

北西太平洋域と赤道太平洋域マンガンクラストの金属フラックスにおける時間・空間変動 Metal Flux of Ferromanganese from Northwest and Equatorial Pacific

佐藤 久晃^{1*}; 白井 朗¹; 中里 佳央¹; 西 圭介¹; イアン グラハム²
HISAAKI, Sato^{1*}; USUI, Akira¹; NAKASATO, Yoshio¹; NISHI, Keisuke¹; IAN, Graham²

¹ 高知大学大学院総合人間自然科学研究科, ² ニュージーランド核科学研究所
¹Department of Integrated Arts and Sciences, Kochi university, ²GNS science

マンガンクラスト(以下, クラスト)は鉄・マンガン酸化物を主成分とする化学堆積岩であり, 副成分として, 最大1%程度のコバルト, ニッケル等の重金属元素を含有している. クラストの成長速度は100万年に数mm程度であり, 海底堆積物に比べて非常に小さい. これは海水を通して鉄・マンガン酸化物や重金属元素が安定な基盤岩に沈着するためである. 海水を通じて金属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であるが, 空間的・時間的变化についてはデータが少ない.

本研究ではクラスト中の金属元素濃度, 間隙率や密度のほか, 「時間」パラメータを加え, 海域, 水深の異なる数種類のサンプルの金属フラックスを算定した. 使用したサンプルは水深の異なる北西太平洋域と赤道太平洋域の海山から計13地点を選定した. 北西太平洋域での東西の比較, 鉛直方向の傾向に加え, 砕屑物や一次生産の供給が多い, ミクロネシア海域の海山を用いることによって, 試料内でのフラックスの時間変動や, 試料間での対比, 金属フラックスプロフィールの地域的特徴, 及びその時間変化の規則性・法則性をより詳細に検証した. このパラメータは, 海洋環境復元に関して, 一つの有用な数値となるとともに, より信頼度の高い資源埋蔵量や品位の予測・証明を可能とする指標となる.

フラックスの空間的变化の特徴の結果として, Coは水深が浅くなるにつれて高くなっている傾向にあり, 続いてNi, Mnがやや高くなっているが顕著ではない. また, Al, Feは海域による変化が大きく, 東側に比べて島弧に隣接する西側においてフラックスが高いという顕著な傾向がある. Mn, Co, Niは海水中の溶存酸素量など酸化還元条件と関係している可能性が高く, Fe, Alは大陸からの砕屑物が起源になっていると考えられる. Cu, Niが10Maから現在にかけてフラックスが減少する原因に適切な解釈が無い.

マンガンクラストの金属フラックスの傾向は広範囲での金属元素の挙動や濃集の傾向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を用いることによってサンプリングが行われていない地点も含めた広範囲の資源量評価を行うことができる可能性が高く, また濃集速度からマンガンクラスト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.

キーワード: マンガンクラスト, 金属フラックス, 北西太平洋, 赤道太平洋
Keywords: ferromanganese crusts, metal flux, northwest pacific, equatorial pacific

拓洋第5海山におけるマンガンクラスト表層と近傍海水の希土類濃度の比較 Comparing rare earth elements in the surface layers of ferromanganese crusts and ambient seawater from the Takuyo Daigo

得丸 絢加^{1*}; 朱彦北²; 野崎 達生³; 高谷 雄太郎⁴; 後藤 孝介⁵; 鈴木 勝彦³; 常 青³; 木村 純一³; 加藤 泰浩⁴; 白井 朗⁶; 浦辺 徹郎⁷; 鈴木 庸平¹

TOKUMARU, Ayaka^{1*}; ZHU, Yanbei²; NOZAKI, Tatsuo³; TAKAYA, Yutaro⁴; GOTO, Kosuke T.⁵; SUZUKI, Katsuhiko³; CHANG, Qing³; KIMURA, Jun-ichi³; KATO, Yasuhiro⁴; USUI, Akira⁶; URABE, Tetsuro⁷; SUZUKI, Yohey¹

¹ 東大・地惑, ²AIST・NIST, ³JAMSTEC・IFREE, ⁴ 東大・工, ⁵AIST・GSJ, ⁶ 高知大・理, ⁷ 国際資源開発研修センター
¹Dept. Earth Planet., Univ., Tokyo, ²NIST/AIST, ³IFREE/JAMSTEC, ⁴Dept. System Innovation, Univ. of Tokyo, ⁵GSJ/AIST, ⁶Natural Sciences Cluster, Kochi Univ., ⁷JMEC

