山では、より厚いコバルトリッチクラストが発達している。

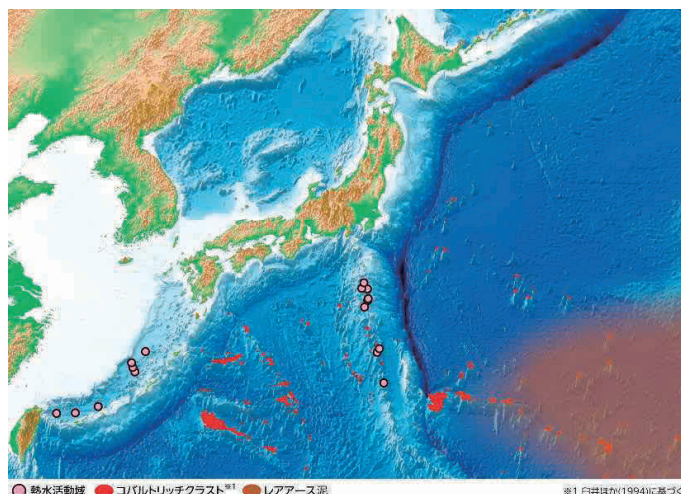


図2 日本周辺の海洋鉱物資源の分布（SIP「次世代海洋資源調査技術」リーフレットの図を改変）。

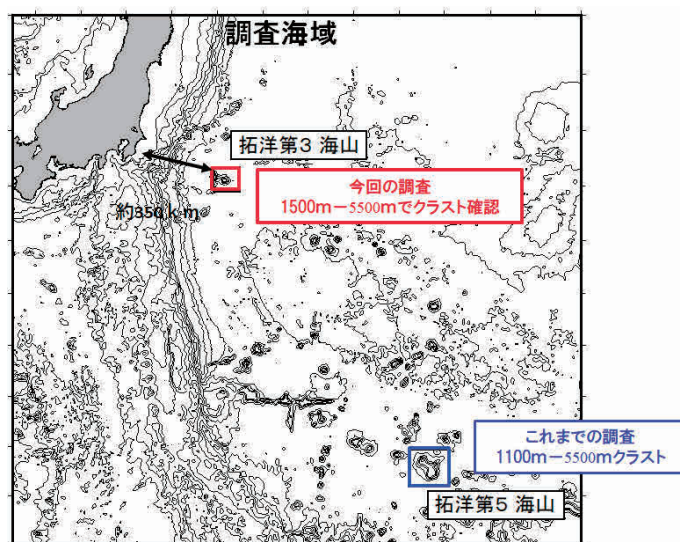


図3 拓洋第3海山、拓洋第5海山の位置
（プレスリリース2017年6月、海洋研究開発機構
http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20170605/）。

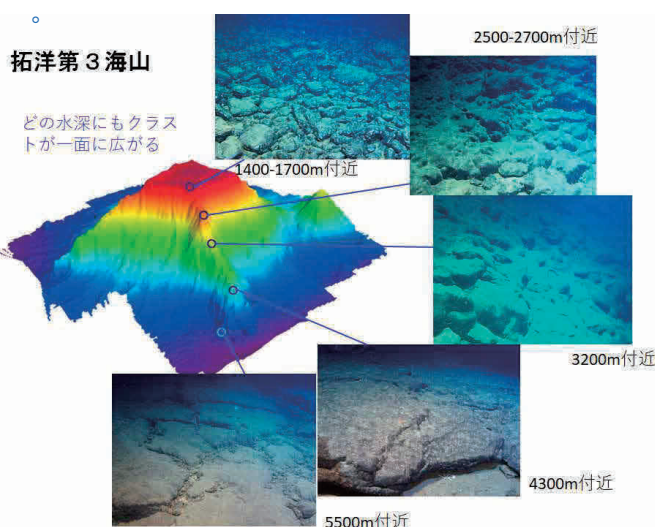


図4 各水深におけるコバルトリッチクラストの産状
（プレスリリース2017年6月、海洋研究開発機構
http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20170605/）。



拓洋第3海山は、房総半島沖約350kmに位置する平頂海山で、本州周辺の排他的経済水域内に位置します（図3）。潜航調査によって、上記1）で予測したとおり、拓洋第3海山で調査した斜面一帯がすべて厚いコバルトリッチクラストで覆われていました（プレスリリース2017年6月、図4）。さらに、各水深で研究用試料を採取したところ（図4）、3,200mの水深では13cmに達するコバルトリッチクラストが採取されました（図5）。この厚さは北西太平洋のコバルトリッチクラストとしては最大級の厚さです。また、潜航点すべてにおいてコバルトリッチクラストの厚さは5cmを超える比較的厚いものであり、2）で予測したとおり、より古いプレート上に位置する拓洋第3海山のコバルトリッチクラストは少なくとも新第三紀の間、継続的に成長し続けて厚いコバルトリッチクラストとなった可能性があります。以上の結果から、研究グループの提案している成因モデルの検証が大いに進みました（プレスリリース）。モデル海山として調査・研究を続けてきた拓洋第5海山でも幅広い水深でコバルトリッチクラストが確認されており（プレスリリース2016年2月9日）、そこから遠く離れた拓洋第3海山でも同様の斜面一帯のコバルトリッチクラストが観測

されたことは、北西太平洋のほぼ全ての深海域の古い岩石露頭にコバルトリッチクラストは発達するという私たちの仮説を強く支持するものです。さらに、双方の調査データとコバルトリッチクラスト試料分析データと比較することによって、私たちがこれまでに得てきた成因モデルの普遍化が可能となりますが、そのために必要な研究試料を今回の調査で得たこととなります。

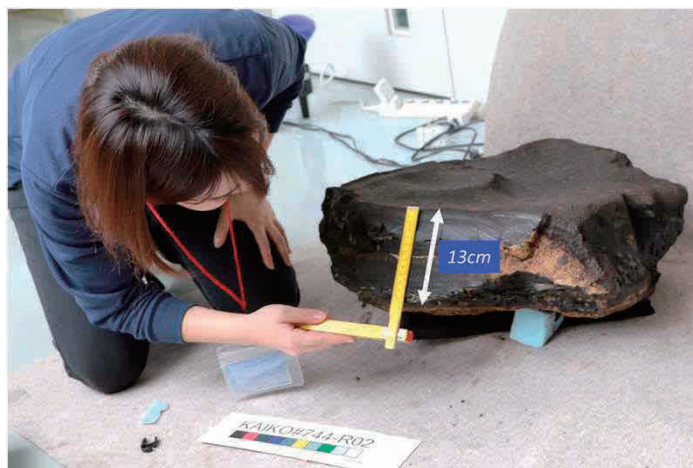


図5 水深3,200m付近の厚さ約13cmのコバルトリッチクラストの写真（プレスリリース2017年6月、海洋研究開発機構 http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20170605/）。

参考文献：

- Nakanishi, M. (2011) Bending-related topographic structures of the subducting plate in the northwestern Pacific Ocean, in *Accretionary prisms and convergent margin tectonics in the northwest Pacific Basin, Modern Approaches in Solid Earth Sciences*, 8, edited by Y. Ogawa, R. Anma, and Y. Dilek, *Springer Science+Business Media B.V.*, 1-38
- Nozaki, T., Kato, Y. and Suzuki, K. (2010) Re-Os geochronology of the Iimori Besshi-type massive sulfide deposit in the Sanbagawa metamorphic belt, Japan. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 4322-4331.
- Nozaki, T., Kato, Y. and Suzuki, K. (2013) Late Jurassic ocean anoxic event: evidence from voluminous sulphide deposition and preservation in the Panthalassa. *Sci. Rep.* **3**, 1889.
- Usui, A., Nishi, K., Sato, H., Nakasato, Y., Thornton, B., Kashiwabara, T., Tokumaru, A., Sakaguchi, A., Yamaoka, K., Kato, S., Nitahara, S., Suzuki, K., Iijima, K. and Urabe, T. (2017) Continuous growth of hydrogenetic ferromanganese crusts since 17myr ago on Takuyo-Daigo Seamount, nw pacific, at water depths of 800–5500m. *Ore Geol. Rev.* **87**, 71-87.
- 中西正男 (2017) 北西太平洋の海溝付近における海洋プレートの屈曲によって生じる断層地形. 地学雑誌 **126**, 125-146.

プレスリリース：

海洋研究開発機構ほか「本州近海に位置する拓洋第3海山の水深1500m～5500mの斜面に厚いコバルトリッチクラストの広がりを確認～成因モデルの普遍化から低コスト、高効率な調査手法の開発へ～」（2017年6月）
(http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20170605/)



トピックス：コバルトリッチクラストの調査：拓洋第5海山

成因研究課題では、コバルトリッチクラストの成因を明らかにすることで、調査技術の確立を目指して研究開発を推進しています。2015年度には深海調査研究船「かいれい」と7,000m級の無人探査機「かいこうMk-IV」による航海（KR15-E01）、および、深海潜水調査船支援母船「よこすか」とAUV「うらしま」による航海（YK15-15）を実施しました。2016年度、2017年度には「かいれい」-「かいこうMk-IV」による水深の深い斜面のコバルトリッチクラスト調査（KR16-01、KR16-13）を行いました。これらの航海によって、日本周辺のコバルトリッチクラストの成因の理解が大きく進み、調査技術の確立に前進しました。

写真提供：加藤真悟（海洋研究開発機構）



ROV「かいこうMk-IV」の支援母船「かいれい」
マルチビーム音響による測深装置も備える。



ROV「かいこうMk-IV」のコントロール室での作業の様子



「かいれい」船上の会議室にて、調査計画の打ち合わせ



「かいこうMk-IV」が洋上に引き上げられたところ
ペイロードには採取したコバルトリッチクラスト試料が乗っている



「かいれい」船上の実験室にて、採取したコバルトリッチ
クラスト試料の整理



深海底に設置する現場実験装置の整備



引き上げられた「かいこうMk-IV」を整備する様子

第Ⅱ章

『次世代海洋資源調査技術』の目標像とこれまでの成果

これまでに、第Ⅰ章では、本SIPプログラムについて紹介するとともに本報告の研究開発対象である、「コバルトリッチクラストの成因に関する科学的研究」の目的と概要について紹介してきました。

この第Ⅱ章では、第1節で、ROV「かいこうMk-IV」による調査と、採取試料の分析結果を含め、モデルフィールドである拓洋第5海山を中心としたこれまでの研究開発の取り組みや、その結果としての成因モデルが、『次世代海洋資源調査技術』確立に果たす役割について、現状での理解を解説します。そして、第2節では、『次世代海洋資源調査技術』確立にむけた今後の取り組みの方針および概要と、実用化に向けた課題について述べます。



ROV「かいこうMk-IV」のアームで、拓洋第5海山の5500mの斜面からコバルトリッチクラストを採取したところ

写真提供: 海洋研究開発機構



拓洋第5海山の成因モデルの現状の理解と今後の展開

国立研究開発法人海洋研究開発機構
国立大学法人高知大学

鈴木 勝彦
臼井 朗

拓洋第5海山に存在するコバルトリッチクラスト成因モデルの現状の理解

第Ⅰ章3節で、SIP成因研究によって明らかになってきたコバルトリッチクラストの成因モデルについての概要をまとめました。コバルトリッチクラストは、海山の約500mから6,000mの海底を広く覆う鉄・マンガン酸化物です。SIP計画中に拓洋第5海山をモデル海山として、私たちは調査航海を実施してきました。第Ⅰ章3節で記した成因モデルの基になったのは、一連の拓洋第5海山の潜航調査とそれによって採取した試料の分析・解析、および、実験室でのレアメタルの吸着実験です。2015年5月には、深海調査研究船「かいれい」と7,000m級の無人探査機「かいこうMk-IV」で、初めて3,000mを超えて、水深3,500mまでのクラストの

調査を行いました（KR15-E01）。2015年9月には深海潜水調査船支援母船「よこすか」とAUV「うらしま」で、クラストの産状を明らかにするために必須である、音響による詳細な地形調査を行いました（YK15-15）。2016年1月には、「かいれい」-「かいこうMk-IV」によって、初めて5,500mまでの斜面でコバルトリッチクラストの広がりを確認し（プレスリリース2016年2月、Usui *et al.*, 2017）電磁流速計、現場化学・微生物実験装置などの観測装置を設置しました（KR16-01）。2016年の10月の航海では、調査範囲を広げるとともに、観測装置を回収し、調査によって採取したコバルトリッチクラストと共に、分析・解析を開始しました（KR16-13）。これらの調査を基にした科学的研究の結果を第Ⅲ章の各節にまとめています（図1）。



図1 拓洋第5海山における航海調査や採取試料の分析・解析によって明らかになってきた成因モデル。



コバルトリッチクラストの形成場とその産状

第Ⅰ章３節に記したように、コバルトリッチクラストは、海水から元素を濃集しながら成長する化学堆積岩です。そのため、海洋の環境変化の影響を受けやすく、地球の歴史的な海洋環境変動と海底マンガン鉱床との成因的関係を明らかにすることは、コバルトリッチクラストの成因解明には有効です。SIPにおけるコバルトリッチクラストの成因研究では、この関係について研究を進め、コバルトリッチクラストの成因を考察するヒントを探っています（第Ⅲ章１節）。従来の航海調査・研究に加え、SIPでの拓洋第５海山等の調査研究によって、コバルトリッチクラストの広域分布概要も明らかになってきました（第Ⅲ章２節）。この広域分布は、北太平洋域のコバルトリッチクラストの成因とも深く関連しています。拓洋第５海山の一連の調査によって明らかになってきた、この海山の斜面におけるコバルトリッチクラストの産状のイメージを図２に示します。平頂部は過去に海水面地殻に位置し、サンゴ礁が発達したことによる石灰岩の基盤が存在します。これは海洋プレートの移動に伴い、プレートと海山の水深が深くなり、拓洋第５海山の平頂部は現在1,000m程度になっています。平頂部から斜面に入ると、コバルトリッチクラストが火山岩露岩域を覆うようになり、それは水深5,500mまで続きます。この間、斜度が小さくなったテラス状の場所には石灰質礫を含んだ堆積物があり、堆積物の上にはマンガン団塊が見られます。図２では堆積物の露頭を強調して描いていますが、実際にはコバルトリッチクラストに覆われた斜面の割合が、テラス状の地形に堆積物とマンガン団塊が見られる場所の割合よりはるかに大きいです。第Ⅰ章４節で記している拓洋第３海山では、調査した範囲ではこのテラス状に堆積物とマンガン団塊が見られるような産状は今のところ観察されていません。この違いが意味するところは次の第Ⅱ章２節で触れたいと思います。

コバルトリッチクラストは時代と共に成長していくものですが、その成長の縞模様の各層の年代を決める方法が近年開発されてきました。例えば、コバルトリッチクラストに取り込まれたベリリウム同位体（質量数10のベリリウム同位体： ^{10}Be ）が徐々に壊れてなくなっていくことを利用した年代測定法があります（第Ⅲ章１０節）。また、地磁気のN極とS極が地球の歴史上何度も反転することがコバルトリッチクラストに記録されていますが、その記録をすでに明らかになっている地磁気の反転時期と合わせて年代を決める

方法も近年利用できることが明らかになりました。さらに、コバルトリッチクラストに吸着されたオスミウム（Os）同位体と海水のオスミウム同位体比変動とを照合して、コバルトリッチクラストの各層の年代を決める方法も実用化されました（第Ⅲ章１１節）。これらの方法によって、第Ⅰ章３節に記したように、コバルトリッチクラストは百万年に数mmという非常に遅い速度で成長することが確かめられました。このことから、厚いコバルトリッチクラストができる条件として、古い海山が生成場として必要であることがわかります。古い海山が存在するのは必然的に形成年代が古い海洋プレートの上であり、古い海洋プレートが存在する北西太平洋域は、厚いコバルトリッチクラストが存在する可能性を持つ海域と言えます。実際に拓洋第５海山には厚いコバルトリッチクラストが存在することが確認されています（第Ⅲ章３節）。

コバルトリッチクラストの鉱物・化学組成と元素濃集メカニズム

コバルトリッチクラストが、なぜレアメタルなどの様々な元素を濃集するかを明らかにすることは、品位の高いコバルトリッチクラストの期待できる海域を予測し、新たな調査技術を確立するためには重要です。そこで、拓洋第５海山で採取したコバルトリッチクラストを構成する鉱物や化学組成が、海水深によってどのように変化するか、時代ごとにどのように変化してきたかを調べてきました（第Ⅲ章４節、５節）。拓洋第５海山で採取されたコバルトリッチクラストの表層の試料については、例えば、水深が浅いほどコバルト濃度は高いことが明らかになっています（第Ⅲ章５節）。拓洋第５海山では、水深が浅い1,000mから1,500mには海水中的酸素濃度が低い酸素極小層が存在することが知られており、レアメタルなどの元素濃度は海水中的酸素濃度と関係が深いことが予測できます。コバルトリッチクラストの表層のネオジム（Nd：レアアースの１つ）の同位体比を周辺の海水と比較してみると、1,000mから5,500mのどの水深でも誤差範囲内で一致し、コバルトリッチクラストのネオジムが海水起源であることがわかります（第Ⅲ章７節）。同位体はコバルトリッチクラストの成因を知る上で有用な情報を与えることが期待され、私たちもこれまで利用されてこなかった同位体（テルルなど）によるレアメタルの起源を明らかにする試みを進めています（第Ⅲ章８節）。

また、拓洋第5海山で採取した試料中の元素の存在状態（元素の価数、吸着構造等）を放射光による高輝度のX線を用いて分析・解析を行い、その結果を実験室における鉄・マンガン酸化物への吸着実験を行って、同様の分析・解析結果との比較を行うことにより、レアメタルなどの元素がコバルトリッチクラストに濃集するメカニズムを明らかにしています。これまでに、モリブデン、タングステン、テルルなど多くのレアメタルについて濃集メカニズムが明らかになっており、基礎的な知見として重要であると共に、どのような海域でコバルトリッチクラストへの元素濃集が効率的に起きているかを予測して、調査計画に役立てることも可能になりつつあります。さらに、私たちはコバルトリッチクラストの微生物解析も行っており、コバルトリッチクラストの表面には実に多様な微生物による生態系が成り立っていることが明らかになりました（第Ⅲ章9節）。その多様性は熱水系の生態系よりも多様であることもわかってきており、コバルトリッチクラストが形成されるきっかけや、成長に影響を与えていることが予測され、今後の研究成果が待たれます。

成因モデルの役割と今後の展開

第Ⅲ章に記すように、世界をリードする研究成果が次々と出てきており、論文としての成果公表も着実に伸びてきています。コバルトリッチクラストが何者であり、なぜそこに存在するのか、なぜレアメタルなどの元素を効率よく濃集しているのか、といったコバルトリッチクラストの成因の根幹が明らかになってきました。これらの知見は、品位が高く、資源量も多い

