

博士論文（要約）

多元素同位体比分析による
超高濃度レアアース泥の生成年代の決定

大田 隼一郎

レアアース（REY: rare-earth elements and yttrium）は、現代のハイテクノロジー・グリーンテクノロジーを支える極めて重要な元素群であるが、陸上におけるレアアース資源の埋蔵・供給源が偏在している現状は、資源セキュリティ上の大きなリスクを孕んでいる。近年、太平洋に広く分布する深海堆積物の一部がレアアースに富んでおり、新規レアアース資源として有望であることが報告された。このレアアース泥（REY-rich mud）は、中国のイオン吸着型鉱床の平均的な値を超える 400-2000 ppm の総レアアース濃度をもつ。さらに、資源量が膨大であること、精錬時に問題となる放射性元素をほとんど含まないこと、抽出が容易であることなど、資源として有利な特長を多く兼ね備えている。2013年に、南鳥島周辺の日本の排他的経済水域内においてレアアース泥探査を目的とした堆積物採取航海（KR13-02 航海）が行われ、複数の堆積物コア（PC01～PC07）が採取された。これらの全岩化学組成分析の結果、これまでのレアアース泥を凌駕する、総レアアース濃度が 5000 ppm 以上の超高濃度レアアース泥、および 2000-5000 ppm の高濃度レアアース泥が発見された。超高濃度/高濃度レアアース泥はこうした特異的に高いレアアース濃度をもち、さらに海底面下数メートルの浅い層準に存在しているため、新規資源として極めて重要視されている。そのため、超高濃度/高濃度レアアース泥の生成機構を解明し、その生成条件を制約することでできれば、今後さらに広範囲の海域において超高濃度/高濃度レアアース泥の探査を行っていく上で強力な指針となる。

このような特異な特徴をもつ堆積物の成因を解明するにあたっては、堆積物の構成成分の特徴と堆積年代を把握することが最も重要である。なぜなら、これらによって海底への物質供給フラックスと、堆積当時の地球表層環境および当時の堆積場における地質学的条件を結びつけた議論が可能となるからである。そこで本研究では、KR13-02 航海とその後南鳥島周辺海域で行われた MR14-E02 航海で採取された超高濃度/高濃度レアアース泥を含む 3 本の堆積物コア（KR13-02 PC04, KR13-02 PC05, MR14-E02 PC11）の、(1) 鉱物学的特徴（構成鉱物の量比、粒度）を把握すること、(2) 堆積年代を決定すること、さらにこれらの情報に基づいて (3) 成因を解明すること、(4) 超高濃度/高濃度レアアース泥が分布すると推定される高資源ポテンシャル海域を提案することを目的として研究を行った。

鉱物学的特徴を把握するために詳細な顕微鏡観察を行ったところ、本研究対象コアの堆積物は全体的にほとんどが粘土質粒子からなり、それ以外の大部分が十字沸石からなる典型的な遠洋性褐色粘土であることがわかった。なお、超高濃度/高濃度レアアース泥に該当する層準には、レアアースを非常に高濃度で濃集し、レアアースホストとして最も重要な物質である生物源リン酸カルシウムが大量に（10%以上）含まれていることがわかった。また、全岩堆積物、十字沸石、生物源リン酸カルシウムに対して行った粒度分析の結果、十字沸石および生物源リン酸カルシウムの平均的な粒径が、超高濃度/高濃度レアアース泥の層準で最大値を示すことがわかった。

次に、本研究対象コアの堆積年代を決定するために 3 種類の年代決定手法（ウラン-鉛放射年代、ストロンチウム同位体比層序年代、オスミウム同位体比層序年代）を適用した。まず、KR13-02 PC05 の超高濃度レアアース泥の層準から生物源リン酸カルシウム粒子を取り出し、これに含まれるウランおよび鉛の同位体比を二次イオン質量分析装置で測定してアイソクロン法による年代値を算出することを試みた。しかし、結果は 4000 ± 2800 万年前、および 3900 ± 3200 万年前と極めて誤差の大きな年代値となった。これは、年代値計算に必要な鉛 204 の濃度が分析装置の検出限界を下回るほど低かったためであると考えられる。