Hydrogenetic ferromanganese (Fe-Mn) crusts are strongly enriched relative to the Earth's lithosphere in many rare and precious metals, including Co, Te, Mo, Bi, Pt, W, Zr, Nb, Y, and rare earth elements (REEs) (e.g. Hein et al., 2013). Accumulation of these trace metals from seawater is generally controlled by sorption (Koschinsky and Halbach, 1995; Koschinsky and Hein, 2003). REEs, except for Ce, behave as a dissolved trivalent cation in seawater and concentrated in the solid phase by adsorption (Nakada et al., 2013). Although a set of REE concentrations in Fe-Mn crusts is frequently used as a proxy to distinguish formation processes (e.g. Usui and Someya, 1997; Hein et al., 2000), it is not certain if REE concentrations in Fe-Mn crusts are correlated to those in surrounding seawater. In order to verify the correlation, REE concentrations in the outermost surface of Fe-Mn crusts and the surrounding seawater were directly compared at various depths (957-2987 m) on the Takuyo Daigo Seamount. We normalized the REE concentrations in the outermost surface of Fe-Mn crusts with its formation age, as the relative age of Fe-Mn crusts can be determined using osmium isotopic ratio (e.g. Klemm et al., 2005; 2008). For measurement of REE concentrations in seawater, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was applied and solid phase extraction (SPE) techniques using chelating resins were conducted as pretreatment (Zhu et al., 2013). In this study, we compare depth profiles of the normalized REE concentrations in the outermost surface of Fe-Mn crusts and the REE concentrations in surrounding seawater.

キーワード: 鉄マンガンクラスト, 海水, オスミウム同位体, 希土類元素, 地球化学
Keywords: ferromanganese crust, seawater, Os isotope, rare earth elements, geochemistry

海底鉄マンガン酸化物に記録された海水の鉄同位体組成 Iron isotopic composition of seawater recorded in ferromanganese deposits

山岡 香子^{1*}; ボロック デイビッド²; 白井 朗³
YAMAOKA, Kyoko^{1*}; BORROK, David²; USUI, Akira³

¹産総研地質情報, ²ルイジアナ大学, ³高知大学理学部
¹Geological Survey of Japan, AIST, ²Univ. of Louisiana, ³Kochi Univ.

鉄は、地殻中で4番目に多く存在する元素であるが、現在の酸化的海洋では速やかに酸化され沈殿するため、海水中の溶存鉄は一次生産を規定する要因となっている。鉄同位体比は10年ほど前から高精度分析が可能となり、海洋における鉄の生物地球化学サイクルを明らかにするための優れたツールとなりうる。海底鉄マンガン酸化物は、海水の鉄同位体比を反映していることが期待され、これまでにマンガクラスト及びノジュールの表層分析や、時系列分析がなされてきた(Zhu et al., 2000; Levasseur et al., 2004; Chu et al., 2006)。しかし、沈殿プロセスにおける同位体分別や続成作用の影響など、鉄マンガン酸化物の鉄同位体比を決定する因子についての基本的な理解は不十分であり、系統的な試料を用いた検証が必要である。本研究では、北西太平洋及びハワイ沖の水深約1400~6000 mから採取された10の海水起源マンガクラスト及びノジュール、5の続成起源マンガノジュール表層の鉄同位体分析を行った。さらに、拓洋第五海山の3つの水深(1440, 2239, 2987 m)から採取されたマンガクラストの時系列分析を行い、過去約20 Maの鉄同位体比変動を明らかにすることを試みた。測定はテキサス大学エルパソ校のMC-ICP-MSを用いて行い、分析誤差は $\delta^{56}\text{Fe}$ 値で $\pm 0.09\text{‰}$ (2SD)である。海水起源マンガクラスト及びノジュールの $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は $-0.44\sim -0.22\text{‰}$ で、平均 $-0.32\pm 0.12\text{‰}$ (2SD)の狭い範囲に収まり、海域や水深による違いは見られなかった。さらに、続成起源マンガノジュールの $\delta^{56}\text{Fe}$ 値も $-0.34\sim -0.20\text{‰}$ と、海水起源と比べて違いは認められなかった。このことは、太平洋の広い範囲において中深層水の鉄同位体比は一定であり、続成作用によっても鉄マンガン酸化物の鉄同位体比は変化しないことを示唆する。海水中溶存鉄の鉄同位体比に関する研究は少ないが、中央赤道太平洋の表層約900 mでは $+0.01\sim +0.58\pm 0.08\text{‰}$ で、深度に沿って低下する傾向が報告されている(Radic et al., 2011)。海底鉄マンガン酸化物の鉄同位体比はこれらの値よりも明らかに低く、中深層水の鉄同位体比は表層に比べて軽い鉄同位体体富んでいる可能性がある。拓洋第五海山マンガクラストの時系列分析からは、3つの水深で違いは見られず、年代を通じてほぼ一定($\delta^{56}\text{Fe} = -0.31\pm 0.13\text{‰}$, 2SD)という結果が得られた。この値は、マンガクラスト及びノジュールの表層から得られた値と一致する。さらに、中央太平洋の水深約3000 mから採取されたマンガクラストからも、過去10 Maを通じて一定の鉄同位体比($\delta^{56}\text{Fe} = -0.31\pm 0.10\text{‰}$, 2SD)が得られており(Chu et al., 2006)、その値も極めて良く一致する。したがって、過去約20 Maの間、太平洋中深層水の鉄同位体比変動はなかったと考えられる。

