

Stratigraphic setting of Neogene Manganese deposits in Northeast Japan

*伊藤 孝¹、折橋 裕二²、柳沢 幸夫³、坂井 志緒乃⁴、本山 功⁵、上栗 伸一¹、小室 光世⁶、鈴木 勝彦⁷
*Takashi Ito¹, Yuji Orihashi², Yukio Yanagisawa³, Shiono Sakai⁴, Isao Motoyama⁵, Shin-ichi Kamikuri¹, Kosei Komuro⁶, Katsuhiko Suzuki⁷

1. 茨城大学、2. 東京大学地震研究所、3. 産業技術総合研究所、4. 九州大学、5. 山形大学、6. 筑波大学、7. 海洋研究開発機構

1. Ibaraki University, 2. ERI, 3. AIST, 4. Kyushu University, 5. Yamagata University, 6. University of Tsukuba, 7. JAMSTEC

Banded manganese deposits occur in the Neogene of the northeast Japan (Fig. 1). These manganese deposits had been mined until 1970's and had been studied vigorously from the 1950's to the 1960's, especially from the viewpoint of mineralogy and mining geology (for example, Yoshimura, 1952; 1969). Based on the mineral and major element compositions with the geological background, it has been regarded that these manganese deposits were submarine hydrothermal origin. Miura et al. (1992) concluded also as hydrothermal deposit from the rare-earth element composition for the Neogene manganese deposits from the Oshima peninsula, Hokkaido.

The stratigraphic study of the manganese deposits has not progressed after the 1960s (e.g. Moritani and Uemura, 1964; Moritani, 1968). In recent years, Sakai et al. (in prep.) conducted a biostratigraphic study of radiolarians for the Kitaichi manganese mine in Fukaura area, Aomori Prefecture, and indicated that the manganese deposit and the underlying tuffaceous sandstone showed ages of 13.0 Ma to 11.7 Ma, and the overlying tuffaceous sandstone has an age of 5.3 Ma to 4.2 Ma. A hiatus ranging from 9 m.y. to 6 m.y. after manganese deposition was also proposed.

We applied zircon U-Pb dating and diatom biostratigraphic analysis for the two manganese deposits in Fukaura area. The results are consistent with Sakai et al. (in prep.). The age of the manganese deposit and the underlying tuffaceous sandstone were 12.5 Ma without age gap between them. The overlying tuffaceous sandstone was dated at 5.0 Ma. This suggests that the immediate growth of manganese deposit after the sedimentation of footwall tuffaceous sand at 12.5 Ma. After 7.5 m.y. of the hiatus, the manganese deposit was buried by the deposition of tuffaceous sand at 5.0 Ma.

The age of the manganese deposit formation, 12.5 Ma, corresponds to the base of the Onnagawa Stage in the stratotype section in the northeast Japan and is simultaneous with the beginning of the long term (several m.y.) blooming of diatoms in the surrounding basins (Kobayashi, 2000).

Based on the distribution of middle Miocene benthic foraminiferal assemblages throughout the northeast Japan, Kitazato (1983) concluded shallow parts on northward hill having limited sediment supply as the place of the manganese deposit formation. In that same period with the manganese deposits formation, it is known that anaerobic, laminated, fine-grained sediments occurred in the eastern basin of the hill (e.g. Tada, 1992). These sedimentary settings with upwelling of anoxic (manganese-rich) middle to deep water will be fitted to the classical bath-tab ring model (e.g. Force et al., 1983) for the origin of the manganese deposits.

キーワード：マンガン、東北日本、ジルコン、生層序、ウラン-鉛年代、ハイアタス
Keywords: Manganese, Northeast Japan, zircon, biostratigraphy, U-Pb age, hiatus

大分県東部佐伯地域の秩父帯に産する層状マンガニ鉱床の形成過程：放散虫化石年代と化学層序による検討

Depositional process for the stratiform manganese deposits in the Chichibu Belt in Saiki area, eastern Oita Prefecture, Japan.

*富松 由希¹、尾上 哲治²

*Yuki Tomimatsu¹, Tetsuji Onoue²

1. 熊本大学大学院自然科学研究科、2. 熊本大学大学院先端科学研究部

1. Graduate school of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University

Stratiform manganese deposits have been known to occur in the Permian to Jurassic cherts or chert-greenstone complex in the Chichibu Belt, Southwest Japan, which are considered to have accumulated in a mid-oceanic basin of the Panthalassa Ocean. To constrain the depositional environment of these manganese deposits, we describe the field occurrence, stratigraphy, and age of chert-hosted manganese deposits of the Nishiyama, Takahira, and Takahama deposits from the Chichibu Belt in the Saiki area, Oita Prefecture.

The stratiform manganese deposits range in thickness from 80 to 150 cm, and occur intercalated with bedded chert. The age of the deposits is constrained by the presence of radiolarian fossils in the associated bedded chert. The Nishiyama manganese deposit exists between bedded chert and greenstone. The bedded chert above the manganese ores contains Middle Permian radiolarian fossils (e.g., *Pseudoalbaillella globosa*). The red-bedded chert above the Takahira manganese ores contains Late Triassic (Carnian) radiolarian fossils, including *Trialatus longicornutus* and *Trialatus megacornutus*. Radiolarian fossils from the Takahama deposit has stratiform manganese ores to be of Early Jurassic age (possibly Toarcian), based on the occurrence of *Parvicingula nanoconica* with *Trillus* species. These results suggest that three manganese ore forming events occurred in the pelagic Panthalassa Ocean during the Middle Permian, Late Triassic and Early Jurassic.

Chemical compositions of the Upper Triassic manganese deposits are characterized by the enrichment in Mn content and the depletions of Co, Ni and Zn and are similar to those of modern submarine hydrothermal manganese deposits. In contrast, the enrichments in Cr, Ni and Zn are recognized below the Lower Jurassic manganese deposits, suggesting an anoxic depositional environment. It is likely that the Lower Jurassic deposits are considered to have formed by an oceanic anoxic event, at the end of the middle Early Jurassic.

