

海底堆積物・鉱物への 元素濃集メカニズムの解明

柏原輝彦*

1. はじめに

このたび、第5回海洋化学奨励賞(U40)をいただいた。これは大変光栄なことであると同時に、これまでの研究活動を通して、本当に多くの方々との出会いに恵まれ、支えられてきたことを改めて実感する機会となった。私の研究活動は、もともとシダ植物の植物生理を考えるとところから始まったものの、こうして今、深海底の鉱物・堆積物の研究にも取り組むようになるまでには、様々な方々にお世話になり、色々な選択の機会があった。ここでその全てを具体的に挙げることはできないが、これまでお世話になった方々には心から感謝している。同時に、今回の受賞は、これから行う研究活動によって、海洋化学をより大きく発展させることを期待されてのものだと解釈し、身が引き締まる思いである。これを励みに、自分なりのやり方で、海洋化学の分野にも貢献していきたい。

さて、本稿の執筆機会をいただくにあたり、そもそもなぜ海洋を研究しているのだろうか?と自分自身に問いかけてみた。実のところ、日頃の私は海洋を研究しているという自覚はあまりない。この理由は、もしかすると、自分が海洋に対して持っているイメージにあるのかもしれない。それは、解き明かすべき現象や興味の対象そのものというよりも、自分が知りたい様々な事象をつなぐ場としての側面が強く、むしろ最終的な自分の興味関心は、地球や生命、人類、そしてそれらの関わりといった、もっと漠然としたものの中にある

のかもしれないと思っている。ともすれば大きく漠然としたイメージと、今取り組んでいる目の前の小さな研究対象や発見との間にある乖離に、しばしば葛藤を抱えることもあるが、一方で、きっとその葛藤の中にこそ、重要で面白いことが存在し、それを一つ一つ具体的に明らかにしていくことが、自分が研究者として地球を理解し、生命を理解し、人類を理解することに繋がると思うようになった。自分にとっての海洋とは、そこで起きている様々な問題を通して、人生観や世界観を描き出すための具体的なステップを目の前に与えてくれる存在なのかもしれない。

本稿は、受賞対象となった「海底堆積物・鉱物への元素濃集メカニズム」に関するこれまでの研究の一部を、いくつかに分けてまとめたものである。特に意識したのは、具体的な成果を概略にとどめる一方、むしろ研究を通して感じてきた面白さや興味の変遷といった自分にとっての意義に焦点を当てたことである。この作業を通して、これまでの自分と海洋研究との関わりを整理することで、今後の方向性を明確にする契機にしたいと思い執筆した。本稿の性質上、過去に執筆した論文や著書とも内容が大きく重複している点を予めご容赦いただきたい。もし、研究についてのより踏み込んだ内容に興味をもっていただけた場合には、是非そちらをご参照いただきたい。

2. 固液分配が水の化学組成を決める

なぜある元素は生物にとって必須であり、また

*海洋研究開発機構海底資源センター

ある元素は毒になるのだろうか？この元素と生物との関係はどのように決まってきたのだろうか？このような興味をきっかけに、もともと植物体内での生理現象に着目した研究に取り組んでいた（柏原他, 2006; Kashiwabara et al., 2010a, 2019, 2021 など）。環境中を自由に動くことができない植物の体内において、元素がどのようにふるまうのかを知ることは、その植物が環境中で選んだ独自の生存戦略を知ることでもあり、生物と元素の関係に何らかの手がかりを与えるアプローチだと思っている。一方で、生物が水に溶けた元素を利用するのであれば、元素の水溶解性がどのように規定されるのか？という問題を考えることも、環境中での元素のふるまいを理解し、地球環境の中で生物と元素の関係を考える重要なアプローチである。特に、多くの元素は水を介して鉱物から溶け出し、また鉱物に取り込まれることで水から取り除かれる。この水（液相）と鉱物（固相）との間の元素分配によって、元素の水中での溶存濃度が決まるというシンプルな事実は、私が地球化学・海洋化学に惹かれた直接のきっかけとなった。

特に興味をもって取り組んできたのは、海水中のモリブデン（Mo）とタングステン（W）の溶存濃度と生体必須性の変遷についての問題である（Kletzin and Adams, 1996; Sohrin et al. 1987; Williams and Fraústo Da Silva, 2003）。現在の酸化的な海水は、“Mo-rich, W-poor”な海水と特徴付けられる（海水中の mol 比：Mo/W \approx 1800）。海水中に最も豊富な遷移元素である Mo は、現存するほとんど全ての生物にとって必須元素であるのに対し、同族元素である W の存在度は 2-3 桁程度低く、生物にとっても必須ではない。一方、還元的な初期海洋においては、この大小関係は逆転する可能性が指摘されており、Mo よりも W の方が、溶存濃度が高いことが推定され、また、好熱菌のような初期海洋を連想させる古細菌の中には Mo の代わりに W を必須とする種が存在することが知られている。Mo と W は化学的に非常に類似した同族元素であり、地殻存在度もほぼ

変わらない（地殻中の mol 比：Mo/W = \sim 3）。それにも関わらず、海水中での存在度が両元素で大きく異なり、そしてそれに対応する形で生物の元素利用性が大きく変遷してきたと考えられるのは、酸化物表面への親和性あるいは硫化物としての安定性といった Mo と W の固液界面での挙動に大きな違いがあるためである。すなわち、現在の海洋では酸化物表面に対して親和性が高い W が、海水からより多く除去されることで、Mo の方が豊富に溶けた海水となり、生体にとっての必須元素となる一方、還元的環境下では、Mo が硫化物としてより多く除去されるために W の方が豊富に溶けた海水となり、初期海洋においては W の方が生体必須であった、という理屈である。