（すなわち厚くて広がっている）コバルトリッチクラスト鉱床がどのようにできるかという謎を解明するための基礎的な知識として蓄積されており、調査技術の確立に非常に有用です。そして成因モデルの一部を利用して予測を打ち立て、調査計画を策定した実際の調査で、拓洋第3海山に厚いコバルトリッチクラストがどの水深にも広がっているという成果につなげることができました（第Ⅰ章4節）。

研究成果は世界トップレベルですが、個々の結果は第Ⅲ章に記すように科学的な側面が強く、今後はこれらの成果を吟味し、調査手法、分析・解析手法の信頼性をさらに上げて、より確実で、それによってコストも下げることでできる調査手法につなげることが肝要です。成因モデルの普遍性を確認して、調査手法（調査技術プロトコル）につなげるためには、信頼性の高いデータが必要となります。例えば、コバルトリッチクラストの化学組成は第Ⅲ章12節に記すように、必ずしも正確なデータが世に出回っているわけではなく、課題は多くあります。一方、私たちを含め、コバルトリッチクラストを含んだ海底マンガン鉱床の正確な分析値を得るための試みが広がっています。私たちは問題点をひとつひとつクリアして、誰でも正確な化学組成を得られるような分析・解析手法をほぼ完成させています。これを多くの研究者・技術者に使っていただけるように広報することも重要だと考え、現在論文、分析マニュアルを作成しています。

これらの取り組みを含め、調査技術プロトコルの作成に向けた今後の取り組みについては第Ⅱ章2節に記します。

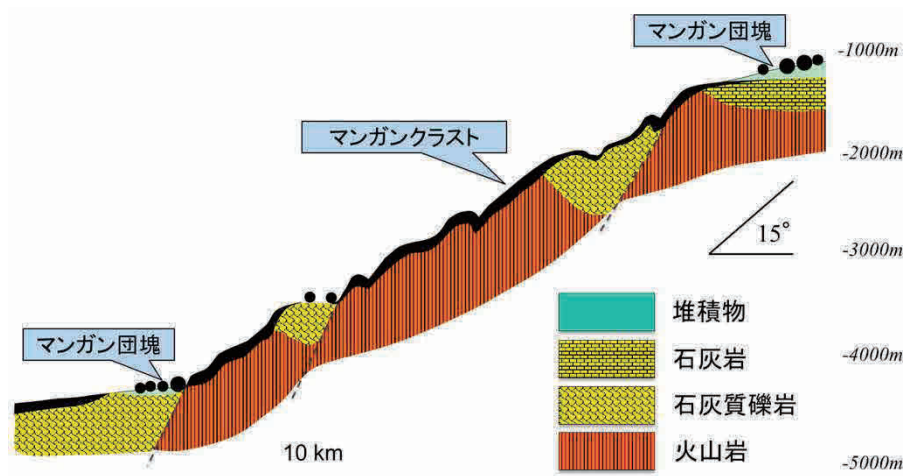


図2 拓洋第5海山の調査による1,000m-5,500mのコバルトリッチクラスト産状を参考に作成した形成場のイメージ図

参考文献：Usui, A., Nishi, K., Sato, H., Nakasato, Y., Thornton, B., Kashiwabara, T., Tokumaru, A., Sakaguchi, A., Yamaoka, K., Kato, S., Nitahara, S., Suzuki, K., Iijima, K. and Urabe, T. (2017) Continuous growth of hydrogenetic ferromanganese crusts since 17myr ago on Takuyo-Daigo Seamount, nw pacific, at water depths of 800–5500m. *Ore Geol. Rev.* **87**, 71–87.

プレスリリース：国立研究開発法人海洋研究開発機構，国立大学法人高知大学：5,500mを超える大水深に広がるコバルトリッチクラストを確認～コバルトリッチクラストの成因解明に大きな前進～，2016年2月9日(http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20160209_2/)



「次世代海洋資源調査技術」確立に向けた今後の取り組みと 実用化に向けた課題

国立研究開発法人海洋研究開発機構
国立大学法人高知大学

鈴木 勝彦
臼井 朗

海洋鉱物資源の調査技術の確立に向けて

海洋鉱物資源に含まれるレアメタルに対する期待が高まるなか、現在は、近未来の民間による商業採掘を想定した現実的な開発シナリオを準備すべき段階にあります。コバルトリッチクラストに関しても、経済産業省「海洋エネルギー・鉱物資源開発計画」において、「コバルトリッチクラストは平成40年末までに（中略）民間企業による商業化を検討」と謳われています。これらを背景として、世界的に見ても、海洋鉱物資源開発に向けた技術開発を進めようという動きは盛んです。一方、将来的な見通しなしで開発を進めるのは経済的にも将来の地球環境の保全を考えても得策ではなく、「地球・地域環境、国際協調を配慮した、賢明なる開発」（国際海洋鉱物学会 IMMS : International Marine Minerals Society のホームページより）を目指した具体的な対応が必要です。多くの先進国では、開発指針の策定の際に、科学研究に基づく基礎的な知見が重視されていることは、国際海底機構（ISA : International Seabed Authority）総会の代表団に各国の国立研究所（ドイツ地球科学天然資源研究所、韓国海洋研究院、フランス国立海洋研究所、米国地質調査所、ロシア国立第一海洋研究所などの研究者）の地球科学、生物学の研究者が参加していることから明らかです。また鉱区維持の期間には、科学研究の成果を公表することが推奨され、その結果が評価されています。今後、日本は探査・開発におけるISAへの義務を果たすだけでなく、日本がこの分野の現状のリードを守り、ISAの多様な規格・ガイドラインの策定にも積極的に寄与していくためには、SIP「海洋資源の成因の科学研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」テーマで取得した知見を科学的成果そのものとして石油天然ガス・金属鉱物資源機構（JOGMEC）の鉱区維持に利用していただくと共に、科学的成果を基にした調査技術を確立することによって、将来の民間によるコバルトリッチクラスト鉱床調査に貢献したいと考えています。

コバルトリッチクラストの調査技術プロトコル

私たちが現在まとめている海底熱水鉱床の「調査技術プロトコル」では、成因モデルによる有望海域の絞り込みから始まり、概査、準精査、精査を実行する方

法を記しています。概査では、約1万km²から約100km²への調査海域の絞り込みを目指し、音響による海底地形調査、音響による熱水プルーム調査などを行います。準精査ではさらに10km²程度までに絞り込むために、地震波反射構造（J-MARES : 次世代海洋資源調査技術研究組によるACS）や、海洋研究開発機構が特許を持っている自然電位探査を行います。これらによって、海底下の熱水鉱床の広がりを二次元的に調査します。準精査によって有望であることが明らかになった海域をさらに詳細な地震波反射構造（J-MARESによるVCS）、および、電気探査を行うことによって鉱体の位置をより正確に把握します。コバルトリッチクラストに関しても調査技術プロトコルをまとめる予定です。

一方、コバルトリッチクラストの調査技術プロトコルについては、現状では開発した技術をそのまますぐに移転する民間企業が国内には見当たらないのですが、近い将来民間企業が参入しやすいような技術開発を目指して研究開発を進めています。熱水鉱床と同様に、広域から成因研究による有望海域の絞り込みを行い、概査、準精査、精査と進んでいきますが、現在コバルトリッチクラストの調査手順を示した報告は、世界的に見てもまだありません。ここで記す調査手順は私たちが研究開発をしてきた結果から提案をするものです。これをさらに精査するとともに、さらに信頼度を上げて調査技術を確立し、SIP最終年度の平成30年度に「コバルトリッチクラストの調査技術プロトコル」としてまとめる予定です。コバルトリッチクラストの調査技術プロトコルは、海底熱水鉱床のものとは手法や調査の指針が異なります。

[私たちの提案するコバルトリッチクラストの調査手順]

1) 成因研究による絞り込み : この冊子で報告したような成因モデルに基づいて、有望な海域を複数絞り込みます。あるいは、これまでの科学調査のクルーズレポート等の報告書を調査することにより、コバルトリッチクラストの存在する海山を確認し、さらに、試料採取が確認できれば、採取試料を入手し、分析・解析を行います。それらの結果と成因モデルを照合し、有望海域の提案を行います。



2) 概査：ドレッジによるコバルトリッチクラストの存在を確認します。

3) 準精査・精査：AUV、ROV等によるリモート厚さ計測、ROVによる試料採取と試料の分析・解析をします。

上記調査手順に従うとしたら、科学研究を基に構築した成因モデルを利用した有望海域の絞り込みが重要であり、その点で成因研究の役割が非常に大きいと言えます。さらには、成因モデルによって提案する調査候補海域の選定精度が高くなればなるほど、調査コストに直接反映される調査日数を減らすなどの効率化を図ることが可能になり、民間によるコバルトリッチクラスト調査の実現に近づきます。

コバルトリッチクラストの調査技術プロトコル実現に向けた今後の課題

ある海域（必要に応じてある水深）におけるコバルトリッチクラストの資源ポテンシャル評価としては、1) コバルトリッチクラストの厚さ、2) 分布面積、3) レアメタルを含む元素濃度が重要となります。そして、これらの連続性の保証が重要になります。成因モデルでは、この3つの項目の信頼性についての科学的根拠を与えることが可能となります。そして、この3つの項目のかけ算が最大になるような条件を提示し、実際に調査すべき海域の提案を行っています。ただし、その条件は、海山選定の様な広域的鉱床探査の段階から具体的な鉱区絞り込みの段階まで様々なスケールによって異なることが予想されます。ここで重要なのは、成因モデルの信頼性です。私たちは拓洋第5海山の航海調査、試料の分析・解析、現場及び実験室での実験を基にコバルトリッチクラストの成因モデルを提案しました。

私たちの研究開発の目標である「海洋資源の成因の科学研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」の達成にはいくつかの課題があります。それは、1) 様々な海域において適用可能にするため、**成因モデルを普遍化**すること、2) **成因モデルをさらに精緻化**し、有望海域の絞り込み精度を向上することです。私たちの成因モデルは拓洋第5海山で得られた成果によるところが大きく、この成因モデルを普遍化するには、成因モデルが拓洋第5海山のみではなく、他の海域、特に北西太平洋全域にも当てはまるのかどうかを確認することは必須です。この比較によって、成因モデルの普遍化による信頼度の高い調査手法の提案を行

うことが可能になります。私たちは2017年5月に拓洋第3海山の調査航海の機会を得ました。これまでモデル海山として調査を続けていた拓洋第5海山も拓洋第3海山も共に世界的に見ても古い太平洋プレート上に形成された平頂海山ですが、拓洋第5海山は日本列島から約1,800km南東に位置し、一方、拓洋第3海山は本州周辺の排他的経済水域内、房総半島沖約350km南東という比較的日本の近海に位置し、この2つの海山は1,500kmほど離れています（第I章4節、図3）。この2つの海山のコバルトリッチクラストには、産状、化学組成等に違いがある可能性もあり、この相違を明らかにすることは、成因モデルの普遍化に重要です。さらに、成因モデルの普遍化には、これまでの調査で採取されたコバルトリッチクラストを再度見直すことが必要でしょう。私たちの調査ではROVを用いて現場で産状を観察し、その場でコバルトリッチクラスト試料採取をしているため、水深や周辺環境との対象が可能です。例えば、コバルトリッチクラストのネオジム同位体比と海水のネオジム同位体比とを比較して、レアアースの起源を明らかにした研究（第III章7節）は、水深が明らかなROVによる試料採取だからこそ、可能な研究です。一方、コバルトリッチクラストの全岩化学組成や、化学組成と鉱物組成との関連や、存在形態の解析は現場の映像観察を伴わないドレッジにより採取されたコバルトリッチクラスト試料でも可能です。SIP開始以前の調査によって採取された試料があり、それらレガシー試料の研究は成因モデルの普遍化には大きな役割をすると期待できます。私たちはそのようなレガシー試料の分析・解析も開始しました。

有望海域の絞り込みの確実性を向上させるには、成因モデルのさらなる精緻化が必須です。これには、ROVを用いた調査技術や試料採取技術の改良も必要です。また、採取した試料の分析手法の開発・改良も重要です。例えば、海底マンガノ酸化物資源の公表されている分析値が現状では不正確である現状を改善することも含みます。得られた大量のデータの解析手法も緒についたばかりです。コバルトリッチクラストのレアメタルの濃集メカニズムは、海域で得られた試料を様々な角度で分析・解析することが重要であることはすでに述べてきたとおりですが、現場での、あるいは、実験室でのレアメタル濃集実験も重要な情報を与えます。私たちの研究成果は世界をリードするレベルに達していますが、この優位性を保つためにもたゆまぬ技術開発が必要であることは言うまでもありません。

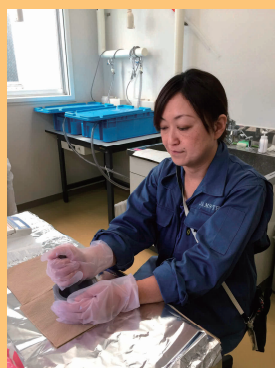


トピックス：コバルトリッチクラストの切断、粉碎、分析

16ページで紹介した航海によって採取されたコバルトリッチクラストは、成因研究のために化学分析、同位体分析を行います。採取した試料は詳細に観察した後、切断、粉碎を経て、科学分析用の粉末試料にします。粉末試料は、ここに示す写真のようにクリーンルームで化学処理をして、分析装置によって化学組成と同位体組成のデータを得ます。



様々なカッターでコバルトリッチクラストを切断



めのう乳鉢を使ってコバルトリッチクラストを粉碎



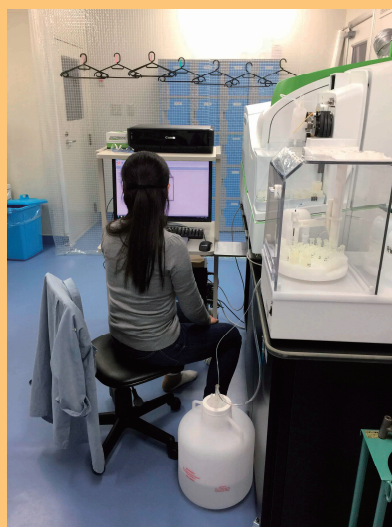
コバルトリッチクラスト試料の秤量



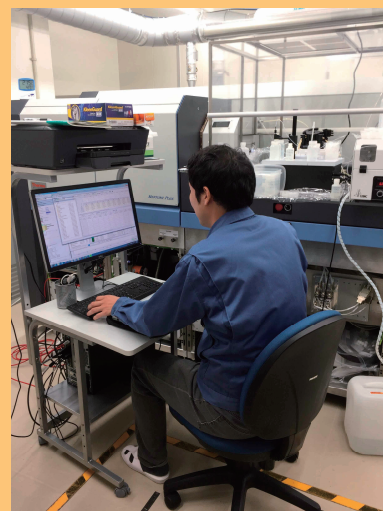
コバルトリッチクラスト試料から化学操作によってレアアースを分離



コバルトリッチクラスト試料の酸分解



ICP-MSによる化学組成分析



多重検出器型ICP-MSによる高精度同位体分析





トピックス：研究会での成果発表、アウトリーチ、人材育成

「海洋資源の成因の科学的研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」テーマで得られた研究開発成果は、国際・国内学会、研究会等で発表し、科学的知見の妥当性を吟味すると共に、専門家へのアピールを行っています。また、一般向けの成果報告会、研究機関の一般公開を通じて、広く成果を知っていただき、事業化への道筋を探ると共に、次代の海底資源調査・開発を担う研究者・技術者の育成も行っています。その様子を研究会や一般公開の写真で紹介します。
写真提供：臼井朗（高知大学）、鈴木勝彦（海洋研究開発機構）



高知大学で開かれた国際研究集会



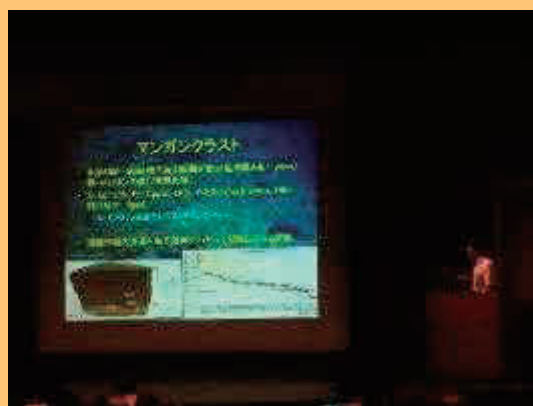
高知大学で開催した国際シンポジウムでの研究発表



高知大学で開催した国際シンポジウム後の高知県内の巡検



高知大学で開催した国際シンポジウムでの外国人研究者によるレクチャー



一般向け成果報告会



アウトリーチ活動で、一般向けに研究紹介をする高知大学の学生



高知大学の学生が、研究センターの一般公開で高校生に研究紹介

第Ⅲ章

調査手法・調査技術確立にむけた取り組みとその狙い -拓洋第5海山のコバルトリッチクラストを対象としたこれまでの成因研究成果-

第Ⅰ章では、本SIPプログラムについて紹介し、海底熱水鉱床の成因に関する科学研究の目的と概要について概説しました。第Ⅱ章では、成因モデルの現状での理解と『次世代海洋資源調査技術』確立に向けた今後の取り組みと課題について述べました。この第Ⅲ章では、本SIPプログラム発足以降、第4事業年度までに、ROV「かいこうMk-IV」を用いて、モデルフィールドとして重点的に研究を進めてきた拓洋第5海山における、調査手法・調査技術開発にむけたこれまでの成因研究の取り組みと狙い、現状での理解・進捗を紹介します。さらには、これらの研究の背景となる歴史的マンガン鉱床の形成過程などにも触れます。これは現在形成中のコバルトリッチクラストの成因の理解に大きな助けとなるものです。

本章で紹介する取り組みの大部分は府省連携の枠組みのもと、共同研究として実施されています。本章の各節の執筆者は、それらの共同研究者を代表して取り組みを紹介しています。本章の内容は本SIPプログラムの第4事業年度時点での中間的な進捗を示すもので、今後の研究開発の進展にともない内容が修正されていくものです。



拓洋第5海山の調査研究によって構築された成因モデルに基づき、房総半島沖約350kmの拓洋第3海山で採取された分厚いコバルトリッチクラスト

写真提供：臼井 朗(高知大学)



地球史とマンガン鉱床

国立大学法人茨城大学

伊藤 孝

研究背景・目的

海底マンガン鉱床は、先カンブリア時代から現在まで、様々な時代に、様々な地球科学的な背景のもとに生成したことが知られています。特に、大気の酸素濃度が急上昇した原生代の大酸化イベント、世界の至るところで海がよどんでしまった白亜紀の海洋無酸素事変など、全地球規模の環境変動が起こった際に、資源として利用可能な大規模マンガン鉱床が生成しました（臼井ほか、2015）。

