

鉄マンガン団塊への微量元素の濃集機構：ヒ素及びアンチモン Concentration mechanisms of trace elements on ferromanganese nodule : Arsenic(As) and Antimony(Sb)

上杉 宗一郎^{1*}; 田中 雅人¹; 横山 由佳²; 柏原 輝彦³; 白井 朗⁴; 高橋 嘉夫¹
UESUGI, Soichiro^{1*}; TANAKA, Masato¹; YOKOYAMA, Yuka²; KASHIWABARA, Teruhiko³; USUI, Akira⁴; TAKAHASHI, Yoshio¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 広島大学大学院理学系研究科地球惑星システム学専攻, ³ 独立行政法人海洋研究開発機構, ⁴ 高知大学自然科学系理学部門

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Department of Earth and Planetary System Science, Graduate School of Science, Hiroshima University, ³Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, ⁴Natural Science Cluster, Kochi University

Ferromanganese nodules and crusts (marine manganese deposits) are typical chemical deposition at sea floor, and has been focused as metal resource in the world. Marine manganese deposit was known to grow after adsorption and formation of surface complex with trace or useful elements. Thus, marine manganese deposit was considered as a key to reveal geochemical environment since they retain information of the environment when they have formed. Genetic process of marine manganese deposit can be divided into three origins, which are hydrogenetic, diagenetic, and hydrothermal origins.

In this study, we focused on the mechanism of enrichment of arsenic (As) and antimony (Sb) of the trace elements in marine manganese deposit. Antimony has been used as the products such as flame retardant agents of textiles and plastic products, catalysts, and pigments. However, Sb has very high supply risk all over the world (British Geological Survey, 2012). Arsenic and Sb belong to same group in the periodic table. However, it is possible that chemical processes of their incorporation into marine manganese deposit are different, because coordination environment of As and Sb can be very different: As prefers tetrahedral symmetry, while Sb octahedral. Thus, it is possible to clarify the enrichment mechanism of trace elements to the marine manganese deposits based on the the coordination number and surface complex structure for Sb and As.

Therefore, we studied distributions of As and Sb to natural marine manganese deposits and also to synthetic iron hydroxides and manganese oxides in laboratory experiments via adsorption or coprecipitation process. Moreover, extraction rates of As and Sb by phosphoric acid after their adsorption/coprecipitation into iron hydroxides or manganese oxides. Similar experiments were also conducted for natural Fe-Mn nodules. The concentration of As and Sb in natural marine manganese deposits were also measured by ICP-MS after acid decomposition.

From these results, the macroscopic distribution of As and Sb on iron hydroxides and manganese oxides were determined. In addition, X-ray absorption fine structure (XAFS) of these samples were measured at SPring-8 to clarify the chemical species of As and Sb on the surface of the marine manganese deposit. Furthermore, the adsorption forms of As and Sb to marine manganese deposit were also estimated by quantum chemical calculation. From these results, we discuss the enrichment mechanism of As and Sb into marine manganese deposits.

キーワード: 鉄マンガン酸化物, アンチモン, ヒ素, 濃集機構, X線吸収微細構造法

Keywords: marine manganese deposits, antimony, arsenic, concentration mechanism, X-ray absorption fine structure

伊豆・小笠原弧の海底火山活動に伴う現世の鉄・マンガン酸化物の沈殿プロセス Depositional process of Fe-Mn oxide minerals at an active submarine volcano, in the Izu-Bonin Arc

日野 ひかり^{1*}; 白井 朗¹; 岡村 慶¹; 西 圭介¹
HINO, Hikari^{1*}; USUI, Akira¹; OKAMURA, Kei¹; NISHI, Keisuke¹

¹ 高知大学
¹ Kochi University

Ferromanganese crusts (hereafter called Fe-Mn crusts) consist mainly of Fe and Mn oxides and often cover the hard-rock substrates on the flank and summit of seamounts. Because of a very slow rate of growth (<1-15mm/m.y.), Fe-Mn crusts are considered as condensed stratigraphic record of oceanographic and geologic conditions of the surrounding environment during accretion of the successive laminae at the seafloor (Hein et al., 1992). Even though Fe-Mn crusts form basically by hydrogenetic precipitation, the exact mechanisms of growth and metal enrichments are poorly understood.

We carried out an experimental approach to investigate on-site metal-oxide precipitation on artificial substrates. Mn-free (plastic, glass, ceramic) substrates were deployed for 12 years on the Bayonaise Knoll of a possible hydrothermal area in the Izu-Bonin arc, at depths of 918-920 m. The mineralogical and chemical characterization to the experimental surfaces were documented by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

FE-SEM observations of the surfaces revealed the presence of ball-, doughnut- and rod- shaped structure contain substantial amount of Fe-Mn oxides. These size and shape of the precipitates looks like microorganisms or bacterial mats. The average growth rate of the objects is calculated ave. 0.05-2.79 mm/m.y. The X-ray element mapping of the precipitate showed Mn-Fe enrichment with Si and Ca (without sediments or calcareous planktons) and may be associated with coprecipitation.

