

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：16401

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H04308

研究課題名（和文）深海に広がるマンガン酸化鉱物の種「微小マンガング」の生成・保持機構の解明

研究課題名（英文）Unraveling the mechanisms of generation and retention of "Manganese microparticle," a primary material of deep-sea manganese oxide minerals

研究代表者

浦本 豪一郎 (Uramoto, Goichiro)

高知大学・教育研究部総合科学系複合領域科学部門・講師

研究者番号：70612901

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：マンガンは地球表層に大量に存在する金属で、広大な海洋の90%以上を占める外洋域の暗黒の深海では、希少金属を濃集した真っ黒な酸化物となって海底を埋め尽くす。水圏-地圏の境界域に多産し、環境中の金属元素動態を理解する上で重要な元素の一つだが、深海におけるマンガン鉱物の生成メカニズムや大量に存在する仕組みは謎だった。本研究は、外洋の深海地層に大量に存在する事が発見された“深海のマンガン酸化物の種”とおぼしきマンガン酸化物の微粒子「微小マンガング」の超精密分析する技術基盤を確立するとともに、様々な環境試料で微小マンガングの存在を見出し、地質時代を通じた微小マンガングの普遍性を見出す基礎を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、地球規模の金属元素動態において重要な役割を果たすと考えられながら、これまで環境指標との有用性が確立されていなかった海底および海底地下の微小マンガングについて、試料調製法や分析過程を改良することで、正確に化学状態を分析することを可能とした。また、これまで海底（下）試料のみから見出されていた微小マンガングを、陸上のマンガン鉱床の試料から見出した。本研究で確立したアプローチ、および微小マンガングの環境中での存在は、その生成及び存在環境を示す地質指標としての有用性を示す基礎的な指標となると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Manganese is third most abundant metallic element in the Earth's surface and forms a oxic mineral deposit in the deep-seafloor environment of the vast open ocean area. Manganese deposit is a concentrated containing rare metals, and it covers the seafloor. Manganese is prolific in the boundary region between the hydrosphere and lithosphere, and it is considered an important element for understanding the dynamics of metallic element cycling in the environment. However, the mechanism of manganese mineral formation and its abundant presence in the deep sea have remained uncertain.

This study aimed to establish a technological foundation for the precise analysis of manganese microparticles, which are considered to be the origin of manganese oxides in the deep-sea geological strata. Additionally, we identified the presence of manganese microparticles in various environmental samples and established the basis for understanding the universality of these particles throughout geological ages.

研究分野：堆積層序学

キーワード：微小マンガング 酸化還元 物質循環 X線顕微鏡 微小鉱物 微細構造

1. 研究開始当初の背景

マンガンは地球表層で鉄に次ぐ存在量の金属元素である。酸化還元といった化学環境の変化に応じ、有用希少金属と共に沈殿または溶解しやすく¹⁾、環境中での金属元素挙動を理解する上で重要元素の一つといえる。広大な海洋の90%以上を占める外洋域の暗黒の深海で、マンガンは希少金属を濃集した「マンガン団塊」や「マンガンクラスト」と呼ばれる酸化鉱物となり、海底を埋め尽くす¹⁾。地圏-水圏の境界域で特に多産することから、深海でのマンガン鉱物の生成や海底地層で保持される仕組みが分かれば、深海域に限らない、地球上の持続的な金属元素動態の理解が進むと期待される。

しかしながら、深海のマンガン鉱物は、どのように生成し、保持されるか、実態は分かっていない。海底を埋めているマンガン団塊・マンガンクラストは、成長速度が100万年で1cm未満と極端に小さく、実験によって生成過程を検証できない。他方、海底探査で得られた外洋深海地層の試料分析で、数%のマンガン鉱物を含むことは分かっているが²⁾、低濃度かつマンガン鉱物自体の結晶性が低いなど、解析に難がある。現状を開閉し、深海マンガン鉱物の未知に迫るには、現存技術の限界を突破するアプローチが必要だった。

そんな中、代表者は生物学分野の樹脂固定技術を地層処理に応用し、攪乱のない地層の微細構造観察技術を構築し³⁾、世界各地の海底地層の観察を積み重ねた。その結果、酸素を含んでいる全ての外洋深海の地層⁴⁾から、直径数ミクロンのマンガン酸化物の微粒子「微小マンガン粒」が存在することを発見した⁵⁾。この微粒子は、地層試料1ccに最大10億個、地球全体で約 10^{28} 個と膨大な数が存在し、最古の地層で約1億年前の海底地下深部層まで存在することが確認された。更に、地層中の微小マンガン粒を高濃縮回収し、マンガン含有量を調べた結果、微小マンガン粒は海底に広がるマンガン団塊・マンガンクラストに含まれる量の100~1000倍ものマンガンを海底下に保持していることも突き止めた⁵⁾。他方、最長10年、海底探査で深海底に設置したプレート上に付着した鉱物を研究協力者らと観察したところ、微小マンガン粒と同じ形態の金属微粒子が生成していることを確認した⁶⁾。