では、こういった固液界面において、Mo と W の分配挙動の違いはどのように規定されるのだろうか？これまでの仕事の中で、私にとってまず重要な気づきを得るきっかけになったのは、現在の海洋環境において微量元素の挙動を支配する鉄マンガン酸化物への Mo と W の吸着メカニズムの違いを明らかにしたことである（Kashiwabara et al., 2009; 2010b; 2011; 2013）。鉄マンガン酸化物の物質としての実態は水酸化鉄とマンガン酸化物が複雑に入り混じったナノレベルの凝集体である。そこで、それぞれの構成鉱物への吸着構造の解析と分配実験を行うことで、Mo と W はマンガン酸化物表面に共有結合（内圏錯体）を形成して似たような分配挙動を示す一方、水酸化鉄へは異なる吸着構造をとり、マンガン酸化物同様に内圏錯体を形成する W に対して、Mo は共有結合を作らず静電的に結合する（外圏錯体）ことでより液相へ分配されやすいことなどを明らかにした（図 1）。ここから見てきたことは、現在の海洋において Mo-rich, W-poor な海水を作り出している要因が、両元素の水酸化鉄表面での結合様式（内圏 or 外圏）の違いである、ということである。この仕事を通して、固相表面への化学結合が元素の水溶解性を規定し、グローバルな海水組成として反映され、ひいては生物の進化にまで影響を及

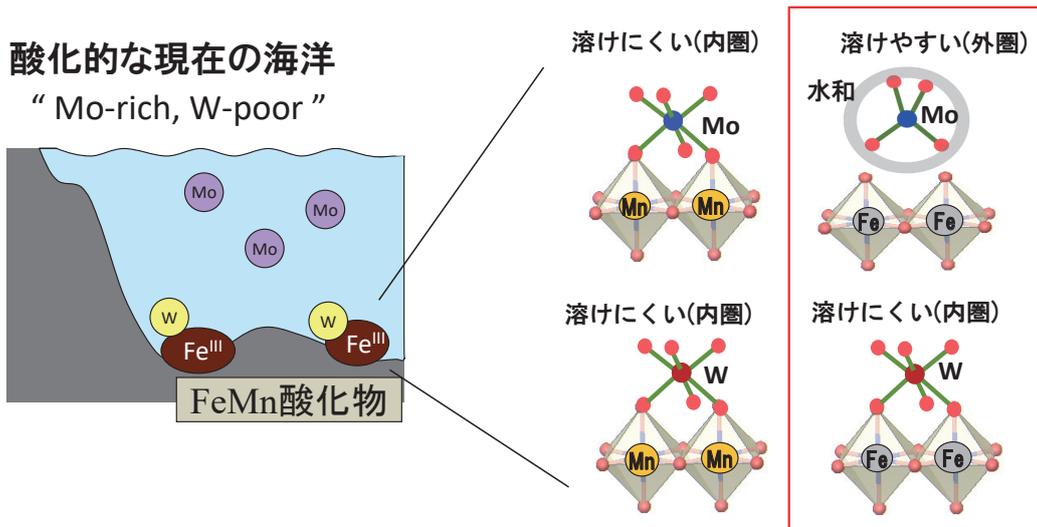


図 1. 海水中の Mo と W の溶存濃度の違いを生み出す鉄マンガン酸化物表面への吸着構造の違い

ほとと一連の繋がり理解し、眼前に現れる地球規模の現象と元素の性質との関係性を追求する地球化学の醍醐味を強く意識するようになった。

一方、ここで明らかにした Mo と W の吸着メカニズムは、近年発展著しい重元素安定同位体地球化学の研究へと予期せず発展した。特に Mo 同位体比は古海洋のグローバルな酸化還元状態を知るためのユニークな指標として地球史研究に広く用いられている。それは Mo が鉄マンガン酸化物へ吸着する際に、軽い Mo 同位体が選択的に取り込まれることで海水中の Mo 同位体比が重くなるためであり、酸化的环境下で生成する鉄マンガン酸化物の有無によってこの海水の Mo 同位体比が大きく変動するためである (Anbar and Rouxel, 2007)。一方、この同位体分別の大きさはおよそ 3% と特異的に大きいにも関わらず酸化還元状態の変化を伴わずに起きることから、そのメカニズムは大きな関心を集めていた。この Mo 同位体分別メカニズムに対しても、我々の明らかにしてきた吸着構造の情報は明快な説明を与えることになった。すなわち、海水中で 4 配位 4 面体のモリブデン酸 (MoO_4^{2-}) は、水酸化鉄へ外圏錯体として吸着する場合は、配位環境に変化がないのに対し、マンガン酸化物へ内圏錯体を形成する場合には、配位数が 6 配位 8 面体へと対称性を変化さ

せ、Mo-O の結合距離も長くなる。このマンガン酸化物表面での吸着に伴う分子の対称性の変化によって、特異的に大きな同位体分別が引き起こされ、現在の海水中の Mo 同位体比が重くなることが明らかとなった。