次に、KR13-02 PC04 および PC05 の複数の層準より、リン酸カルシウムからなる魚の歯を取り出し、これらのストロンチウム同位体比を表面電離型質量分析装置で測定した。測定値を新生代における海水のストロンチウム同位体比変動曲線にフィッティングさせることで年代値を求めた結果、超高濃度/高濃度レアアース泥の堆積年代は 3000 万年前頃となったが、年代値が上位の層準と逆転する層序が存在した。こうした年代値の逆転は、堆積層内における続成作用が魚の歯の内部まで進行し、堆積当時の海水よりも高い同位体比をもつ間隙水中のストロンチウムを取り込んだ結果、初生的なストロンチウム同位体比が攪乱されて高くなってしまった、つまり年代が若返ってしまったことを示すと考えられる。このことは、魚の歯よりも続成作用を受けやすい生物骨片リン酸カルシウムが同層準の魚の歯よりも高い同位体比を示すこと、間隙水にストロンチウムを供給する全岩堆積物のストロンチウム同位体比が非常に高いことから支持される。

ウラン-鉛放射年代およびストロンチウム同位体比層序年代に代わり、オスミウム同位体比層序年代による年代決定を行った。本研究対象コアにおける各層準の全岩堆積物のオスミウム同位体比は、マルチコレクタ型誘導結合プラズマ質量分析装置で測定された。ここで、本研究で得られたオスミウム濃度と、先行研究で得られた研究対象コアの全岩堆積物の鉄濃度およびチタン濃度の 3 者間には正の相関関係が見られた。このことは、海水中の鉄懸濁物質が海水中からオスミウムとチタンを吸着して共沈したことを示しており、本研究で得たオスミウム同位体比は堆積当時の海水の値を保持していることが確認された。測定されたオスミウム同位体比を、新生代における海水のオスミウム同位体比変動曲線にフィッティングさせることで年代値を得た結果、超高濃度/高濃度レアアース泥の堆積年代はおおよそ 3400 万年前の始新世-漸新世境界頃となった。また、暁新世~始新世初期にもレアアース濃度が 1000-2000 ppm となる比較的高品位なレアアース泥が生成していたことがわかった。

さらに、オスミウム同位体比層序年代による年代決定によって得られた年代値と乾燥密度から mass accumulation rate (MAR) を算出した。リンの MAR はレアアースホストとなる生物源リン酸カルシウムの堆積フラックスを表す。また、アルミニウムの MAR は堆積物中でもっとも大きな構成割合を示す大陸起源成分の堆積フラックスを表す。大

陸起源成分などのレアアースを濃集しない成分は、堆積物中で生物源リン酸カルシウムが占める相対的な割合を低下させ、レアアース濃度を低下させる成分（希釈成分）として働く。MARに加えて、堆積当時の気候、および年代値に基づき復元した当時の堆積場における地質学的条件を踏まえて、各時代に生成したレアアース泥の成因を検討した。また、国際海底掘削計画によって過去に北太平洋および南太平洋から採取された堆積物コアの先行研究データとの比較を行った。その結果、これまで一括りに扱われてきたレアアース泥は、成因および堆積年代の異なる3タイプ：「北太平洋型レアアース泥」、「南太平洋型レアアース泥」、「南鳥島型レアアース泥」に分類できることが分かった。

「北太平洋型レアアース泥」は、暁新世～始新世初期に北太平洋において生成した比較的品位の高いレアアース泥で、高いリンのMARと低いアルミニウムのMARに特徴づけられる。また、堆積当時の位置を復元すると、赤道付近の生物生産性の高い海域の縁辺部にあったことがわかった。したがって、このタイプのレアアース泥は、生物源リン酸カルシウムの供給を増加させつつも他の生物源成分（ケイ酸塩や炭酸塩）による希釈効果が生じない程度の適度な生物生産性によって、生物源リン酸カルシウムが堆積物中に濃集することで生成したと考えられる。北太平洋型レアアース泥の堆積年代は新生代でも温暖な時期であり、緯度間の温度勾配が小さく大気循環が弱かったと考えられる。このため、風によって遠洋域に供給される大陸起源成分（風成塵）による希釈効果が弱かったことも、このタイプのレアアース泥が生成した一つの要因であると考えられる。

