

海洋における酸化還元環境の変遷と元素濃集 Concentration of Elements Related to Redox Evolution in Oceanic Environments

大竹 翼^{1*}
OTAKE, Tsubasa^{1*}

¹ 北海道大学大学院工学研究院

¹ Faculty of Engineering, Hokkaido University

海洋や熱水からの沈殿物で構成させる化学堆積岩は、様々な有用元素を濃集させるだけでなく、地球表層環境の変遷を記録している。例えば、鉄に富む化学堆積岩である縞状鉄鉱層は初期地球において大気や海洋環境の進化を記録していると考えられ、これまでに様々な研究が行われてきた。しかしながら、これまでの研究対象となってきた太古代の縞状鉄鉱層は主に深海層に限られていたが、海洋環境の変遷をより詳細に明らかにするためには様々な堆積環境における縞状鉄鉱層を対象にする必要がある。本研究では、当時の地球表層環境についての情報をより保持していると考えられる浅海性の堆積岩に着目し、南アフリカ・バーバトン緑色片岩帯に見られる約32億年前の浅海性堆積岩の地質学的、岩石学および地球化学的特徴を調べた。その結果、砂岩などの堆積岩に挟まれている縞状鉄鉱層のCr/Ti比やU/Th比は、その前後の碎屑性堆積岩と比較して最大で1桁ほど高い値を示した。また、SIMSを用いて測定したCrのホスト鉱物であるクロム鉄鉱の粒子ごとの酸素同位体比は、火成起源のものと比較して軽い値を示し、熱水条件下での形成を示唆する結果となった。これらのことより、32億年前の浅海域ではすでに酸化的な海洋が存在し、酸化的な環境では溶解度の高いクロムやウランなどが溶存しており、鉄酸化物の沈殿時に吸着・共沈することによってCrやUの濃集が起こったと考えられる。

秋田県北鹿地域にみられる黒鉄鉱床は、中新世の海底熱水活動により形成した塊状硫化物鉄床である。主な鉄鉱物は黄鉄鉱や黄銅鉱などの硫化鉄であり、還元的な環境で安定な鉄鉱物である。したがって、大規模海底熱水鉄床の形成や保存は海洋の環境変動、特に深海の貧酸素化と関連していると考えられているが、これらの地球化学的な証拠は未だ得られていない。黒鉄鉱床の周辺部には、熱水性の鉄やマンガンを富む化学堆積岩がみられるため、これらのレアースパターンと鉄安定同位体比から黒鉄鉱床時やその後の北鹿海盆の酸化還元環境の変遷について検討を行った。MC-ICPMSによる鉄同位体比の分析の結果、黒鉄鉱床形成直後の試料は、火成起源の岩石と同様の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値を持つ標準試料から大きな分別を示した。鉄安定同位体比は、溶存二価鉄から酸化鉄として部分酸化する際に同位体分別を起こす事が知られており、当時の北鹿海盆深部に還元環境が広がっていたことを示唆する。また、これらの試料においてREEパターンが負のCe異常を示したことから、還元的なリザーバー中の溶存鉄が酸化的な海水との混合によって部分酸化されたことを示している。その一方で、その後の200?300万年の間に堆積した化学堆積岩の $\delta^{56}\text{Fe}$ 値は熱水中の鉄同位体比と同様の-0.8?0.3‰であり、酸化的な海洋中で溶存二価鉄のほぼ完全に酸化されたことを示唆している。これらの結果より、北鹿海盆は黒鉄鉱床形成時の還元的な環境から、海盆の浅化に伴い酸化的な環境へと変化していったと考えられ、このような大規模塊状硫化物鉄床の形成において還元的な堆積環境が重要な要因の一つであることを示唆している。

キーワード: 化学堆積岩, 縞状鉄鉱層, バーバトン緑色片岩帯, クロム, 黒鉄鉱床, 鉄同位体

Keywords: Chemical sedimentary rock, Banded Iron Formation, Barberton Greenstone Belt, Chromium, Volcanogenic Massive Sulfide deposit, Iron isotope