このように、グローバルな海水と鉄マンガン酸化物表面でのミクロな化学反応の関係性が明らかになることの意義の一つは、ミクロな文脈に基づいてグローバルな海洋環境を予測できる点にある。例えば、これまでに見えてきた構造変化-同位体分別の関係に基づけば、明らかにしてきた構造情報は、これまで報告例のなかった W の安定同位体比の分別についても予測を与える。特に、W は Mo と同様に、海水中では 4 配位 4 面体のタングステン酸 (WO_4^{2-}) で存在するのに対し、水酸化鉄とマンガン酸化物へ吸着の際に、どちらの場合も内圏錯体を形成することで 6 配位 8 面体に対称性を変化させる。従って、W の場合は、どちらの固相にも軽い同位体が選択的に吸着し、水側に重い同位体を取り残されるはずである。その後の室内実験によって、各鉱物への吸着に伴う同位体分別の程度が実測され、その分別の程度が、XAFS から明らかになった構造からも説明できることが量子化学計算で示されることで、W も吸着の際に分子の構造変化に由来する同位体分別を起こすことが実証された (Kashiwabara et al.,

2017). そして近年では、実際の海水の同位体比測定も実施されており、現在の海水中の W 同位体比は、Mo の場合と同様に鉄マンガン酸化物への吸着反応によって規定されていることも明らかになってきている (Fujiwara et al., 2020).

もう一つの重要な意義は、ここで得られる現在のプロセスに関する知見が、過去を考える上での指針を与える点である。過去の海洋は、現在のように酸化的ではなく、その酸化過程において、まず水酸化鉄が海洋に沈殿し、より酸化的になることでマンガン酸化物が沈殿したことが分かっている。このような地球史を通した鉄マンガン酸化物の出現に対応して、海水中の Mo と W の濃度や同位体比は大きく変動したはずである。ここで、Mo の同位体分別メカニズムが意味するのは、水酸化鉄が沈殿する程度に地球が酸化的だった場合には、海水の Mo 同位体比は変動しないが、さらに酸化的でマンガン酸化物が沈殿する環境では同位体比が変動するという点であり、Mo 同位体比を用いて古酸化還元状態をより精密に議論できる可能性を示している。さらに、W 同位体分別メカニズムは、海水中の W 同位体比が水酸化鉄およびマンガン酸化物のどちらの出現に対しても変動することを意味し、Mo との反応性の違いに由来した新しい地球化学ツールとして重要であると共に、Mo と W を用いたより詳細な古酸化還元状態の解析が可能であることを示している。

現在の私の目標の一つは、様々な時代の海洋で産出してきた過去の FeMn 鉱床を通して、地球史を通した海洋環境の変動を定量的に還元することであり、それに向けた Mo と W の高精度同位体分析法を始めとした方法論の確立に取り組んでいる。このように、生物と元素の関係に対する漠然とした疑問から始まった興味は、水／鉱物界面で起こる元素の濃度－化学形態－同位体比の三位一体の物理化学を通して、海洋・地球の進化に対する研究へと広がっている。

3. 深海堆積物・鉱物は多元素の濃集物である

研究に取り組んできた中で、海底堆積物・鉱物のユニークな面白さの一つとして感じているのが、“様々な元素を研究対象にできる”という点である。これまで述べてきた通り、鉄マンガン酸化物は、高い吸着能を通して生体必須元素や有害元素などを含む微量元素を取り込むことで、特に海洋においては海水を記録したり、その元素濃度を規定したりする役割を果たす。一方で、いくつもの有用金属を海水から同時に濃集していることから、コバルトリッチクラストやマンガンノジュールなどの海底鉱物資源として注目を集めていることもよく知られている。このように多元素の濃集物である深海鉱物・堆積物に対しては、これまであまり注目されてこなかった元素も含めた幅広い元素に焦点を当てた研究が可能である。それによって元素ごとの濃集率の違いや海水への溶解性への違いを支配する化学的因子を系統的に理解できることを実感するとともに、“海底資源の生成”や“生物の進化”といった一見異なる様々な地球科学的意義をもった元素の挙動に、ある種のつながりを見出せるようになったことも、これまでの研究の中で感じた醍醐味の一つであると思う。

結果的に Mo と W をはじめとしたオキソアニオンを起点に対象元素を拡げることになったことも、元素間の違いを系統的に見比べる上で取っ掛かりやすかったのかもしれない。オキソアニオンの場合、溶存形態が比較的単純で、分子サイズも大きいことから、固体への濃集プロセスは主に吸着反応であり、吸着構造の効果が元素の挙動に大きく反映されやすい側面がある。その結果、環境中での挙動を支配する物質として重要な水酸化鉄表面での吸着構造の違いが、そのまま天然で見られる海水－鉄マンガン酸化物界面での分配として反映されているケースが多い。例えば、同族元素である Se と Te は、4 価と 6 価の酸化数が存在し、表層環境中で類似の挙動を示すと考えられている。しかし、このうち 6 価は互いに異なる吸着構造を

とり、Te (テルル酸： $\text{TeO}_2(\text{OH})^{2-}$) は内圏錯体を形成するのに対し、Se (セレン酸： SeO_4^{2-}) は外圏錯体を形成する。このため、Seの大部分がセレン酸として存在する実際の海洋においては、これが外圏錯体を形成するために鉄マンガ酸化物へは濃集しない (Harada and Takahashi et al., 2008)。一方のヒ素 (As) とアンチモン (Sb) のケースもこれらの例と並べると分かりやすい。これら2つは海水-鉄マンガ酸化物間で似たような分配挙動を示しており、これは海洋において、どちらの溶存形態も主に5価であり、それらが内圏錯体を形成するためであると説明することができる (Mitsunobu et al., 2006; Kashiwabara et al., 2008)。一見すると、これらの元素の濃集率は異なる位置関係を示し、ともすれば、それぞれ異なる文脈で個別に研究されることが多い。しかし、水酸化鉄への吸着構造によって海水との間の分配が大きく支配されるという共通の原理で理解できることを知った時は、非常に新鮮だった。特に、自分はもともと化学科出身の身でありながら、個々の元素にフォーカスするばかりで、元素をこのように系統的に比較するという視点は持ち合わせていなかった。こういった視点は天然試料を相手にする地球化学だからこそ得られる本質的な面白さの一つであると思う。

