

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：32503

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22333

研究課題名(和文) Re-Os分析と統計解析による「第5の海底鉱物資源」の成因解明

研究課題名(英文) Elucidating the Origin of the "Fifth Submarine Mineral Resource" by Re-Os Analysis and Statistical Analysis

研究代表者

矢野 萌生 (Yano, Moei)

千葉工業大学・次世代海洋資源研究センター・主任研究員

研究者番号：30880281

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：マルチコレクタ誘導結合プラズマ質量分析を用いた簡便なレニウム・オスミウム(Re-Os)分析を行う上で、適切な酸分解の条件を検討し、試料の全有機炭素量(TOC)に応じて分解に用いる酸を検討する必要があることを明らかにした。貧酸素水塊の発達するカリアコ海盆の堆積物についてRe-Os分析を行い、Re濃度、Re濃度とTOCの関係について検討した結果、この堆積物のReの濃集には有機物への吸着が重要なメカニズムであることが示唆された。また、黒色泥・黒色頁岩の化学組成データセットについて独立成分分析を行い、8つの独立成分を抽出した。その中で3つの成分がレドックスに関するものと解釈した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、有機物に富む堆積物のRe-Os分析について、酸分解に用いる酸の量と種類を変えて実験を行った。本研究で得られたデータは黒色泥、黒色頁岩のRe-Os分析を行う上で重要であるため、学術的意義が大きいと考えられる。

また、従来の黒色泥・黒色頁岩の化学組成データセットについて独立成分分析を行い、抽出された8つの成分のうち、3つを酸化還元鋭敏元素の濃集に関するものであると解釈した。これは資源生成に関わるレアメタル元素濃集のメカニズム解明のために重要な情報であり、社会的意義のある成果が得られたと考えられる。

研究成果の概要(英文)：I examined the appropriate acid decomposition conditions for simple Rhenium-Osmium (Re-Os) analysis using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry, and revealed that it is necessary to consider the acid used for the decomposition according to the Total Organic Carbon (TOC) of the sample. I conducted Re-Os analysis of sediments from the Cariaco Basin, where anoxic water masses develop, and investigated the relationship between Re concentration, Re concentration and TOC, suggesting that adsorption on organic matter is an important mechanism for Re accumulation in these sediments. Independent component analysis was performed on the chemical composition data set of black muds and black shales, and eight independent components were extracted. Among them, three components were interpreted as redox-related.

研究分野：地球資源学

キーワード：黒色頁岩 黒色泥 海底鉱物資源 Re-Os分析 多変量解析

1. 研究開始当初の背景

Mo, V, Re, Ni, Cr などのレアメタルは特殊鋼や電池、触媒などに使用され、日本のハイテク産業に必要不可欠な元素群である。これらは、還元的な環境で安定に固相として存在する酸化還元鋭敏元素としても知られ、還元的な海洋環境で形成された黒色頁岩中に濃集していることが知られている (Vine and Tourtelot, 1970)。現世の海洋は一般に、活発な海洋循環により酸素に富んでいるが (Broecker and Peng, 1982)、限られた海域においては貧酸素水塊が発達している (北里, 2003)。そこでは有機物や硫化物に富む堆積物 (以下「黒色泥」と呼ぶ) が形成され、上述のレアメタルの濃集が知られており (Hirst, 1974; Ravizza et al., 1991)、現世海洋の4つの海底鉱物資源に次ぐ「第5の海底鉱物資源」となる可能性がある。しかしながらこれまで、「どのような環境において、どのような物質やプロセスが関与し、レアメタル元素の濃集が起こるのか」という学術的問いには、明確な答えが与えられていない。

研究代表者のこれまでの研究により、2億5200万年前のペルム紀/トリアス紀境界 (P/T 境界) の黒色頁岩には、有機物と共に Re や Os が異常に濃集していることが明らかになった。従来の研究では還元的な海洋での V や Mo の濃集が知られているが、Re や Os の挙動についてはほとんど情報がない。そこで還元的な堆積物における Re 濃度や Os 同位体比についての情報を取得し、他の元素の情報と組み合わせることでレアメタル元素の濃集メカニズムに新たな制約を加えることができると期待される。さらに、過去から現世までの様々な時代・海域で生成した黒色頁岩・黒色泥を対象を拡張し、それらが持つ、Re を含めた地球化学的特徴を堆積場の環境情報と組み合わせることで包括的に解析することが、レアメタル元素濃集のメカニズムを読み解くための新たな切り口となりうる。