キーワード：層状マンガニ鉱床、ジュラ紀付加体、秩父帯、後期三畳紀、前期ジュラ紀

Keywords: stratiform manganese deposit, Jurassic accretionary complex, Chichibu belt, Late Triassic, Early Jurassic

Surface layer Nd isotopic composition of Fe-Mn crusts collected from the Takuyo-Daigo Seamount and its relationship with ambient seawater

*天川 裕史¹、臼井 朗²、飯島 耕一¹、鈴木 勝彦¹

*Hiroshi Amakawa¹, Akira Usui², Koichi Iijima¹, Katsuhiko Suzuki¹

1. 独立行政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、2. 高知大学海洋コア総合研究センター

1. Japan Agency for Marine-Earth Science Technology Research and Development (R&D) Center for Submarine Resources, 2. Marine Core Research Center, Kochi University

Ferromanganese (Fe-Mn) crusts are chemical precipitates that are widely distributed on the ocean floor. As the chemical composition of hydrogenously formed Fe-Mn crusts is believed to directly reflect that of seawater, many researchers have tried to derive chemical compositions of seawater in the past by measuring various radiogenic isotopes, such as Hf, Pb, and Nd, on Fe-Mn crusts. However, the Fe-Mn crust samples used for that purpose were exclusively collected by dredging method, which would not provide the real sampling depths and occurrence of sample. Due to the recent progress of remotely operated vehicle (ROV), we are able to obtain the appropriate Fe-Mn crust samples with real sampling depths by *in-situ* monitoring. Here we report the first record of surface layer Nd isotopic composition of ferromanganese (Fe-Mn) crusts collected by ROV from various water depths (1020–5390 m) along the Takuyo-Daigo Seamount (northwest Pacific), and compare our data with seawater Nd data previously reported at the near by station, TPS 24 27-1 (24°17.2' N, 150°28.2' E).

The Fe-Mn crust samples were collected during three cruises: *RV Natsushima* NT09-02, *RV Kairei* KR15-E01, and *RV Kairei* KR16-01.

The topmost surface (<1 mm thick) sample was leached with either 2.5 M HCl or 1M HCl with H₂O₂. Nd was separated and purified from the leachate. Subsequently, the Nd isotopic composition was determined with the Neptune Plus housed at JAMSTEC, Yokosuka.

We found that the depth profile of ferromanganese crusts is similar to the vertical seawater profile reported for TPS 24 271-1 station. This fact indicates the surface layers of the Fe-Mn crust reliably reflect seawater values. We also found that our epsilon Nd surface layer profile is consistent with previously reported data for the northern Pacific Ocean. This implies that the seawater Nd isotopic distribution in the northwest to central Pacific is horizontally fairly homogenous below 1000 m and might have been so for about 0.1 to 0.2 Ma.

キーワード：マンガンクラスト、Nd同位体比、海水、拓洋第5海山、ROV

Keywords: ferromanganese (Fe-Mn) crust, Nd isotopic composition, seawater, Takuyo-Daigo Seamount, remotely operated vehicle (ROV)

海底鉄マンガン酸化物への微量元素の濃集に与えるイオン構造の違い影響: ヒ素およびアンチモン

Difference in the adsorption behavior of arsenic and antimony on the marine ferromanganese oxides in terms of structural similarity of each ion

上杉 宗一郎¹、*高橋 嘉夫¹、田中 雅人¹、柏原 輝彦²、臼井 朗³

Soichiro Uesugi¹, *Yoshio Takahashi¹, Masato Tanaka¹, Teruhiko Kashiwabara², Akira Usui³

1. 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻、2. JAMSTEC、3. 高知大学

1. Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, 2. JAMSTEC, 3. Kochi University

Marine ferromanganese oxides (FMOs) are widely present in various marine environment, which forms nodules and crusts mainly composed of Fe (oxyhydr)oxides and Mn oxides. They are efficient scavengers of trace elements from seawater, so that they are important materials in terms of seafloor metal resources. In addition, the reaction with FMOs colloidal particles in the water column is an important chemical process that dominates the behavior of trace elements in seawater. However, since the chemical factors that govern enrichment mechanisms of trace elements in marine FMOs are diverse, systematical understanding of the enrichment mechanism of each element is not sufficient at present. Therefore, the purpose of this study is to add new findings to the enrichment mechanism of trace elements in marine FMOs. It is suggested that trace element dissolved in seawater as an anion with larger value of the acid dissociation constant (pK_a) can be more strongly adsorbed on marine FMOs (Takahashi et al., 2014). However, antimony (Sb) and arsenic (As), although both elements have similar value of pK_a , are different in the enrichment rate (FMOs/Seawater) about 4 times (Hein et al., 2003). In this study, we focused on the difference in chemical structure between Sb (octahedron) and As (tetrahedron). We investigated the dominant adsorbed structure of Sb and As on Mn oxide and Fe (oxyhydr)oxide at the molecular scale.

Geometry optimization of Sb and As adsorption structures on Fe (oxyhydr)oxide and Mn oxide and the interaction energy in those structures were performed by quantum chemical calculation. In addition, adsorption experiments were conducted by adding Sb and As solutions to synthesized δ -MnO₂, birnessite, and ferrihydrite. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) spectra of Sb and As in the solid phase of adsorption experiments were obtained to analyze the chemical state at the molecular scale. Furthermore, the enrichment mechanisms of Sb and As in hydrogenetic (HG) and diagenetic (DG) marine FMOs were investigated by comparing EXAFS spectra of Sb and As in natural samples with those in adsorption samples.