一方で、オキソアニオンの中にも、吸着反応とは違うユニークな濃集メカニズムが存在することも見えてきた。固液界面での元素の分配や同位体分別には、吸着種の構造だけでなく、溶存種の化学状態、界面での酸化還元反応、固相の格子欠陥や構造内への侵入など、複数の反応因子が関与し、これらは特にカチオンの挙動の支配因子として働く場合が多い。しかし、オキソアニオンであるTeの場合にも、8面体であるTe (VI) 分子の幾何学が、水酸化鉄を構成するFeの8面体ユニットと似ているため、表面だけでなく構造内に取り込まれる (Kashiwabara et al., 2014a)。通常、このプロセスは共沈反応であり、カチオンの分配には重要なメカニズムの一つであるが、分子の形状

によってはオキソアニオンの分配においても濃集メカニズムの一つとして働き、結果的に、Teは鉄マンガクラストに対して、他の元素をはるかに凌ぐ異常濃集を示す要因となっている。資源的観点から、鉄マンガクラストは、しばしばコバルトリッチクラストとも呼ばれるが、実はテルリッチクラストと呼ぶのが適切だとも言われており (Hein et al., 2003)、そのTeの異常濃集は、やはり分子の構造によって規定されていると言える。

このように多元素の挙動が明らかになると、今度は固液界面での分子の吸着構造を規定する要因が何か?ということにも興味湧いてくる。このような視点から、明らかにされてきた元素の構造情報を、様々な吸着分子と鉱物との関係の中でコンパイルすることで、それらが吸着分子や固相表面の水酸基の酸性度 (pK_a , pK_{OH}) とよく相関することが見えてきている。昔から pK_a と吸着の分配係数は相関するという関係は知られていたが (Dzombak and Morel, 1990)、 pK_a が分子とプロトンとの結合の安定度であることを考えれば、ここでプロトンを固相表面と置き換えてみることで、固相表面との結合の安定度とも相関することが直感的には理解できる。この関係を手がかりにして見てみると、実際に、 pK_a の小さい分子は水酸化鉄表面において外圏錯体として吸着するのに対し、逆に pK_a の大きな分子は内圏錯体として吸着することが分かった。さらに、この相関関係は、吸着分子が固相表面において2座配位であるという吸着の geometry を考え、 pK_{a1} と pK_{a2} の平均値とすることで相関が良くなること (Takahashi et al. 2015)、ある特定のイオン半径をもった元素の中には内圏錯体の形成の際に分子の対称性を変化させること (Kashiwabara et al., 2011; Tanaka et al., 2018)、なども見えてきている。このように、異なる元素の吸着構造が系統的に理解できるようになることで、他の元素の水溶性や固相への濃集、あるいは同位体分別までを予測するためのベースが構築されつつある。

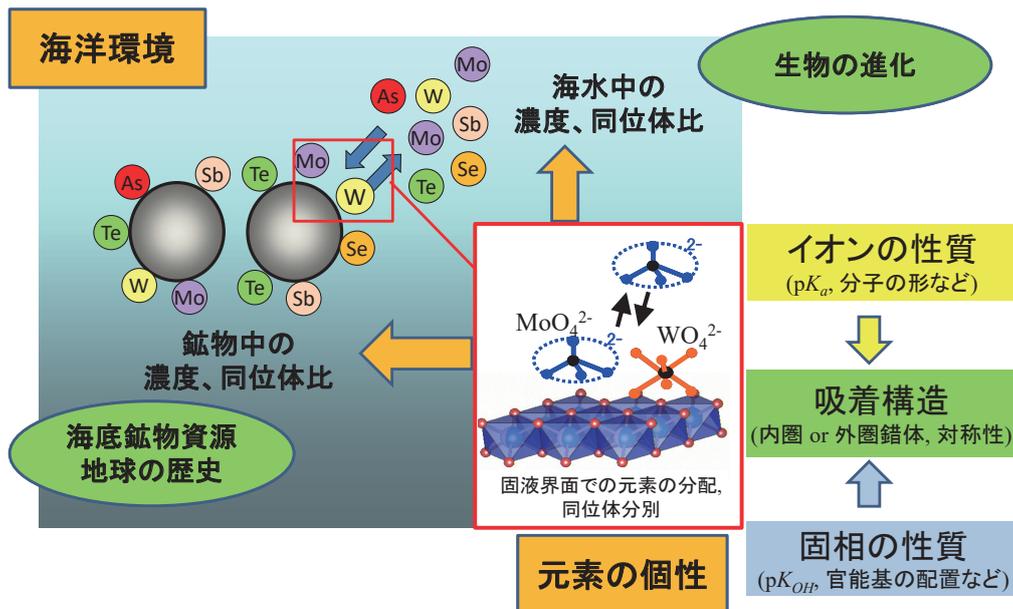


図 2. 海水／鉄マンガン酸化物の界面を通して元素の個性が海洋環境に現れる枠組み

表 1. Mo と W の化学的性質

	Mo	W
原子番号	42	74
原子量	95.94	183.85
原子半径 (Å)	1.40	1.40
イオン半径 (Å)	0.68	0.68
電気陰性度	1.3	1.4
pKa	3.87	4.6