そのためには、時間・空間解像度の高い Re-Os 分析データの蓄積が必要となるが、黒色頁岩のような有機物に富む試料の分析に従来用いられてきた負イオン表面電離型質量分析装置 (N-TIMS) による分析法は、非常に煩雑で長時間を要する。そこで、汎用性の高いマルチコレクタ誘導結合プラズマ質量分析 (MC-ICP-MS) を用いた分析法の開発が有用と考えられる。

2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ本研究では、MC-ICP-MS を用いた簡便な Re-Os 分析法を確立すると共に、古生代から現世に堆積した黒色頁岩・黒色泥の Re-Os 分析の結果を従来のデータセットと統合し、その包括的な特徴把握を行い、貧酸素環境における堆積物のレアメタル元素の濃集メカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) MC-ICP-MS を用いた黒色泥の Re-Os 分析法の開発: MC-ICP-MS は大量の試料分析・データ蓄積のための強力な機器であるが、従来の前処理・測定方法は通常海底堆積物などの酸化的地質試料の分析を目的としており、本研究で扱う有機物に富んだ試料にそのまま適用すると試料分解が不十分となり分析が難しい。そこで、試料分解に用いる試薬や試料導入方法の検討を行い、黒色泥にも対応可能な手法を開発する。

(2)-① 統計解析: (1)で確立した手法により黒色泥試料の Re 濃度を分析し、既存データと統合して独立成分分析 (independent component analysis, ICA) を適用する。ICAにより、堆積物の化学組成を特徴づける独立な要素 (起源物質や元素移動過程) の抽出を行う。さらに、その結果から海域の地理的な条件など、レアメタル元素濃集に関与する環境の条件を考察する。

(2)-② Os 同位体分析: レアメタル元素が濃集するためには、対象とする海域に新鮮な海水が流入してくる必要があると考えられている (Jingwen et al., 2002)。海水の Os 同位体比は、海水の交換の程度を表す指標となる可能性がある (Kuroda et al., 2016)。そこで、堆積物の Os 同位体比を使うことで、現世の貧酸素環境に多い閉鎖海盆において、レアメタル元素の濃集に海水の交換がどの程度関係してくるのかという情報を初めて定量的に得られると考えられる。

(3) 総合考察: (2)-①, (2)-②で得られた情報をもとに、どのような環境の条件が揃うと資源と呼べるレベルにまで元素が濃集するのかを明らかにし、レアメタル元素濃集のメカニズムの解明を目指す。

4. 研究成果

(1) MC-ICP-MS を用いた有機物に富む堆積物の Re-Os 分析と酸分解方法の検討

MC-ICP-MS を用いて有機物に富む堆積物の Re-Os 分析を行うために、先行研究で黄鉄鉱の分解に用いることが報告されていた過塩素酸を用い (Gao et al., 2019)、Os 測定については気化法 (Nozaki et al., 2012; Kimura et al., 2014)を採用した。これにより、従来手間と時間がかかることがデータ取得の障壁となっていた Re-Os 分析を、簡便・迅速に行うことが出来るようになった。また、実験作業中は試料の分解に用いるカリアスチューブをドライアイスで冷却するなど、細心の注意を払い作業を行うことで、有機物に富む試料に対して過塩素酸を使用しても安全に分析を

行うことが出来た。

酸分解法の検討には、SGR-1b (USGS, oil shale), JSI-1 (GSJ, slate) の2つの標準岩石試料を用いた。全有機炭素量 (TOC) の高いSGR-1bのOs分析については、従来用いられている逆王水4mlでは酸化力が不十分で測定可能なイオンビームの強度が得られなかった。また、逆王水10mlと逆王水4ml+過塩素酸1mlを比較すると、過塩素酸を加えた方がデータのばらつきが小さく、誤差も小さいことが明らかになった。それに対し、TOCの低いJSI-1では、逆王水10mlと逆王水4ml+過塩素酸でOs濃度・同位体比に大きな違いは見られなかった。またReの酸化に対しては、酸の量・種類による違いは見られなかった。これらの結果は、試料中のOsを酸化するためには試料のTOCに応じて分解に用いる酸を検討する必要があることを示唆している。これらの成果については、学会発表等で一部を公表したほか、成果をまとめた原著論文を国際誌に投稿すべく準備中である。