EXAFS study suggested that both Sb and As were adsorbed as bidentate-binuclear surface complex to synthesized ferrihydrite and birnessite, while Sb was adsorbed as bidentate-mononuclear surface complex and As was as bidentate-binuclear surface complex to synthesized δ -MnO₂. In natural samples, the distribution to ferrihydrite or goethite was the largest for both Sb and As into HG samples. However, comparing the distribution to Mn oxide in HG samples, it was suggested that Sb was adsorbed on δ -MnO₂, whereas As was adsorbed on birnessite. On the other hand, it was suggested that Sb was largely distributed to birnessite only in DG samples with high Mn/Fe ratio, whereas distribution of As to goethite was large in one DG sample and those to goethite and birnessite were similar in the other DG sample. The

main manganese mineral constituting HG sample has low crystallinity and the ratio of edge site/surface site is high. Since Sb was predominantly adsorbed on edge site as bidentate-mononuclear surface complex on δ -MnO₂ which has low crystallinity, it was suggested that enrichment mechanism of Sb in HG sample was consistent with the results of enrichment mechanism to δ -MnO₂ in laboratory experiments. Considering that the Mn/Fe ratio of DG sample is higher than that of HG sample, it was suggested that the distribution of Sb to Mn oxide increases as Mn/Fe ratio increases, although As is basically distributed to Fe (oxyhydr)oxide. This difference was considered to be due to the fact that the symmetry and ionic radius of Sb(OH)₆⁻ (octahedron) is similar to those of Mn⁴⁺ in marine FMOs. Therefore, it was considered that the difference in enrichment rate (FMOs/Seawater) between Sb and As is partly due to the difference in adsorption site to Mn oxide.

This study suggested that the trace elements dissolved as anions have different adsorption sites due to the similarity of the chemical structure with the host phase. Therefore, as a new finding of the enrichment mechanism of trace elements into marine FMOs, it was suggested that the enrichment rate (FMOs/seawater) of trace elements with similar structure to the host phase is important.

キーワード：鉄マンガン酸化物、ヒ素、アンチモン、EXAFS、濃集機構

Keywords: Ferromanganese oxide, Arsenic, Antimony, EXAFS, Enrichment mechanism

走査型SQUID顕微鏡を用いた鉄マンガングラストの測定:微細磁気層序による年代モデルの検討

Measurement of ferromanganese crust using a scanning SQUID microscope: Age model by sub-millimeter scale magnetostratigraphy

*野口 敦史、山本 裕二¹、小田 啓邦²、臼井 朗¹、佐藤 雅彦²、河合 淳³

*Atushi Noguchi, Yuhji Yamamoto¹, Hirokuni Oda², Akira Usui¹, Masahiko Sato², Jun Kawai³

1. 高知大学 海洋コア総合研究センター、2. 産業技術総合研究所地質情報研究部門、3. 金沢工業大学先端電子技術応用研究所

1. Center for Advanced Marine Core Research, Kochi University, 2. Institute of Geology and Geoinformation, Geological Survey of Japan, AIST, 3. Applied Electronics Laboratory, Kanazawa Institute of Technology

鉄マンガング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、Co、Ni、Pt、希土類元素など含むことから将来の資源として期待されている。陸起源物質の影響が少ない環境下でゆっくりと成長するため、その正確な形成年代を決定することで過去の長期にわたる地球環境変動を復元できる可能性が指摘されている。年代推定の手法として様々な手法が試みられているが、Noguchi et al. (2016) では古地磁気学的手法の適用を試みた。彼らは北西太平洋に分布する5地点から採取された鉄マンガングラストから0.5–1.0 mm厚の薄板状試料群を整形して通常の超伝導磁力計により測定を行い、その結果を古地磁気極性年代表と対比することで古地磁気極性層序を決定した。2地点を除き推定した成長速度 (2.54–3.67 mm/Ma) は¹⁰Be/⁹Be法で推定されている成長速度と整合的であったため、古地磁気学的手法の有用性が広く示された。本研究では、さらに古地磁気学的手法の深化を図ることを目的とした。

具体的にはNoguchi et al. (2016) で測定対象とした5地点のうち拓洋第5海山 (A地点)、半沢海山 (B地点)、琉球海溝 (C地点) の3地点の試料を対象に国産初の走査型SQUID顕微鏡 (Kawai et al., 2016; Oda et al., 2016) を用いた微細磁気マッピングを行い、さらに精密な形成年代推定を試みた。得られた磁気画像からは、試料Aおよび試料Bに共通して成長方向に対し垂直な0.5–3.0 mm程度の幅をもつ正負の連続する磁気縞が確認でき、過去の極性反転を記録したものと解釈できる。成長方向に軸をとり磁場強度変化のグラフを作成し、その正負の変動パターンと古地磁気極性年代表との対比を行った。その結果、遠洋域にあたる試料Aでは7・9点、試料Bでは19点の年代コントロールポイントが得られ、これらはNoguchi et al. (2016) によって得られたポイントと比べ、2倍以上である。推定した成長速度はA試料では 3.37 ± 0.06 mm/Ma、B試料では 2.67 ± 0.04 mm/Maとなり、それぞれ¹⁰Be/⁹Be法で推定されている成長速度と整合的であった。一方、陸域に近いC試料の磁気画像には多数の小さな双極子的な磁場が分布する様子が見られ、試料Aおよび試料Bに見られたような明瞭な磁気縞は確認できなかった。このことから走査型SQUID顕微鏡を用いた古地磁気学的手法は特に遠洋域に分布する鉄マンガングラストに有効であると考えられる。

さらに磁気縞を形成する残留磁化のキャリアーを推定するため各種岩石磁気測定を行った。等温残留磁化獲得実験の結果からは、全ての試料において3種類の保磁力が異なる磁性鉱物の存在が示唆され、その95%以上が低～中保磁力成分 (中心保磁力17–28 mT および 28–32 mT) から構成されることがわかった。低温磁気測定の結果からは、低温酸化を受けた単磁区マグネタイトの存在が示唆された。これらのことから、主要な残留磁化キャリアーは低～中保磁力をもつ低温酸化を受けた単磁区マグネタイトであると推定される。

キーワード : SQUID顕微鏡、鉄マンガングラスト、年代モデル、残留磁化

Keywords: scanning SQUID microscope, ferromanganese crust, Age model, remanent magnetization

七島硫黄島海域活火山におけるマンガン酸化物の現場沈着実験 (12~15年間)の結果(予報)

In-situ Exposure Experiment of Manganese Oxide Precipitate at a Submarine Volcano, Shichito-Iwo Jima Ridge

*臼井 朗¹、日野 ひかり²、富岡 尚敬¹、加藤 真悟⁴、砂村 倫成³

*Akira Usui¹, Hikari Hino², Naotaka Tomioka¹, Shingo Kato⁴, Michinari Sunamura³

1. 高知大学海洋コア総合研究センター、2. 石油天然ガス・金属鉱物資源機構、3. 東京大学地球惑星科学専攻、4. 海洋研究開発機構

1. Marine Core Research Center, Kochi University, 2. Japan Oil, Gas and Metal Corporation, 3. Dept. Earth and Planetary Sciences, Univ. Tokyo, 4. Japan Marine and Earth Science and Technology Corporation