Kletzin and Adams (1996) を改変

そして一連の議論から見てきたのは、海水／鉄マンガン酸化物の界面を通して海洋環境に元素の個性が現れる枠組みである (図 2)。すなわち、酸解離定数や分子の形状といった吸着するイオンの性質と、加水分解定数や表面官能基の幾何学配置といった固相表面の性質の組み合わせによって、固液界面での吸着構造 (結合様式や分子の対称性) が規定される。そしてこれらは、固液界面での元素の分配や同位体分別を規定し、海水や深海鉱物・堆積物の化学組成・同位体比として反映されることで、生物進化の支配因子の一つとなり、地球の歴史を記録し、海底資源を生成する。このように、様々な元素の個性は、海水の化学組成や鉱物資源として多様な海洋環境を創り出し、地球・

生命の営みや人間活動とも密接にリンクしている。このマイクロとマクロのダイナミックな関係性こそが、多元素の性質を系統的に扱うことで見えてくる普遍性の一つであり、醍醐味の一つである。

一方で、結局自分自身が最も興奮するのはどんなところかを考えると、それはむしろもっと個別的な感覚が強く、もしかすると、Mo がなぜ生体必須で W が必須でないのか? といった生物と元素の関係についての一つの疑問が、自分なりに腑に落ちたことかもしれない。Mo と W は非常によく似た元素 (イオンサイズ、価数、電気陰性度もほぼ同じ) であり、地殻存在度もほぼ同じである (表 1)。にもかかわらず、海洋において溶存濃度が大きく違い、そのことが生体必須かそうで

ないかといった生物利用性の違いに反映された、という考え方はこれまでに述べた (Kletzin and Adams, 1996; Williams and Fraústo Da Silva, 2003). 一方で、我々が得てきた枠組みに照らし合わせれば、Mo が水酸化鉄表面で外圏錯体をつくるのは pK_a が小さいためであり、W が内圏錯体を作るのは pK_a が大きいためであると理解できる (Takahashi et al., 2015). すなわち、Mo と W の生体必須性に違いがあるのは、“ pK_a がわずかに違うため” である、というのが、現在得られている自分の答えである。実は、厳密なことを言うと、まだまだ分からないことや曖昧なデータも多い。しかし、それはそれとして、ここまで研究を積み上げてくることで初めて、地球と生命と元素の関係が一直線に見えた気がしており、理屈とはまた違ったところで、色々なことが腑に落ちた感覚を得られた気がする。きっと自分が本当に実現したいのは、地球と生命の関係やその歴史を、元素の個性にもとづいて理解する、そんな研究なんだらうと思うようになった。

4. 深海底への元素濃集は地球システムの中で起こる物質循環の一部である

これまで述べてきた鉄マンガン酸化物は、海水から直接沈殿する化学堆積物であり、酸化的な海洋全体に渡って普遍的に存在する物質である。従って、海水との界面で起こる元素分配や同位体分別といったプロセスを、グローバルな物質循環の一部としてイメージすることは比較的容易かもしれない。一方で、海底面への元素濃集が、海洋・地球の営みそのものであり、様々な物理・化学・生物学的プロセスが複雑に絡み合うことで起こっていることをより強く意識するようになった大きなきっかけに、レアアース泥の研究に取り組むようになったことがある。レアアース泥 (REY 泥) は、マンガンノジュール、海底熱水鉱床、鉄マンガンクラストに次いで発見された第4の海底鉱物資源として現在大きな注目を集めている、REY を高濃度に含む深海堆積物である。堆積学

的には pelagic clay や metalliferous sediment に分類されるものの中に、総レアアース濃度で数千 ppm に達するものも存在し、太平洋の広範囲に分布していることが明らかにされていた (Kato et al. 2011).

一般に、海底堆積物は、大陸、生物、火山、熱水、海水などに由来する異なる起源物質の混合物である。従って、レアアース泥がどのように生成するのかを理解するためには、海域によって様々に変動するこれらの起源物質が、REY の濃集にどのように寄与するのかを理解することがまず重要である。バルクの多元素の相関解析から、生物起源の炭酸カルシウムや大陸起源の碎屑物などといった海洋表層から供給される物質は、REY の希釈成分として働く役割をもち、海域によるそれらの寄与の変動が、レアアース泥の分布を支配していることが分かっていた。このことは、レアアース泥が炭酸塩補償深度 (CCD) より深く、陸域から遠く離れ生物生産が少ない南東太平洋や中央太平洋などに分布する本質的な要因となる。また、Fe と REY の相関から、海水からの REY のキャリアーの役割を果たすのは熱水性水酸化鉄であり、中央海嶺の大規模な熱水活動の影響が太平洋の広範囲に及ぶことで、海水からレアアースを取り込み、海底面に堆積させていることが推測されていた。すなわち、表層からの物質供給に由来する希釈成分と深海熱水活動に由来する濃集成分の綱引きで、REY 濃集が規定されるというのが、大まかに見えていた生成モデルである。