This finding was the first evidence of modern active precipitation of initial Fe-Mn oxides from hydrothermal/ normal sea waters in the ocean floors. The Fe-Mn oxides are probably hydrogenetic precipitate of ferruginous vernadite, a major constituent of Fe-Mn crusts. Ferruginous vernadite is the only one major iron-hosting marine authigenic manganese mineral (Usui & Terashima, 1997) and is characterized by low crystallinity caused by randomly-stacked sheets of manganese and iron hydroxides (Ostwarld, 1984). Thus, our data suggests that the precipitation initiates from the formation of Fe-Mn oxide even in hydrothermal areas.

キーワード: マンガンクラスト, 低温熱水活動, ベヨネース海丘, マンガン鉱物, バーナダイト, バイオミネラリゼーション
Keywords: ferromanganese crust, low-temperature hydrothermal activity, bayonaise knoll, manganese mineral, vernadite, biomineralization

九州パラオ海嶺, 流星海山に産する海水起源マンガンクラストの微細層序学的記載 Microstratigraphic description of ferromanganese crusts from the Ryusei Seamount, Kyusyu-Palau Ridge

西 圭介^{1*}; 白井 朗¹; イアン グラハム²
NISHI, Keisuke^{1*}; USUI, Akira¹; IAN, Graham²

¹ 高知大学理学部, ² ニュージーランド地質・核科学研究所
¹Geology Dept., Kochi Univ., ²Institute of Geological and Nuclear Science

海水起源のマンガンクラスト(以下, クラスト)は世界の全海洋で確認されており, 特に北西太平洋域に広く分布している. 本研究では, フィリピン海プレート上, 九州パラオ海嶺周辺に位置する流星海山から採取されたクラストの微細層序, 鉱物・化学組成, Be 同位体の分析を行なった. 流星海山(25° 33' N, 153° 36' E)はフィリピン海プレート上の九州パラオ海嶺付近に位置する大きな火山体の一部を成す円錐形海底海山である. 2011年の調査航海(KY11-02航海)では, ROVハイパードルフィンを用いて水深2200-1000mの潜航調査が行なわれ, 計29個の試料が採取された.

流星海山のクラストは太平洋プレート上のクラストに比べて石英や斜長石などの碎屑物起源の粒子に富み, 高Al, Fe, 低Mn, Co, Ni濃度を示す. ¹⁰Be/⁹Be比を試料表層に外挿した年代は測定誤差の範囲内でほぼ0Maを示す. 成長速度は1.7-8.9mm/Myrの範囲で変動しており, Hein et al. (2000)で報告されている中央太平洋のクラストの成長速度より明らかに早い. 鉱物・化学組成分析の結果は, 流星海山のクラストが太平洋プレートのクラストに比べて風成塵や粘土鉱物といった大陸から供給された碎屑物の混入を強く受けていることを示している. クラストに含まれている碎屑物は地質学的な地形や海洋環境とともに, クラストの成長速度や内部構造を規制している可能性が高い.

キーワード: マンガンクラスト, 北西太平洋, 九州パラオ海嶺, 微細層序
Keywords: ferromanganese crust, NW Pacific, Kyusyu-Palau Ridge, stratigraphy

海水起源マンガンクラストの新たな記載法 The new method of description in hydrogenetic ferromanganese crusts

中里 佳央^{1*}; 白井 朗¹; 西 圭介¹; 日野 ひかり¹; 田中 雄一郎¹; 安田 尚登¹; 後藤 孝介²;
イアン J. グラハム³
NAKASATO, Yoshio^{1*}; USUI, Akira¹; NISHI, Keisuke¹; HINO, Hikari¹; TANAKA, Yuitiro¹;
YASUDA, Hisato¹; GOTO, Kosuke T.²; IAN J., Graham³

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

¹Kochi University, ²Geological Survey of Japan, ³Institute of Geological and Nuclear Sciences

Hydrogenetic ferromanganese crusts (hereafter called crusts) on the Pacific seamounts are formed by precipitation of iron-manganese oxides from ambient seawater on volcanic and biogenic substrate rocks. Crusts have been used as potential as record of the Neogene paleoceanographic and paleoclimatic conditions, because of their very slow and continuous growth rates 1 to 10 mm/m.y. . In the paper, the crust has been observed as compressed sediment cores which have incorporated part of the weathered product of the substrate, biogenic, volcanogenic, terrestrial particles such as eolian dust during its growth.

In this study, a selective leaching experiment were applied on the ferromanganese crust from Federated States of Micronesia at water depth of 2262 m.

The leaching procedures used by Koschinsky and Halbach (1995) was modified and optimized a part of sequential leaching experiments. Their work, known selective dissolution procedures were adapted to the treatment of ferromanganese crusts and combined into a leaching sequence that allows for the effective separation of the major mineral phases of crusts from associated metallic components. This study concentrates to observe residual fraction after leaching experiments.

As a result, the polygenetic particles was extracted and clearly observed from the crust. These particles are of different origins such as volcanogenic, biogenic, terrestrial and extraterrestrial materials. In addition, we could observe various morphologies of fossil bacterial magnetites (magnetofossils) in residual fraction. These particles seem to reflect regional and local oceanographic environment. This extraction method will improve mineral and structural description the growth history of Hydrogenetic crusts.