以上のような微小マンガン粒の発見の過程で、マンガン鉱物の分析における様々な技術的な課題も明らかになった⁷⁾。特に、マンガン鉱物は環境中の酸化還元状態の変化に極めて影響を受けやすく、試料処理や分析過程において化学状態が変化する現象の発生が確認されており、膨大なマンガン微粒子の形成や地層環境中での保持メカニズム、微小マンガン粒の存在環境を示す指標としての有用性を確立する必要がある。また、海底(下)試料の分析で微小マンガン粒の存在を明らかとなる一方で、異なる地質年代、形成環境試料での微小マンガン粒の解析例はなく、微小マンガン粒の存在の普遍性を確立する必要がある。

2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、微小マンガン粒の生成や保持など環境指標としての微粒子の有用性を確立するために、適切な試料調製法、分析手法を構築し、化学状態を明らかにすることが目的の一つとなる。また、微小マンガン粒の存在の普遍性を明らかにするために、現在の海底(下)試料以外の、様々な地質試料での微小マンガン粒の存在を明らかにすることも本研究目的とした。

3. 研究の方法

本研究は手法の構築も成果に含むため、研究方法の詳細は「4. 研究成果」に記載するが、各研究目的に対応する試料は以下のとおりである。

微小マンガン粒の化学状態の解析手法の構築

これまでの研究で扱った試料の調整もしくは分析過程で、マンガン鉱物の状態変化が起こったことが想定されるため、過去の研究と同一の、酸素を含む地層試料を研究対象とした。

様々な地質試料における微小マンガン粒の存在の普遍性の検証

これまでの研究では、現在の海底および海底地下試料の分析で微小マンガン粒の存在を示してきた。本研究では微小マンガン粒の普遍性を示すため、これら以外の環境試料を分析することを検討したが、コロナ禍により所属機関の所在地県内・県外での研究活動の制約が大きい状態となったため、本研究では高知県内で過去に採掘がおこなわれていたマンガン鉱床の一つである、高知安芸市北部の鉱山跡周辺で調査し、取得試料を研究対象とした。

4. 研究成果

微小マンガン粒の化学状態の解析手法の構築

一般に、地層試料の解析の場合、試料を構成する元素の安定同位体比の分析を実施する研究事例が多いが、マンガンは他の多くの元素と違って安定同位体が存在しない。一方で、既述したようにマンガンは酸化還元状態の変化に応じて容易に溶解しないし沈殿物を形成する性質を有することから、マンガン鉱物の形成プロセスや存在環境の特徴を理解する上で、化学状態の計測が不可欠となる。しかし、研究代表者らのこれまでの研究では、微小マンガン粒は酸素に満ちた地層環境から取得した微粒子でありながら、マンガンが還元的な化学状態を示す、想定外の結果が得

られていた。この結果は、同様の試料処理を行った複数の微粒子についての化学状態計測でも同じ結果となった。

これまでの微小マンガン粒の化学状態分析のサンプル準備は、以下のように行っていた。まず、ポリタングステン酸ナトリウム水溶液の重液に地層試料を懸濁し、微小マンガン粒を濃縮した試料をシリコンウェハーに滴下した。その上で、走査電子顕微鏡観察で微小マンガン粒を確認後、集束イオンビーム加工によって1 μm 程度に薄膜化した微小マンガン粒1粒子を透過電子顕微鏡観察用のグリッドに貼り付け、微小領域計測を実施していた。

これらの試料調製過程を洗い直すと、電子顕微鏡観察や収束イオンビーム加工においては、高エネルギーの荷電粒子を微小マンガン粒に照射するため、その化学状態が変化することが想定された。そこで本研究では発想を逆転し、ポリタングステン酸ナトリウム水溶液で処理した処理を電顕観察等せずに、まず化学状態分析装置にてマンガンの化学状態を分析した。その後、化学状態分析を行った粒子をターゲットに電顕観察して、微小マンガン粒の観察を行った。