本研究では、かつて海洋であった場所で形成され、現在、陸上で観察できるマンガン鉱床を研究対象として、生成年代・生成メカニズムを明らかにすることを研究の目的と決めました。ターゲットとしたのは、青森県深浦に分布する北一鉱床・丸山鉱床です（図1）。東北日本の日本海側には多数のマンガン鉱床が分布し、戦前戦後にかけ鉱山開発がなされてきました。これらの鉱床は、含まれる地層の対比により、東北地方にマングローブも生息した、温暖な中新世の西黒沢期に形成されたと考えられてきました（盛谷、1968）。成因についても様々な意見が提案されています。これらの鉱床については、1960年代までに多くの研究がなされましたが、海洋の研究が進んだ、現在の目で見直し、特に、鉱床の生成と環境変動の関連、現在注目されているマンガングラストとの比較検討を行いました。



図1 北一鉱床のようす。厚さ数10 cmにおよぶマンガノ酸化物の層からなる。

これまでの成果

青森県深浦地域の丸山鉱床・北一鉱床において、野外観察、試料採取を行い、微化石層序年代、ジルコンU-Pb年代の検討が終了しています（Ito *et al.*, 2017）。これらの鉱床が、日本海の拡大も一段落し、いわゆるグリーンタフ活動も収まってきた時期に形成された可能性が高いようです。私たちの研究結果を、様々な研究者による周辺地域の層序・古海洋学的な研究、および日本海における深海掘削研究などの成果と統合し、以下のようなストーリーを編みました（Ito *et al.*, 2017）。

これらの鉱床が形成された約1200万年前の日本海は、地形的に、中深層域が太平洋と切り離され、海水の行き来が滞りましたが、表層はつながっていました。結果、表層は攪拌され溶存酸素に富んでいます。中深層はよどんで酸素が乏しい、という海洋構造が成立しました（例えば、Tada, 1994）。そのような化学環境でマンガンは可溶であり、中深層域が溶存マンガンの富む「マンガノ酸化物液」となってしまいます（例えば、Dellwig *et al.*, 2010）。このような濃厚な「マンガノ酸化物液」が丸山鉱床・北一鉱床の起源となっている可能性があります（Ito *et al.*, 2017）。

これは先に紹介した海洋無酸素事変の際の大規模マンガン鉱床のでき方と同じで、一般に「バスタブリング型鉱床」と呼ばれるものです（図2）。当時の東北日本では、海洋無酸素事変のミニチュアが成立していたといえるでしょう。

女川期の東北日本周辺に広がる深層域では、溶存酸素がないため底生生物が棲めず、結果として層理面がきれいに残る細粒の堆積物が広く分布していました。それらは有機物に富み、現在、新潟県でとれる石油・天然ガスの根源岩となっています。一方、地形的に浅く、かつ陸源の碎屑物の供給が少ないところでのみ、マンガン鉱床が形成されました（北里、1983）。環境要因が資源の起源となっている好例です。

本報告にあるように、中新世の拓洋第5海山やその他の太平洋の外洋域では、100万年で2~3mmの速度でマンガングラストが成長していました。これらは「広く薄いマンガン鉱床」と言えるかもしれません。

本研究の結果は、それと同じ時代、全く異なる環境が当時の東北日本周辺には成立したことを示しました。成層化した海洋の富酸素部分に顔を出した高まりで、厚いマンガン鉱床が作られる。先の言い方に基づけば「狭く厚いマンガン鉱床」が丸山鉱床・北一鉱床と言えそうです。

将来の可能性・今後の課題

地球環境問題と資源問題、通常は全く別の問題として議論されるのが常です。本研究の成果は、これら両者が決して切り離して議論すべきものでなく、密接に関係した問題であることを示唆しています。

「広く薄いマンガン鉱床」、「狭く厚いマンガン鉱床」の成因を示しましたが、当然ながらこの両者では、鉱床探査・採鉱の面で全く戦術が異なってきます。両者の分布が地球史を通し、どのような時空分布を持つのか。サイエンスの面でも、金属資源の面でも第一級の課題と言えるでしょう。

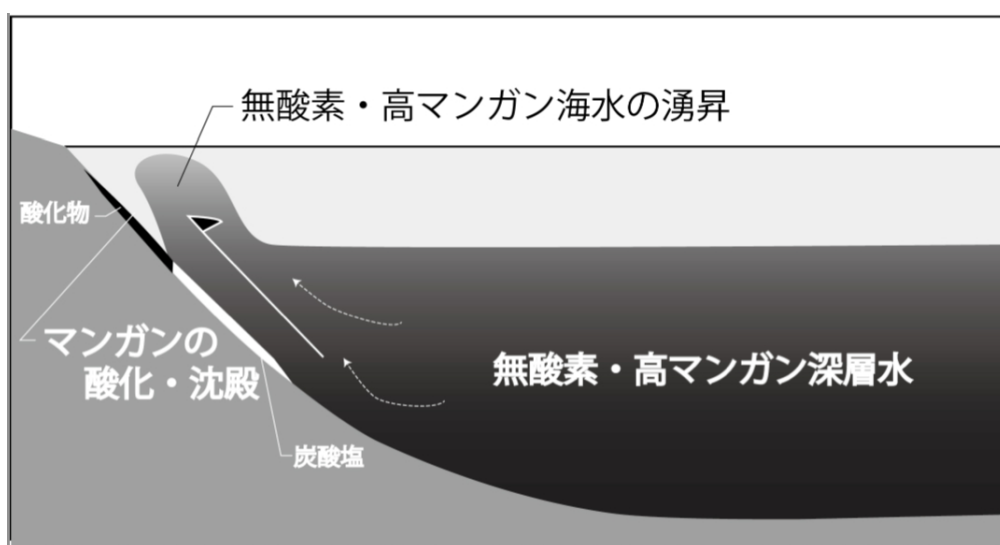


図2 パスタブリング型マンガン鉱床の生成メカニズム
(臼井ほか、2015より)。

参考文献：

- Dellwig, O., Leipe, T., März, C., Glockzin, M., Pollehne, F., Schnetger, B., Yakushev, E. V., Böttcher, M. E. and Brumsack, H. J. (2010) A new particulate Mn–Fe–P-shuttle at the redoxcline of anoxic basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**(24), 7100-7115.
- Ito, T., Orihashi, Y., Yanagisawa, Y., Sakai, S., Motoyama, I., Kamikuri, S., Komuro, K. and Suzuki, K. (2017) Timing of Neogene Manganese Deposit Formation in the Paleo-Japan Sea, northeast Japan. *Abstract of the 2017 AGU Fall Meeting*, submitted.
- Matsumoto, R. (1992) Diagenetic dolomite, calcite, rhodochrosite, magnesite, and lansfordite from Site 799, Japan Sea—Implications for depositional environments and the diagenesis of organic-rich sediments, Pisciotta, K. A., Ingle, J. C., Jr., von Breyman, M. T., Barron, J., et al., 1992. *Proc. Ocean Drill. Program: Sci. Results* **127/128**, Pt. 1, 75-98.
- Tada, R. (1994) Paleooceanographic evolution of the Japan Sea. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* **108**(3-4), 487-508.
- 臼井 朗・高橋嘉夫・伊藤 孝・丸山明彦・鈴木勝彦 (2015) 海底マンガン鉱床の地球科学, 東京大学出版会, 264pp.
- 北里 洋 (1983) 底生有孔虫化石群集からみた中期中新世初頭の東北日本弧の海底地形, 鉱山地質特別号 **11**, 263-270.
- 盛谷智之 (1968) 地域地質研究報告5万分の1図幅「深浦地域の地質」, 地質調査所, 57p.



コバルトリッチクラストの広域分布概要

国立大学法人高知大学

臼井 朗

海底マンガン鉱床の多様性と地球科学

世界の海洋底でのマンガン鉱床（クラスト、団塊）の分布・産状は変化に富んでいます。全くそれが見られない海底から、1m²当たりの重量が100kgを超えるところまで様々です。その多様性の要因としては基盤岩、底質の地質構造発達、堆積環境変遷、海洋循環の変動などが強く関係しているようです。その要因を考える上では、生成プロセスとして、これらの海底マンガン鉱床は数百～数千万年オーダーの地質時代にわたってゆっくりと積層した堆積起源物質であり、陸上には種類の鉱床タイプがない、ということが重要です（臼井、2010；臼井ほか、2015）。

北西太平洋の優位性

コバルトリッチクラストやマンガン団塊は、決して特殊な海底環境にだけ偏って分布するのではなく、深

海底の広範囲に、長い地質時代を通じて産出します。鉄・マンガン酸化物（団塊も含む）は、現在の世界七つの海すべてにおいて発見されています。ある程度の広がり期待できる海域は、堆積物が少なく露岩域が多い海山群、海山列、などの地形的高まりであり、北西太平洋に密集する白亜紀～ジュラ紀に生成した海山群や海山列、に広く分布します。インド洋や、南大洋と大西洋の一部の地形的高まりにも記載されていますが、太平洋に比べると産出がまれです。世界の海洋を概観するとコバルトリッチクラストは北太平洋に最も多く分布すると考えて間違いありません（図1）。SIP成因研究のモデル海山である拓洋第5海山や日本をはじめ先進諸国の探査鉱区はこの区域に集中しています。その理由は海底火山活動による海山群、海山列が密集していることにあります。特に、日本の東方～南東方の、小笠原諸島-マリアナ諸島へ続く長い島弧・

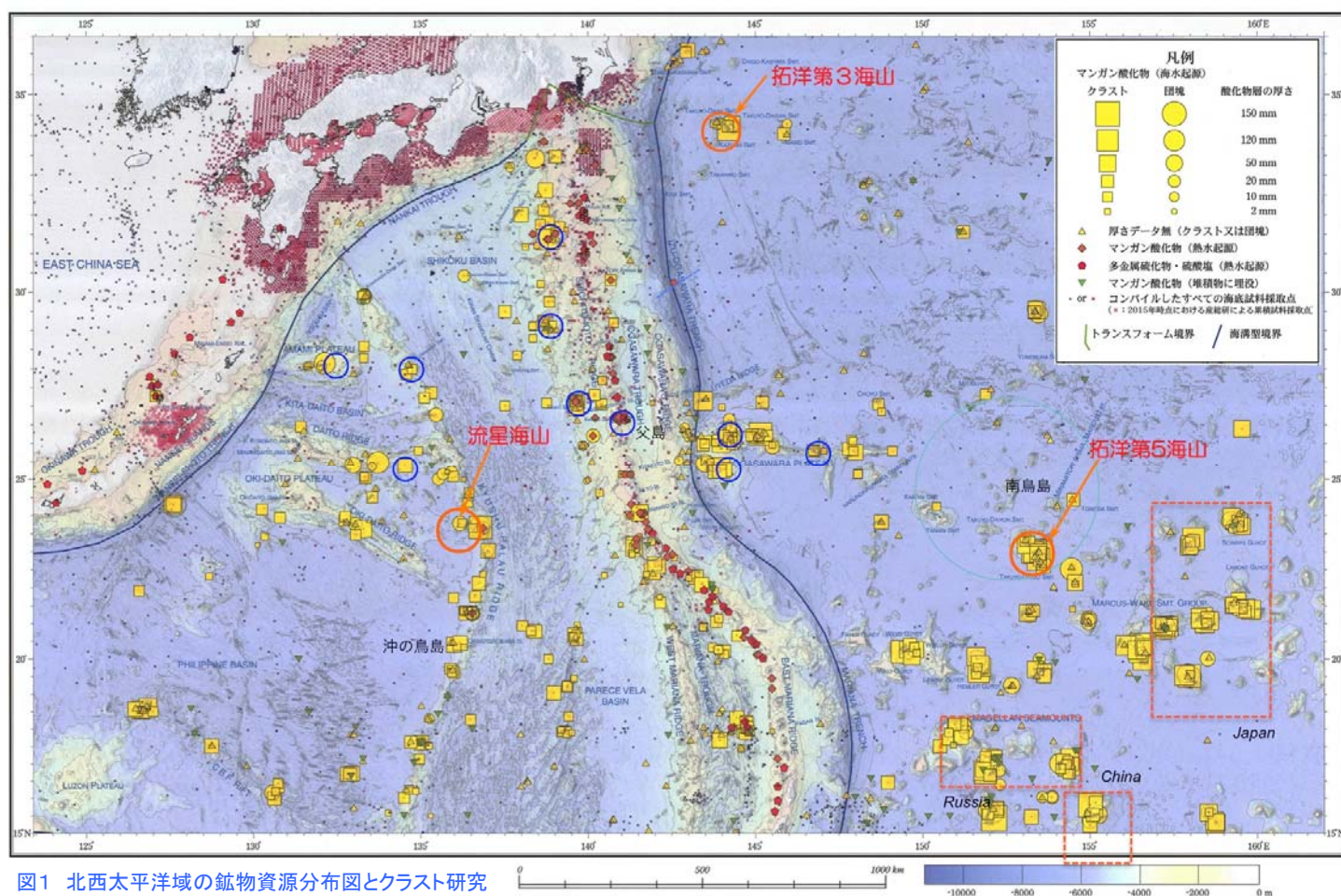


図1 北西太平洋域の鉱物資源分布図とクラスト研究のモデル海山（岸本ほか、2017を臼井改変）。



海溝の東方からハワイ諸島に至る広い海域は、中央太平洋海山群といわれる海山密集域であって、北西太平洋は世界の海洋地殻のなかで最も年代が古く約1億5千年以上前に遡ることがわかっています（図2）。

分布・産状の特徴

酸化物層の厚さは1mm程度の薄い被覆から最大20cm厚のクラストまで変化に富み、水深500mを超える深海域に広く分布します（図2、臼井ほか、2015）。しかし10cmを超えるクラストはそれほど多くなく、

鉱床規模の広がりを持つクラストは5cm程度が一般的です。もし海底一面を覆うとすれば、鉱石の湿比重1.8を仮定してその濃集率は90kg/m²となり、これは団塊の最大値40kg/m²を大幅に上まわっています。図3には私たちのデータに基づいて、基盤岩の年代とマンガンクラストの厚さの関係を示しました（岸本ほか、2017）。古く安定な基盤岩の存在がコバルトリッチクラストの成長に不可欠であることが明解です。山頂にはしばしば特徴的なサンゴ礁起源の平坦面が見られることがあります。これら海山の露岩域には、ほぼ例外無くコバルトリッチクラストが分布していることがわかってきました。特に、赤道から離れて水没した海山の多い北西太平洋にマンガンクラストが発達している傾向がみられます。その大きな理由は海底の地質学的特徴を示す海底地形の特徴に関係しています。つまり、クラストや形成には堆積物の貯まりにくい地質環境が必要条件です。反対に、鉄・マンガン酸化物が全く認められない海域もあります。激しい地質変動帯あるいは堆積環境では鉄・マンガン酸化物が濃集することはほとんどありません。大陸棚や遠洋域の海洋島周辺、海溝や沿海の海盆、環太平洋などの活動的な海底火山帯、赤道帯の石灰質プランクトンの生産域などが良い例です。

今後の課題

このような広域的な分布の様子が知られるようになったものの、近年のSIPの研究などによる詳細スケールの現地調査において、短いスケールの産状変化も

予想以上に頻繁であることもわかってきました。日本は1985年以降継続的に調査研究を実施している数少ない先進国であり、さらに貴重な調査実績を重ねています。

参考文献：

臼井朗 (2010) 海底鉱物資源-未利用レアメタル資源の探査と開発-。オーム社。
臼井朗、高橋嘉夫、伊藤孝、丸山明彦、鈴木勝彦 (2010) 海底マンガン鉱床の地球科学。東京大学出版会。
岸本清行、臼井朗、山岡香子、湯浅真人、鈴木淳、西村昭 (2017) 日本周辺海域鉱物資源分布図（第2版）。産業技術総合研究所特殊地質図シリーズ n.33。

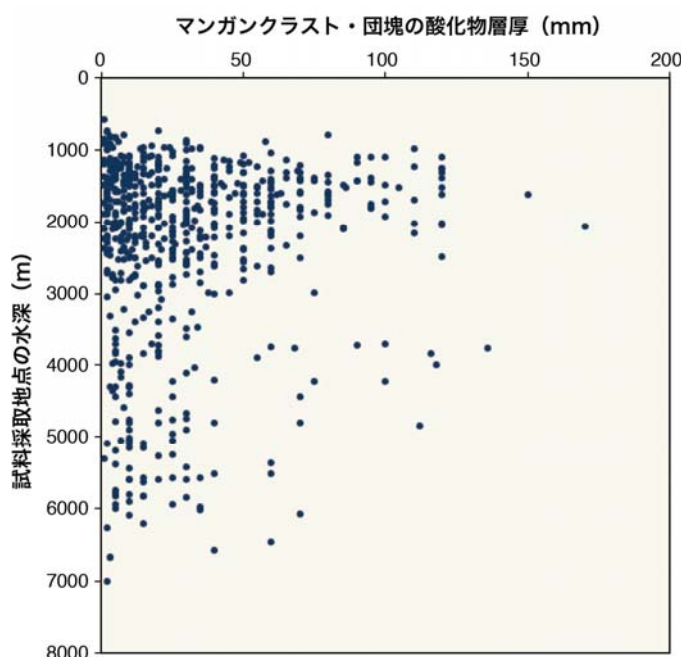


図2 マンガン鉱床（クラストと団塊）の酸化物層厚と採取水深（岸本ほか、2017を臼井改変）。

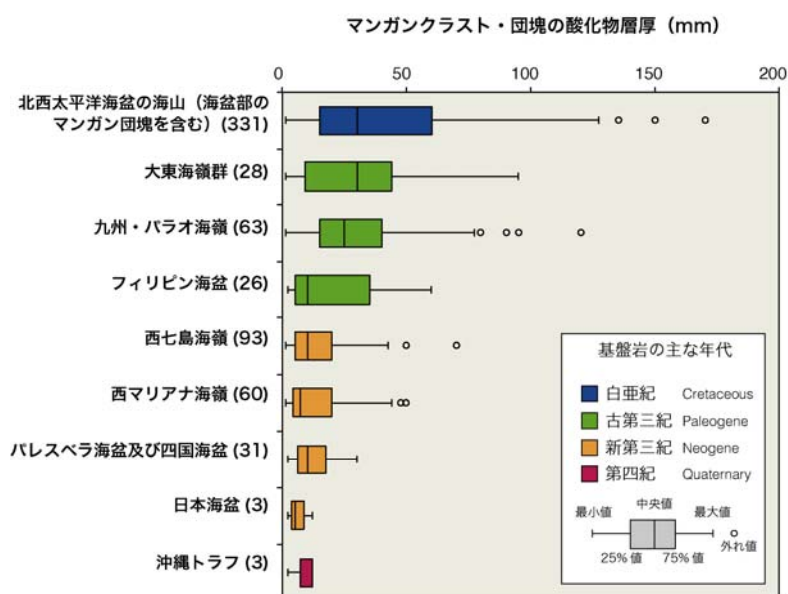


図3 マンガン鉱床（クラストと団塊）の酸化物層厚と基盤岩年代（岸本ほか、2017を臼井改変）。



拓洋第5海山におけるコバルトリッチクラストの分布と産状

国立大学法人高知大学
国立研究開発法人海洋研究開発機構
国立研究開発法人海洋研究開発機構

臼井 朗
飯島 耕一
加藤 真悟

成因研究のモデル海山としての意義

西太平洋は世界の海洋のなかでも、大変多くの海山が密集する特異な海域です。特に南鳥島の南方からカロライン諸島まで、東西は伊豆－マリアナ海溝からウェーク島に囲まれた広大な海域は、西太平洋海山地域とも呼ばれ、幾つかのホットスポットによって白亜紀前期（1億年以前から7,000万年前まで）に生まれた海山の集まりです（Koppers *et al.*, 2003）。この海域の海山の多くは、頂部が平坦な平頂海山であり、平坦面の長軸は100kmを超えることもあります。海山の露岩域には、しばしば数cmから10数cm厚の鉄マンガン酸化物層が発達しています。その酸化物には、多種の有用金属元素（コバルト、ニッケル、テルル、白金、レアアースなど）が含まれているため、この海域には、日本を始め、ロシア、中国などが、将来の資源開発を前提として、専有探査鉱区の探査が行われています。