Mn クラストの Os 同位体層序学：その原理と応用 Os isotope stratigraphy of a ferromanganese crust: Its principles and applications

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

NOZAKI, Tatsuo^{1*}; GOTO, Kosuke T.²; TOKUMARU, Ayaka³; TAKAYA, Yutaro⁴; SUZUKI, Katsuhiko¹; CHANG, Qing¹; KIMURA, Jun-ichi¹; KATO, Yasuhiro⁴; SHIMODA, Gen²; TOYOFUKU, Takashi⁵; USUI, Akira⁶; URABE, Tetsuro³

¹JAMSTEC・IFREE, ²AIST・GSJ, ³東大・理, ⁴東大・工, ⁵JAMSTEC・BIOGEOS, ⁶高知大・理

¹JAMSTEC/IFREE, ²AIST/GSJ, ³Univ. of Tokyo, ⁴Univ. of Tokyo, ⁵JAMSTEC/BIOGEOS, ⁶Kochi Univ.

Sedimentation age determination by using an Os isotope stratigraphy is one of the effective dating methods for a ferromanganese crust. This dating method is applicable to the almost whole sedimentation age of a ferromanganese crust from the Late Cretaceous to present. So far, we have applied the Os isotope dating method to various ferromanganese crust samples collected from Northwestern Pacific, South Atlantic Oceans and Philippine Sea. In this presentation, we introduce the principles and applications of the Os isotope dating method, and discuss our recent results especially focusing on the growth hiatus of a ferromanganese crust.

キーワード: Mn クラスト, Os 同位体, 地球化学, 成長ハイエタス, 古海洋環境

Keywords: ferromanganese crust, Os isotope, geochemistry, growth hiatus, paleoceanography

沖縄トラフ伊是名海穴 Jade 熱水域における表層堆積層中の熱水変質鉱物 Occurrence of hydrothermal alteration minerals at the Jade hydrothermal field, in the Izena Hole, mid-Okinawa Trough

三好 陽子^{1*}; 石橋 純一郎²; 横山 由佳³; 高橋 嘉夫³

MIYOSHI, Youko^{1*}; ISHIBASHI, Jun-ichiro²; YOKOYAMA, Yuka³; TAKAHASHI, Yoshio³

¹ 産業技術総合研究所地圏資源環境研究部門鉱物資源研究グループ, ² 九州大学大学院理学府地球惑星科学専攻, ³ 広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), ²Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Sciences, Kyushu University, ³Department of Earth and Planetary Systems Science, Graduate School of Science, Hiroshima University

沖縄トラフ伊是名海穴 Jade 熱水域では、硫化物からなるチムニーやマウンドが多数みつき、それらの鉱物学的特徴は黒鉱鉱床のものに類似していることが指摘されている。黒鉱鉱床では、鉱床周囲に熱水変質作用によって形成された粘土鉱物が帯状分布していることが知られ、その出現分布は多くの研究により明らかにされている。本研究では、沖縄トラフ伊是名海穴 Jade 熱水域における海底下の粘土鉱物の出現分布を明らかにすることを旨として、まずは熱水域海底から表層堆積物を採取して、粘土鉱物を同定した。

表層堆積物試料は 2010 年 9 月の NT10-17 航海にて採取されたものを用いた。海洋研究開発機構 (JAMSTEC) の無人潜水艇ハイパードルフィンに付属する MBARI コアラーを用いて、表層 30cm 程度のコア試料を採取した。コア試料から堆積物試料を取り出し、試料中の鉱物を X 線回折法 (XRD) によって同定した。いくつかの堆積物試料については、試料から 2 μ m 以下の粘土粒子だけを水ひで集め、XRD を用いて粘土鉱物を同定し、透過型電子顕微鏡 (TEM) に付属するエネルギー分散型 X 線分光器 (EDS) を用いて粘土鉱物の化学組成を分析した。