(2) 現世で貧酸素化水塊が発達する海域の試料のRe分析

現世海洋において貧酸素水塊が発達することが知られているカリアコ海盆の最表層堆積物について、Re-Os分析を行った。カリアコ海盆最表層堆積物のRe濃度は59~69 ppb、Re濃度とTOCが正の相関を示した。これらは既に明らかになっている黒海最表層の堆積物の情報 (Revizza, 1991) と同様の結果であり、海域による大きな違いは見られないことが明らかになった。さらに、現世海洋においては、Reが濃集するためにはReの有機物への吸着が重要なメカニズムであることが示唆された。また、Os濃度は259~296 ppt、Os同位体比 ($^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$)は1.04~1.05を示した。このOs同位体比の結果は、現世海洋の値と非常に近く、カリアコ海盆においてはOs同位体への地域的な影響はほとんど見られないことが明らかになった。今後さらに多くの海域の堆積物についてRe-Os分析を行い、データを拡充することで、堆積物へのReの濃集とOs同位体比に関する知見が得られると考えられる。

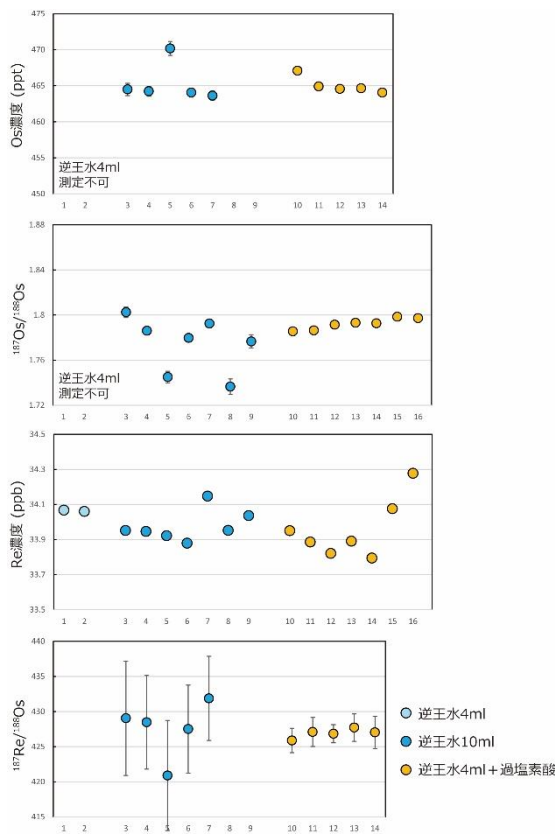


図1. SGR-1bのRe-Os分析結果

(3) 従来データへのICAの適用

黒色泥・黒色頁岩の化学組成データセットについてICAを行い、8つの独立成分 (independent component, IC) を抽出した。それぞれのICはIC1: 還元的な水塊と酸化的な水塊の境界における元素濃集を示す成分、IC2: 有機物に伴う元素濃集を示す成分、IC3: 黄鉄鉱に伴う元素濃集を示す成分、IC4: マンガン酸化物成分、IC5: アパタイト成分、IC6: 熱水成分、IC7: 炭酸塩成分、IC8: 陸源碎屑物の組成バリエーションを示す成分であると解釈した。その中でIC1~3が本研究で対象とする、酸化還元に関するものである。