拓洋第5海山は（図1）、南鳥島から約150kmの日本の排他的経済水域（EEZ）内に位置し、典型的な平頂海山であり、古くからコバルトリッチクラストの調査が行われてきました（東海大学、1990）。西太平洋海山地域に含まれる、この海域で最も大規模な海山の1つです。約1億年前の白亜紀に生成した複合火山が侵食され、さらに炭酸塩リーフが水没したものであり、クラストの産状も知られていました。日本のEEZ内に位置し、日本の専有鉱区からたった400kmしか離れていないことも重要なことです。私たちは2009年から、ROVを用いたクラストの研究航海を行っており（NT09-12）、拓洋第5海山をこの海域の標準的、典型的な海山として注目していました。SIP研究では、優良なコバルトリッチクラスト鉱床が分布する遠洋域の海山の1タイプとして、調査対象に選びました。

研究の概要

この研究課題では、遠洋域の典型的な平頂海山におけるコバルトリッチクラストの分布・産状、組成、成長環境などを調査し、その成因研究を通じて、局地的スケールの地域変動パターンあるいは鉱石としての不均質性、地域特性などを把握することを目的とし

た。つまり、鉱床の質と量を規制する地質学的なパラメータを解き明かし、新鉱床の発見、絞り込み、資源評価に貢献することを目指しています。そのために、鉱床の生成プロセス、成長史、金属濃集のメカニズムなどを、現地調査と地球科学的な分析・解析によって明らかにすることが研究の目標です。

現地調査では、船上からの地形の音響探査と、地質試料の採取、海底での採取試料の産状観察、物理計測等を行い、採取試料について化学的・鉱物学的・成長構造の記載を行いました。その多様なスケールの（広域的、地域的、水深方向、年代方向などの）性状の多様性、変動パターンを把握することが最も重要です。例えば、試料の厚さ（海域の総重量）と金属品位（濃度）を測るだけではなく、地質、水深、生成時期による成長速度、鉱物・化学組成、微細成長構造などの変化のパターンを明らかにすることが目的です。物理的性状（形状、厚さ、核・基盤岩、物性、堆積物分布）、形態（成長構造、厚さ、微細構造）、鉱物・化学組成の時間変化、海域特性、成長年代などのあらゆる要素を整えることが研究の概要となります。

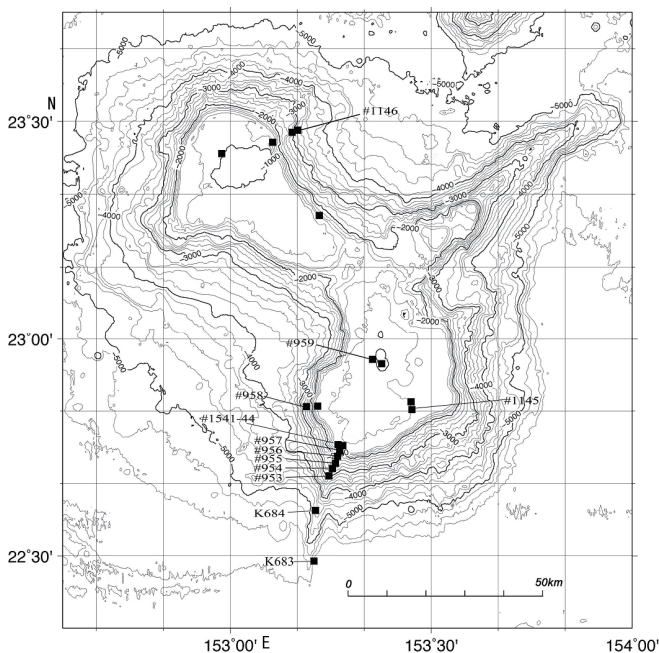


図1 拓洋第5海山の地形、ハイパードルフィンおよび「かいこう」により実施されたROVによるクラストの調査地点。

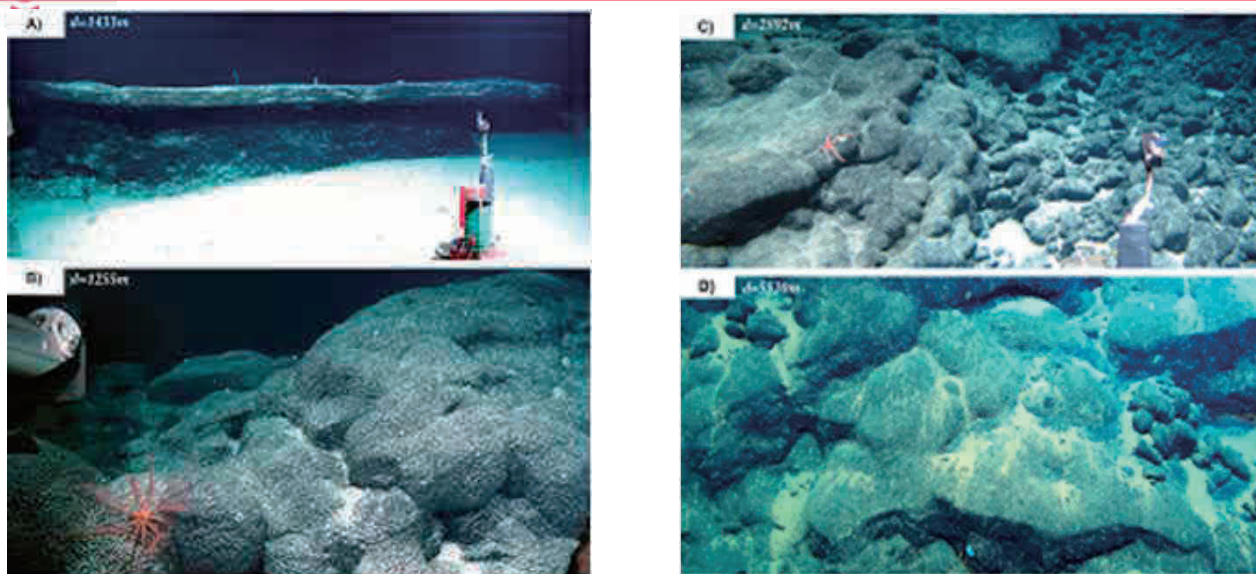


図2 拓洋第5海山の南尾根の典型的なクラストの産状。基盤岩の形態を基本として、水深による表面構造の特徴も認められる (Usui *et al.*, 2017)。

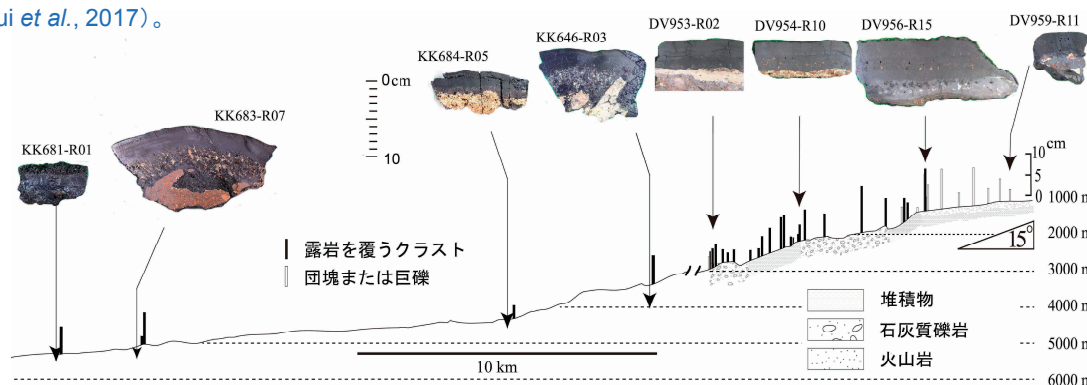


図3 拓洋第5海山の南尾根(水深1,000m~5,500m)で採取されたマンガンクラストとおよびその厚さ分布 (Usui *et al.*, 2017)。

科学的実態の把握

SIP航海は3年間を通じて4回実施され (KR15-E01、YK15-15、KR16-01、KR16-13) 現場調査と室内分析の結果に基づいて、次の様な事が明らかとなっています。

- 1) 分布：平頂部の地形的高まりから、肩部1,000m~5,500m (水深) の海底斜面には基盤岩の露頭が広がり、この岩石は黒~茶褐色の鉄マンガン酸化物によって覆われていること (図2、Usui *et al.*, 2017)。
- 2) 露岩は概ね14°以上の急勾配の斜面に顕著に発達し、堆積物や斜面崩落物を除くと、ほぼ全面が鉄マンガンクラストに覆われていること (図2、図3)。
- 3) これらのクラストは概ね新第三紀と言われる2千万年以前から、ほぼ全水深帯において成長を続け、現在もなお成長を続けていること (Sato and Usui, 2017)。

- 4) 副成分の有用元素の濃度は、水深方向におおきく変化し、その変動は元素によって異なっていること。

以上は成因解明に重要な成果であると同時に、資源探索、資源評価にも有効に活用されるでしょう。

資源開発技術、鉱床探索への適用

将来の資源探索を目指して、新規の海域での資源分布予想、優良鉱区の絞り込み、海域の資源ポテンシャル試算などにおいては、複数の調査地点の分布・産状データを用いて、その間の海域の分布産状を内挿したり、新鉱床の探索などに活用されます。これらの科学的基礎データや成因研究の成果は、予測や推定を行う際に、大きな信頼すべき根拠として有用且つ不可欠といえることができます。

参考文献：Koppers, A.A.P., Staudigel, H., Pringle, M.S. and Wijbrans, J.R. (2003) Short-lived and discontinuous intraplate volcanism in the South Pacific: Hot spots or extensional volcanism? *Geochem., Geophys., Geosyst.* **4**, 1-49.

Sato, H. and Usui, A. (2017) Metal flux as an alternative parameter in evaluating the resource potential for Co-rich ferromanganese crusts. *Mar. Georesour. Geotechnol.* in press.

Usui, A., Nishi, K., Sato, H., Nakasato, Y., Thornton, B., Kashiwabara, T., Tokumaru, A., Sakaguchi, A., Yamaoka, K., Kato, S., Nitahara, S., Suzuki, K., Iijima, K. and Urabe, T. (2017) Continuous growth of hydrogenetic ferromanganese crusts since 17 Myr ago on Takuyo-Daigo Seamount, NW Pacific, at water depths of 800–5500m. *Ore Geol. Rev.* **87**, 71-87.

東海大学CoRMC調査団 (1990) 海底の鉱物資源図鑑, 東海大学出版会。



拓洋第5海山におけるコバルトリッチクラストの微細層序、成長構造、鉱物組成

国立大学法人高知大学

臼井 朗

クラスト「微細層序学」のレガシーコアとしての重要性

拓洋第5海山は、太平洋プレートの西端に位置する大型の平頂海山です。第Ⅲ章3節に記したとおり、海山の平頂部から斜面にかけての露岩域は全て、厚く、広くコバルトリッチクラスト（一部マンガン団塊）に覆われています。この産状は北西太平洋域の海山のタイプであることに間違いありません。私たちは2009年から初めてROVを使った系統的なクラストの現場調査を行い、その後試料の総合的な分析・解析を実施しており、SIP課題でもこの海山を鉱床モデル海域として、地球科学的研究を行っています。この節では、主にクラストを化学堆積鉱床として見たて、鉱石としての不均質性の記載について知見を整理します。SIPのコバルトリッチクラスト成因研究課題の目的である、多様性の把握とその規制要因の解明のための重要な基礎データとなります。

研究の概要

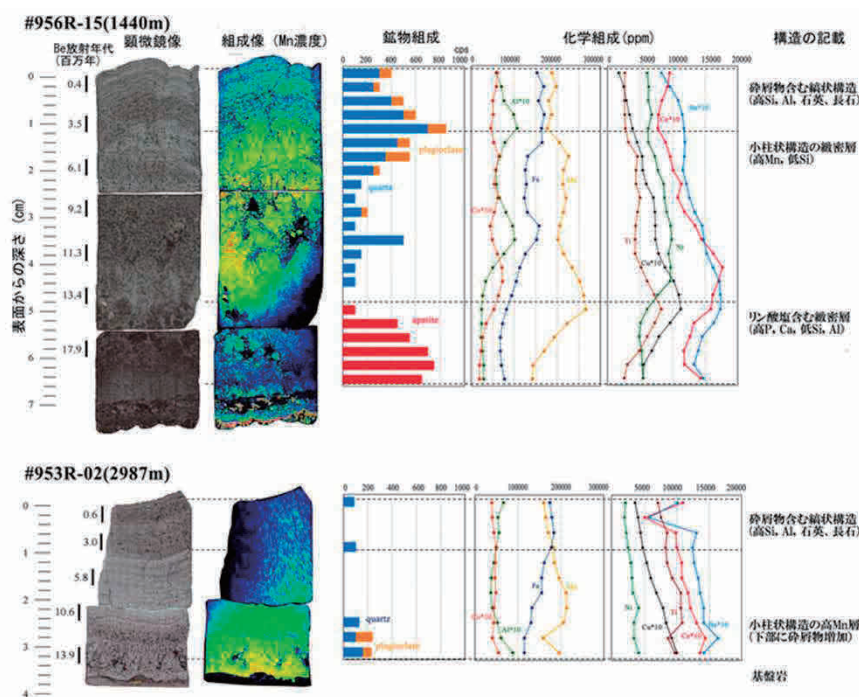
これまでの研究によると、クラストを構成する金属元素の多くは、沈殿物もしくは溶存態として海水中に存在するものが、百万年～1千万年のスケールでゆっくりと安定な露岩に連続的に沈積したものと理解されています。長い地質時間を経て累重した板状の被覆物をクラストと呼び、同じく核を中心に塊りを形成した

ています。クラストの成長速度を考慮すると、堆積物を1/1,000に圧縮したような産状であるため、鉱床、鉱石としては、陸上鉱床には同様の成因タイプが見当たらない特殊なものです。

クラストの成長期間には海底環境の変動やイベントにさらされているので、まさに圧縮された海洋堆積物コアに例えることができます。従って、クラストを記載するためには、年代とともに変化していく構造、構成物質、元素組成などの特徴を明らかにすることが必要です。私たちはこれを海底マンガン鉱床の微細層序と呼び（臼井、1998）、クラストの記載に不可欠であると考えています。

時系列変化から読み取れること

拓洋第5海山での調査結果と採取試料はこの目的には最適であり、現状では唯一と考えています。つまり、水深1,000m以浅の平頂部から深海底までの広い水深帯において、海底の最表層から得た非破壊・非接触のクラスト試料について、年代測定、鉱物・化学組成分析、成長構造観察などを行いました。その成果は、本誌第Ⅲ章の各節で報告しています。記載すべき重要な項目とその分析手法の有効性を検証し、コバルトリッチクラストの標準的な記載手法を提案することを検討中です。その事例として、拓洋第5海山の二つの水深で採取された試料の微細層序を図1に示します。



一般的には、最初に肉眼的特徴（微細構造、組織、物性、色調など）と化学組成に基づいて、成長組織の分帯を行います。試料間の対比が重要ですが、試みても単純には一致しないことがわかります。顕微鏡スケールの成長構造（図2に例）と肉眼的な層構造とは必ずしも一致しません。一方、元素濃度の時系列のトレンドは共通する傾向が見られます。どうやら、試料個別の局地的要因と海洋規模の要因が重なっているようです。

図1 拓洋第5海山の2地点（水深1,440mと2,987m）で採取されたコバルトリッチマンガンクラストの微細層序の例。（Usui et al. 2017, Fig.9を一部改変）。構造と化学組成に基づく必ずしも層序の対比は成り立たないことがわかる。

組成や構造から読み取れる変動や周期と環境と対応づけることが、研究の最終目標です。ミランコビッチサイクル、深層大循環、大陸の配置や移動、海山の成長史、深層大循環、プレートテクトニクス、隕石衝突、超新星爆発等との関連などが指摘されていますが、具体的に検証された例は非常に少ないのが現状です。私たちは酸素極小層の膨縮、氷期-間氷期の海洋循環、地磁気の逆転などとの対比の可能性を示しました (Nishi *et al.*, 2017; Oda *et al.*, 2011)。今後、拓洋第5海山の他に、第二のモデル海域である、拓洋第3海山などのクラストと合わせて、微細層序学の意義をさらに具体的に提示したいと考えています。

鉱床探査、資源評価への適用

クラストの微細層序学的記載の意義は、地球科学分野における海洋環境変遷の解読にとどまらず、現実の資源開発を目指した探査活動、資源評価、さらに選鉱・製錬等の処理技術にも大きな貢献が期待されます。陸上には類似の鉱床タイプが存在しないコバルトリッチクラストの探査、開発においては、新たな探査指針、評価法と処理技術が求められています。新鉱床の探査については、その鉱床モデルを確立することによって、新鉱床の予測、推察が可能となり、資源的価値の評価基準（クライテリア）を示すことが出来ます。また構成鉱物の基礎的記載やレアメタルの存在形態解明によって、クラスト鉱床の鉱石処理法の最適化、コスト低減、採鉱技術の開発などにも大きく貢献されることは十分予測出来ると考えています。

例えば、鉱床の連続性を予測、保証することは、資源としての価値を高めることになります。Sato and Usui (2017) によると、微細層序に基づいた金属フラックスの計算結果を用いて（図3）、深い水深帯や近傍海山での鉱床の性状を予測し、究極資源量の試算が可能となります。ほかに、鉱石（クラスト）へのズリ（基盤岩や堆積物）の混入量や性状の予測など、より現実的な基礎的情報を提供することができると考えられます。