このモデルは古典的でありながら、濃集に直接関与する化学プロセスばかりに着目していた自分にはとても新鮮であり、視野を拡げるきっかけとなった。特に、海底面への元素濃集を支配しているのが、むしろ希釈成分の変動であり、表層海洋からの物質供給であることは、当たり前であるものの真面目に考えたことはなく、海底鉱物資源が陸や大気などの表層環境も含めた地球システムの物質循環の一部として生成することを明確に意識させてくれた。そして、このような背景の中で私

が行った仕事は、こういった異なる起源物質の混合物の中で、どの相がREYを保持しているのか？という化学情報を放射光分析によって直接決定することである。結果的に、この仕事によって元素濃集に関与する表層海洋と深海底とのむすびつきは、より多様であり、複雑であることが見えてくることになった (Kashiwabara et al., 2014b; 2018)。中でも重要な発見は、どの海域の堆積物でもREYは全てリン酸カルシウム (アパタイト) に濃集していることであり、そのアパタイトの起源には、自生のアパタイトと、生物起源アパタイトの二種類が存在する可能性があることである。これによって、従来考えられてきたレアアース泥の生成モデルに、アパタイトの地球化学、特にリンの挙動を加える必要があるとともに、これまで認識されてきた熱水活動や生物源炭酸カルシウムなどの海洋学的因子の役割を見直すことが必要になった (図3)。

まず自生のアパタイトの生成には、水酸化鉄に吸着したPの供給が必要であり、この点において、熱水性水酸化鉄はREYに加え、Pも初期濃集する役割を果たす。一方、アパタイトの構成元素の一つであるCaは、表層海洋から供給される炭酸カルシウムがCCD以深で溶解することで、供給

を促される。つまり、一見希釈成分として働く物質の一部は、ある水深を堺に、化学変化を介して濃集成分として役割を変える場合があるということになる。そして、水酸化鉄に初期濃集されたREYは、堆積後に長い時間をかけて水酸化鉄からアパタイトへとホストチェンジすることも示唆される。このようなメカニズムで生成されるレアアース泥は、南東太平洋の特定の海域で生成されることが示唆され、中央海嶺でのプレート拡大に伴って起こる (i) 大規模な深海熱水活動と (ii) 海底面の沈降による CCD 付近をまたいだ水深変化、そして (iii) 表層海洋から炭酸カルシウムの供給といった複数の地質/海洋学的因子が特殊な環境下で交わることで起こる海嶺付近の特有のREY濃集現象と言えるかもしれない。

一方で、深海熱水活動にとらわれない、より広範なREY濃集を担っているのが、魚の骨や歯などの生物起源アパタイトである。これらは海底堆積物中に微小物質として広く認められ、古環境復元の観点から古くから膨大な研究例があったが、REY資源になるという観点から捉えられたことはなかった。特に、堆積速度が遅く、表層海洋からの物質供給が極めて少ないような貧栄養海域下のFeMnリッチな酸化的堆積物においても、わ

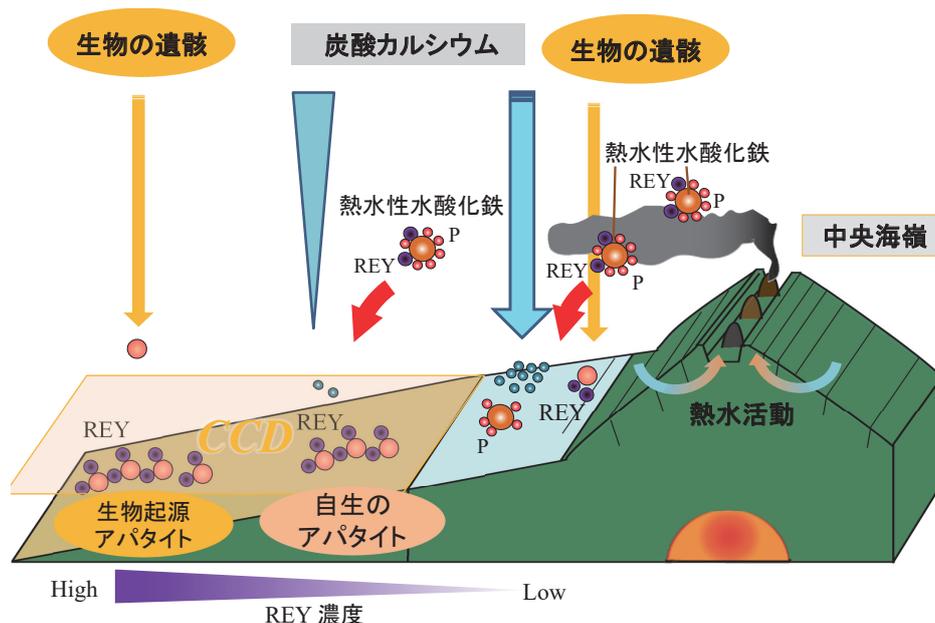


図3. 南東太平洋レアアース泥の生成モデル

ずかに含まれるアパタイトが全体の REY 濃集を規定していることは、一見、見過ごされがちな表層海洋からの寄与が、海底面への元素濃集に重要な役割を果たしていることを改めて強く認識させる。近年、南鳥島付近に発見された超高濃度レアアース泥は、総レアアース濃度 7000 ppm を超える驚くべき REY 濃集を示すことが知られているが (Takaya et al., 2020)、この要因は堆積物中への魚の歯や骨の濃集である。地球規模の寒冷化にともなって海洋大循環の変化し、この地域の海山に沿った湧昇流によって大量の栄養塩が表層にもたらされることで、大量の魚類が発生し、海底に降り積もったという一連の出来事によって生じたと言われている (Ohta et al., 2020)。