海洋で生成する鉄・マンガン酸化物は通常の海水を通じて生成し、海底ではサブミクロンサイズの粒子として、団塊やクラストを形作ると言われている(Koschinsky and Habach, 1995)。このプロセスは、特定の水深帯に偏ることなく、酸素極小層も含んで現在水深で800mからおそらく5500mまでの海底で普遍的に、長い地質時代を通じて、生じているらしい(Usui et al., in press)が、実証されているわけではない。

本研究では、海底で沈殿する鉄・マンガン酸化物の生成プロセスを海底現場で捉えることを目的として、人工物(プラスチック, ガラス, セラミック)の小片を海底に長期間放置し(臼井, 2001: しんかい6K使用), その沈殿を走査型・透過型電子顕微鏡などを用いて観察・分析した。実験海域は、伊豆・小笠原弧の背弧リフトに位置する第2ベヨネース海丘(日野ほか, 2016), および七島硫黄島海嶺の海形海山であり、ともに海底活火山である。設置した水深帯において現世の低温熱水活動が予測されている(岡村慶, 未公表)。前者の沈着容器は2013年の「なつしま」航海NT13-05にてHyperDolphinで回収、後者の沈着容器は2016年「かきれい」航海KR16-13航海にてKaiko MkIVで回収された。水深はともに約1000mであり、丁度酸素極小層にあたる。沈殿物との比較試料として、北西太平洋域の海山(拓洋第5海山)で採取された海水起源マンガンクラストの表面を観察・分析した。ここでは、主に海形海山で回収された試料の予察分析の結果を報告する。

北ベヨネース海丘での分析結果(日野, 2016修士論文)に基づくと、沈殿物の形態、単位面積当たりの個数(頻度)は、プレートの材質には依存せず、どのプレートにも鉄・マンガン酸化物を含む沈殿物が認められている。沈殿物は差し渡し1~4 μ mの円形、楕円形を示し、ナノスケール粒子の集合体と推定された。沈殿物はプレート表面に点在し、1cm³あたり100万から1億個と換算される。電子線回折パターンからは沈殿物の構成鉱物は海水起源のvernaditeである。この結果を参照し、海形海山の沈殿物を走査型電子顕微鏡とEDSにより分析した。北ベヨネースでの分析には、試料を水洗し風乾して観察したが、生物・微生物が保存中に变形、変質する可能性があったため、海形海山試料では、アセトアルデヒドまたはグルタルアルデヒド2%溶液により生体を固定した。その結果では、形態や組成には両者で大きな差は認められなかった。沈殿物は長径1~数 μ m、形態は不定形球状であり、バクテリア単体が各チップに徐々に付着・成長するという、同様の構造を示していた。

両地点での観察から、vernaditeは鉄酸化物コロイドとマンガン酸化物コロイドが結合して生成する(Koschinsky & Halbach, 1995)とのモデルに匹敵する沈殿現象を現実に捉えることができた。形態の観察から現世の海洋底におけるvernaditeの生成には微生物が関与している可能性が高い。クラスト表面を同様の方法で観察・分析した結果、上述の沈殿物に類似の形態および鉱物・化学組成を確認した。従って、沈殿の集積は、現世の海洋底で成長中のクラストの形成は、本研究で確認したナノスケール粒子の集積によるものと推定できる。

キーワード：マンガン酸化物、熱水活動、海底火山、海形海山、七島硫黄島海嶺

Keywords: manganese oxide, hydrothermal activity, submarine volcano, Kaikata seamount, Shichito Iwo Jima Ridge

超深海における海水起源鉄マンガクラストのREY組成 REY compositions in hydrogenetic ferromanganese crusts of hadal zone

*浅見 慶志朗¹、平野 直人²、町田 嗣樹³、安川 和孝^{4,5}、加藤 泰浩^{4,5,3}

*Keishiro Azami¹, Naoto Hirano², Shiki Machida³, Kazutaka Yasukawa^{4,5}, Yasuhiro Kato^{4,5,3}

1. 東北大学大学院理学研究科、2. 東北アジア研究センター、3. 海洋研究開発機構、4. 東京大学大学院工学系研究科、5. 千葉工業大学次世代海洋資源研究センター

1. Graduate school of science, Tohoku University, 2. Center for Northeast Asian Studies, Tohoku University, 3. Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, 4. School of Engineering, The University of Tokyo, 5. Ocean Resources Research Center for Next Generation, Chiba Institute of Technology

Ferromanganese crusts, mainly composed of Iron and Manganese (oxhydro)oxide, occur regarding two kinds of their origins in submarine environment. One is hydrogenetic origin enriched in trace elements and rare earth elements (REE), the other is hydrothermal origin lacking those elements. The former is a useful tool to record oceanic paleo-environment, because they adsorb the elements from ambient seawater.

The relationships between chemical composition of ferromanganese crusts and water depth have already been studied to investigate the accumulation mechanism of elements. Most of ferromanganese crusts previously reported, however, have been only from shallower than 4 km depth of seamount. Here, the petit-spot volcanoes, monogenetic volcanoes occurred on bending oceanic plate, are possible to supply the ferromanganese crusts on abyssal plane covered with sediments of 5 to 6 km in water depth. The ferromanganese crusts from petit-spot volcanoes, therefore, are expected to record the chemical signatures of the deep-sea water in abyssal to hadal zones. We analyzed the samples off NE-Japan and Minamitorishima Island (5.2-6.0 km in depth), and those in Japan Trench (6.7-7.1 km in depth). The data of them show low Mn/Fe ratios (0.63 to 1.5), high contents of Co, Ni, and REE and Y (REY), and positive Ce anomalies, all of which indicate hydrogenetic character. We used the ratios of two adjacent elements in REY to compare the compositions regardless of the contaminating detritus in ferromanganese crust. Shale-normalized REY patterns of the ferromanganese crusts shows characteristically lower La_{SN}/Pr_{SN} ratios than 1 although the typical crusts have La_{SN}/Pr_{SN} ratios systematically higher than 1. A strong correlation between the La_{SN}/Pr_{SN} ratios and water depths (correlation coefficient shows -0.9) suggests that the La_{SN}/Pr_{SN} in hydrogenetic crusts is a potential hydro-barometer of (paleo)ocean. Other hydrogenetic ferromanganese crusts from the Pacific Ocean also show the similar trend, but different from those in the Japan Trench. REY ratios of ferromanganese crusts from the Japan Trench (approximately 7km) are similar values to shallower crusts in this study. This would be due to remaining REY components on those of shallower portion prior to trench-oceanward slope on the plate motion (approximately 5.3 km in depth). The variations of REY ratios with water depth in ferromanganese crusts reflect REY compositions of ambient seawater.