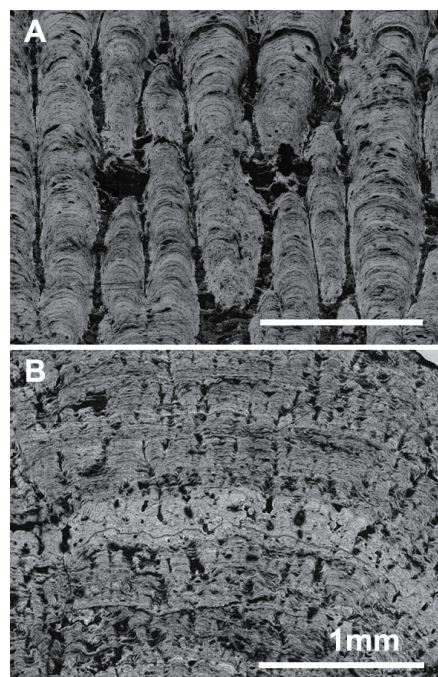


図2
微細成長構造の顕微鏡写真。

A)しばしば見られるストロマトライト様の柱状構造。

B)成層の綫状構造。

何れも肉眼的には観察できない。

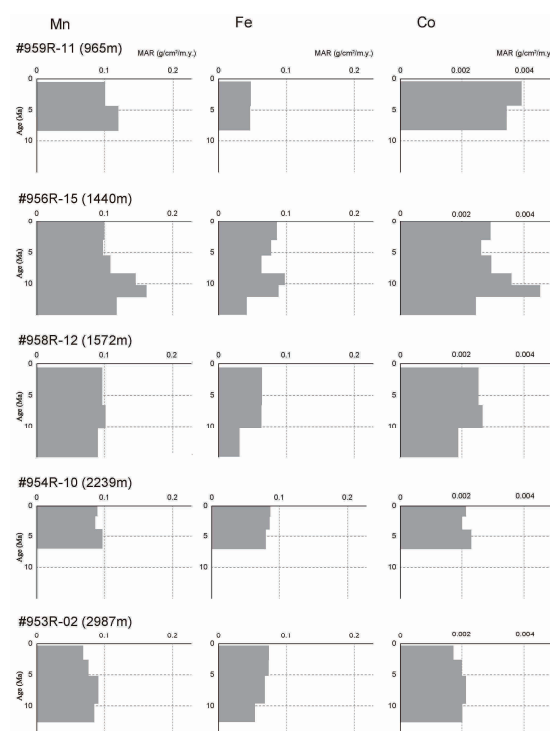


図3 金属フラックス(濃集速度)の時代変化の例(Usui *et al.* 2017, Fig10)。年代によるフラックス変動は小さく、誤差範囲において連続的な蓄積を示す。

- 参考文献：Nishi, K., Usui, A., Nakasato, Y. and Yasuda, H., Yasuda (2017) Formation age of the dual structure and environmental change recorded in hydrogenetic ferromanganese crusts from Northwest and Central Pacific seamounts. *Ore Geol. Rev.* **87**, 62-70.
- Oda, H., Usui, A., Miyagi, I., Joshima, M., Weiss, B.P., Shantz, C., Fong, L.E., McBride, K.K., Harder, R. and Baudenbacher, F.J. (2011) Ultrafine-scale magnetostratigraphy of marine ferromanganese crust. *Geology* **39**, 227-229.
- Sato, H. and Usui, A. (2017) Metal flux as an alternative parameter in evaluating the resource potential for co-rich ferromanganese crusts. *Mar. Georesour. Geotechnol.* in press.
- Usui, A., Nishi, K., Sato, H., Nakasato, Y., Thornton, B., Kashiwabara, T., Tokumaru, A., Sakaguchi, A., Yamaoka, K., Kato, S., Nitahara, S., Suzuki, K., Iijima, K. and Urabe, T. (2017) Continuous growth of hydrogenetic ferromanganese crusts since 17 Myr ago on Takuyo-Daigo Seamount, NW Pacific, at water depths of 800–5500m. *Ore Geol. Rev.* **87**, 71-87.
- 臼井朗 (1998) マンガンクラスト、マンガン団塊に海洋環境の変遷が記録されているか？地質ニュース. **529**, 21-31.



拓洋第5海山におけるコバルトリッチクラストの化学組成

国立大学法人高知大学

国立研究開発法人海洋研究開発機構

臼井

朗

鈴木

勝彦

拓洋第5海山のクラストの重要性

拓洋第5海山は、北西太平洋域に数ある海山のなかでも大型の海山で、平頂部から斜面にかけて露岩域が広がっているという特徴があります。その露岩に伴ってコバルトリッチクラストが分布することは1990年代から知られていました（東海大学、1990ほか）。さらに、その後のROV調査（「ハイパードルフィン」NT09-02航海や近年の「かいこうMk-IV」KR15-E01、YK15-15、KR16-13：SIP航海）などによって、この海山には平頂部にも露岩が多いこと、また1m²あたり100kgを超える厚いクラストが広く分布すること、などもわかってきました。さらに、このような産状は、南鳥島周辺に分布している、類似の形成史を持つ海山にも当てはまると予想できます。事実、日本、中国、韓国もこの海域にコバルトリッチクラストの専有探査鉱区を設定しています。しかし一方で、その化学組成の変動パターン、鉱石としての不均質性にかかわる調査結果はほとんどありませんでした。SIPのクラスト成因研究課題においては、その多様性の変動の様子とその規制要因を明らかにすることを目的として、調査と解析を行ってきました。

研究の概要

有用元素を含む金属元素の含有量または濃度（資源探査の分野では“品位”という言葉を使う事も多い）を実用的に定義することはなかなか困難であり、科学研究や資源探査の分野でも、標準的な分析法や評価法は確立されていません。過去の内外の論文を紐解くと、秤量のベースさえも統一されておらず、風乾ベースのほかに、110℃加熱乾燥、LOI（Loss on Ignition：灼熱）ベースなどの例があり、相互比較も簡単ではありません。私たちはまずは、風乾した試料をベースとして、化学分析（ICP発光分光、原子吸光、ICP質量分析、蛍光X線分析など）を行い、組成の変動の特徴記載や試料間の相互比較に、金属元素と主成分のマンガンの比率を用いることにしました。近年の調査研究においては、1）平頂部から水深5,000mを超える深海底に至る化学組成の地域変動、2）鉱石の不均質性におおきくかわる金属元素含有量の時間変化に注目して、その多様性の概要を明らかにします。分析手法の詳細は（第Ⅲ章12節）をご参照下さい。

化学分析の結果

海水起源であるコバルトリッチクラストは、周辺の海水の性質、組成、物性などとの関連が予想されるため、水深方向におおきく変動するパラメータ（水深、温度、圧力など）を検討する必要があります。

まずは、クラストの表層部分を対象として、地域的な変化を浮き彫りとするために、水深900m以浅から水深5,500m以上まで、露岩の上位のクラストを採取して分析しました（第Ⅲ章4節）。その分析値は図1と表1に示します。全岩化学組成は、過去の北西太平洋の海山から採取された試料も含めて予備的な化学分析を行い、過去のデータベースと比較しました。北西太平洋の約200地点以上から得た試料の濃度分布と比較すると（図1）、拓洋第5海山のクラストで、ほとんどの元素について、その変動の中央値付近の値をしめしており、全体として、ややコバルトに富み、マグネシウムに乏しい傾向も認められました。この特徴は、典型的な海水起源のコバルトリッチ・鉄マンガングラストと言うことができます。すなわち、鉱床としても成長が遅い化学堆積岩としても、北西太平洋遠洋域の海山を代表する、典型的な海水起源クラストであることが明らかになり、成因モデル構築のための科学研究の対象フィールドとしても、調査技術の検証フィールドとしても適切であることが確認されました。

次に、本海山における化学組成の地域変化の様子を明らかにするため、平頂部から南へ延びる尾根において、水深による組成変化を調べました。その結果、多くの元素において水深との相関が認められました。図2には水深で約50m毎のクラスト表層サンプルの、化学的特徴の変化を示しました。この図では、含水率や堆積物成分比の変動を除去するため、主成分Mnに対する比をもって金属元素濃度を規格化しました。多くの金属元素は水深増加に対して線形の変動を示すことがわかり、また、主成分の鉄マンガンの比と水深との正相関が認められ、反対に特にコバルトの負相関が顕著です。このことは、コバルト組成変動が、コバルトの海水中で化学形態あるいはマンガン酸化物への吸着性の相違によって規制されている可能性が高いと考えられます（第Ⅲ章6節）。



水深(分析数)	Al	Co	Fe	Mn	Ni	P	Ti		ΣREE
1500-900m(5)	0.79	0.83	11.50	20.50	0.35	0.42	0.57		0.16
2500-1500m(11)	0.61	0.52	14.20	18.00	0.29	0.38	0.65		0.17
3000-2500m(7)	0.54	0.50	16.10	18.30	0.26	0.34	0.71		0.17
全体(25)	0.55	0.64	13.50	19.10	0.30	0.39	0.63		0.18

(wt.%)

表1 拓洋第5海山のコバルトリッチマンガンクラストの表層部の化学組成平均値(Usui et al., 2017より計算)。

資源開発技術、鉱床探索への適用

将来の資源探査や資源評価に於いて、採取地域やその生成環境の関係をj知することは重要となります。本研究において近接する採取地域の間で大きく変動する場合と、ほとんど変わらない場合があります。同じ水深帯の近傍の海山斜面では化学的特徴が予測出来るのに対して、水深方向で明らかな、直線的な増加(もしくは減少)の傾向が見られることがわかりました。この傾向は、海水起源のクラストの化学組成は、海水構造に合わせて統一的な化学特性を示す、という解釈を支持しています。環境によって組成が規制される、という仮説が成り立つ可能性が高いことがわかりました。

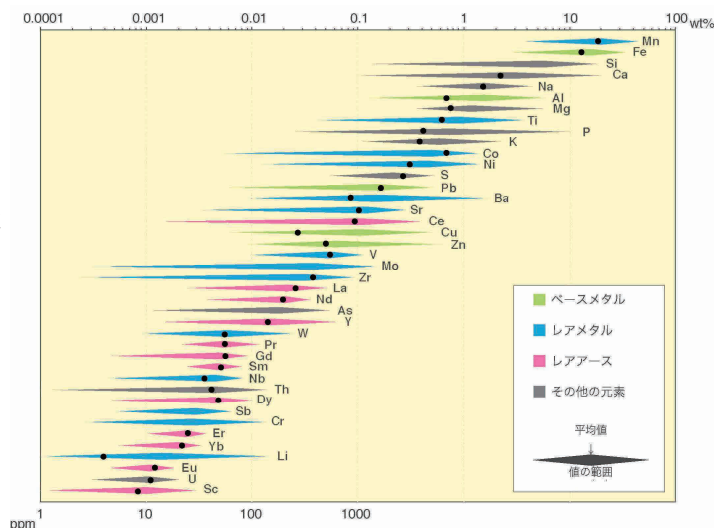


図1 拓洋第5海山のコバルトリッチマンガンクラストの表層部の化学組成平均値と北西太平洋の海水起源クラストの組成変動領域との比較。両者に大きな相違は見られない(岸本ほか、2017)。

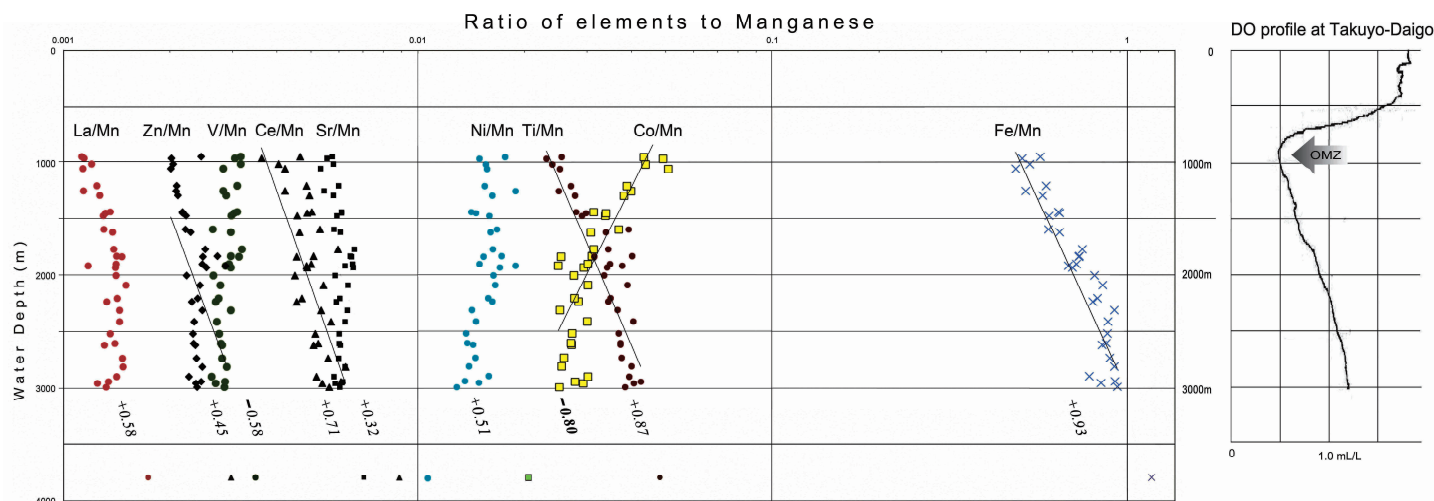


図2 拓洋第5海山のコバルトリッチマンガンクラストの表層部の化学組成と特徴と採取水深との関連(Usui et al., 2017)。

参考文献：

- Usui, A., Nishi, K., Sato, H., Nakasato, Y., Thornton, B., Kashiwabara, T., Tokumaru, A., Sakaguchi, A., Yamaoka, K., Kato, S., Nitahara, S., Suzuki, K., Iijima, K. and Urabe, T. (2017) Continuous growth of hydrogenetic ferromanganese crusts since 17myr ago on Takuyo-Daigo Seamount, nw pacific, at water depths of 800–5500m. *Ore Geol. Rev.* **87**, 71-87.
- 岸本清行・臼井朗・山岡香子・湯浅真人・鈴木淳・西村昭 (2017) 日本周辺海域鉱物資源分布図(第2版)産業技術総合研究所特殊地質図. no.33. 説明書付き.
- 東海大学CoRMC調査団(1990) 海底の鉱物資源図鑑. 東海大学出版会.



鉄マンガン酸化物へのレアメタル濃集メカニズム

国立研究開発法人海洋研究開発機構 柏原 輝彦・菊池 早希子
 国立大学法人筑波大学 坂口 綾
 国立大学法人東京大学 高橋 嘉夫

成因モデルの確立のために何を理解する必要があるのか？

深海底のコバルトリッチクラスト・マンガン団塊が注目される最大の理由は、私たちの生活を支える現代のハイテク産業に欠かせない様々な有用金属元素を濃集していることにあります。したがって、海水からの濃集プロセスを理解することは、深海底における鉄マンガン鉱床の成因論において最も重要なテーマと言っても過言ではありません。コバルトリッチクラスト・マンガン団塊の物質としての実態は、鉄マンガン酸化物と呼ばれる吸着能の高い水酸化鉄やマンガン酸化物の複雑な混合物であり、これらが海水条件下において正反対の表面電荷を示すことで、結果的にあらゆる元素が濃集すると、これまでは大まかに考えられてきました（図1、Koschinsky and Hein, 2003）。しかしながら、実際は、すべての元素が一樣に濃集する訳ではなく、なぜ一部の元素が特異的に濃集するのか、あるいはなぜ濃集しないのかといった、詳細な濃集メカニズムは明らかになっていません。

私たちは、この鉄マンガン酸化物と海水との界面において生じる元素ごとの濃集率の違いに着目し、どのような化学反応で元素が濃集するのかを明らかにすると共に、どのような環境下でその元素の濃集が卓越するか、といった周囲の海洋環境との関連性を分子レベルで解明することを目指しています。ここで得られた知見は、将来的に、高品位な資源生成にとって最適な海洋環境を推定することに繋がるとともに、海底鉱物資源が実現している有用元素の濃集プロセスをコントロールする応用型の研究開発にも繋がります。

これまでの成果

鉄マンガン酸化物は、表面での酸化還元反応や吸着反応などによって海水から様々な元素を取り込みながら成長しています。したがって、元素が、鉄マンガン酸化物のどこに、どのように取り込まれているのかを分子レベルのミクロなスケールで明らかにすることで、海水との境界面でどのような化学反応が起きているのかが分かることになります。カギとなるのは“分子の構造”です。これまで私たちは、SPring-8（兵庫県）やPhoton Factory（茨城県）などの大型放射光施設で得られる強力なX線を用いることで、様々な元素の濃集メカニズムを調べてきました。例えば、コバルトリッチクラストはコバルトを多く含むことが知られていますが、実はテルルというレアメタルも特異的に濃集します。私たちは、その原因がテルル分子特有の形状に由来した水酸化鉄との共沈反応にあることを突き止めました（Kashiwabara *et al.*, 2014）。テルル分子は結晶を構成する鉄分子と構造が非常によく似ており、コバルトリッチクラストの成長過程において、表面に吸着するだけでなく結晶の構造内にも取り込まれているのです。一方、テルルと同族元素であるセレンをはじめ、モリブデンやタングステン、ヒ素やアンチモンなど、化学的に挙動が類似した元素群についても解析を行いました。これらの元素は鉄酸化物やマンガン酸化物の表面に吸着することで取り込まれます。ここで、鉄マンガン酸化物と強い化学結合をつくる元素はより多く濃集するのに対し、直接化学結合を作らず静電的に引き付けられるものは、相対的に濃集度合いが小さいことが分かりました（Kashiwabara *et al.*, 2011; 2013）。さらに、これらの吸着構造の違いは、元素の性質と明確に対応がつくことも明らかになってきました

（Takahashi *et al.*, 2015）。すなわち、一部の元素群について、どのように濃集するのかを理解し、その違いを予測できるようになったことが、これまでに得られた大きな成果です（図2）。