結果として、化学状態分析では、これまで還元状態にある結果のみが得られていた試料中のマンガンについて酸化状態であることを確認できた。更には、酸化的なマンガンと確認できた粒子を電顕観察によって微小マンガン粒と確認できた。これまで還元的な化学状態の結果しか得られなかった微小マンガン粒について酸化的な化学状態であることが確認できたことで、マンガン粒を含むコア試料の分析で酸素を含み、酸化状態であることが示されていたことと製合意的な結果を得ることができた。これにより、微小マンガン粒の存在が「その試料が存在する環境は酸素に満ちた環境である」ことを示す環境指標になることを示す基礎を構築できた。

陸上マンガン鉱床における微小マンガン粒の存在とマンガン粒の生成環境

白亜紀中期は温暖な環境であり、赤道 - 極域の気温差縮小、海洋循環の停滞や、活発な基礎生産に伴った有機物の大量生成・埋没に伴う深層水の無酸素化が断続的に発生した。この温暖化は大規模な火山活動に伴う大量の温室効果ガスの放出によるものと考えられている。その結果、海洋における鉄マンガン酸化物の形成環境が限られていた可能性が指摘されているが⁸⁾、現状の知見は比較的浅海の堆積相の研究結果に基づくものであり、当時の最大規模の海域だった太平洋地域からの知見は少ない。

高知県安芸市には、白亜紀中期に形成した四万十帯北帯が分布し、遠洋性の赤色チャート優勢の地層中に鉄マンガン酸化物層が挟在する⁹⁾。全岩化学組成の分析結果は、高知県安芸市の四万十帯北帯の地層に含まれる金属元素を含む鉱物は熱水から沈殿したことを示唆された⁸⁾。本研究ではさらに詳細に形成環境を解明するため、電子顕微鏡等による鉱石の高解像度組織観察を行い、鉄マンガン酸化物層内に数十～数百 μm スケールのラミナ構造を見出すとともに、微小マンガン粒と思しき粒子状物質を見出した。また、EPMA やレーザー-ICP 質量分析装置を用いて主要元素と希土類元素をはじめとする微量元素の濃度分析を行った。その結果、ラミナには鉄やマンガンなど金属元素の富むラミナと、金属元素とともに珪素が共存するラミナが認められた。また、前述の鉄マンガン酸化物層が挟在する地層に多く存在するチャート層からも金属元素を検出し、その濃度変動を見出した。さらに、先行研究で熱水沈殿の根拠の1つとして上げられたセリウム (Ce) の負の異常⁹⁾は、本研究でもチャート層と鉄マンガン酸化物の両堆積層で認められたが、Ce の負の異常の程度の大きさ (Ce/Ce*比) にラミナスケールの変動を示した。

チャート層と互層をなす安芸地域の鉄マンガン酸化物層の形成環境について、本研究以前には次の2つの可能性が残っていた： 一定の熱水の影響を受ける環境で鉄マンガン酸化物層が生成し、チャート層を構成する放散虫などの生物沈降量が変動した； 生物沈降量は大きく変化せず、熱水の影響が変化した。本研究で明らかとなった、チャート層と鉄マンガン酸化物層の両堆積層に金属元素が含まれることと、Ce の負の異常が観察されたことは、本地域の両地層形成に熱水成分の寄与があったことを意味する。加えて、Ce/Ce*比の変動の存在は、本地域のチャート層と鉄マンガン酸化物層の両堆積時に熱水成分の寄与が刻々と変化したことを示唆する。

文献：

- 1) J. E. Post: Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 96, 3447 (1999).
- 2) A. Dunlea, R. W. Murray, J. Sauvage, A. J. Spivack, R. N. Harris, S. D'Hondt: *Paleoceanography*, 30, 1078 (2015).
- 3) G.-I. Uramoto, Y. Morono, K. Uematsu and F. Inagaki: *Limnol. Oceanogr. Meth.* 12, 469 (2014).
- 4) S. D'Hondt, F. Inagaki, C. A. Zarikian, L. J. Abrams, N. Dubois, T. Engelhardt, H. Evans, T. Ferdelman, B. Gribsholt, R. N. Harris, B. W. Hoppie, J.-H. Hyun, J. Kallmeyer, J. Kim, J. E. Lynch, C. C. McKinley, S. Mitsunobu, Y. Morono, R. W. Murray, R. Pockalny, J. Sauvage, T. Shimono, F. Shiraishi, D. C. Smith, C. E. Smith-Duque, A. J. Spivack, B. O. Steinsbu, Y. Suzuki, M. Szpak, L. Toffin, G. Uramoto, Y. T. Yamaguchi, G.-I. Zhang, X.-H. Zhang and W. Ziebis: *Nat. Geosci.* 8, 299 (2015).
- 5) G.-I. Uramoto, Y. Morono, N. Tomioka, S. Wakaki, R. Nakada, R. Wagai, K. Uesugi, A. Takeuchi, M. Hoshino, Y. Suzuki, F. Shiraishi, S. Mitsunobu, H. Suga, Y. Takeichi, Y. Takahashi and F. Inagaki: *Nat. Comm.* 10, 400 (2019).
- 6) A. Usui, H. Hino, D. Suzushima, N. Tomioka, Y. Suzuki, M. Sunamura, S. Kato, T. Kashiwabara, S. Kikuchi, G.-I. Uramoto, K. Suzuki, K. Yamaoka, *Sci. Rep.* 10, 1-10 (2020)
- 7) 浦本・諸野、放射光; 32, 300-306 (2019)

