## 令和2年度 博士論文 (要約)

## 化学層序と堆積年代に基づく 高濃度レアアース泥の生成機構および分布の解明

見邨 和英
Kazuhide Mimura
37-187053

令和2年12月 東京大学大学院工学系研究科 システム創成学専攻

指導教員 中村謙太郎 准教授

## 論文の内容の要旨

論文題目 化学層序と堆積年代に基づく高濃度レアアース泥の 生成機構および分布の解明

氏 名 見邨 和英

レアアース (rare-earth elements and yttrium; REY) は最先端の低環境負荷技術に不可欠な元素群であり、世界的な需要が今後も増加することが見込まれている.一方、その世界生産は少数の国の寡占状態にあり、脆弱な供給構造が問題視されている元素でもある.こうした中、レアアースを高濃度で含む深海堆積物「レアアース泥」が太平洋の広域で発見され、新規レアアース資源として注目を集めている.さらに、日本の南鳥島周辺の排他的経済水域内において、総レアアース濃度 (ΣREY) が 5,000 ppm を超える超高濃度レアアース泥が確認されるなど、レアアース泥の実開発へ向けた機運も急速に高まっている.しかしながら、南鳥島周辺海域のように、レアアース泥開発に有望な海域が他にも存在するかについては、十分な知見が得られていない.

広大な海洋底を対象として新規資源の探査を行うためには、レアアース泥の堆積学上の区分である遠洋性粘土の堆積環境の変遷を読み解くことが重要である. 遠洋性粘土の堆積環境解読を行った先行研究では、堆積物を構成する起源成分や各成分の寄与割合が、堆積物の全岩化学組成に記録されていることや、各起源成分の寄与が地球表層環境や堆積場の変遷に伴ってどのように変化したかを堆積物の年代に基づき読み解けること等が明らかにされてきた. しかしながら、これらの先行研究は、堆積年代の精度や、復元する堆積記録の時空間的な連続性が不十分である等、依然として課題を残している.

そこで本研究では、(1) 多数の遠洋性粘土コアに適用可能な、簡便で高精度な年代決定手法を開発し、(2) 太平洋の広域から選定した複数のコア試料にこの手法を適用することで、化学組成の変化と合わせて各遠洋性粘土コアが記録する環境変動を明らかにする。さらに、(3) これらの情報に基づいてレアアース泥の成因を解明するとともに、将来的に探査を行うべき有望な海域を提案することを目的とする。

本研究では、Deep Sea Drilling Project (DSDP) Site 576, 578, 596, Ocean Drilling Program (ODP) Site 777, 886, 1149, 1179, Integrated Ocean Drilling Program (IODP) Site U1366,

U1370 および LL44-GPC3 という, 太平洋の 10 のサイトで採取された遠洋性粘土を研究 対象とした. これらのコアは, 海底面から基盤となるチャートや玄武岩までの堆積物を 連続的に回収しており, また各サイトのプレート運動に伴う移動経路は太平洋全域をカバーしていることから, 新生代を通じた太平洋広域での環境変化を捉えるのに最適なコア試料群と考えられる.

本研究では、先行研究によって報告された全岩化学組成情報を統合して検討を行った、 堆積年代の決定は、まず魚類の歯や鱗の微化石「イクチオリス」の層序に基づいて行っ た、イクチオリスは、珪質・石灰質の微化石がほとんど産出しない遠洋性粘土において も普遍的に存在する唯一の微化石である。先行研究によって、形状や内部構造の特徴に 基づくイクチオリスの特徴記載の手法や、記載に基づいて分類された各イクチオリス種 が出現する時代範囲が体系的に求められている。

近年のイクチオリス層序の適用事例においては、分析を行う層準数や1層準から観察するイクチオリスの数が少ないことが高精度な年代決定に向けた課題となっていた。そこで本研究では、水簸 (水中での沈降速度の差を利用した粒子分離手法) と重液分離を組み合わせ、短時間で効率的にイクチオリスが回収できる手法を開発した.

さらに、遠洋性粘土においては堆積速度の指標と考えられてきたコバルト (Co) の濃度を用いてさらなる堆積年代の絞り込みを検討した。遠洋域において、Co は海水起源のマンガン酸化物とともに、概ね一定の質量沈積フラックスで堆積物に供給されると考えられている。これは、Co 濃度が堆積速度の指標となることを示唆する。このような堆積速度の目安が存在する場合、化石により制約された堆積年代の幅の中から、取り得る可能性が高い年代幅をさらに絞り込むことが可能と期待される。ただし、Co のフラックスは、時代の変化や、各サイトのプレート運動に伴う堆積場の変遷に対して常に一定であるとは限らないため、Co 濃度から示唆される堆積速度には不確実性が存在していると考えられる。このような Co フラックスの不確実性を踏まえ、各サイト・各層準で実際にとり得た堆積年代を制約するため、モンテカルロ法を用いて堆積年代の確率的評価を行った。その結果、サイト毎に各深度で取り得る堆積年代の幅は、平均では5-16×106 年 (5-16 Myr) 程度、最大値では 9-35 Myr 程度であった。