キーワード: 鉄同位体, マンガンクラスト
Keywords: iron isotope, ferromanganese crust

鉄マンガングラストにおける Hf-Zr 分別 Fractionation of Hafnium-Zirconium in ferromanganese crusts

井上 美南¹; 坂口 綾^{1*}; 柏原 輝彦²; 白井 朗³; 高橋 嘉夫¹
INOUE, Minami¹; SAKAGUCHI, Aya^{1*}; KASHIWABARA, Teruhiko²; USUI, Akira³; TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 広島大学, ² 海洋研究開発機構, ³ 高知大学
¹Hiroshima Univ., ²JAMSTEC, ³Kochi Univ.

The couples of High Field Strength elements (HFS elements), e.g. Zirconium (Zr)-Hafnium (Hf) and Niobium (Nb)-Tantalum (Ta), are called Twin-element due to the consistency of their valences and ionic-radii in the environment. As a consequence, these couples must show uniform ratio, which is theoretically same as that of chondrite meteorite. However, the significant fractionations among HFS elements in natural samples have been found, and it was proposed as enigma of Zr-Hf and Nb-Ta fractionation (Niu et al. 2012). The large fractionation of these elemental couples has also been found in the ferromanganese crust (FMC) (Bau 1996). In this study, we attempted to clarify the accumulation mechanism of HFS elements in FMCs with some methods including X-ray absorption fine structure (XAFS) technique for synthesised and natural samples to serve as an aid to approach to this enigma.

Six FMC samples were collected from the Takuyo-Daigo and Ryusei seamounts, from 950 m (summit) to 3000 m water depth, with hyper-dolphin (remotely operated vehicle) equipped with live video camera and manipulators. Near urface layer (less than 1 mm) of all FMC was analysed with XRD and XAFS to confirm the mineral composition and speciation of Zr together with chemical reagents, Zr minerals and rock samples as standard materials. The concentrations of Zr and Hf in these samples were also measured by ICP-MS after appropriate treatments. Furthermore, to serve as an aid to clarify the fractionation mechanism between Zr and Hf in FMCs, distribution coefficients (Kd) and chemical states were determined through the co-precipitation experiments of Hf and Zr with ferrihydrite and δ -MnO₂. To analyse the chemical states on the solid phase, XAFS was employed.