キーワード：鉄マンガクラスト、希土類元素、プチスポット火山

Keywords: Ferromanganese crusts, Rare earth elements, Petit-spot volcanoes

バクテリア性ストロマトライトとしてのマンガンノジュール成因論 Genesis of Mn-nodules as deep sea floor bacterial stromatolite

*赤井 純治¹

*Junji Akai¹

1. 新潟大学

1. Niigata University

Since the first finding in 1876 Mn nodules had been problematic in its genesis; Why the shape is nodular? Why not buried: sedimentation rates of the surrounding are much faster than the slow growth rate. Where do the metals of Mn, Fe, Co, Ni etc. come from? Reason of thin rhythmic banding? Biogenic or abiogenic? Akai et al. (2013) has answered these questions; that is, Mn nodule is stromatolite with fractal like signature. Co-rich Mn crusts were also found to have fundamentally the same characters (Akai et al., 2014).

In this report, the author summarize these results and compare other biogenetic precipitation of Mn oxides.

Samples of Mn nodules and Co-rich Mn crust in Pacific ocean were used for mineralogical examinations: Morphology, OM, XRD, TEM, SEM, EDS, HRTEM, X-ray CT, mathematical simulation by assuming fractal morphology.

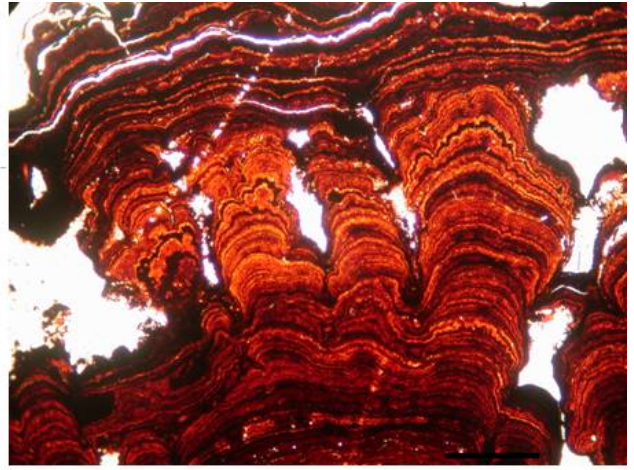
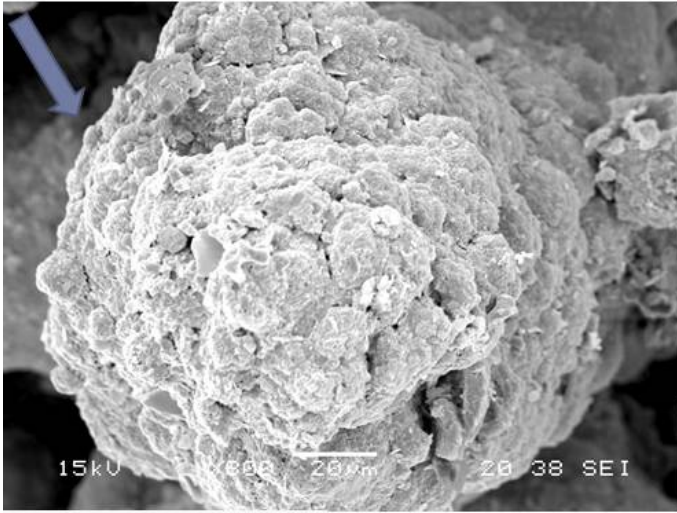
The results (Figs.) showed the followings: morphology is fractal-like nature; the fourth order corresponds to top dome shapes of the columnar stromatolite structure, which will be mentioned later.

Bacterial signature (fossil) was widely found on the surface and inner structure. Manganese and Iron metabolic bacteria may be symbiotically cooperating to form Mn nodules. Mineralogy of the Mn oxide is characterized by 2.5 Å manganate and/or 10 Å phyllo-manganate. Thin rhythmic banding is always found as growth layer, essentially similar dome-like stromatolite and sometimes it is interrupted by some event layer. There is a discussion for this thin layer as Milankovitch cycle (Han et al., 2003). Textural similarity to the present hot spring stromatolite (Akai et al., 1995, 1997) containing Mn-stromatolite is very strong. We have found stromatolite structure also at Onneto-Yunotaki Mn deposit (Kanai and Akai, 2008). Mn-nodule aggregate is apparently a kind of relic of Precambrian stromatolite bio-community.

キーワード：マンガンノジュール、ストロマトライト、生物起源、フラクタル様形態、バクテリア性バイオミネラリゼーション、コバルトリッチ・マンガンクラスト

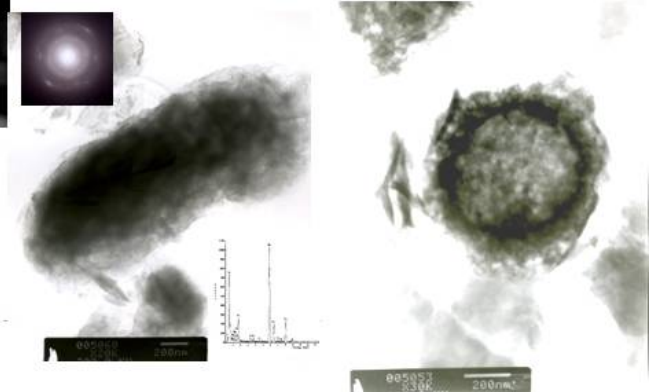
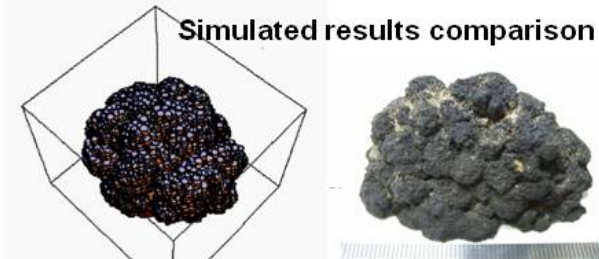
Keywords: Mn-nodules, stromatolite, biogenic genesis, fractal-like morphology, bacterial biomineralization, Co-rich Mn crust