硫化物チムニーから 320°C の高温熱水の噴出が見られる地点で採取された表層堆積物試料からは、カオリナイトが閃亜鉛鉱や方鉛鉱を伴って見出された。カオリナイトは酸性条件下で安定な熱水変質鉱物であることが知られている。実際、このコアの堆積物から抽出した間隙水は低い pH を示した。間隙水の低い pH は、堆積層中の硫化物が海水によって酸化されて溶解することによって作り出されたと推定される。

高温熱水を噴出する硫化物チムニーから 400m 離れた地点では、100°C 程度の低温熱水の湧出や液体 CO₂ の湧出が確認されている。この地点で採取された表層堆積物試料からは、クロライトやスメクタイトが見出された。これらのクロライトやスメクタイトは Al に富む化学組成を示した。とくにクロライトはいくつかの黒鉱鉱床で報告される Al-クロライト (スドーアイト) に似た化学組成を示した。スドーアイトはいくつかの黒鉱鉱床においてカオリナイトやパイロフィライトといった酸性環境で安定な熱水変質鉱物とともに産することが知られる。本研究により、沖縄トラフ伊是名海穴 Jade 熱水域の表層堆積層中に酸性環境で安定な熱水変質鉱物が出現することが明らかになった。

キーワード: 粘土鉱物, 熱水変質作用, 沖縄トラフ

Keywords: clay mineral, hydrothermal alteration, Okinawa Trough

伊豆小笠原弧の海底火山に伴う熱水地球化学 Geochemistry of hydrothermal fluids collected from submarine volcanoes in the Izu-Bonin Arc

石橋 純一郎^{1*}; 永富 健太郎¹; 高橋 稔¹; 児玉谷 仁²; 富安 卓滋²; 武内 章記³; 山中 寿朗⁴
ISHIBASHI, Jun-ichiro^{1*}; NAGATOMI, Kentaro¹; TAKAHASHI, Minoru¹; KODAMATANI, Hitoshi²; TOMIYASU, Takashi²
; TAKEUCHI, Akinori³; YAMANAKA, Toshiro⁴

¹九州大学大学院理学府, ²鹿児島大学大学院理工学研究科, ³国立環境研究所, ⁴岡山大学大学院自然科学研究科
¹Graduate School of Science, Kyushu University, ²Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University, ³National Institute for Environmental Studies, ⁴Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

我が国周辺の海底熱水活動域は、伊豆小笠原弧と沖縄トラフに集中している。本州南方に延びる伊豆小笠原弧は、太平洋プレートの沈み込みに伴う海洋性島弧である。火山フロント上のいくつかの海底火山で、現在も熱水を噴出する熱水活動域が確認されている。このうち水曜海山と明神海丘の熱水域から採取した熱水試料の化学分析を行った。本講演では、その化学的特徴を、沖縄トラフの熱水域における熱水地球化学と比較しながら報告する。

熱水試料は、水曜海山で2007年に実施されたNT07-08航海の潜航調査、および明神海丘で2012年に実施されたNT12-10航海で採取した。無人潜水(ROV)Hyper-Dolphin(JAMSTEC)にROCS採水器と呼ばれる吸引式の採水器を搭載して、試料の採取を行った。熱水の最高温度は、水曜海山で296℃、明神海丘で235℃であった。

熱水の化学的特徴として、1) Mg, SO₄を欠く、2) K, Caの濃度がともに海水より高いが、とりわけCaの増加が顕著である、3) NH₄などの有機物由来と考えられる成分の濃度が低い、ことがあげられる。これらの特徴は、熱水の化学組成が海水由来の熱水と岩石の高温反応に支配されている、という従来のモデルで説明できる。すなわち、Caに富む特徴は伊豆小笠原弧の火山岩が低～中アルカリであることを反映しており、NH₄の濃度が低いことは陸源有機物がほとんどないことを反映している。講演では金属元素や微量元素の濃度についても検討し、鉱床の化学的特徴との関連について議論する。

キーワード: 熱水鉱床, 水曜海山, 明神海丘, 熱水岩石反応

Keywords: seafloor massive sulfide deposit, Suiyo Seamount, Myoujin Knoll, fluid-rock interaction

沈み込み帯における水銀鉱床形成と有機鉱物産出の関連性 Relationship between the formation of mercury deposits and the occurrences of organic minerals in subduction zones

