

博士論文 (要約)

独立成分分析によるレアアース泥の生成機構の解明

安川 和孝

近年、最先端のハイテク製品や低環境負荷技術に必要なレアアース (rare-earth elements and yttrium, REY) を濃集した深海底堆積物 (レアアース泥) が太平洋の広範囲に分布しており、有望な新規海底鉱物資源となる可能性が報告された。また最近では、太平洋に続いてインド洋にもレアアース泥の厚い層が存在することが明らかとなり、グローバルなレアアース泥分布の把握が資源工学的に重要な課題となりつつある。

レアアース泥の広域分布をコア未採取海域まで含めて推定するためには、深海底堆積物に特異的なレアアース濃集を引き起こした機構を考察することが重要な鍵となる。そのために有効な手段として、堆積物が持つ化学組成の起源となる要素 (大陸由来砕屑物、生物遺骸、海底熱水由来成分、火山性砕屑物、海水由来成分など) を分離し、各要素の寄与の変遷及びその支配プロセスを明らかにするというアプローチが考えられる。これはレアアース泥の生成機構のみならず、過去の地球環境や物質循環の記録を解読することにも貢献すると考えられ、資源工学に加え地球化学、古海洋学、古環境学など複数の学問領域に渡る非常に大きな意義がある。

堆積時における多種多様な物質の混合や、堆積後の続成作用といった複雑なプロセスを経た深海底堆積物の起源を分離するためには、多元素の情報を同時に扱える多変量解析手法が有効である。特に、多様な化学組成に非正規的なデータ構造が内在する本研究のデータセットに対しては、独立成分分析 (Independent Component Analysis, ICA) を用いた解析が最も適すると考えられる。

以上を踏まえ、本研究では、(1) 太平洋及びインド洋の広範囲を対象とする深海底堆積物の全岩化学組成データセットを構築すること、(2) 構築された化学組成データセットにICAを適用し、分離された独立成分の特徴を解析することで、深海底堆積物中におけるレアアース濃集機構を解明すること、(3) レアアース泥の形成と新生代の物質循環や地球環境変動の関連を考察すること、の3点を目的とした。

本研究ではまず、太平洋の55地点及びインド洋の19地点で採取された深海底堆積物3,512試料の全岩化学組成分析を実施した。主成分元素濃度は蛍光X線分析、レアアースを含む微量元素濃度は誘導結合プラズマ質量分析により測定を行った。この結果に、太平洋の27地点で採取された456試料の既存データを加え、合計3,968試料分の多元素化学組成データセットを構築した。各元素濃度のヒストグラムを取ると、マルチモーダルな分布や一方に長く尾を引く分布など、全ての元素が正規分布から著しく乖離した分布を示すことが分かった。

次に、構築された化学組成データセットに対して、ICAによる解析を実施した。解析にあたっては、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 P_2O_5 、 ΣREY (海水中における化学的挙動が他のレアアース元素と異なるCeを除く総レアアース濃度)、Ceの計11元素 (群) の濃度を変数とした。ICAの結果、太平洋とインド洋の深海底堆積物の化学組成を特徴づける独立成分 (Independent Component, IC) として、レアアース濃集を示す異なる2成分 (IC1及びIC4)、生物源炭酸カルシウム塩 (IC3)、生物源シリカ

(IC5), 火山性砕屑物成分 (IC6), 熱水起源成分 (IC7), 上記のいずれにも当てはまらない未知の成分 (IC2) の7成分が抽出された。これら7成分により, 全データ分散の97.9%が説明される。

各元素濃度を軸とする組成空間内で Σ REY濃度が高くなる方向を示し, レアアース泥の生成機構に対応するとみられるICは, IC1, IC4, IC7の3つである。そして, これら3つのICを軸とするIC空間において, データ点の分布は良好な直交性を示した。したがって, レアアース泥の生成機構は, これら3つのICが表す互いに独立な作用に分離でき, それぞれの試料はこれらのうち単独または複数のICに対応する作用の重ね合わせにより生成したとみなせる。

レアアース濃集を示すICの1つは, IC7で表される熱水起源成分である。このICで特徴づけられるのは, 主として北東太平洋のJuan de Fuca海嶺近傍で見られるFe-Mnに富む堆積物である。これは, 海嶺から噴出する熱水プルーム中のFe-Mn酸化水酸化物が海水中からレアアースをはじめとする様々な元素を吸着しながら堆積する“scavenging”作用により生じたものと考えられる。現在活発な熱水活動が確認されている南東太平洋の東太平洋海膨周辺ではIC7が低い値を示したが, これは, 海底の水深が炭酸塩補償深度より浅いため, 堆積した熱水起源成分が大量の生物源炭酸塩に希釈されているためである。