The major mineral composition of Fe and Mn had no significant variation with the water depth of these seamounts. The concentrations of Zr and Hf were increased with depth, and their ratios were varied without showing any trends. However, these ratios were totally fractionated from that in the seawater (Firdaus et al., 2011). For all samples, Hf was enriched in FMC compared to Zr. The chemical state of Zr in FMCs through the depth showed, 1) coprecipitation with ferrihydrite, 2) coprecipitation with δ -MnO₂, and 3) basalt-like composition, and the rate of basalt-like composition of Zr was increased with water depth. The concentrations of Zr in the fraction between ferrihydrite and δ -MnO₂ were uniform through with the depth. Furthermore, the concentration of Zr in these fraction was also uniform, that is, the increased-concentration of Zr in the samples from deeper seamounts could be explained by the increase in basalt-like fraction. From the results of co-precipitation experiments of Zr and Hf with ferrihydrite and δ -MnO₂, it was found that the Hf-DFO was more precipitated compared with Zr-DFO. In this case, the bond length of Hf-O was significantly shorter than that of Zr-O.

Keywords: Zirconium, Hafnium, Ferromanganese crust

海水起源マンガンクラストにみられる二重構造に記録された海洋環境変動 Paleoceanographic Record on the Dual Structure of Hydrogenetic Ferromanganese Crusts

西 圭介^{1*}; 白井 朗¹; 中里 佳央¹; 佐藤 久晃¹; イアン グラハム²; 山岡 香子³; 後藤 孝介³
NISHI, Keisuke^{1*}; USUI, Akira¹; NAKASATO, Yoshio¹; HISAAKI, Sato¹; IAN, Graham²; YAMAOKA, Kyoko³; GOTO, Kosuke T.³

¹ 高知大学, ² ニュージーランド地質・核科学研究所, ³ 産業技術総合研究所

¹Kochi University, ²The Institute of Geological and Nuclear Science, ³National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

マンガンクラストは鉄・マンガン酸化物を主成分とし、海底の露岩を平板状に被覆する化学堆積岩である。海水を起源として、100万年に数mm程度の非常に遅い速度で成長するため、数千万年オーダーの海洋環境を記録している可能性が指摘されている(白井, 1995)。太平洋域の複数試料の肉眼観察を行った結果、おおむね10cm以上の厚いクラストの基盤側には、緻密で硬質な構造を持つ部分が普遍的に認められた。これ(便宜上、下位層と呼ぶ)は、リン酸塩化した構造を持ち、上位とは化学組成が大きく異なることが報告されている(e.g., Koschinsky et al., 1997)。本研究では、特異的な鉱物・化学組成を示す下位層の形成環境を考察するために、太平洋域の水深965-3765m間で採取された二重構造がみられる試料の肉眼・顕微鏡観察、鉱物・化学分析、年代測定(GNSに依頼)を行った。

年代測定を行った計30試料から、一部、年代の逆転があるもの、碎屑物の含有量が上位層より多いものを除き、24試料において上位層と下位層の境界年代値は、海域、水深に関係なく、おおむね15-10Maに集中する。下位層の化学組成は上位層と比較して、Fe, Coなどに乏しく、Cu, Ni, Yなどに富む。二重構造がみられるクラストにおいて、もっとも顕著な傾向はMn/Fe比の水深規制である。上位層のMn/Fe比の変動は水深1000m付近で高Mn/Fe比(≈2)を示し、水深が深くなるにつれてFeに富み、Mn/Fe比が1程度になる傾向がある。下位層にも水深1000m付近でMn/Fe比が大きくなる傾向がみられるが、上位層の2程度に対して、下位層では5-6の高い値を示す。

本研究によって、リン酸塩化したクラストは、太平洋プレートだけでなく、フィリピン海プレートまで分布していることが明らかになった。また、クラスト下部のリン酸塩化と高Mn/Fe比を示す酸化物層の形成は同時ではなく、別々の時期に起こった現象であると考えられる。前期から中期中新世にかけての温暖な気候が海洋循環を弱くし、還元的な海洋環境が広がったため、高Mn/Fe比かつ、現在より強い水深規制を示すクラストを形成したと推測できる。中期から後期中新世の南極氷床の形成による寒冷化によって酸素に富む海水が湧昇し、リン酸塩に富む海水と混合することによって、クラストのリン酸塩化が起こった可能性が高い。

キーワード: マンガンクラスト, 海洋環境, 太平洋, 海山

Keywords: ferromanganese crust, marine environment, pacific, seamount

マンガンクラストにおける新たな記載方法の提案とその意義について Proposed valid description of ferromanganese crusts and the significance of this method

中里 佳央^{1*}; 白井 朗¹; 佐藤 久晃¹; 西 圭介¹; 後藤 孝介²
NAKASATO, Yoshio^{1*}; USUI, Akira¹; HISAAKI, Sato¹; NISHI, Keisuke¹; GOTO, Kosuke T.²