キーワード: マンガンクラスト, 古海洋環境

Keywords: Ferromanganese crusts, Paleoceanography

北西太平洋の鉄マンガン酸化物資源形成の地域的・年代的普遍性 A wide and abundant distribution of hydrogenetic ferromanganese oxide deposits over the NW Pacific

白井 朗^{1*}; 岸本 清行²; 西村 昭³; 内藤 和也³; 岡本 信行³
USUI, Akira^{1*}; KISIMOTO, Kiyoyuki²; NISHIMURA, Akira³; NAITO, Kazuya³; OKAMOTO, Nobuyuki³

¹ 高知大学, ² 産業技術総合研究所, ³ 石油天然ガス金属資源機構
¹ Kochi University, ² AIST, ³ JOGMEC

鉄マンガン酸化物はその地域分布の普遍性と組成の多様性の特徴から、レアメタルの低品位大規模鉱床と特徴付けることができる。北西太平洋は、世界的にみて、クラストの豊富な分布が認められている海域であり、我が国がコバルトリッチクラストの探査鉱区を取得した海域を含み、世界各国のマンガンクラストの研究航海や探査活動が集中している。これは、白亜紀に形成された多数の海山群が分布するため、長期間安定な露岩域が普遍的に広がっていることが大きな要因の一つである。しかし、この海域の多様性の概要は未だに不明瞭である。例えば、安定な露岩域がありさえすれば、あらゆる水深で地質時代を通じて生成し続けているのか、という問題などあきらかになっていない。筆者らは、白井ほか(1994)が出版した海底鉱物資源図(1970年代から1994年までの約20000点の試料採取点に基づく)を基にして、それ以降の様々な機関による航海調査成果を追加し、同じ区画(北緯15-50°、統計120-160°)について、マンガン酸化物(団塊とクラスト)の概要分布図を描く。

さらに、未公表の成長年代データを統合して、形成年代とマンガン酸化物の産状・分布を検討した。予察的とりまとめによると、北西太平洋のほぼ全域にわたり、中新世あるいはそれ以前から現在まで、広い水深帯(現在水深で、最深6100mから最浅900mまで)において、成長を続けていることが示唆される。このことは、レアメタル資源としての経済価値の評価、新鉱床の探査手法、古海洋学的環境の復元などの考察において、非常に重要な基礎データとなり、同時に、地球科学情報の記録者およびレアメタルの将来資源としての価値を高めている。

キーワード: 北西太平洋, マンガン, 海水起源, クラスト, レアメタル, 団塊
Keywords: NW Pacific, manganese, hydrogenetic, crust, nodule, rare metal

マンガンクラスト表層の微細成長構造と第四紀の氷期・間氷期サイクルとの対比 Comparison of the microscopic growth structure of the ferromanganese crusts with the glacial-interglacial cycles

高橋 浩規^{1*}; 白井 朗¹; 伊藤 孝²
TAKAHASHI, Hironori^{1*}; USUI, Akira¹; ITO, Takashi²

¹ 高知大学理学部, ² 茨城大学教育学部

¹ Faculty of Science, Kochi University, ² Faculty of Education, Ibaraki University

マンガンクラスト(以下クラスト)は、海底の露岩を平板状に被覆する鉄・マンガン酸化物を主成分とした化学堆積岩であり、微細構造に長いレンジの海洋環境の変遷やイベントが記録されている可能性が指摘されている(Sorem and Foster, 1972; 白井, 1998)。一例として、北西太平洋フィリピン海プレート上に位置する正徳海山から採取されたクラスト(D96?m4)では、古地磁気層序による成長速度(Oda et al., 2011)が求められ、さらにEPMA分析の結果によるミランコビッチサイクルとの対応(小田ほか, 2013: JpGU)が指摘されている。

本研究では、上記試料について表層の微細成長構造及び化学組成に注目し、氷期・間氷期サイクルとの対比を試みた。また、北西太平洋域の複数点で採取されたクラストに関して同様の周期的な組成・構造の変化が見られないか検討した。

D96?m4 試料では、枕の形を呈する差し渡し80~100 μ mの枕状構造の出現頻度に応じ縞が観察される。中心部が空隙、周囲がSiを主成分とする粒子で覆われているこの構造により、試料断面において約500 μ m間隔の周期性が形成されることが確認できた。また、D96?m4 試料の断面に見られる互層の周期は、平均成長速度4.9 mm/m.y.を仮定すると約10万年である。これは現世~100万年前に認められる10万年周期の氷期・間氷期サイクルとよい対応を示す。正徳海山周辺の2試料にも、不明瞭ではあるものの枕状構造の発達による10万年周期の縞が確認できるため、この縞は海峡の局地的なものではなく、正徳海山周辺の海洋・地質の周期的な変動によるものであることが示唆される。

したがって、クラストの微細成長構造は氷期・間氷期サイクルを反映する可能性を示すデータである。

キーワード: 鉄マンガンクラスト, 北西太平洋, 成長縞

Keywords: ferromanganese crust, northwestern Pacific, growth layer