「南太平洋型レアアース泥」は、暁新世～漸新世に南太平洋において生成した比較的品位の高いレアアース泥である。このタイプのレアアース泥は、新生代を通じてほぼ一定であるが北太平洋型レアアース泥よりも低いリンのMAR、および非常に低いアルミニウムのMARに特徴づけられる。また、堆積当時は中緯度帯にあり、生物生産性の高い赤道付近から大きく離れていた。したがって、このタイプのレアアース泥の生成には生物生産性の高さはあまり寄与していないと考えられる。南太平洋型レアアース泥の特徴として、堆積当時に風成塵供給源となる大陸から大きく離れていたため、風成塵による希釈効果が極端に弱かったことが挙げられる。すなわち、このタイプのレアアース泥は、生物源成分も大陸起源成分も供給量が非常に少ない、極端に堆積速度の遅い環境下で、生物源リン酸カルシウムが堆積層内にゆっくりと濃集することで生じたと考えられる。

「南鳥島型レアアース泥」は、始新世-暁新世境界頃に生成した超高濃度/高濃度レアアース泥で、リンのMARが非常に高いことと、生物源リン酸カルシウムおよび十字沸石の平均的な粒径が非常に大きいことによって特徴づけられる。本研究により、超高濃度/高濃度レアアース泥の堆積は、新生代の中で最も大きな気候モードシフトといえる、南極氷床が急激に拡大し全球的な寒冷化が進んだ時期と一致することが示された。急激な寒冷期には、海水の沈み込みが活発化して底層流が強化される。強い底層流が海山に

衝突すると湧昇流が発生するため、海洋深層に蓄えられていた栄養塩が表層へ多量に供給されたと推定される。このため、海山が密集する南鳥島周辺で生物生産性が急増した、すなわち生物源リン酸カルシウムの堆積フラックスが急増したと考えられる。また、生物源リン酸カルシウムと十字沸石の平均的な粒径が非常に大きくなることは、海山の存在により底層流が局所的に更に強まることによって堆積物の粒度選別が起こり、粒度の小さな希釈成分が取り除かれる一方で、粒度の大きな生物源リン酸カルシウムが残されてさらに濃集したことを示唆する。このように超高濃度/高濃度レアアース泥は、急激な寒冷期における強い底層流と海山の存在によって、生物生産性の急激な増大とともに底層流の局所的な強化に伴う粒度選別が起こり、レアアースホストとなる生物源リン酸カルシウムが堆積物中にさらに濃集したことで生成したと考えられる。

最後に、上述したレアアース泥の生成メカニズムに基づいて、各タイプのレアアース泥が分布している可能性が高い海域を絞り込んだ。「北太平洋型レアアース泥」は、温暖な時期に高生物生産性海域の縁辺部を通過してきたと考えられる北太平洋の北緯約10-30°の広い範囲で、かつレアアース濃度を希釈する効果を持つ生物源ケイ酸塩や炭酸塩が溶解して堆積しない水深5000 m以上の遠洋域の深海底が有望であると考えられる。「南太平洋型レアアース泥」は大陸および赤道から大きく離れた位置で生成したと考えられるため、南太平洋の広い範囲の遠洋域の深海底に分布していると考えられる。「南鳥島型レアアース泥」は、密な海山群の存在が生成の鍵となるため、南鳥島を含む多数の海山からなる北西太平洋のマークス・ウェーク海山群のある海域が最も有望である。また、マークス・ウェーク海山群に匹敵する大規模な海山群のある中央太平洋のジョンストン島周辺の海域にも存在している可能性がある。