¹ 高知大学 総合人間自然科学研究科, ² 産業技術総合研究所

¹Department of Integrated Arts and Sciences, Kochi University, ²Geological Survey of Japan

海底の鉄・マンガン酸化物形成プロセスには、海水起源、続成起源、熱水起源の3つがある中で、マンガンクラスト(以下クラスト)は海水起源の化学堆積岩である。海山斜面などの露岩域を平板状に被覆した形状をしており、豊富な酸素を含んだ海水の供給が常にあり、堆積物供給量が少ないか又はほとんど無堆積に近い環境下で安定な基盤岩体で形成される。クラストは世界の全海洋で発見されており、特に北西太平洋で広く分布することが知られている(白井ほか, 1995)。クラストには主成分のほかに副成分としてCo, Ni, REEなどの有用金属元素を濃集していることから未来の鉱物資源として期待されている。一方、成長速度は100万年に数mmと深海堆積物の堆積速度に比べ桁違いに遅いことが知られている。このことより、クラストは堆積物コアとしても有用であり、長レンジの古海洋環境が記録されている可能性が指摘されている。

クラストの形成環境、鉱物・化学組成、微細構造との対応関係を扱った例は少ない(Hein, 1992)。また、顕微鏡下で観察できる?オーダーでの微細構造が形成されるメカニズムは未だ解明されていない。本研究では、クラスト中にみられる微細構造と含まれる碎屑物との関係性を明らかにすることを目的とし、碎屑物がどのように微細構造に影響を及ぼすかを検証するための新たな記載方法を提案する。実験に使用した試料は、ミクロネシア連邦海域で採取された酸化物層の厚さが約110mmとクラストの中でも最大級の大きさのものである。クラスト中に包有されている碎屑物を取り出すために溶解実験を行った。このクラストを肉眼観察、顕微鏡観察、鉱物・化学分析から1層目(0~15mm)、2層目(15~75.5mm)、3層目(75.5~94.5mm)、4層目(94.5~110mm)の4層に分けた。このうち3・4層目はリン酸塩化している。リン酸塩化した3・4層については、初生の構造、化学組成を保持しておらず二次的に形成されたものである可能性が指摘されている(Koschinsky et al., 1997)ことから、今回はリン酸塩化をしていない1~2層に絞って溶解実験を行った。

溶解実験後に得られた各ユニットでの溶解残渣を詳細に記載することにより、クラストに含まれている少量、または結晶が小さすぎてXRDでは検出できない鉱物や粘土鉱物を同定することが可能である。

溶解残渣を実体顕微鏡、FE-SEM/EDSを用いた観察から、石英、長石などXRDから同定できるものと、磁鉄鉱、粘土鉱物などXRDからでは検出できなかったものが観察された。このように、今までの分析手法に加えて溶解残渣分析を加えることにより、さらに詳細な記載が可能であると考えられる。今後、溶解残渣中の詳細な鉱物同定や粒度分析を行うことにより、微細構造と碎屑物との関係性や海山地史の解明に大きく貢献するものと考えられる。

キーワード: マンガンクラスト, 微細層序, 古海洋復元

Keywords: Ferromanganese crusts, Microstratigraphy, Paleoceanography

北西太平洋に分布する海洋性マンガクラストの微生物群集の比較 Comparative analysis of microbial community on hydrogenetic ferro-manganese crusts from North-West Pacific Ocean

仁田原 翔太^{1*}; 加藤 真悟²; 山岸 明彦¹
NITAHARA, Shota^{1*}; KATO, Shingo²; YAMAGISHI, Akihiko¹

¹ 東京薬科大学, ² 理化学研究所

¹Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences, ²RIKEN

マンガクラストとは、鉄とマンガンを主成分とする酸化物が岩石の周りを覆ったものを指し、水圏と岩石圏との境界面に存在する。マンガクラストは海水から酸化物が堆積することによって成長すると考えられている。成長速度を放射線年代測定や古磁気の測定から見積もると、100万年に数mmであることがわかっている (Usui and Someya, 1997)。マンガクラストは主に堆積物の少ない海山や海台などの露岩域に広く分布している。その成分に着目すると、マンガクラストはさまざまな金属元素を含む (例えば銅、コバルト、ニッケル、白金、希土類元素など、Hein, 2000)。レアメタル、レアアースが含まれることとマンガクラストの海底面での広い分布から、資源としての利用価値が期待されている。