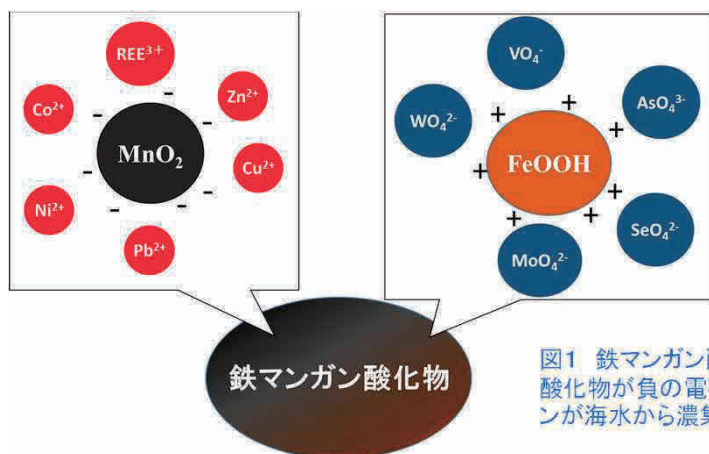
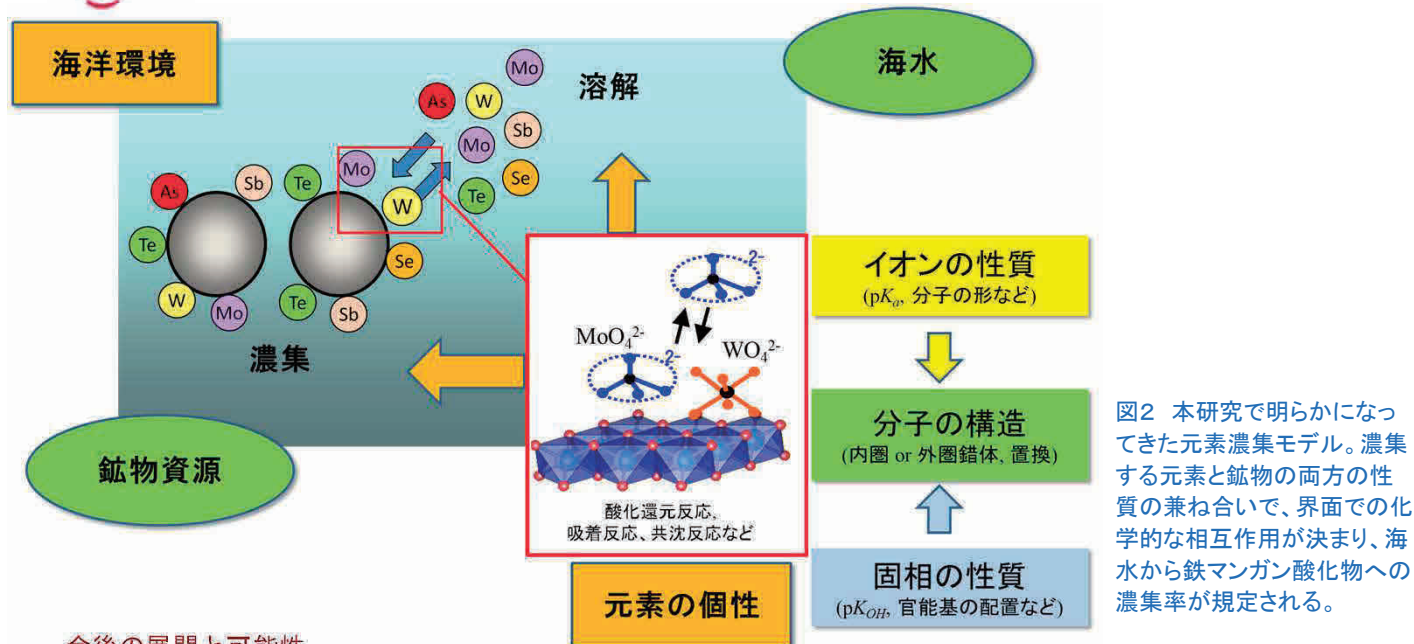


図1 鉄マンガン酸化物に対する従来の元素濃集モデル。構成鉱物であるマンガン酸化物が負の電荷を帯びる一方、水酸化鉄が正の電荷を帯びることで、様々なイオンが海水から濃集すると考えられてきた。



今後の展開と可能性

現在、私たちが精力的に取り組んでいる研究の一つに、微生物が作る鉄マンガ酸化物を利用して海水からの有用元素の回収法を確立しようとする試みがあります。微生物によって作られる鉄やマンガンの酸化物には、細胞由来の物質が入り混じっており、それらの影響を受けることで、元素の濃集率は特異的に増加したり減少したりします（菊池ほか、2017）。元素によって鉄マンガ酸化物への取り込まれ方が異なるために、影響の受け方が変わります。ここで、これまで明らかにしてきた元素ごとの濃集メカニズムの違いを、さらに追及し分子レベルで理解していれば、微生物が関わった時にどの元素がどういう振る舞いをするのかを予測し、将来的に濃集プロセスをコントロールすることも可能になると考えています。

また、濃集メカニズムが分かれば、鉄マンガ酸化物に取り込まれた元素の濃度や同位体比などの情報が、周囲の海洋環境（酸素濃度、pH、温度など）と明確に

参考文献：

- Kashiwabara, T., Kubo, S., Tanaka, M., Senda, R., Iizuka, T., Tanimizu, M. and Takahashi, Y. (2017) Stable isotope fractionation of tungsten during adsorption on Fe and Mn (oxyhydr)oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **204**, 52-67.
- Kashiwabara, T., Oishi, Y., Sakaguchi, A., Sugiyama, T., Usui, A. and Takahashi, Y. (2014) Chemical processes for the extreme enrichment of tellurium into marine ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 150-163.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y., Marcus, M.A., Uruga, T., Tanida, H., Terada, Y. and Usui, A. (2013) Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **106**, 364-378.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y., Tanimizu, M. and Usui, A. (2011) Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5762-5784.
- Koschinsky, A. and Hein, J.R. (2003) Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation. *Mar. Geol.* **198**, 331-351.
- Takahashi, Y., Ariga, D., Fan, Q. and Kashiwabara, T. (2015) Systematics of Distributions of Various Elements Between Ferromanganese Oxides and Seawater from Natural Observation, Thermodynamics, and Structures. *Subseafloor Biosphere Linked to Hydrothermal Systems: TAIGA Concept*, 39-48.
- 菊池早希子, 柏原輝彦, 高橋嘉夫 (2017) 微生物生成水酸化鉄の地球化学：無機水酸化鉄と異なる結晶構造や微量元素の吸着能. 地球化学, in press.

対応が付けられるようになります（Kashiwabara et al., 2017）。

これは、広大な海洋においてどの海域を探せばより高品位な鉄床を探し出すことができるか、といった資源調査に明確な指針を与えるだけでなく、鉄マンガ酸化物がゆっくりと成長を続けてきた当時の海洋環境を記録した記録媒体としての価値を高めることとなります。すなわち、鉄床を生み出す海そのものをより詳しく知ることにつながるのです。

資源的な観点から言えば、深海底の鉄マンガ鉄床を、直接採掘して利用するにはまだまだ解決すべき問題が多いのが実状でしょう。一方で、表面で起きている化学反応の解明は、私たちに有用元素の回収法についての手がかりを与え、地球・海洋の環境およびその歴史についての情報を与えます。深海底鉄物資源の一つとして古くから注目され続けてきた海底鉄マンガ鉄床ですが、まだまだ未知の可能性を秘めている魅力的な研究対象と言えます。



拓洋第5海山コバルトリッチクラストのレアアースの起源： 海水のネオジウム同位体比との比較による検討

国立研究開発法人海洋研究開発機構 天川 裕史

研究の背景

海水には様々な元素が溶けていますが、その大半は低濃度です。一方で、海底や海山に存在するコバルトリッチクラストは、その名の通りコバルト、さらにはレアアースなど海水に極低濃度（コバルトは 10^{-9} モル/kg、レアアースは 10^{-12} /kgのオーダー）しか存在しない様々な有用元素を濃縮しています。それ故、コバルトリッチクラストは海洋資源として注目を集めています。しかしながら、コバルトリッチクラスト中に含まれる元素が具体的にはどこから供給されているのか、必ずしも明確ではありませんでした。実際にコバルトリッチクラストの産状を遠隔探査機（ROV）で観察すると、ときにクラストが海山などから剥離し、堆積物上に横たわり堆積物と接触していることがあります。この場合、堆積物から元素が供給されてしまうため、剥離する以前の供給源の情報が曖昧になってしまいます。また、海水を供給源と考えた場合、コバルトリッチクラストが直接接している周辺の海水から元素の供給を受けているのか、それともコバルトリッチクラストの直上にある全ての海水が供給源となっているのか、といった問題が生じます。

研究開発の概要

そこで私たちは、海洋研究開発機構の保有する「ハイパードルフィン」と「かいこう」の二つのROVを用い、北西太平洋に位置する拓洋第5海山において様々な水深からコバルトリッチクラストを採取しました。従来、コバルトリッチクラストはドレッジと呼ばれる金属の網で海底を浚う方法により採取されてきましたが、この手法では通常、先ほど述べた堆積物上に横たわるクラストの破片を採取する恐れがあります。一方、ROVの場合、備え付けのカメラによって船上から観察しつつ適切な試料を選択、採取することが可能です。異なった水深で試料を採取したのは、水深に応じて海水の値が変化するネオジウム同位体比（ $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ）というトレーサーを用いるためです。ネオジウムはレアアースの一元素であり、強力な磁石の原料となること

が知られています。海水のネオジウム同位体比は海水毎に値が異なり、北西太平洋では水深1,000mの中層域からそれ以深の深層、底層域にかけて系統的に変化します。従って、海水と直接接していたコバルトリッチクラストの表層部分のネオジウム同位体比を測定し、同じ水深の海水のネオジウム同位体比と比較することで、コバルトリッチクラストが周辺海水から直接ネオジウムの供給を受けているのか判断することが出来ます。

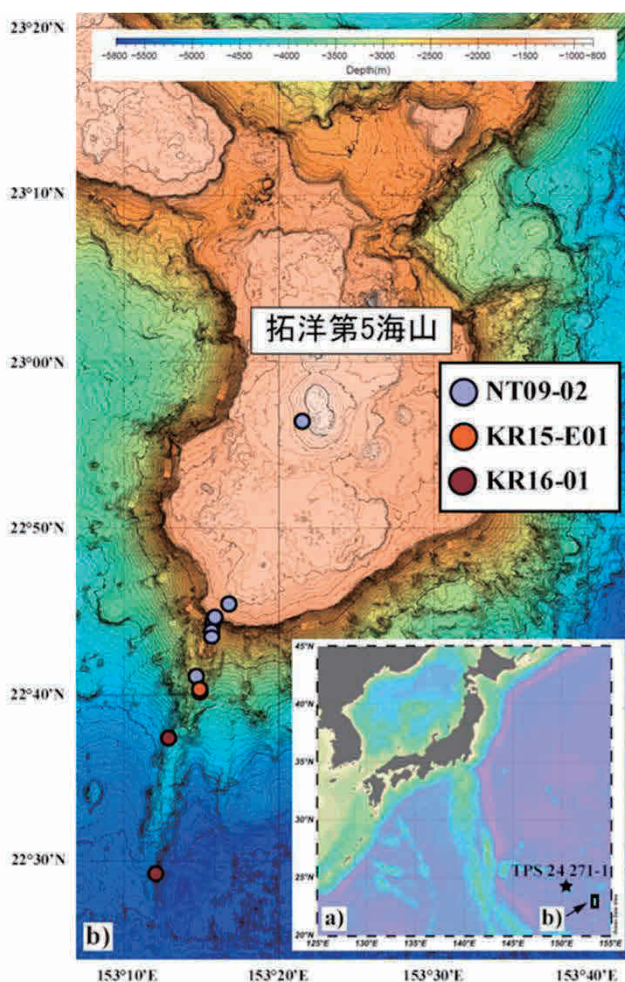


図1 拓洋第5海山の位置とコバルトリッチクラストの採取位置 (Amakawa *et al.*, 2017を一部改変)。
採取位置は航海番号毎に色分けされている。また、比較参照に用いた海水試料の測点 (TPS 24 271-1) も併せてプロットされている。



これまでの成果

図1にネオジム同位体比の分析を行った試料の採取位置が示されています。凡例に示してあるのは、研究船の航海番号です。冒頭にNTとある研究船「なつしま」による航海ではROV「ハイパードルフィン」、KRとある深海調査研究船「かいいい」による航海ではROV「かいこう」を用いており、試料を採取した水深は1,020mから5,390mとなります。図1には比較対照とする海水の報告値がある測点TPS 24 271-1もプロットされています。

図2には、コバルトリッチクラストの表層部のネオジム同位体比が海水の値と共に、縦軸に水深をとったプロファイルの形で示されています。ネオジム同位体比は変化の幅が小さいので、通常以下の式でイプシロン値に換算し示します。

イプシロンネオジム値

$$= [(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{サンプル}}/0.512638-1]\times 10^4$$

図2にあるようにコバルトリッチクラストの表層部の値は、中層の1,000m程度の水深から、深層、底層にかけ徐々に減少し、誤差を考慮すれば同水深の海水の値と一致しています。これは、コバルトリッチクラストの表層部のネオジムは周囲の海水から直接供給されていることを意味し、コバルトリッチクラストの直上にある全ての海水の影響を受けている訳ではないことになります。

ネオジムはレアアースの中では、ある意味平均的な化学的な性質を示すので、ネオジムに当てはまることは、ほぼ全てのレアアースにも当てはまるものと考えられます。従って、他のレアアースも周囲の海水から直接クラスト表層に供給されているものと結論付けられます。

将来の可能性、今後の課題

以上のことから、コバルトリッチクラストの表層部のネオジムは周辺海水から直接供給されていることがわかりました。根本的な成因論と関わる部分では、表層部のネオジム同位体比が海水と一致したことで、拓洋第5海山のコバルトリッチクラストを表層部から深層部へ系統的に分析することによって、過去の海洋環境、循環に関する情報を抽出する可能性が示されました。そして、様々な水深の試料をこのように分析することで、過去の海洋に生じたどのような環境変化がコバルトリッチクラストの成長を促し、或いは阻害したか、明らかになることが期待されます。

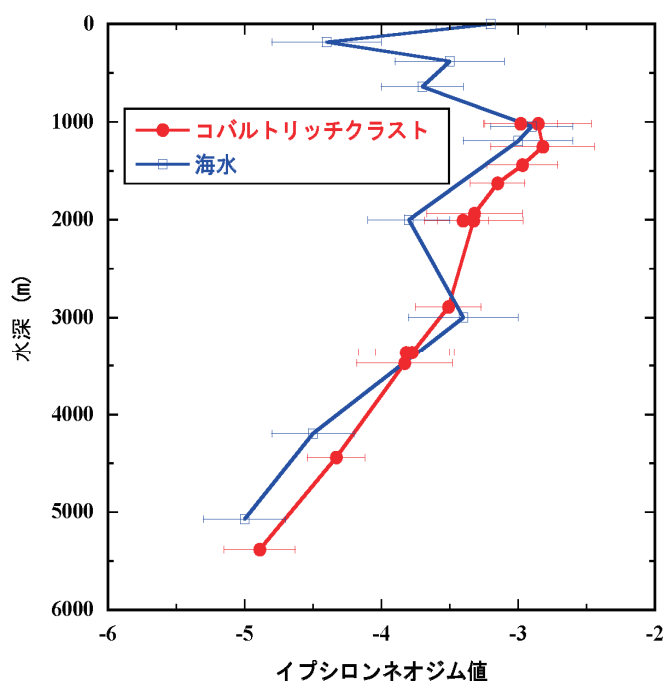


図2 拓洋第5海山コバルトリッチクラストの表層部と海水のNd同位体比の比較 (Amakawa et al., 2017を一部改変)。誤差範囲内で両者は一致していることが分かる。

参考文献: Amakawa, H., Usui, A., Iijima, K. and Suzuki, K. (2017) Surface layer Nd isotopic composition of ferromanganese crusts collected from the Takuyo-Daigo Seamount reflects ambient seawater. *Geochem. J.* **51**, e1 - e7.



レアメタルの同位体組成にもとづいたコバルトリッチクラスト生成環境推定の試み

国立研究開発法人海洋研究開発機構 深海 雄介・柏原 輝彦

レアメタルの濃集と海洋環境

コバルトリッチクラストは、海洋環境に普遍的に存在する鉄マンガン酸化物であり、海水中から様々な元素を濃集しています。特にテルル、コバルト、モリブデン、ビスマス、白金、タリウム等は地殻中の平均濃度と比較して百倍以上の濃集率を示し、将来的なレアメタル資源として着目されています（図1）。同時に、多金属を濃集するコバルトリッチクラストは、海水中の様々な化学情報を、元素組成・同位体組成として数千万年にわたって保持する記録媒体としても期待されています。また、濃集している元素の化学組成や同位体組成を理解することは、鉱物資源を探索・開発する上で、重要な手がかりを与える可能性があります。

一方、近年の高精度同位体分析技術の発展に伴い、種々の天然試料中に含まれる金属元素の同位体組成から、これまでは見えなかった様々な地球化学的現象が次々と報告されつつあります。私たちは、地球化学分野で発展してきたこの質量分析技術をコバルトリッチクラストに適用し、レアメタルの濃集と海洋環境との関連性を探る試みを進めています。同位体組成の変動は、例えば、海水からコバルトリッチクラストにレアメタルが取り込まれる過程のpH、温度等の物理化学条件に左右され得るため、天然試料の同位体組成の変動から生成時の海洋環境についての情報を読み取ることができると期待されます。特に、コバルトリッチクラストに対しては、世界的に見ても未だ研究例は限られており、最先端の研究分野の一つです。

コバルトリッチクラスト表面と内部の関係

コバルトリッチクラストの研究対象は、現在も元素の濃集が進んでいると考えられる「表面」と、過去の海洋環境の情報を保持している「内部」の大きく2つに分類することができます。

海水と接している「表面」からは現在の海洋環境とコバルトリッチクラスト中の元素濃度・同位体組成の関係、「内部」からは約百万年に数mm程度の成長速度を反映した過去の海洋環境の変遷について読み取ることができると期待できます。元素の主要な供給源は海水であるため、現在から過去に至る海洋環境の変遷を理解することは、コバルトリッチクラストの生成過程、レアメタルの濃集過程を理解する上で重要です。特に、まず「表面」について、現在の海洋環境がどのように記録されるのかを理解することが、「内部」の情報を理解する上でも鍵になります。

私たちのグループでは、レアメタルの中でもコバルトリッチクラストに対して特異的な濃集を示すテルルやタングステン、モリブデン等に着目し、元素の存在状態や水深ごとの濃度変化、同位体組成の変化を明らかにするための分析手法の開発を行い、天然試料の分析を進めてきました(Kashiwabara *et al.*, 2017)。

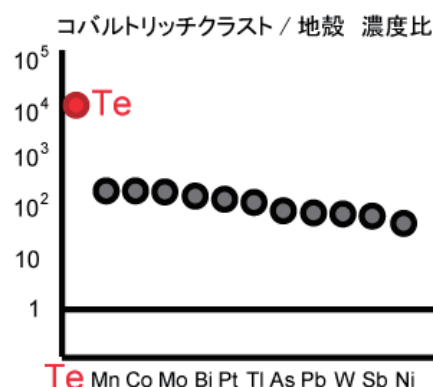


図1 コバルトリッチクラスト中の元素濃度の地殻平均値に対する比。テルルは地殻に対して1万倍以上の特異的な濃集を示している。(Hein *et al.*, 2010)をもとに作成)。