越後 拓也^{1*}
ECHIGO, Takuya^{1*}

¹ 滋賀大学教育学部

¹ Faculty of Education, Shiga University

炭化水素分子や有機酸イオンなどの炭素-炭素結合を有する構造ユニットからなる鉱物群は、有機鉱物 (organic minerals) と呼ばれ、これまでに 45 種類の鉱物種が報告されている (Gaines et al. 1996, Bojar et al. 2010)。有機鉱物の中でも、様々な金属イオンとシュウ酸やクエン酸などの有機酸イオンが結びついたものはイオン性有機鉱物に分類され、アミドやキノンなどの有機分子が分子間力によって結びついているものは分子性有機鉱物として分類される (Echigo and Kimata 2010)。現在、27 種類のイオン性有機鉱物と 18 種類の分子性有機鉱物が知られており、海底堆積物や石灰岩コンクリーション、石炭などの有機物に富む環境で続成作用によって生成したものが広く産出する。しかし、有機鉱物の中には、後述するカーパタイトやイドリアライトのように、熱水性水銀鉱床にのみ産出するものも存在する。本研究では、このような水銀鉱床に産出する有機鉱物および有機物に焦点を当て、鉱床の形成機構と有機物の挙動の関連性を考察することを目的とする。

カーパタイト (karpatite: $C_{24}H_{12}$) およびイドリアライト (idrialite: $C_{22}H_{14}$) はいずれも分子性有機鉱物に分類され、カーパタイトは 6 つのベンゼン環が環状に連結したコロネン (coronene: $C_{24}H_{12}$) の分子結晶であり、イドリアライトは 5 つのベンゼン環が直鎖状に連結したピセン (picene: $C_{22}H_{14}$) の分子結晶である。コロネンやピセンのように、複数のベンゼン環が重合した化合物は多環芳香族炭化水素 (polycyclic aromatic hydrocarbon: PAHs) と呼ばれ、河川水や土壌、堆積岩などに広く存在する安定性の高い有機化合物である。なお、PAHs を主成分とする有機鉱物はこれまでに 8 種類が知られており、分子性有機鉱物の中で最も大きい鉱物グループを形成している。前述したように、カーパタイトはウクライナの Trans-Carpathia (Piotrovskii 1955)、カリフォルニア州の San Benito (Murdoch and Geissman 1967)、カムチャッカ半島の Tamvatnei (Gorchakov et al. 1981) といった大規模な水銀鉱床における産出が報告されている。イドリアライトも同様に、スロベニアの Idrija (Dumas 1832) とカリフォルニア州の Skaggs Springs (Wright and Allen 1930) という、大規模な水銀鉱床での産出が報告されているのみであり、他の有機鉱物のように続成作用で結晶化したとは考え難く、水銀鉱床を形成した熱水活動の影響で生成した鉱物と考えられる。

これらの有機鉱物が産出する水銀鉱床の共通点として、形成年代が新第三紀と比較的新しい点と、プレートの沈み込みに伴う火山活動で形成された浅熱性熱水鉱床である点が挙げられる。これらの特徴を有する水銀鉱床は日本列島にも存在しており、例えば、北海道のイトムカ鉱山では、形成年代や鉱床の形成機構が類似していることに加え、ケロジェン様の固相有機物が水銀鉱石から発見されている (越後ら 2007)。このように、テクトニクス場-地質年代-鉱床の形成機構が共通する水銀鉱床に有機鉱物もしくは有機物が発見されていることは、沈み込み帯における水銀鉱床の形成と有機物の挙動に深い関連があることを示唆している。

キーワード: 水銀鉱床, 有機鉱物, 沈み込み帯, 多環芳香族炭化水素

Keywords: Mercury deposits, Organic minerals, Subducting zone, Polycyclic aromatic hydrocarbons

A pilot magnetotelluric survey for geothermal exploration in northern Thailand A pilot magnetotelluric survey for geothermal exploration in northern Thailand