マンガクラスト表面あるいは内部に存在する微生物に着目するとその情報は少ない。我々の研究グループでは、これまでに拓洋第5海山の水深2991mから採取したマンガクラスト表面の微生物群集解析を行い、マンガクラスト表面には多様な微生物が豊富に存在していること、周辺堆積物や海水とは異なる微生物群集が存在することなどを示した (Nitahara et al., 2011)。しかし、海洋性マンガクラストは北西太平洋を初めとして世界中に分布している。したがって先に述べた特徴がマンガクラストの微生物群集の普遍的特徴であるのか、あるいは拓洋第5海山に特有な特徴であるのかは不明である。そこで私たちは拓洋第5海山を含めたいくつかの海山からマンガクラストを採取し、16S rRNA遺伝子による微生物群集構造解析を行い、その群集構造、多様性や空間的な分布について検討した。

拓洋第5海山と流星海山のマンガクラストを比較した結果、水深が異なるマンガクラストで微生物群集構造の大きな変化はみられなかった。その一方で拓洋第5海山と流星海山の微生物群集構造には地域差があった。またマンガクラストと周辺堆積物、海水との比較では、マンガクラストと周辺堆積物堆積物とは似た微生物群集であったが、海水とは大きく異なる微生物群集であった。

本発表では前述の2つの海山に加え、北西太平洋の大東海嶺や小笠原海山の海洋性マンガクラストの微生物群集を解析、比較した結果について発表、議論する予定である。

Hein, J.R.K., A.; Bau, M.; Manheim, F.T.; Kang, J.-K.; Roberts, L. (2000) Cobalt-rich ferromanganese crusts in the Pacific. In Handbook of marine mineral deposits. Cronan, D. (ed): Boca Raton: CRC Press, pp. 2-279.

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.

Usui, A., and Someya, M. (1997) Distribution and composition of marine hydrogenetic and hydrothermal manganese deposits in the northwest Pacific. Geological Society, London, Special Publications 119: 177-198.

低温熱水活動域におけるマンガン酸化物の沈着および吸着実験 On-site deposition and exposure experiments at a low-temperature hydrothermal area

白井 朗^{1*}; 日野 ひかり¹; 鈴木 庸平²; 山岡 香子³; 岡村 慶⁴
USUI, Akira^{1*}; HINO, Hikari¹; SUZUKI, Yohey²; YAMAOKA, Kyoko³; OKAMURA, Kei⁴

¹ 高知大学, ² 東京大学理学系研究科地球惑星科学, ³ 産業技術総合研究所地球科学情報研究部門, ⁴ 高知大学海洋コア総合研究センター

¹Kochi University, ²Earth & Planetary Sciences, Univ. Tokyo, ³Geological Survey of Japan, AIST, Tsukuba, ⁴Kochi Core Center, Kochi University

伊豆・小笠原弧の火山フロントより西方約 20km に位置するベヨネース海丘において 3 回の潜水調査 (2001 年, 2011 年, 2013 年) が実施された。海山周辺の水深 900m 台での濁度異常, マンガン酸化物の局地的分布などが知られていた。直接の沈殿現象はまだ確認されていない。本研究では, 産状観察・温度計測, 沈着実験 (2001 年に設置, 2013 年に回収) を行った。XRD による鉱物分析, FE-SEM/EDS, TEM による化学分析, 形状観察, ICP-AES/MS, U-Th 年代分析 (予定)。沈着実験はプラスチック・ガラス・セラミックスを海底に設置したもので, 約 12 年間放置したのち, 表面を観察, 分析した。吸着実験は合成 buserite を曝露し, 回収したものである。

その結果, 異常のある水深帯の近傍で海山斜面の海底面にマンガン酸化物が付着し, その一部に設置した沈着容器にはサブミクロンサイズのマンガン酸化物の微小粒子が観察された。合成試料には多くの元素が吸着したことが示されたと同時に, その起源が通常の海水か, 湧水かとの判断は困難であった。