Typical OM/SEM/TEM images : SEM/TEM indicate bacteria (arrow) ; Mn-oxidizing & Fe-oxidizing bacteria



0.1mm

Mn oxide : Fe oxyhydroxide
Bacterial biomineralization



海底マンガンの堆積物の微生物群集構造

Microbial community in seafloor manganese deposit

*砂村 倫成¹

*Michinari Sunamura¹

1. 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

1. University of Tokyo Dept. of Earth & Planetary Science

海底で形成されるマンガンの酸化には、形成過程における微生物の関与が示唆されてきた。マンガンの酸化に関わる微生物としては古くからグラム陽性の微生物群に着目が集まり、マンガンの酸化能を有する微生物株の単離培養等も行われてきた。さらに、微生物群集組成解析を通じた先行研究から、マンガンの酸化に関わる *mnx* 遺伝子を有するとされる、未培養 *Thaumarchaeota* のグループが形成に関わる微生物群の有力な候補の一つと考えられている。一方で、マンガンの酸化からは既知のマンガンの酸化微生物培養株の近縁種がほとんど見いだされず、見いだされる微生物系統群は多様であるため、マンガンの酸化や沈着に関与する微生物群の特定は難しい。本研究では、マンガンのクラストを含む拓洋第五海山周辺で採取した水・堆積物・マンガンのクラストなど 34 試料を対象に、マンガンの形成に関与する可能性のある微生物群の絞り込みを目的として、MiSeq を用いた微生物群集組成解析およびサンプルの産状などとの比較検討を行った。

微生物群集組成に基づいて、統計学的方法を用いて試料の分類を行ったところ、試料は大きく 4 グループに分類することができた。海水系試料 2 グループと堆積物系試料 2 グループであり、特に堆積物系の種類は目視による産状では区別できなかった海水に近いグループとマンガンの堆積物を主体とするグループに分けられた。 *Acidobacteria*, *Gemmatimonadetes*, *NC10*, *Nitrospirae*, *Alphaproteobacteria* (*Rhizobiales*), *Betaproteobacteria* (*Nitrosomonadaceae*), *DeltaProteobacteria* (*NB1*, *Entotheonellales*), *SBR1093*, *WS3*, *Caldithrix* がマンガンの堆積物型微生物群集の分布と同様な傾向を示し、マンガンの堆積物における特徴的な微生物群集と示された。先行研究と同様に、窒素循環に関わる微生物が卓越することが明らかになった。

キーワード：マンガンの堆積物、微生物群集解析、窒素循環微生物

Keywords: manganese deposit, microbial community analysis, nitrogen cycle

マンガンクラスト中の砕屑物を用いた北西太平洋における風成塵供給量変動の推定

Detritus in ferromanganese crusts and aeolian input to the Northwest Pacific

*清水 栄里¹、臼井 朗¹

*ERI SHIMIZU¹, Akira Usui¹

1. 高知大学

1. Kochi University

マンガンクラスト（以下、クラスト）は、海山斜面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する化学堆積岩である。クラストは100万年に数mmと非常に遅い堆積速度で連続的に成長している。そのため、長レンジ・低解像度の古環境記録としての可能性が指摘されている。これまでのクラストと海洋環境変遷との試みは、全岩での化学組成や同位体分析に基づいたものであった。一方で、クラストは金属成分のほか、火山起源・大陸起源・生物起源・宇宙起源などの多起源砕屑物粒子を10-30%ほど含む（臼井, 2010）。よって、砕屑物粒子を起源ごとに分類・記載することでより詳細な古環境復元ができると考えられる。本研究では、クラスト中の石英粒子に着目し、北西太平洋への風成塵供給量の変動を考察する。

北西太平洋の異なる10海山から採取された15個のクラストを用いて、全岩鉱物組成分析を行った後、クラスト中の石英粒子の観察を目的とした酸溶解抽出を行った。また、周辺の海底堆積物を用いた風成塵研究例との対比を行った。

全岩鉱物組成の時代変動を、東西および水深方向の試料で対比した結果、石英が5Ma以降で増加する傾向が全試料で共通してみられた。この傾向は、周辺の海底堆積物に記録された風成塵供給量の増加（Rea et al., 1985）と類似している。一方で、5Maより古い時代における石英含有量は、全試料間で共通の傾向はみられず、同じ海山内の試料で共通の傾向を示した。これは、火山活動などの局地的なイベントを反映している可能性がある。また、酸溶解により抽出した石英粒子の顕微鏡観察を行った結果、数 μm ~100 μm 以上の粒子が観察された。遠洋性堆積物に含まれる風成塵起源石英の粒径（Kawahata et al., 2000）に対しはるかに大きい石英粒子も含まれることが明らかとなった。

以上より、クラスト中に広域的に記録された石英含有量の増加は、北西太平洋における風成塵供給量の増加を反映している可能性がある。一方で、クラスト中には、100 μm を超える粒径の、風成塵起源ではない石英粒子の存在も示唆された。ゆえに、石英粒子の粒度や形態などに基づく詳細なふるい分けを行い、クラストから風成塵起源石英のみを抽出することで、風成塵供給量の時空間変動が明らかになると期待できる。

拓洋第5海山における海底マンガン鉱床の産状区分 および局地的産状変化

Categorization and surficial conditions of manganese deposits on the Takuyo Daigo Seamount