コバルトリッチクラスト表面のテルル濃度・同位体組成の水深変化

拓洋第5海山の南東斜面の1,000mから5,500mまでの水深において、ROVを用いて連続的に採取したコバルトリッチクラスト試料について、現在の海水と接していた試料表面を約1mmの深さで削り取り、「表面」のテルル（Te）濃度と同位体組成について水深プロファイルを作成しました。その結果、水深が浅いほどテルル濃度が高く、水深2,000m付近を境に濃度変化の傾きが異なること、最も浅い1,000m付近では最深部の5,500m付近に比べて3倍程高い濃集率であることが明らかになりました（図2）。この水深プロファイルはコバルト等にも見られ（Usui *et al.*, 2017）、水深1,000-2,000m付近に発達した海洋の酸素極小層を反映している可能性があり、コバルトリッチクラスト中の金属元素の化学組成が周囲の海洋環境の変動を反映している可能性を示す興味深い結果です。加えて、濃度と同位体組成の相関関係も、水深によって変化していることが明らかになりつつあります（図3）。特に、2,000m以深では濃度と同位体組成の相関が2,000m以浅とは異なり、この水深を境にした未だ知られていない濃集プロセスの変化が、同位体組成の変動として現れている可能性があります。このように天然で起きている現象の理解を進めるために、今後、室内実験と合わせて同位体組成の変動要因を追求すると共に、他の様々な金属元素の同位体組成を測定していくことで、コバルトリッチクラストに刻まれた海洋環境の情報を多角的に復元し、資源生成と海洋環境との関連性についての研究を発展させていく予定です。

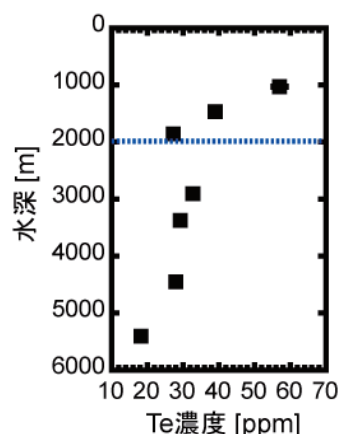


図2 採取された水深ごとのコバルトリッチクラスト表面のテルル濃度変化。2,000m付近を境に水深に対する濃度変化の傾きに変化が見られる。

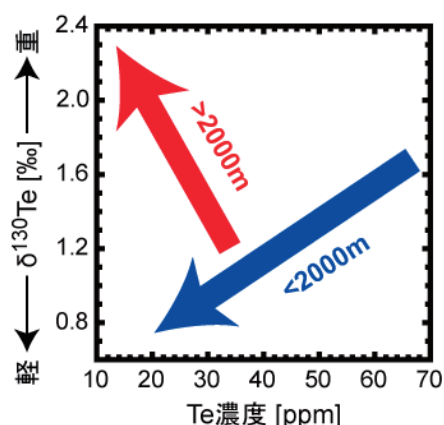


図3 コバルトリッチクラスト表面のテルル濃度と同位体組成の相関模式図。2,000m付近を境に相関関係が正から負の相関へと変化しており、テルルの濃集プロセスについて水深ごとの差異が存在することが示唆される。

参考文献：

- Hein, J.R., Conrad, T.A., and Staudigel, H. (2010) Seamount mineral deposits: A source of rare metals for high-technology industries. *Oceanography* **23**, 184–189.
- Kashiwabara, T., Kubo, S., Tanaka, M., Senda, R., Iizuka, T., Tanimizu, M. and Takahashi, Y. (2017) Stable isotope fractionation of tungsten during adsorption on Fe and Mn (oxyhydr)oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* **204**, 52–67.
- Usui, A., Nishi, K., Sato, H., Nakasato, Y., Thornton, B., Kashiwabara, T., Tokumaru, A., Sakaguchi, A., Yamaoka, K., Kato, S., Nitahara, S., Suzuki, K., Iijima, K. and Urabe, T. (2017) Continuous growth of hydrogenetic ferromanganese crusts since 17 Myr ago on Takuyo-Daigo Seamount, NW Pacific, at water depths of 800–5500m. *Ore Geol. Rev.* **87**, 71–87.



コバルトリッチクラストの微生物多様性と機能： 成因に果たす役回り

国立研究開発法人海洋研究開発機構
国立大学法人高知大学

加藤 真悟
臼井 朗

クラスト成因モデル構築における微生物学的研究の重要性

微生物は、地球表層環境の至る所に生息しています。日本近海のいくつかの海山でみつかったコバルトリッチクラスト（以下、クラスト）の表面も例外ではなく、多様な微生物が豊富に生息していることが明らかにされています（Nitahara *et al.*, 2011, 2017）。これらの微生物が、クラストの成因に関与している可能性は大いにあります。しかしながら、クラストに生息する微生物の機能についての情報はほとんど得られていないのが現状です。また、これまでの微生物研究は、水深約3,000mまでのクラストを対象にしたものでした。私たちの調査の結果、拓洋第5海山および拓洋第3海山において、5,000m以深の海山斜面にもクラストが広がっていることが明らかになりました（海洋研究開発機構プレスリリース：参考文献参照）。クラストの成因における微生物の役割の一般性を議論するためには、海域や水深をできるだけ幅広くカバーして分析を行い、その共通性・特異性を明らかにする必要があります。

クラストに生息する微生物研究の概要

そこで私たちは、2016年から2017年にかけて、拓洋第5海山および拓洋第3海山において、無人探査機「かいこう」を用いて水深約1,000mから5,500mまでのクラストを採取しました。微生物は「ナマモノ」ですので、信頼性の高いデータを得るためには、微生物学の基本に則った適切な処理・保存が必要とされます。本調査では、周りの環境からの微生物汚染を防ぐために、海底においてクラストをマニピュレータで採取した直後に密封式サンプルボックスに入れて、海水とともに船上に回収しました。その後は、無菌手袋を着用して、すぐにクラスト試料をクリーンベンチに運び込み、そこで試料を分取して、各分析項目に合わせた処理・保存を行いました。こうして適切に処理・保存した試料があって、初めて微生物分析を行う準備が整っ

たと言えます。クラストに伴う微生物の研究例は、世界的にみてもほとんどありません。本研究では、微生物の形態・分布・数を調べるための顕微鏡観察と、微生物の多様性・種類・機能を調べて、クラスト成因における微生物の役割を明らかにしようと試みています。

拓洋第5海山のクラストの微生物学的特徴

拓洋第5海山において採取したクラストについては、顕微鏡観察およびDNA解析が進み、水深ごとの微生物学的特徴が明らかになりつつあります。クラスト表面部を高解像度の透過型電子顕微鏡で観察してみると、どの水深の試料においても、球状や棒状の微生物が確認でき、さらには微生物が産出したナノメートルサイズの幅の繊維状の構造も見受けられました（図1）。

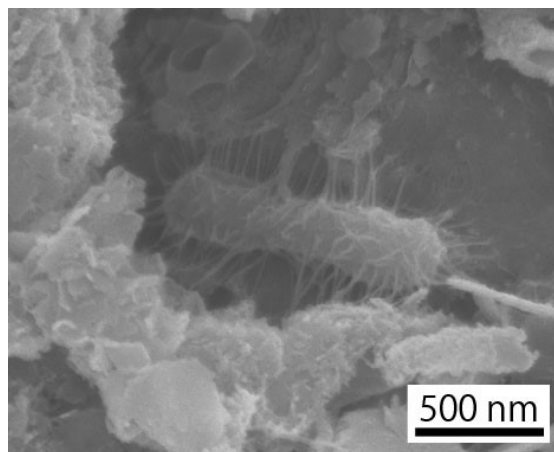


図1 繊維状構造体を産出する微生物の電子顕微鏡像(写真中央)
(海底資源研究開発課題成果報告会2016で使用)。

こういった繊維状構造や微生物細胞そのものが、海水中の元素をくっつける接着剤のような役目を果たすことで、クラストの成因に関与している可能性があります。一方、最先端のDNA解析技術を駆使することで、これまでの推定値をはるかに上回る多様な微生物がクラスト表面には存在し、その大部分が未培養の新奇微生物であることがわかりました（図2）。

クラストから検出された 微生物種の数 (25000種以上)

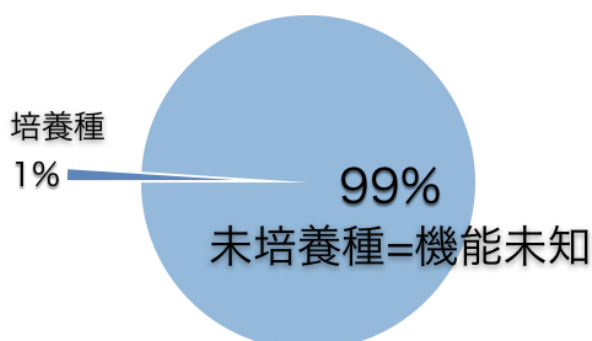


図2 クラストから検出された全微生物種に対して培養種・未培養種が占める割合
(海底資源研究開発課題成果報告会2016で使用)。

水深ごとに、微生物の種類や多様性が変化することも端緒的に示されました。さらには、いくつかの微生物のゲノムの部分配列を決定することにも成功し、クラストに生息する微生物の代謝機能もある程度わかってきました。しかしながら、これらの微生物代謝機能が実際にクラストの成因に関わっているのかどうかは、まだ推測の域を出ません。

一方、クラストではありませんが、深海から採取した試料をもとにして約2年間の培養実験を行った結果、クラストの主成分であるマンガン酸化物を微生物に作らせることに成功しました (Kato *et al.*, 2017)。拓洋第3海山において採取したクラストの分析も精力的に進めており、拓洋第5海山で得られたデータとの比較によって、クラストの成因と微生物活動の関連性について、よりはっきりしたことが言えるようになると期待できます。

今後の課題と将来的な展望

クラストが生成する深海底は新奇微生物の宝庫であることは間違いありません。クラストの成因に関わる微生物学的な知見も着実に集まってきております。今後は、実験室内さらには深海底の現場環境での検証を通じて、より精緻なクラスト成因モデルの構築に貢献します。将来的には、微生物分析データから濃集元素組成を推定する“微生物診断法”の開発や、クラストに自生する微生物の力を利用した金属元素の溶出（バイオリッチング）や吸着（バイオソープション）といった低エネルギー・低環境負荷型技術の開発にもつながると期待できます。

参考文献：

- Kato, S., Miyazaki, M., Kikuchi, S., Kashiwabara, T., Saito, Y., Tasumi, E., Suzuki, K., Takai, K., Cao, L.T.T., Ohashi, A. and Imachi, H. (2017) Biotic manganese oxidation coupled with methane oxidation using a continuous-flow bioreactor system under marine conditions. *Water Sci. Technol.* **76**, 1781-1795.
- Nitahara, S., Kato, S., Urabe, T., Usui, A. and Yamagishi, A. (2011) Molecular characterization of the microbial community in hydrogenetic ferromanganese crusts of the Takuyo-Daigo Seamount, northwest pacific. *FEMS Microbiol. Lett.* **321**, 121-129.
- Nitahara, S., Kato, S., Usui, A., Urabe, T., Suzuki, K. and Yamagishi, A. (2017) Archaeal and bacterial communities in deep-sea hydrogenetic ferromanganese crusts on old seamounts of the northwestern Pacific. *PLoS One* **12**, e0173071.

プレスリリース：

国立研究開発法人海洋研究開発機構, 国立大学法人高知大学. 5,500mを超える大水深に広がるコバルトリッチクラストを確認 ～コバルトリッチクラストの成因解明に大きな前進～ 2016年2月9日 (http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20160209_2/)

国立研究開発法人海洋研究開発機構, 国立大学法人高知大学, 国立大学法人茨城大学, 国立大学法人筑波大学. 本州近海に位置する拓洋第3海山の水深1500m～5500mの斜面に厚いコバルトリッチクラストの広がりを確認 ～成因モデルの普遍化から低コスト、高効率な調査手法の開発へ～ 2017年6月5日 (http://www.jamstec.go.jp/j/about/press_release/20170605/)



コバルトリッチクラストの形成年代と成長速度 ベリリウム同位体および残留磁気に基づく形成年代の推定

国立大学法人高知大学

臼井 朗

年代測定の必要性

コバルトリッチクラストの生成年代や成長速度は、その成因を知るために最も基本的なパラメータです。クラストや団塊が深海底で発見された当初から、いつ、どのような速度で成長するのか解明することは大きな研究課題でした。これまで、様々な同位体元素、示準化石、残留磁気などを用いた多くの研究が行われてきました。平均すると百万年に数mmの速度で成長するらしいことが推察されています。これらの測定は、独自に別々に行われることが多く、相互の検証は殆ど実施されていないため、決定的な年代値、或いは年代測定法を得ることが困難でした。その中で、100万年程度の半減期をもつベリリウム-10（地表には存在せず、宇宙線によって大気中で生成）を用いた年代測定は、最も信頼されてきましたが、その年代に疑問を持つ研究者も多く、参考値として扱われてきたのが現状です。

そこで、私たちは、拓洋第5海山などにおいて、確実に海底の露岩に硬く張り付いた板状の厚いクラストを広い水深帯から採集し、ベリリウム年代の有効性を検証することにしました（図1）。年代の正しさを検証する最も良い方法は、別々の独立の年代測定方法を用いてクロスチェックをすることです。つまり、ベリリウム-10の放射壊変の半減期（推奨値は138万年）を用いた従来法と、最近、産総研の地球変動史研究グループが開発した高精度SQUID（超伝導量子干渉計）磁気顕微鏡による残留磁化反転を検知する年代測定方法（Oda *et al.*, 2011）との対比をおこないました。さらには浮遊性有孔虫を用いて幾つかの年代値の束縛条件を与えました。

ベリリウム同位体と古地磁気学手法の検証

SQUID顕微鏡によるコバルトリッチクラストの研磨片表面の垂直方向の磁場を0.1mmスケールで読み取り、標準地球磁場逆転年代軸との比較によって、地磁気縞模様による編年を行う方法を用いて、拓洋第5海山等の試料について、平均成長速度を求めたところ、2.93mm/百万年の値が得られました（図2）。同様に、ベリリウム-10法の3.37mm/百万年という結果と比較して、測定誤差の範囲に於いて、一致しています（図3）。この結果は、2つの手法の信頼性を示していま

す。さらに、中部太平洋ミクロネシア連邦海域の海山では、私たちが所蔵する、ベリリウム年代の外挿年代と浮遊性有孔虫による年代測定との検証を行った結果、中新世前期まで矛盾無い年代値を示しました（Nishi *et al.*, 2017）。また最大で1,000万年程度までを適用限界とするのが安全です。

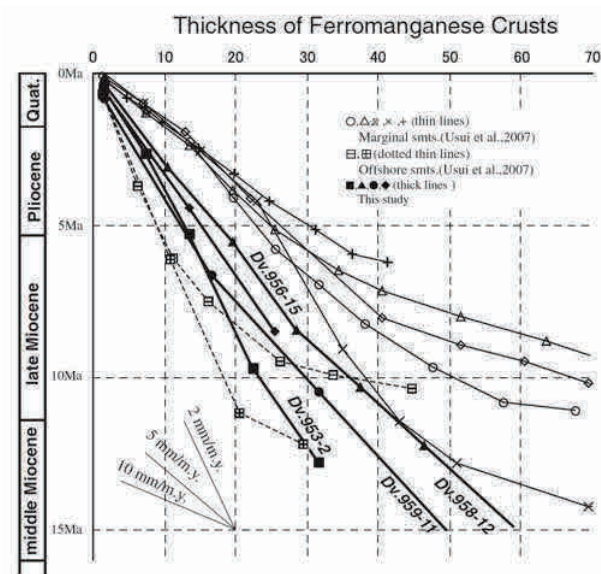


図1 ベリリウム-10によるクラストの成長曲線 (Usui *et al.*, 2017)。

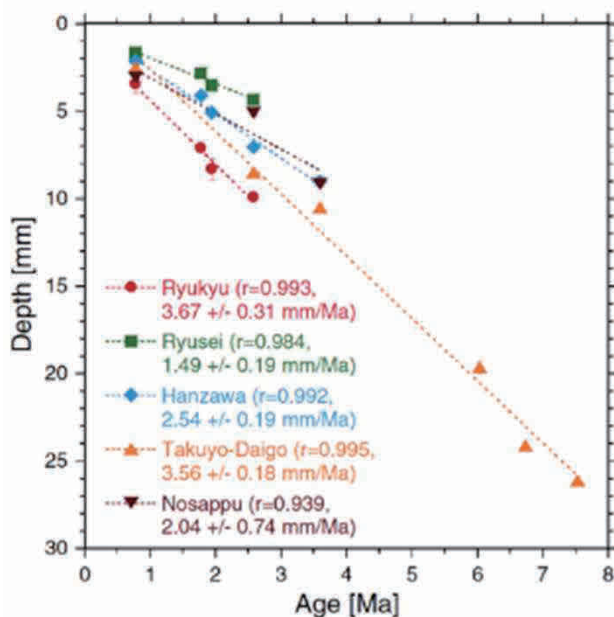


図2 古地磁気法によって求められたクラスとの成長曲線 (Noguchi *et al.*, 2017)。

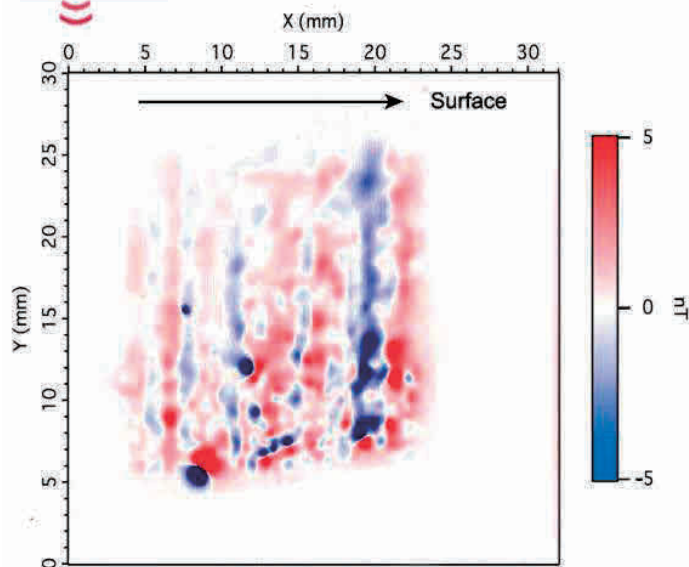


図3 SQUID磁気顕微鏡によるクラストの磁化逆転
(右が表面、赤が手前向き磁化; Noguchi *et al.*, 2017)。

従って、コバルトリッチクラストの年代や成長速度を推定する方法として、ベリリウム-10放射壊変を用いた年代は、現状では最も有効、確実な方法であることがわかります。最大100万年の推定誤差を見込んで、新第三紀全体に遡って推定した例もありますが課題が残されています。クラストの成長はそれ以前から始まっていた可能性も十分あるので、新たな年代測定法の開発が望まれています。

拓洋第5海山の試料より得られた知見

SIP成因研究では、第5拓洋海山をモデル海山と設定して、海底を詳しく観察し、クラスト、岩石、海水、堆積物を採取して分析しました。その結果、水深1,000mから約6,000mにいたる海山斜面の岩石露頭にはほぼ全面に、最大10数cm厚のマンガンクラストが分布していることがわかりました。これらのクラストについて、同位体、古地磁気、微化石などの年代測定方法を総合的に検討して、その年代と成長速度を推定した

結果からは、1) 全水深帯にわたって海底の露出しているマンガンクラストは現在も成長中であること、2) 平均成長速度は百万年に3~5mm程度であること、3) クラスト最古の年令は新第三紀よりも古いながらも、基盤岩年令よりも明らかに新しいこともあること、などがわかりました (Usui *et al.*, 2017)。