キーワード: 低温熱水活動, ベヨネース海丘, マンガン鉱物, プーゼライト, トドロカイト, 吸着

Keywords: low-temperature hydrothermal activity, bayonaise hill, manganese mineral, buserite, todorokite, adsorption

鉄マンガングラストのウラン同位体比：海洋酸化還元環境指標としての $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ の検証 Uranium isotope composition in ferromanganese crusts: Implications for the paleoredox proxy

後藤 孝介^{1*}; Anbar Ariel D.²; Gordon Gwyneth W.²; Romaniello Stephen J.²; 下田 玄¹; 高谷 雄太郎³; 得丸 絢加³; 野崎 達生⁴; 鈴木 勝彦⁴; 町田 嗣樹⁵; 羽生 毅⁴; 白井 朗⁶
GOTO, Kosuke T.^{1*}; ANBAR, Ariel D.²; GORDON, Gwyneth W.²; ROMANIELLO, Stephen J.²; SHIMODA, Gen¹; TAKAYA, Yutaro³; TOKUMARU, Ayaka³; NOZAKI, Tatsuo⁴; SUZUKI, Katsuhiko⁴; MACHIDA, Shiki⁵; HANYU, Takeshi⁴; USUI, Akira⁶

¹ 産業技術総合研究所, ² アリゾナ州立大学, ³ 東京大学, ⁴ 海洋研究開発機構, ⁵ 早稲田大学, ⁶ 高知大学
¹GSI, AIST, ²Arizona state University, ³The University of Tokyo, ⁴JAMSTEC, ⁵Waseda University, ⁶Kochi University

Variations of the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ ratio ($d^{238}\text{U}$) in sedimentary rocks have been proposed as a possible proxy for decoding the paleo-oceanic redox conditions, although the marine U isotope system is not fully understood (Stirling et al., 2007 GCA; Weyer et al., 2008 EPSL).

Here we investigate the spatial variation of $d^{238}\text{U}$ in modern ferromanganese crusts by analyzing U isotopes in the surface layer (0-3 mm depth) of 19 samples collected from 6 seamounts in the Pacific Ocean. The $d^{238}\text{U}$ values in the surface layers show little variation and range from -0.59 to -0.69 permil. The uniformity of $d^{238}\text{U}$ values is consistent with the long residence time of U in modern seawater (Dunk et al., 2002 Chem. Geol.), although the $d^{238}\text{U}$ values are lighter than that of present-day seawater by ~ 0.24 permil (Stirling et al., 2007 GCA; Weyer et al., 2008 EPSL). The light $d^{238}\text{U}$ is consistent with the isotope offset found during the adsorption experiment of U to birnessite (Brennecke et al., 2011 ES&T). Our results suggest that removal of lighter U from seawater to ferromanganese crusts is responsible for the second largest uranium isotopic fractionation in the modern marine system and could provide a source of heavy U to seawater.

Depth profiles of U isotopes ($d^{234}\text{U}$ and $d^{238}\text{U}$) in two ferromanganese crusts were investigated to reconstruct the evolution of oceanic redox state during the Cenozoic. The depth profiles of $d^{238}\text{U}$ show very limited ranges, and have similar values with those of the surface layer samples. The absence of any resolvable variations in the $d^{238}\text{U}$ depth profiles suggests that the relative proportions of oxic and reducing uranium sinks have not varied significantly over the past 40 Myr. However, the $d^{234}\text{U}$ depth profiles in the same samples suggest the possible U redistribution after deposition. Therefore, the $d^{238}\text{U}$ values may have been overprinted by secondary mobilization with pore-water or seawater. These results suggest that careful evaluation of secondary disturbance is required before applying chemical and isotope depth profiles of ferromanganese crusts to understand paleocean environmental changes.

To assess the potential effect of U removal by Mn oxides on seawater $d^{238}\text{U}$, we calculated the seawater $d^{238}\text{U}$ under different fractions of U removal by Mn oxides using a simple isotope balance model. This calculation suggests that seawater $d^{238}\text{U}$ could have varied significantly throughout the Earth's history along with the changes of the Mn oxides accumulation rate.

キーワード: ウラン, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, 酸化還元環境指標, 鉄マンガングラスト, 同位体地球化学
Keywords: Uranium, $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$, $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, paleoredox, ferromanganese crust, isotope geochemistry