- 8) Jenkyns, Gcubed; 11, <https://doi.org/10.1029/2009GC002788> (2010)
- 9) 藤永・野崎・中山・加藤、資源地質 . 61, 1-11 (2011)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Global diversity of microbial communities in marine sediment	4. 巻 117
2. 論文標題 Tatsuhiko Hoshino, Hideyuki Doi, Go-Ichiro Uramoto, Lars Wormer, Rishi R. Adhikari, Nan Xiao, Yuki Morono, Steven D'Hondt, Kai-Uwe Hinrichs, Fumio Inagaki	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 PROCEEDINGS OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE UNITED STATES OF AMERICA	6. 最初と最後の頁 27587-27597
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1073/pnas.1919139117	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Kubo, Y., Inagaki, F., Tonai, S., Uramoto, G.-I., Takano, O., Yamada, Y., and the Expedition 910 Shipboard Scientific Party	4. 巻 27
2. 論文標題 New Chikyu Shallow Core Program (SCORE): exploring mass transport deposits and the subseafloor biosphere off Cape Erimo, northern Japan	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Drilling	6. 最初と最後の頁 25-33
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5194/sd-27-25-2020	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 清水成, 横井克則, 近藤拓也, 浦本豪一郎	4. 巻 44
2. 論文標題 ポリマーセメントモルタルの性状にセルロースナノファイバーとフライアッシュの混入が与える影響	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 コンクリート工学年次論文集	6. 最初と最後の頁 1492-1497
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 浦本 豪一郎、永田 大海、西尾 嘉朗
2. 発表標題 四万十帯北帯中の白亜紀層状鉄マンガン鉱床の形成環境：高解像度組織観察・元素分析結果からの制約
3. 学会等名 地球惑星科学連合2021年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 朝山航大・浦本豪一郎・中村璃子・中山健・壹岐一也・足達真弥・濱田洋平・谷川亘・廣瀬文洋
2. 発表標題 高知県三原村産「土佐硯」の形成過程：四万十帯南帯の埋没・熱的続成作用に基づく考察
3. 学会等名 第21回日本地質学会四国支部総会・講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高馬菜々子, 長谷川精, 臼井 朗, 小田啓邦, 伊藤 孝, 西尾嘉朗, 浦本豪一郎, 松崎琢也, 奥村知世
2. 発表標題 マンガンクラストの縞状構造に記録される氷期-間氷期サイクルに伴う地球環境変動
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2022年大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takehara, K., Nishida, N., Uramoto, G.-I., Ikehara, M.
2. 発表標題 Characteristics of Cape Darnley Bottom Water transport minerals based on grain size and mineral composition of Wild Canyon surface
3. 学会等名 14th International Conference on Paleoceanography (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋嘉夫, 河合敬宏, 中村智樹, 檀戸祐馬, 井上皓介, 野田夏実, 山下翔平, 武市泰男, 木村正雄, 伊規須素子, 若林大祐, 藪田ひかる, 癸生川陽子, 諸野祐樹, 浦本豪一郎, 白石史人, 浅野真希, 奥村大河, 宮原正明, 福士圭介, 関根康人
2. 発表標題 水惑星学創成のためのSTXM分析拠点の形成と応用
3. 学会等名 量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 朝山航大, 浦本豪一郎, 中村璃子, 中山 健, 濱田洋平, 壹岐一也, 足達真弥, 谷川 亘, 廣瀬 丈洋
2. 発表標題 高知県三原村産「土佐硯」の地質学的な成り立ち：四万十帯南帯の埋没・熱的続成作用に基づく考察
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2022年大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 佐野有司・徳山英一	4. 発行年 2022年
2. 出版社 中島出版	5. 総ページ数 225
3. 書名 4次元統合黒潮圏資源学	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------