上記成果については、論文及び学会発表等で一部を公表したほか、成果をまとめた原著論文を国際誌に投稿中である。

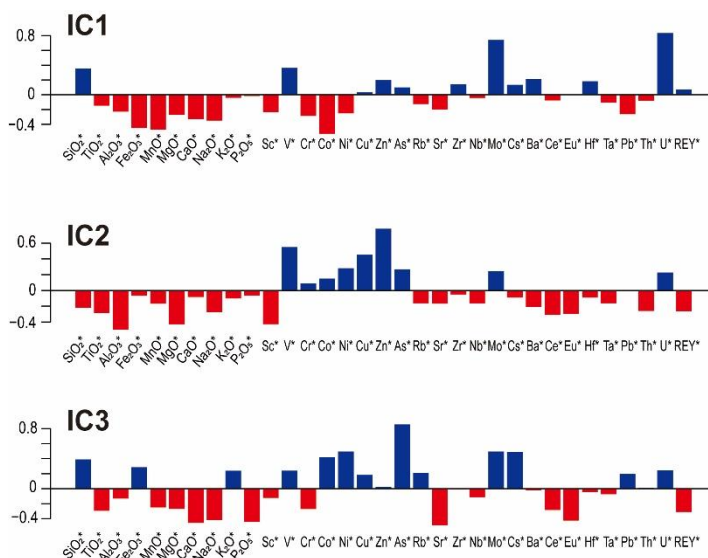


図2. IC1~3のIC負荷量

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fujinaga Koichiro, Nakamura Kentaro, Ohta Junichiro, Yano Moei, Kuwahara Yusuke, Yasukawa Kazutaka, Takaya Yutaro, Nakayama Ken, Nozaki Tatsuo, Kato Yasuhiro	4. 巻 142
2. 論文標題 Umbur as a lithified REY-rich mud in Japanese accretionary complexes and its implications for the osmium isotopic composition of Middle Cretaceous seawater	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ore Geology Reviews	6. 最初と最後の頁 104683 ~ 104683
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.oregeorev.2021.104683	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 Moei Yano, Kazutaka Yasukawa, Kentaro Nakamura, Junichiro Kuroda, Minoru Ikehara, Hikaru Iwamori, Yasuhiro Kato	4. 巻 -
2. 論文標題 Statistical independence of black shales in Phanerozoic oxygen-depleted marine environments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 -
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 -
1. 著者名 Moei Yano, Kazutaka Yasukawa, Tatsuo Nozaki, Koichiro Fujinaga, Junichiro Ohta, Kentaro Nakamura, Yasuhiro Kato	4. 巻 -
2. 論文標題 Re-Os geochemistry of Early Permian seawater reconstructed from the umbur deposit in the Japanese accretionary complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Ore Geology Reviews	6. 最初と最後の頁 -
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 -
1. 著者名 Yusuke Kuwahara, Koichiro Fujinaga, Tatsuo Nozaki, Junichiro Ohta, Moei Yano, Kazutaka Yasukawa, Kentaro Nakamura, Yasuhiro Kato	4. 巻 -
2. 論文標題 Iron deposition during recovery from Late Devonian oceanic anoxia: Implications of the geochemistry of the Kawame ferromanganese deposit, Nedamo Belt, northeast Japan	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Global and Planetary Change	6. 最初と最後の頁 -
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 -

1. 著者名 Cendi D. P. Dana, Andrea Agangi, Arifudin Idrus, Cyril Chelle-Michou, Marcel Guillong, Mizuki Ishida, Chun-Kit Lai, Ryohei Takahashi, Moei Yano, Kazuhide Mimura, Junichiro Ohta, Yasuhiro Kato, Doly R. Simbolon	4. 巻 -
2. 論文標題 The age and origin of the Ruwai polymetallic skarn deposit, Central Borneo, Indonesia	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Economic Geology	6. 最初と最後の頁 -
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 該当する