このように、レアアース泥の中の元素の状態分析を通して見えてきたのは、鉱物資源を生み出す物質循環や地球環境の変動といった海洋・地球の営みそのものである。特に、深海と表層海洋とが生物ポンプなどのメカニズムで結びついていることは知識としては知ってはいたが、海底面への元素濃集についても、生物起源物質やその周辺の化学反応を介してより多彩に密接に結びついていることは興味深く、このあたりの研究は今後も興味を持って取り組んで行きたいと考えている。一方で、今やこういった地球・海洋規模の営みやその産物に対し、人類が独自の価値観で大規模に働きかけようとする時代となっていることも忘れてはならない。特に、南鳥島 EEZ 内の超高濃度 REY 泥については、資源開発を目指した国家プロジェクトの対象の一つにもなっており、海底からの採泥・揚泥や REY の抽出など技術開発、資源開発に伴う環境影響評価などの工学的側面からも研究開発が進んでいる。こういった国をあげた現在の海底資源開発の動きは、これまで述べてきたような地質学的な時空間スケールで生成される産物に対し、我々人類はどのように向き合うべきか? といった地球と人類の接点についての様々な問題提起を含んでいると考えており、その意味でも、レアアース泥をはじめとした海底鉱物資源の存在を、

非常に興味深い研究対象の一つとして考えている。

5. 終わりに

自分が行ってきた研究について、だいた主観的にざっと振り返ってみた。これまで述べてきた通り、深海鉱物・堆積物の中の元素存在度の理由・意味を考えることは、様々な元素の個性を考えることであり、地球の表層環境や海洋の構造、そこで起こる様々な地質・物理・化学・生物学的プロセスを考えることである。さらに、例えば、そもそもレアメタルは地球上でなぜレアなのか? と問えば、それは恒星の内部では造られないためであり、また地球の分化過程で地球内部に取り込まれてしまうため、といった側面からも答えることができるだろう。すなわち、これらを突き詰めることは、宇宙・地球の構造や誕生プロセス、元素合成プロセスにまで遡って考えることだとも思っている。宇宙で元素が合成され、地球や海洋が誕生し、生命が誕生し、人類が誕生した。その一連の流れの中にロマンを感じつつ、まだ見ぬ物事のつながりを見いだせるよう、様々な視点から研究を継続していきたいと思う。一方で、最近は新たに資源工学的な側面からも深海鉱物・堆積物の研究を試みており、中でも力を入れて取り組んでいるのは、これまで得られてきた元素濃集メカニズムの理解をベースにした新たな元素回収法の開拓である。この研究では、海洋だけでなく陸上での鉱物への元素の濃集現象も合わせて見直すことで、これまで海水とセットで考えられてきた鉱物資源への元素濃集をより体系的に捉えるとともに、深海環境を超える効率的・選択的な元素濃集を、陸上において実現することを目指している。従来の海底資源の研究開発が、深海底からの鉱物資源の直接採掘をひたすら目指してきたとするなら、ここに新しい出口やつながりを創り出すことで、人類が深海底とどのように向き合い、地球とどのような関係を結ぶべきかを改めて問いかけるような研究を行っていきたい。

海水は地球上のあらゆる元素を溶かし込んでい

ると言われている。ならば、海水中で生成し、海底に降り積もる堆積物・鉱物は、あらゆる元素の濃集物と言えるだろう。もし、この地球上に存在する人間活動も含めたあらゆる現象が、物質循環という枠組みの中で繋がっているとすれば、深海底に確かに存在する元素の濃集物がある先に見せてくれるのは、宇宙、地球、生命、人類までに広がる世界の広がりや奥深さなのかもしれない。きっと自分は、この世界のあらゆることを考えたくて、この多元素濃集物、そしてそれを生み出す海洋の研究に取り組んでいるんだと思う。一方で、正直なところ、とても大きな歯がゆさや無力感も抱え、日々葛藤しながら研究しているのも事実である。こういった世界観の大きさを前にして、これまで実際にやってきたことはとても小さく狭く、それでいて物事の姿を色鮮やかに描いている訳でもない。自分は真摯に物事に向き合っているだろうか？日々全力で取り組んでいるだろうか？自由に前向きに取り組んでいるだろうか？自分の中の矛盾や力不足について、様々な問いかけをしてくれるのもまた、海底堆積物・鉱物の存在だと思っている。今回の受賞を機に、こういった自分の未熟さもしっかりと見直して受け止め、今後の糧としたい。そして、この元素の濃集物が見せてくれている世界のつながりや広がりをもっと色濃く具体的に描き出していくことが、今後の自分の研究者人生の大きな目的の一つであり、意味であると思っている。

謝辞

学生時代の指導教員であり、現在の共同研究者、そして今なお目指すべき研究者像をその背中で見せ続けてくださっている高橋嘉夫先生（現東大）に感謝致します。高橋先生の下で、分子地球化学の考え方や面白さを教えていただいたことが、私の研究者としての基礎となり、目の前で起こる様々な出来事に、自分なりの楽しさを見出す上で大きな原動力となっています。また、修士までの指導教員である中井泉先生（東理大）には、放射