太平洋におけるレアアース泥の堆積環境とその変遷史を復元するために、まず、遠洋性粘土を構成する起源成分について、全岩化学組成に基づく検討を行った。その結果、 $P_2O_5$ と CaO、MnO と Co、 $Al_2O_3$ と  $TiO_2$  の間に正の相関が見られ、これらの傾きからはそれぞれ生物源リン酸カルシウム(biogenic calcium phosphate, BCP)、海水起源成分および大陸起源成分の寄与が確認された。これら 3 成分は、検討を行った全てのサイトで寄与が見られることから、太平洋の遠洋性粘土に普遍的に寄与する起源成分であると考えられる。また、 $P_2O_5$ は  $\Sigma$ REY とも正相関を示すことから、 $\Sigma$ BCP はレアアース泥における  $\Sigma$ REY の主要なホスト鉱物相であることも確認された。一方、一部のサイトや特定の

層準のみに寄与が見られるローカルな起源成分としては,熱水起源成分,火山起源成分, 生物源炭酸カルシウムおよび生物源シリカが挙げられる.

次に、本研究で求めた堆積年代を用いて、各元素の質量沈積フラックス (mass accumulation rate, MAR) を算出し、上述の起源成分のうち、特に広域的に寄与が確認された成分の供給量が時代ごとにどのように変化していたかを定量的に検討した。この結果、まず  $P_2O_5$ の MAR には新生代を通じた緩やかな減少傾向が見られた。これは、 $P_2O_5$  の濃度変化を説明する主要な起源成分である BCP の沈積フラックスが、新生代を通じて減少してきたことを反映していると考えられる。上述のとおり BCP は REY の主要なホスト相であり、また主に魚類の歯や骨から構成されるため、本結果は魚類の生産性が新生代を通じて減少し、それによってレアアース泥の品位が時代とともに低下してきたことを示唆している。

また、上記の新生代を通じた長期的・広域的な傾向とは別に、~5Myr 以内という比較的短期間に BCP のフラックスが急激に高まるという現象が複数のコアで確認された.この現象が生じた時代は、白亜紀後期から漸新世まで、サイトによってバリエーションが存在した.一方、この現象が生じた堆積場は、主に北太平洋の北緯 10-20° に収まるという共通性が見られた.このことから、少なくとも白亜紀後期から漸新世にかけての約5,000万年という長期にわたって、BCP の沈積フラックスが他の海域と比べて非常に高くなるような海域が存在したことが示唆された.これは、高品位なレアアース泥層の生成が、先行研究で検討されてきた堆積年代ではなく、むしろ堆積場に規制されていることを示唆している.

一方,本研究で対象とした遠洋性粘土における  $Al_2O_3$ の MAR は、中新世前期 (~2,000 万年前、以下 100 万年を単位とする Ma を用いて ~20 Ma と表記する) 以降に急激に増大していることが明らかになった。これは、 $Al_2O_3$  の濃度を説明する主要な起源成分である大陸起源のダストの供給が、中新世以降に増大したことを示唆している。この要因としては、中新世以降、アジアやオーストラリアの内陸部など、南北太平洋にダストを供給する後背地が乾燥化したことや、中新世中期 (~14 Ma) 以降、地球環境がさらに寒冷化し、大気循環が強化されたことが考えられる。

堆積物への BCP とダストの供給フラックスの変動は、遠洋性粘土中における  $\Sigma$ REY の長期的な変動を支配する因子であることも明らかになった。各年代において、 $\Sigma$ REY や各元素のフラックスの平均をとると、ダストのフラックスが低い漸新世までは、 $\Sigma$ REY の変動は、 $P_2O_5$ の MAR の減少傾向とよく一致する。これは、漸新世以前においては、BCP の沈積フラックスが  $\Sigma$ REY を規定する主要な因子であったことを示唆する。一方、中新世以降は大陸からのダストの供給フラックスの増大に伴って、 $\Sigma$ REY も一段と急激に低下している。これは、中新世以降はレアアース濃度の低いダストの供給が遠洋性粘土の  $\Sigma$ REY を規定する主要な因子となり、希釈によってレアアース泥の品位を一段と低下させたことを示す。

以上の条件を踏まえ、新規レアアース泥の探査に向けた検討を行った. 本研究の結果 は、BCP・ダストフラックスの変動とも、古い時代ほど ΣREY の濃集には適していたこ とを示唆する.しかしながら,古い時代の堆積物ほど海底面下深部に存在することから, 開発は困難になるというトレードオフの関係が存在する. そこで本論文では、(1) 過去 に生成した高品位なレアアース泥のうち, なるべく開発が容易な海底面下浅部に存在す るものを探すという戦略と、(2) 開発が容易な現在生成されているレアアース泥のうち で、相対的に高品位なものを探すという戦略それぞれについて、重点的な探査を行うべ き海域について検討した. その結果, 1 つ目の戦略からは, ダストの影響が強まる前, すなわち漸新世以前に BCP の濃集帯を通過したサイトで、かつ深層海流によって表層 の堆積物に削剥が生じている海域を探すことが有効であるといえる. 太平洋プレートの 移動を考慮すると,これらの条件を満たす海域として,北西太平洋の北緯 15-25°の海 域が探査を行うべき有力な候補と考えられる.一方,2つ目の戦略からは、現在のレア アース泥における ΣREY の主要な支配要因であるダストの供給量がなるべく少ない海 域を探すことが有効であるといえる.この条件を満たす海域としては、北半球に比べて 偏西風の風上 (西側) にダスト供給源となる陸地の少ない南太平洋環流域が有力な候 補となる.