1. 著者名 Moei Yano, Junichiro Ohta, Tatsuo Nozaki, Yasuhiro Kato	4. 巻 -
2. 論文標題 Development of the simple and rapid Re-Os isotope analytical method for organic-rich sediments	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Geostandards and Geoanalytical Research	6. 最初と最後の頁 -
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13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 矢野 萌生, 大田 隼一郎, 藤永 公一郎, 安川 和孝, 中村 謙太郎, 加藤 泰浩
2. 発表標題 高知県国見山アンバーから復元したペルム紀前期の海水Os同位体組成
3. 学会等名 JpGU Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小笠原 瑞姫, 大田 隼一郎, 石田 美月, 矢野 萌生, 藤永 公一郎, 安川 和孝, 中村 謙太郎, 加藤 泰浩
2. 発表標題 東北日本の小坂・尾去沢・細倉鉱床から産出した硫化鉱物のRe-Os同位体 組成の特徴とその放射年代決定に対する示唆
3. 学会等名 JpGU Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Haruhito Takuma, Kazuhide Mimura, Moei Yano, Junichiro Ohta, Koichiro Fujinaga, Kazutaka Yasukawa, Kentaro Nakamura, Yasuhiro Kato
2. 発表標題 High-resolution geochemical and osmium isotopic record across lithologic boundaries of the pelagic clay around Minamitorishima Island in the western North Pacific Ocean
3. 学会等名 JpGU Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kakeru Ikegami, Kazutaka Yasukawa, Erika Tanaka, Junichiro Ohta, Yusuke Kuwahara, Moei Yano, Koichiro Fujinaga, Kentaro Nakamura, Yasuhiro Kato
2. 発表標題 Chemical weathering and volcanism during the early Paleogene hothouse constrained from the marine osmium isotope record in the central North Pacific Ocean
3. 学会等名 JpGU Meeting 2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 矢野 萌生, 大田 隼一郎, 野崎 達生, 加藤 泰浩
2. 発表標題 有機物に富む堆積物試料の簡便かつ迅速なRe-Os同位体分析手法の開発
3. 学会等名 日本地質学会128年学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤永公一郎, 中村謙太郎, 大田隼一郎, 矢野萌生, 桑原佑典, 安川和孝, 高谷雄太郎, 中山健, 野崎達生, 加藤泰浩
2. 発表標題 日本列島付加体中のレアアース泥：安芸アンバー鉱床から復元した中期白亜紀の海水Os同位体組成
3. 学会等名 日本地質学会第128年学術大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 池上翔, 安川和孝, 田中えりか, 大田隼一郎, 桑原佑典, 矢野萌生, 藤永公一郎, 加藤泰浩
2. 発表標題 Os同位体分析に基づく古第三紀超温暖化イベントにおける化学風化フィードバックの考察
3. 学会等名 JpGU Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田裕太, 大田隼一郎, 田中えりか, 安川和孝, 桑原佑典, 矢野萌生, 藤永公一郎, 中村謙太郎, 加藤泰浩
2. 発表標題 Os同位体比層序に基づく南鳥島周辺深海堆積物の複数のレアアース濃度ピークの堆積年代
3. 学会等名 JpGU Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小笠原瑞姫, 大田隼一郎, 石田美月, 矢野萌生, 牧亮太, 野崎達生, 高谷雄太郎, 藤永公一郎, 安川和孝, 加藤泰浩
2. 発表標題 MC-ICP-MSと気化法による硫化物の迅速Re-Os同位体測定手法: 東北日本釜石鉱床への適用
3. 学会等名 JpGU Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 桑原佑典, 藤永公一郎, 野崎達生, 大田隼一郎, 矢野萌生, 安川和孝, 中村謙太郎, 加藤泰浩
2. 発表標題 早池峰帯川目鉄マンガン鉱床の地球化学 デボン紀後期海洋環境への示唆 -
3. 学会等名 JpGU Meeting 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小田裕太, 大田隼一郎, 田中えりか, 安川和孝, 桑原佑典, 矢野萌生, 藤永公一郎, 中村謙太郎, 加藤泰浩
2. 発表標題 オスミウム同位体比層序に基づく南鳥島周辺深海堆積物の第2レアアース濃度ピークの堆積年代
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ogasawara, M., Ohta, J., Ishida, M., Yano, M., Yasukawa, K., Kato, Y.
2. 発表標題 An improved analytical method for Re-Os isotope analysis and its application to GSJ geochemical reference materials, JCu-1 and JZn-1
3. 学会等名 European Geoscience Union General Assembly 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ogasawara, M., Ohta, J., Ishida, M., Yano, M., Yasukawa, K., Kato, Y.
2. 発表標題 A simple and efficient method for Re-Os isotope analysis of sulfides using MC-ICP-MS
3. 学会等名 12th Annual PDAC-SEG Student Minerals Colloquium (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔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
---------	---------