AMATYAKUL, Puwis^{1*}; RUNG-ARUNWAN, Tawat¹; OGAWA, Yasuo²; SIRIPUNVARAPORN, Weerachai¹
AMATYAKUL, Puwis^{1*}; RUNG-ARUNWAN, Tawat¹; OGAWA, Yasuo²; SIRIPUNVARAPORN, Weerachai¹

¹Geophysics Research Group, Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, ²Volcanic Fluid Research Center, Tokyo Institute of Technology

¹Geophysics Research Group, Department of Physics, Faculty of Science, Mahidol University, ²Volcanic Fluid Research Center, Tokyo Institute of Technology

One of Thailand's most prominent geothermal field is located in Maechan district, Chiangrai province, along the active Maechan fault which is East-West left-lateral strike-slip fault. Its surface temperature is 99.5 degree Celsius with the flow rate of 3 l/s. Magnetotelluric (MT) survey is proposed to help delineating geothermal fluid and controlling features of the hydrothermal system. In July 2013, 7 magnetotelluric stations were deployed covering the area of Maechan geothermal field. Horizontal magnetic and electric fields (H_x , H_y , E_x and E_y) were collected with the remote reference site located 70 km away in Fang district, Chiangmai province. To obtain 3-D resistivity model, 18 periods of off-diagonal (Z_{xy} and Z_{yx}) elements ranging from 0.003 to 300 second were applied with WSINV3DMT, a 3-D MT inversion widely used among many authors. The obtained resistivity model shows the shallow conductive zones which their locations coincide with the hot springs manifestation. These conductive zone locates from the surface to not more than 500 m and referred as the reservoir of hot geothermal fluid heated by the deeper resistive batholith granite basement. The resistivity contrast in the obtained model up to 2 km northward is corresponding to the lineament of Maechan fault. This also confirms the hypothesis from previous studies that the hot fluid is being stored in fractures of weathered granite which is the damage zone of Maechan fault and reaches the surface where the springs are located through shallow fractures and faults.

キーワード: magnetotellurics, geothermal field, three-dimensional inversion, electrical resistivity, Maechan fault
Keywords: magnetotellurics, geothermal field, three-dimensional inversion, electrical resistivity, Maechan fault

フェムト秒 LA-MC-ICP-MS による銅同位体比局所分析法の開発と鉱石試料への応用
Development of in-situ Cu isotope ratio measurement by femtosecond-LA-MC-ICP-MS and its applications to ore minerals

池端 慶^{1*}
IKEHATA, Kei^{1*}

¹ 筑波大学生命環境系
¹ Faculty of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba

A new method for determining copper isotope compositions of copper-rich minerals (native copper, cuprite, chalcocite, chalcopyrite, cubanite and malachite) using a femtosecond LA-MC-ICP-MS has been developed. The standard-sample-standard bracketing technique was applied to correct the instrumental mass fractionation. Matrix effects found in chalcocite, chalcopyrite, cubanite and malachite can be corrected using the matrix-matched calibration standard. The analytical precision ($<0.14\text{‰}$, 2σ) and accuracy were significantly improved compared with those of previous works using a nanosecond-LA-MC-ICP-MS.

The developed LA-MC-ICP-MS method was applied to the measurements of copper isotope ratios of minute copper ore minerals in igneous rocks (e.g., Horoman peridotite complex) and seafloor hydrothermal deposits (modern: Mariana Trough; ancient: Besshi-type and Kuroko-type volcanogenic massive sulfide deposits) in order to investigate variability of copper isotopic compositions in these samples.

The $\delta^{65}\text{Cu}$ (where $\delta^{65}\text{Cu} = [(^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{sample}} / (^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu})_{\text{NIST-SRM976-1}}] \times 1000$) values of copper-rich sulfide minerals of the active seafloor hydrothermal deposits are significantly large ($\delta^{65}\text{Cu} = -0.7$ to 4.0‰) compared to those of the ancient submarine hydrothermal deposits ($\delta^{65}\text{Cu} = -0.3$ to 0.4‰) and the igneous rocks ($\delta^{65}\text{Cu} = -0.3$ to 0.3‰). These large copper isotope variations in the modern active seafloor hydrothermal deposits are most likely explained in terms of a redox-controlled isotope fractionation during hydrothermal reworking or alteration of precipitated copper-rich minerals. These results also suggest that sub-seafloor and metamorphic recrystallization effects probably have reduced the original range of copper isotopes.