IC1とIC4を軸とする2次元IC空間において, Σ REY濃度が高い値を示すデータ群 (レアアース泥) はそれぞれの正領域に分布する。IC1については, レアアース泥と同領域にリン酸カルシウム (fish debris apatite) とFe-Mn酸化物 (Mnクラスト及びMnノジュール) の組成が投影される。これらはいずれも, Ceと Σ REYが共に高い濃度を持つ端成分であることから, IC1はCeに富むFe-Mn酸化物とapatiteを同時に含み, レアアースを濃集した堆積物を表す成分といえる。一方, IC4については, レアアース泥と同じ領域 (IC4 > 0) にはapatiteのみが投影され, MnクラストやMnノジュールはapatiteと逆側にあたるIC4の負領域にプロットされる。したがって, IC4で特徴づけられるレアアース泥は, MnノジュールやMnクラストとは化学組成が類似していないといえる。すなわち, IC4が表すのは, apatiteを多く含む一方でCeに富むFe-Mn酸化物には乏しく, レアアースを濃集した堆積物であると考えられる。

ICAの結果を検証するために, IC1とIC4それぞれの値のみが大きい, すなわちIC1とIC4が表す作用の一方のみに強く影響を受けているレアアース泥試料を抽出し, それらの全岩化学組成について, post-Archean average Australian shaleで規格化したREYパターンを比較した。ICAの対象元素には個々のランタノイド元素を含めていないため, これはICAとは異なる観点からの地球化学的検討である。IC1の値が大きい試料群は, 中央南太平洋や中央北太平洋, 東部インド洋など様々な海域から採取されたものであるが, そのREYパターンはCeの負異常が小さく, Y異常はほとんど見られないという共通の特徴を持ち, 全体的に平坦であるという非常に良く似た形状を示した。これは, 海水のREYパターンを反映してCeの負異常及びYの正異常を示すapatiteと, Ceの正異常及びY

の負異常を示す海水起源のFe-Mn酸化物 (δMnO_2) のREYパターンの重ね合わせであると考え、合理的に説明できる。一方、IC4の値のみが大きい試料群は、全岩REYパターンがapatiteのREYパターンと良く似た特徴を示した。すなわち、IC4については、全岩堆積物のレアアース組成がapatiteによって支配されているといえる。

レアアース泥が持つ全岩レアアース濃度を、海水から沈積するレアアースのフラックスにより説明できるか検討するために、簡単な条件を仮定したフラックス計算を行った。その結果、概ね0.5 m/Myr以下の非常にゆっくりとした堆積が起こる環境下では、海水から沈積するレアアースのフラックスによって、観測される全岩堆積物中のレアアース濃度を説明可能であることが示された。このことから、レアアース泥の生成に極めて重要な因子は堆積速度の遅さであり、IC1とIC4はいずれも「apatiteがレアアースを濃集しつつ堆積物中に蓄積できる程にゆっくりと降り積もる遠洋性粘土」が持つ化学組成の特徴を統計的に抽出したものであるといえる。IC1とIC4の違いを生む要因としては、堆積速度の違いや海水中のFe-Mn酸化水酸化物コロイドの濃度不均質、apatite供給量の不均質などが考えられる。

本研究で用いた全試料のうち最も高いレアアース濃度を示すのは、中央南太平洋に位置するDeep Sea Drilling Project Site 596に見られるIC1型レアアース泥である。Site 596にはCeを含む ΣREY 濃度が2,000 ppm前後の非常に高品位なレアアース泥が堆積しているが、ある深度を境に ΣREY 濃度すなわちIC1の値が急激に低下するという特徴を示す。以下に述べる理由により、このSite 596におけるIC1値の変遷は、レアアース泥の生成とグローバル物質循環及び地球環境変動の潜在的な関連性を示唆している。

南北両半球の中緯度帯では、偏西風により西から東へ向かって風成塵が運搬されており、これは過去の地球においても、基本的に同じ機構であったと考えられている。したがって、風上にあたる西側で風成塵の供給源が失われると、その東側にある海域への風成塵の流入量は極端に減少したはずである。新生代において、インド・オーストラリアプレートは南南西から北北東へ移動している。すなわち、時代を遡るにつれて、オーストラリア大陸は現在よりも南極に近い位置にあった。特にPaleogene以前においては、オーストラリア大陸の位置は当時南半球中緯度帯にあったSite 596の風上からほぼ外れており、また南アメリカ大陸からの風成塵が寄与しうる貿易風帯はより低緯度側にあたるため、Site 596への風成塵の供給量は現在に比べ極めて乏しく、したがって堆積速度は非常に遅かったと推定される。また、Site 596のIC1値は、高い値を示したPaleogeneにおいても一様ではなく、新生代で最も温暖であった前期始新世気候最適期 (Early Eocene Climatic Optimum, EECO) にピークを迎える。EECOの期間中には、両極に氷床が存在しないほど温暖であったと考えられている。このように極端な全球的温暖化が進んだ気候の下では、緯度間の温度勾配が小さくなるため大気循環が弱まり、さらなる風成塵の供給量低下を招いたと推察される。以上のことから、プレート移動や全球的環境変動に伴う物質循環の変化は遠洋域の堆積速度に大きな影響を与えうるものであり、レアアース

泥の生成と密接な関連を持つことが示唆された.