海山の形成やその沈降や山体の変形などの地質環境の変動を考慮すると、次の様な形成史が成り立ちます。つまり、約1億年前に生成した巨大な火山島は、活動終了後に浸食が進み、さらに沈降しつつ、白亜紀に炭酸塩(二枚貝やサンゴ)リーフの時期を経て、さらに沈降を続けました。その後は、典型的な平頂海山として安定な岩石露頭(石灰岩や玄武岩)を保持し、これらを基盤として、コバルトリッチクラストが生成し始めたと考えられます。成長速度の変動や主要元素の濃集速度は、水深や生成時期による変化が小さい (Sato and Usui, 2017) ことから、クラストの生成は、新第三紀から現在まで、いたる水深で成長し続けていることがわかりました。

資源探査、資源評価への応用

資源開発をめざした資源調査、技術開発が進んでいますが、将来採掘される鉱石、鉱床の実態が具体的に提示されているとは言い難いのが現状です。今後の資源探査や資源評価において、信頼性の高いパラメータが必要とされています。そこで、マンガンクラストの特異な成長構造、成長史、濃集機構を理解すると、クラストの連続性、鉱床の均質性、資源量、鉱石の産状などを推察することなどが可能となります。これらの知見は、資源の有用性を高めるだけではなく、新鉱床の発見や、優良鉱床の絞り込みに際して重要な基礎情報と選定根拠となります。

参考文献：

- Nishi, K., Usui, A., Nakasato, Y. and Yasuda, H. (2017) Formation age of the dual structure and environmental change recorded in hydrogenetic ferromanganese crusts from Northwest and Central Pacific seamounts. *Ore Geol. Rev.* **87**, 62-70.
Noguchi, A., Oda, H., Yamamoto, Y., Usui, A., Sato, M. and Kawai, J. (2017) Scanning SQUID microscopy of a ferromanganese crust from the northwestern Pacific: Submillimeter scale magnetostratigraphy as a new tool for age determination and mapping of environmental magnetic parameters. *Geophys. Res. Lett.* **44**, 5360-5367.
Oda, H., Usui, A., Miyagi, I., Joshima, M., Weiss, B.P., Shantz, C., Fong, L.E., McBride, K.K., Harder, R. and Baudenbacher, F.J. (2011) Ultrafine-scale magnetostratigraphy of marine ferromanganese crust. *Geology* **39**, 227-229.
Sato, H. and Usui, A. (2017) Metal flux as an alternative parameter in evaluating the resource potential for Co-rich ferromanganese crusts. *Mar. Georesour. Geotechnol.* in press.
Usui, A., Nishi, K., Sato, H., Nakasato, Y., Thornton, B., Kashiwabara, T., Tokumaru, A., Sakaguchi, A., Yamaoka, K., Kato, S., Nitahara, S., Suzuki, K., Iijima, K. and Urabe, T. (2017) Continuous growth of hydrogenetic ferromanganese crusts since 17 Myr ago on Takuyo-Daigo Seamount, NW Pacific, at water depths of 800–5500m. *Ore Geol. Rev.* **87**, 71-87.



コバルトリッチクラストの年代決定 オスミウム同位体層序に基づく形成年代の決定

国立研究開発法人産業技術総合研究所 後藤 孝介
国立研究開発法人海洋研究開発機構 野崎 達生・鈴木 勝彦

なぜ年代決定が必要なのか？

コバルトリッチクラストは、コバルトやニッケル、白金、希土類元素などのレアメタルを高濃度で含む化学的堆積物です（図1）。高いレアメタル含有量は、コバルトリッチクラストの主成分であるマンガンや鉄酸化物への吸着によって、概ね説明が可能です。しかし、コバルトリッチクラストがなぜ形成するのか、過去の海洋環境変動に応じて形成プロセスが変化してきたのか、なぜレアメタル濃度が試料によって大きく異なるのか、などについては詳しく分かっていません。試料のコバルト濃度と成長速度の負相関が先行研究によって指摘されていることを踏まえると、各試料の形成史や形成年代決定が、コバルトリッチクラストの成因解明や、より詳細な資源ポテンシャル評価の一助となる可能性があります。

コバルトリッチクラストの形成年代は、これまでベリリウム、トリウム、ウランなどの放射壊変系を利用して求められてきました。しかし、これらの放射壊変系は半減期が短いため、1,000万年よりも古いコバルトリッチクラストの形成年代を決定することは困難でした。そのため、これらの従来法では、若い部分で求めた成長速度が変化しないと仮定し、古い部分の形成年代を推定することが一般的に行われてきました。そのような中、オスミウム（Os）同位体に着目する方法、つまりオスミウム同位体層序に基づき、1,000万年よりも古いコバルトリッチクラストの形成年代も決定可能であることが、近年提唱されました。

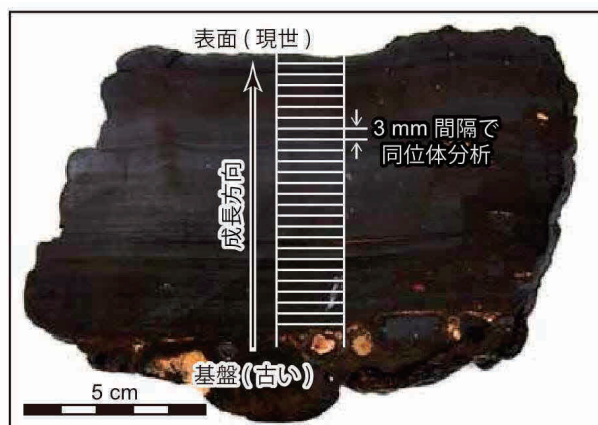


図1 南大西洋より採取された鉄マンガンクラスト試料。白い線にそって、同位体分析用の試料を作成する。

オスミウム同位体層序

コバルトリッチクラストの表面試料（<1-3 mm）が、高いOs濃度を示し、現世の海水と同様のOs同位体比（ $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$ ）を示すことが、私たちの研究などから既に分かっています。これらの事実は、コバルトリッチクラストに、海水起源のOsが濃集していることを示しています。

海水に溶存するOsは、滞留時間が海洋循環に要する時間よりも有意に長いため、その同位体比は海洋全体で均一です。海水のOs同位体比は、高い同位体比を示す大陸地殻由来のOsと低い同位体比を示す地球外物質と地球内物質起源のOsの3つの供給バランスにより決まります（図2）。過去の海水Os同位体比は、大陸風化度合いの変化や、陸上あるいは海底での大規模な火山活動、巨大な隕石衝突などにより大きく変動してきた様子が、海底堆積物の分析により復元されています（図3）。

コバルトリッチクラストは、海水由来のOsを取り込みながら成長するため、成長（＝時代変化）に伴うOs同位体比変動を、海水のOs同位体比の時代による変動曲線にフィッティングさせることで形成年代を決定することができます。この年代決定方法をオスミウム同位体層序と呼びます。海水Os同位体比の記録は、過去7,000万年頃まで比較的密に復元されているため、オスミウム同位体層序に基づき、1,000万年よりも古いコバルトリッチクラストの形成年代を決定することが期待されます。



図2 現世の海洋Os同位体システムティクス。海水のOs同位体比は、3つのリザーバー（大陸、地球外物質、地球内物質）に由来するOsの供給バランスにより決定される。

西太平洋と南大西洋試料より得られた知見

SIP成因研究では、オスミウム同位体層序に基づくコバルトリッチクラストの形成年代の信頼性・不確実性の検証を行っています。これまで、西太平洋赤道域のMC10海山（ミクロネシア沖）とオントンジャワ海台および、南大西洋のサンパウロ海嶺より採取されたコバルトリッチクラストを対象に、成長方向に3mm間隔でOs同位体分析を行いました（図1）。図3に示したように、得られた成長方向のOs同位体プロファイルは、海水のOs同位体変動経年曲線と良く一致します。

フィッティングにより見積もられる成長速度は、5-30mm/1,000万年程度であり、従来法により制約されている一般的な値と調和的です。そのため、オスミウム同位体層序に基づく年代決定は、概ね確立していると考えられます。しかし、遠洋性堆積物では認められていない小さな同位体異常も、全試料で確認することができました（図3）。同様の同位体異常は、中央太平洋や北大西洋のコバルトリッチクラストからも報告されており、年代決定の鍵層となる可能性があります。今後、堆積年代の決定している遠洋性堆積物を用いて、この同位体異常の年代を制約し、コバルトリッチクラストの年代決定の不確実性を小さくしていく予定です。

オスミウム同位体層序に基づく年代決定には不確実性があるものの、私たちの研究により、1つの試料の成長速度が、成長を通じて大きく変化しうることも分かってきました。たとえば、MC10海山の試料は、成長速度が14-30mm/1,000万年程度の範囲で変化したと考えられます。このような事実は、従来の外挿に基づく年代決定が、必ずしも正確ではないことを意味しています。したがって、オスミウム同位体層序に基づく形成年代決定の不確実性を解決することで、今後、レアメタル濃度と成長速度の関係を再検証できると考えています。

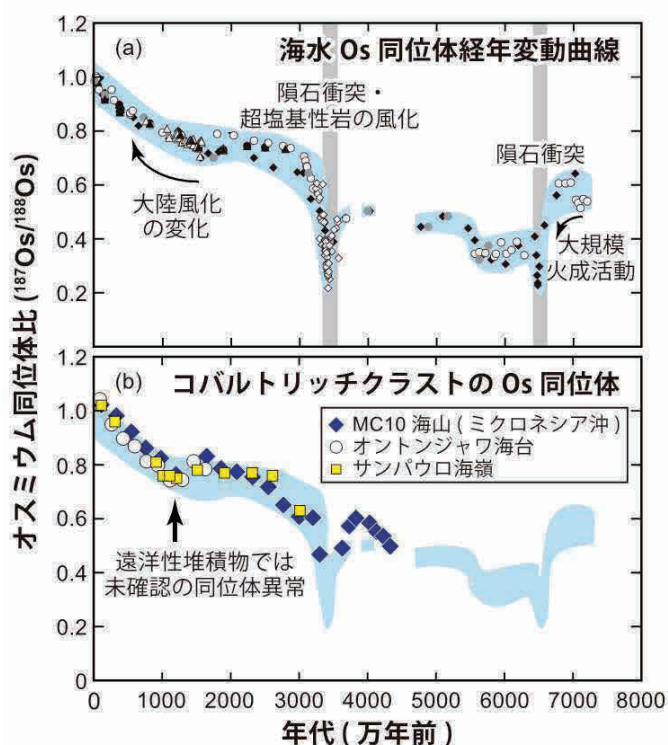


図3 海水Os同位体比変動。(a) 堆積物より復元されている海水Os同位体比経年変動曲線および (b) 経年変動曲線にフィッティングしたコバルトリッチクラストのOs同位体比。



コバルトリッチクラストなど鉄・マンガン酸化物試料の正確な化学組成分析手法の開発

国立研究開発法人海洋研究開発機構 渡慶次 聡
国立研究開発法人海洋研究開発機構 鈴木 勝彦

資源ポテンシャルとコバルトリッチクラストの正確な化学組成分析手法

第Ⅱ章 2 節で議論したように、コバルトリッチクラストの資源ポテンシャルは、1) 厚さ、2) 分布面積、3) 有用な金属の濃度が重要な要素で、これらのかけ算で概算することができます。SIP「海洋資源の成因の科学的研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」テーマでは、これらの要素の見積もり、あるいは、予測精度を向上させることで、コバルトリッチクラストの資源ポテンシャル評価の精度を上げることをひとつの目標としています。このうち、3)は、採取した試料の正確な化学組成の分析が最も大きな要件となります。

では、現状のコバルトリッチクラストなど鉄・マンガン酸化物資源の今までに報告されている分析値はどれほど正確でしょうか。1つの例を示します（表）。これは、産業技術総合研究所（産総研）が製造し、発行している標準岩石試料JMn-1の化学組成（Imai *et al.*, 1999）で、産総研のホームページに参考値として示されているものです（<https://gbank.gsj.jp/geostandards/>）。JMn-1は太平洋深海底のマンガン団塊を粉末化、均質化した標準岩石の粉末です。コバルトリッチクラストやマンガン団塊の分析手法の検証をするのに、有用な標準物質です。表の数値は、特定の決まった方法で分析したものではなく、複数の研究室が各々の分析手法で分析したデータを産総研で集めて、データ取得手法や分析値の信頼性などを確認した後に平均したものです。そのため、個々の数字の評価は容易ではありませんが、全体の状況を考える上では重要な示唆を含んだデータです。本来化学組成の数値は合計すると100%に近くなるはずですが。実際、ホームページに出ているJB-1、JB-2などの産総研の火山岩の分析値は合計すると100%に近くなります（表:JB-1a）。ところが、表:JMn-1の数値は合計すると、90%にも満たしません。その原因は、産総研ホームページで示されているJMn-1の化学組成が、JMn-1中の元素の実際の化学組成（価数、元素状態）を反映していないことがあげられます。

化学組成	JMn-1 (%) マンガンノジュール	JB-1a (%) 玄武岩
SiO ₂	14.1	52.41
Al ₂ O ₃	4.3	14.45
MnO	33.09	0.148
t-Fe ₂ O ₃	14.4	9.05
MgO	3.12	7.83
CaO	2.91	9.31
Na ₂ O	2.8	2.73
K ₂ O	0.94	1.4
TiO ₂	1.06	1.28
P ₂ O ₅	0.54	0.26
Cu	1.11	0.00567
Ni	1.26	0.0139
H ₂ O ⁺	7.9	0.92
合計	87.53	99.81

表 産総研標準岩石JMn-1、JB-1aについて公表されている化学組成の参考値、推奨値。

データは産総研HPより(<https://gbank.gsj.jp/geostandards/>)

さらに重要なのはホームページの数値には示されていない水の影響がJMn-1には存在することです。表でH₂O⁺と示されているのは、元々試料中の鉱物に含まれている水（構造水とも呼ばれます）で、放出される温度は構成鉱物によって異なります。一方、マンガン団塊やコバルトリッチクラストのような鉄マンガン酸化物は、水を非常によく吸着します。これが吸着水（H₂O⁻）です。これは私たちの実験でも、空気中でどんどん水を吸着して重さが変わってしまうことから明らかです。つまり、この吸着水の取り扱いをしっかりと決めないと、JMn-1始め、マンガン団塊やコバルトリッチクラストの正確な化学組成を得ることはできません。さらに、他の多くの標準岩石に関しては、多数の研究機関がくり返し分析をしており、データの信頼性を評価するのに足る十分なデータの蓄積がある一方で、JMn-1、アメリカ地質調査所発行のマンガン団塊標準試料Nod-A-1、Nod-P-1については、正確な分析値を評価するためのデータの蓄積が非常に貧弱です。



ここまで述べてきたように、鉄・マンガン酸化物資源の分析手法の評価をすべき標準物質にさえ、多くの問題があることがわかります。

そこで私たちは、これまでに火山岩等の分析に利用されていた手法を組み合わせ、改良し、正確な分析値を得る手法の開発を行っています。その概要は、レアメタルなどの微量元素の分析には、同位体希釈法を利用して一部の元素を定量し、その濃度値を使って他の元素の定量を行います。同位体希釈法は、濃度を決めたい元素の同位体のうち特定の同位体を濃縮した人工同位体を、試料の分解時に加えます。加えた人工同位体の量は正確に秤量することでわかっています。この人工同位体と元々試料にあった同位体との混合比を、ICP-MSなどの高精度の質量分析計で、試料中の元素濃度を測定します。この手法は、人工同位体と試料の同位体が完全に均一になった後は、試料溶液の厳密な希釈倍率は必要とせず、従来の検量線法と較べて高い再現性で濃度値が得られます。そのため、一旦確立してしまえば、誰が分析しても同様のデータが出る点が大きな利点です。これは、資源試料のような大量の試料を定常的に分析するには非常に有効です。レアアース

と同時分析が困難な、ジルコニウム、ニオブ等のレアメタルには、別の化学処理法を用いて定量分析を行っています。私達は、標準岩石JMN-1だけでなく、Nod-A-1、Nod-P-1についても、再現性よく精度の高い分析値を得ることができました。現在この結果を公表すべく、科学論文としてまとめています。さらに、濃度が低い上に化学的な性質が複雑で正確な分析が容易ではないコバルトリッチクラスト中の白金族元素（白金、ルテニウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）の濃度およびオスミウム同位体組成も、カリアシチュア分解（ガラス製分解用器封入試料の200℃以上の高温分解）-同位体希釈法を利用して正確に分析する方法も開発しました。

先述のように、正確な化学組成を決めることは、海洋鉱物資源の品位を見積もり、資源ポテンシャルを計算するために重要です。また、成因モデルを確立するためにも、化学組成は重要な情報となります。私たちは多くの研究者・技術者が利用できるようにコバルトリッチクラストなどの鉄・マンガン酸化物資源の分析手法を公表し、それを世界の分析手法の標準として提案していくことを計画しています。

参考文献：Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1999) 1998 compilation of analytical data for five GSJ geochemical reference samples: The "instrumental analysis series". *Geostand. Newsl.* **23**, 223-250.

SIP『次世代海洋資源調査技術』研究開発成果資料集
コバルトリッチクラストの成り立ち－調査手法の確立に向けて－

2017年 12月 18日 発行

編 者	国立研究開発法人海洋研究開発機構 国立大学法人高知大学	鈴木 勝彦 臼井 朗
発行者	国立研究開発法人海洋研究開発機構 プロジェクトチーム 神奈川県横須賀市夏島町 2 番地 1 5 e-mail: sip-pc@jamstec.go.jp 電話: 046-866-3811 (代表)	次世代海洋資源調査技術研究開発

ISBN 978-4-901833-33-2

本書の内容に関するお知らせとお願い

本資料集の内容は、SIP『次世代海洋資源調査技術』、「海洋資源の成因の科学的研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」課題の平成29年度途中段階の成果をまとめたものです。本SIPプログラムならびに研究課題は現在も研究開発の途上であり、本資料集に収められた結果・内容は、今後の研究開発の進展にともなって変更される可能性があります。

本資料集で取り上げた研究開発課題の内容、およびSIP『次世代海洋資源調査技術』、「海洋資源の成因の科学的研究に基づく調査海域の絞り込み手法の開発」課題に対するご意見、ご感想、ご要望等がございましたら、下記の連絡先までお知らせください。実用化に向け、また、より充実した成果となるよう、研究開発の参考にさせて頂くとともに、今後の成果発表に反映させるべく努めて参ります。

ご意見、ご感想、ご要望等に関するSIP課題実施期間中の連絡先：
国立研究開発法人海洋研究開発機構
次世代海洋資源調査技術研究開発プロジェクトチーム
神奈川県横須賀市夏島町2番地15
e-mail: sip-pc@jamstec.go.jp

※本資料集に掲載の文章・写真・イラストを無断で転載、複製することを禁じます。