Secondary malachite ($\delta^{65}\text{Cu} = 2.6$ to 3.0‰) and native copper ($\delta^{65}\text{Cu} = 1.4$ to 1.7‰) in the Besshi-type deposit have heavier copper isotope values compared to precursor copper-rich minerals. These variations are mainly due to isotope fractionation during redox reactions (weathering) at low temperatures involving the preferential incorporation of heavy copper isotope in secondary Cu(II) solutions. Therefore, copper isotope geochemistry could be a useful tool for understanding geochemical processes of copper transport and deposition in ore-forming systems.

キーワード: 銅同位体比, フェムト秒 LA-MC-ICP-MS, 鉱石鉱物
Keywords: copper isotope ratio, femtosecond-LA-MC-ICP-MS, ore minerals

南鳥島沖深海底泥中に含有される高レアアース濃度アパタイトの起源 Origin of Heavy-REE-rich apatite in deep-sea mud from Minami-Torishima area, south-eastern Japan

昆慶明^{1*}; SHIN Ki-cheoul²; 星野美保子¹; 実松健造¹; 岡本信行³; 矢野信彦³; 田中幹也⁴; 高木哲一¹
KON, Yoshiaki^{1*}; SHIN, Ki-cheoul²; HOSHINO, Mihoko¹; SANEMATSU, Kenzo¹; OKAMOTO, Nobuyuki³; YANO, Nobuhiko³; TANAKA, Mikiya⁴; TAKAGI, Tetsuichi¹

¹地質調査総合センター、産業技術総合研究所, ²総合地球環境学研究所, ³石油天然ガス・金属鉱物資源機構, ⁴環境管理技術研究部門、産業技術総合研究所

¹Geological Survey of Japan, AIST, ²Research Institute for Humanity and Nature, ³JOGMEC, ⁴Research Institute for Environmental Management Technology, AIST

レアアース元素(以下REE)を多く含む深海泥は太平洋の広範囲に分布しているが、近年日本の領海内である南鳥島沖でも同様の深海泥が採取された。太平洋深海泥中のREEキャリア鉱物については、これまでフィリップサイトや鉄オキシ水酸化物、アパタイトやマンガン酸化物であるという報告がなされている。しかしながら、太平洋の広範囲でREEホスト鉱物が同一であるとは限らない為、個々の地域においてより詳細な研究が必要である。

そこで産総研では、経済産業省からの事業委託を受けた(独)石油天然ガス・金属鉱物資源機構とともに南鳥島沖のボーリングによって採取されたREE泥についての研究を進めている。今回我々は採取されたREE泥より50-100g程度のフラクションを採取し、それぞれについて鉱物学的記載と化学分析を行う事で、本地域におけるREEキャリア鉱物の同定を試みた。

まず、XRDを用いて鉱物相の同定を行った結果、REE泥からは、フィリップサイト、フルオロアパタイト、石英、長石、イライト、モンモリロナイトが含有されることが明らかになった。また、REY泥試料全岩平均化学組成は、カルシウム、リン濃度と総REY濃度に正の相関があることが示された。REY泥試料中の相対アパタイト含有量は、リン濃度と総REY濃度と正の相関を示した。これらの結果から、アパタイトはリンとREYのホスト相であることが示された。REYホスト相であるアパタイトのREY濃度定量分析を行った結果、9300?32000 ppmのREYがアパタイト中に含まれることが明らかになった。一方で、フィリップサイトには60?170 ppmのREYしか含まれていない。その結果、アパタイトがREYホスト相であることが定量的に示された。

キーワード: レアアース, 深海底泥, アパタイト, 南鳥島, LA-ICPMS, Nd 同位体

Keywords: REE, deep-sea mud, apatite, Minami-Torishima, LA-ICPMS, Nd isotope