*矢板 裕介¹、市毛 久美子¹、篠田 崇彰¹、伊藤 孝¹

*yaita yuusuke¹, kumiko ichige¹, takaaki shinoda¹, Takashi Ito¹

1. 茨城大学

1. Ibaraki University

海洋底のマンガングラスト・団塊は、ニッケル・コバルト・白金といった希少金属を副成分として含むことから、金属資源として見直されはじめている。近年の海洋探査では、遠隔探査ロボット・高解像度カメラ等の発達により、船上にいながら海底の詳細観察が可能となっている。通常、船上においてはモニタを見ながら簡潔に海洋底の様子を記載しているが、記載の基準を統一するのは難しく、記載する人によって相違が生じているのが現状である。そこで本研究では、海洋底の観察基準を設け、極力、個人差が発生しない客観的な記載を試みた。また、その観察基準に従い、拓洋第五海山の表面地形およびマンガン鉱床の産状記載を行った。

今回用いた映像資料は、「かいらい」KR16-13航海（2016年10月8日～10月23日、北西太平洋域南島島南方の拓洋第五海山）で得られたものである。この航海では、水深1000m台から水深5000m台間で9回の潜航が行われ、試料採取も試みられている。

本研究では、海洋底の地形やマンガン酸化物の発達状況などをもとに、マンガン酸化物の産状を6種類に区分した。その産状区分を適用し、ルートマップを作成し、地形やマンガン酸化物の分布状況を明らかにした。結果、拓洋第5海山の南斜面においては、急傾斜面にマンガングラストが、緩傾斜面では薄く堆積物に覆われたクラストやノジュールが多く見られることがわかった。

キーワード：拓洋第5海山、マンガン鉱床、北西太平洋

Keywords: Takuyo-Daigo Seamount, manganese deposit, north-western Pacific

伊豆小笠原弧における現世および過去の熱水起源マンガン酸化物の化学組成

Chemical compositions of Holocene and fossil hydrothermal manganese deposits from the Izu-Ogasawara arc

*山岡 香子¹、臼井 朗^{2,1}

*Kyoko Yamaoka¹, Akira Usui^{2,1}

1. 産業技術総合研究所地質情報研究部門、2. 高知大学海洋コア総合研究センター

1. Geological Survey of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2. Centre for Advanced Marine Core Research, Kochi University

This study investigated Holocene and fossil hydrothermal manganese deposits in the Izu-Ogasawara arc. Mineralogically, these deposits comprise 10 Å and 7 Å manganate minerals, and the fossil samples showed higher 10 Å stabilities. Chemical compositions of the Holocene samples are typical of other hydrothermal manganese deposits, including low Fe/Mn ratios, low trace metals, and low rare earth elements. Although the fossil samples generally have similar chemical characteristics, they exhibit significant enrichment in Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, REE, Tl, and Pb contents. Furthermore, the chondrite-normalized REE patterns showed more light REE enrichment trends. These chemical characteristics suggest post-depositional uptake of these metals from seawater.

キーワード：マンガン酸化物、海底熱水活動

Keywords: manganese deposit, seafloor hydrothermal activity

北西太平洋域のマンガクラストの成長速度と微細層序 Growth rates and microscopic stratigraphy of the Northwestern Pacific ferromanganese crusts

*高橋 浩規¹、小田 啓邦²、臼井 朗³、伊藤 孝¹

*Hironori Takahashi¹, Hirokuni Oda², Akira Usui³, Takashi Ito¹

1. 茨城大学、2. 産業技術総合研究所、3. 高知大学

1. Ibaraki University, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 3. Kochi University

マンガクラストは、海底の安定した露岩を平板状に被覆するFe-Mn酸化物を主成分とした化学堆積岩である。その微細成長構造（生成当時のクラストの表層構造）には数十万～数千万年スケール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; 西村, 1993; 臼井, 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のクラスト試料（D96-m4）では、電子顕微鏡の後方散乱電子像強度（BEI）変動にみられる成長縞がミランコビッチサイクルと対応していることが示唆され（小田ほか, 2013）、それがFe-Mn酸化物と砂質底生有孔虫による周期的な構造であることが報告されている（高橋ほか, 2015）。さらに¹⁰Be年代測定法（Usui et al., 2007）と古地磁気層序（Oda et al., 2011）によって2つの成長速度（¹⁰Be: 6.0 mm/m.y., 古地磁気: 5.1 mm/m.y.）が推定されている。しかし、この試料における古地磁気年代の再現性や、微細成長構造に観察できる成長縞がどの程度地理的に連続しているかなどの課題は確認されていない。そこで本研究では、特徴的な成長縞が観察できる正徳海山D96試料とその周辺の北西太平洋域フィリピン海プレート上の鉄マンガクラスト試料5点に関してマイクロフォーカスX線CT測定による非破壊内部観察を行い、各試料の層序の組み立てを試みた。さらに、D96試料ブロックからの新たな薄片に対しSQUID顕微鏡分析を試み、先行研究との成長速度の比較検討も試みた。

X線CTでは、本試料（計6点）すべてに砂質底生有孔虫の生痕化石による構造が観察でき、Fe-Mn酸化物と底生有孔虫による互層が確認できた。先行研究に使用されているD96試料に関してさらに高解像度で観察すると、内部の底生有孔虫の生痕化石（チューブ状）を立体的に観察することができた。また、Fe-Mn酸化物層と底生有孔虫層の生成当時の表面の様子の違いも見られた。よって、D96試料に観察できた成長縞はこの海域のクラスト全般にみられる特徴的な構造であり、Fe-Mn酸化物が成長するなかで底生有孔虫が繁殖しやすい環境が存在し、その環境変動が微細成長構造に様に記録されていることを示唆している。しかし、各試料の内部構造を比較検討した結果、試料間の連続性は低く、周期は完全には一致しなかった。これは各試料が採取された海山ごとで環境の差が生まれ、それがクラストの微細成長構造に影響を与えた可能性を示唆している。SQUID顕微鏡測定では、D96試料の新たな薄片において5点の極性反転部分を確認し、極性反転部分と標準地球磁場逆転年代軸を順にあてはめていく方法を取り成長速度を推定した。各区間の成長速度は、表層0～3.5 mmでは4.5 mm/m.y.（100万年に4.5 mm）、3.5～7.1 mmでは18.1 mm/m.y.、7.1～7.7 mmでは6.5 mm/m.y.、7.7～9.5 mmでは2.6 mm/m.y.、9.5～11.6 mmでは12.2 mm/m.y.である。最初の極性反転部分までは先行研究との整合性がよく、表層から3.5 mmが現在から約78万年前に起きた最初の地磁気逆転境界であるBrunhes-Matuyama境界（B-M境界: 0.78 Ma）という結果は信頼性が高いと考える。また、急激に成長速度が速くなる箇所がみられるが、微細成長構造に観察できる底生有孔虫と碎屑物による見かけの成長速度への影響を考慮すると、本研究の結果は先行研究から大きく外れるわけではない。より信頼性の高い最初の極性反転部分までの微細成長構造を確認すると、底生有孔虫層は約78万年前までに4層が観察される。したがって、これは正徳海山において約78万年前から現世までに4回の底生有孔虫が繁殖するような環境条件が整ったことを示す。具体的にそれがどのような環境であったかは特定できないが、現世の最表層（0 mm）はFe-Mn酸化物からなり底生有孔虫の密集が確認できないため、これら4層の期間は現在とは全く異なる環境と思われる。

キーワード：マンガンクラスト、北西太平洋、古地磁気層序、X線CT、成長縞

Keywords: ferromanganese crust, northwestern pacific, magnetostratigraphy, X-rays CT, growth layer

Formational process of Manganese oxides in the Hokuroku District, northeastern Japan

*塚本 雄也¹、掛川 武¹

*Yuya Tsukamoto¹, Takeshi Kakegawa¹

1. 東北大学理学研究科地学専攻

1. Graduate School of Science, Tohoku University

Several Mn ore deposits are present in the Hokuroku district in Akita. Origin of Mn ore deposits and their relationship to Kuroko ore deposits are completely unknown. Therefore, in the present study, geological, mineralogical and geochemical studies are performed on Mn ores and associated rocks in the Hokuroku district.

Our geological survey revealed that Mn ore deposits and/or Mn enriched rocks appear above “R2-Rhyolite” horizon, which age is approximately 12 Ma. Mn ores mostly appear in tuff as disseminated or massive ores, and some ores appear in mud stone. Major Mn mineral is MnOOH, and more than 10 kinds of Mn minerals are found. Electron-microprobe and Raman spectroscopic analyses on the examined samples identified todorokite, hausmannite and so on as Mn minerals

Those Mn minerals are spatially associated with dolerite intrusions. In addition, Fe-enrichments (by forming hematite) are often found around dolerite. By detailed geological survey, we were able to reconstruct sub-seafloor hydrothermal circulation pathways, which were initiated by R2 rhyolite and then followed by dolerite intrusions, in the studied sections.

Chlorite geothermometer and general mineral assemblages suggest the temperature of the hydrothermal fluids were not high enough to generate sulfidic “black smoker.” Multiple submarine hydrothermal circulation mobilized and locally enriched Mn in tuff. Those are remobilized when dolerite intruded into tuff.

Then large quantity of Mn oxides precipitated in tuff or seafloor with significant amounts of Fe²⁺ derived from dolerite and the reaction with oxygenic seawater at the subsurface area.

These result suggest that submarine hydrothermal activities with relatively low temperature can potentially form the high Mn concentration. Such low temperature hydrothermal processes are common in the modern ocean and Mn ores similar to the Hokuroku may be present on the modern ocean floor or sub-seafloor rocks. The process found in the present study is different from previous model based on “black smoker” type hydrothermal activities. In addition, age and stratigraphy of Mn ores indicate no relationship to Kuroko ores, but bimodal activities, which succeeded from Kuroko age, are important to form Mn ores in the Hokuroku district.

キーワード：マンガン、低温熱水系

Keywords: Manganese, low temperature hydrothermal activity

コバルトリッチクラスト基盤岩のリン資源としての利用

Phosphorous supply by substrates of cobalt-rich manganese crusts

*山崎 哲生¹、黒田 桂菜¹、中谷 直樹¹、新井 励¹

*Tetsuo Yamazaki¹, Kana Kuroda¹, Naoki Nakatani¹, Rei Arai¹

1. 大阪府立大学

1. Osaka Prefecture University

食糧の増産に必要な肥料用リンの供給源となってきた陸上のリン鉱石の供給減少と埋蔵量枯渇の心配から、2008年にリン鉱石の価格高騰が起きた。リンは食品廃棄物、下水、焼却灰から回収することができるため、日本を含む先進国では、これらからのリサイクル（循環）システムを構築することによって、この問題を解決しようという研究が継続されているが、高コストがネックとなって、実用化には至っていない。一方、食肉生産を重要な産業としているアメリカやニュージーランドにおいては、特に牧草肥料用のリン鉱石由来のカドミウムが食肉に蓄積されることを避けるという食品安全性の視点から、カドミウムをほとんど含有しない海底リン資源の開発をめざした民間企業のプロジェクトが動き始めている。

2015年に国際的合意に達したSDGsにおいては、2030年までに貧困と飢餓を根絶する目標が掲げられている。また、これも2015年に国際的合意に達した地球温暖化対策のパリ協定において、今世紀後半には実質的なCO2等排出量をゼロにすることをめざすこととなった。このため、化石燃料の消費を減らしながら、南アジアやサブサハラの発展途上国からの飢餓の根絶と、中国やインドなどの新興国における食肉需要の増大に対処しなければならないことになる。

そこで、日本の排他的経済水域に大量に存在するコバルトリッチクラストの基盤岩をリン資源供給源とすることを提案する。クラストの基盤岩のうち、石灰岩質のものは、古いものほどリン酸塩化することが知られており、日本のEEZ周辺海域のものはリン含有率が高いと推定される。クラスト開発時に不可避な混入基盤岩を副産物として利用できれば、クラストの開発可能性も高まることになる。

キーワード：コバルトリッチクラスト、リン、リン酸塩化、基盤岩、海底資源開発

Keywords: Cobalt-rich manganese crust, Phosphorous, Phosphatization, Substrate rock, Deep-sea mining