光分析の基礎を叩き込んでいただくとともに、物質史という物の見方を教えていただき、研究者としての人生を選択する直接のきっかけを与えていただきました。現在の上司である鈴木勝彦センター長（JAMSTEC）には、JAMSTECに迎え入れていただく機会を作っていただき、同位体分析を含めた様々な研究の機会を作っていただくと共に、日々、些細なことから様々な相談に乗っていただいています。また、臼井朗先生（高知大）には、初めて航海で一緒して以来、共同研究者として支えていただきながら、海底資源研究の歴史や重み、それらをつなぐための執念を、間近で学ばせていただいています。そして、日頃から一緒に研究に取り組んでくれている渡壁亜矢子さん、菊池早希子さん、栗栖美菜子さん、久保さゆりさん（JAMSTEC）、渡慶次聡さん（マリンワークジャパン）はじめ、同僚の皆様、共同研究者の皆様、研究活動を支えてくれている事務の皆様、本当に数多くの人々に支えられて、日々楽しく、充実した研究生生活を送れていると思っています。自分のこれからの研究者人生が、少しでも皆様の幸せに繋がってくれるといいなと思いつつ、これからも精進していきたいと思っています。

参考文献

- 高橋嘉夫, 福土圭介, 柏原輝彦, 他 “分子地球化学”, 名古屋大学出版 (2021).
- 柏原輝彦, 保倉明子, 北島信行, 小沼亮子, 齊藤宏之, 阿部知子, 中井泉, “放射光蛍光 X 線分析を用いるヒ素高集積植物モエジマシダの根におけるヒ素の分布及び化学形態分析”, 分析化学, 55, 743-748 (2006).
- T. Kashiwabara, S. Mitsuo, A. Hokura, N. Kitajima, T. Abe and I. Nakai, “*In vivo* micro X-ray analysis utilizing synchrotron radiation of the gametophytes of three arsenic accumulating ferns, *Pteris vittata* L., *Pteris cretica* L., *Athyrium yokoscense*, in different growth stages”, *Metallomics*, 2,

- 261–270 (2010).
- T. Kashiwabara, K. Tanoi, N. Kitajima, A. Hokura, T. Abe, T. Nakanishi, I. Nakai, “Comparative *in vivo* imaging of arsenic and phosphorus in *Pteris vittata* Gametophyte by synchrotron μ -XRF and radioactive tracer techniques.” *Chemistry Letters*, 48, 319–321, (2019).
- T. Kashiwabara, N. Kitajima, R. Onuma, N. Fukuda, E. Satoshi, Y. Terada, T. Abe, A. Hokura, I. Nakai, “Synchrotron micro-X-ray fluorescence imaging of arsenic in frozen-hydrated sections of a root of *Pteris vittata*”, *Metallomics*, 13, mfab009 (2021).
- Kletzin A. and Adams M. W. W. (1996) Tungsten in biological systems. *FEMS Microbiol. Rev.* 18, 5–63.
- Sohrin Y., Isshiki K., Kuwamoto T. and Nakayama E. (1987) “Tungsten in north pacific water.” *Mar. Chem.* 22, 95–103.
- Williams R. J. P. and Fraústo Da Silva J. J. R. (2003) Evolution was chemically constrained. *J. Theor. Biol.* 220, 323–343.
- Anbar and Rouxel (2007) “Metal Stable Isotopes in Paleoceanography” *Annu. Rev. Earth. Planet. Sci.* 35, 717–746.
- T. Kashiwabara, Y. Takahashi, and M. Tanimizu, “A XAFS study on the mechanisms of isotopic fractionation of molybdenum during its adsorption on ferromanganese oxides”, *Geochemical Journal*, 43, e31-e36 (2009).
- T. Kashiwabara, Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, Y. Niwa, and M. Nomura, “Speciation of Tungsten in Natural Ferromanganese Oxides Using Wavelength Dispersive XAFS” *Chemistry Letters*, 39, 870–871 (2010).
- T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanizmizu, and A. Usui, “Molecular-scale mechanisms of distribution and isotopic fractionation of molybdenum between seawater and ferromanganese oxides”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 5762–5784 (2011).
- T. Kashiwabara, Y. Takahashi, T. Uruga, H. Tanida, Y. Terada, and A. Usui “Tungsten species in natural ferromanganese oxides related to its different behavior from molybdenum in oxic ocean”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 106, 364–378 (2013).
- T. Kashiwabara, S. Kubo, M. Tanaka, R. Senda, T. Iizuka, M. Tanimizu, Y. Takahashi “Stable isotope fractionation of tungsten during adsorption on Fe and Mn (oxyhydr)oxides”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 204, 52–67 (2017).
- Fujiwara Y. Tsujisaka M., Takano S., and Sohrin Y. “Determination of the tungsten isotope composition in seawater: The first vertical profile from the western North Pacific Ocean,” *Chem. Geol.* (2020).
- T. Kashiwabara, S. Mitsunobu, A. Das, T. Itai, M. Tanimizu, and Y. Takahashi, “Oxidation States of Antimony and Arsenic in Marine Ferromanganese Oxides Related to Their Fractionation in Oxic Marine Environment”, *Chemistry Letters*, 37, 756–757 (2008).
- H. Qin, S. Uesugi, S. Yang, M. Tanaka, T. Kashiwabara, T. Itai, A. Usui, Y. Takahashi, “Enrichment mechanisms of antimony and arsenic in marine ferromanganese oxides: insights from the structural similarity”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 257, 110–130 (2019).
- Mitsunobu S., Harada T. and Takahashi Y. (2006) Comparison of antimony behavior with that arsenic under various soil redox conditions. *Environ. Sci. Technol.* 40, 7270–7276.
- Harada T. and Takahashi Y. (2008) Origin of the

- difference in the distribution behavior of tellurium and selenium in a soil–water system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 1281–1294.
- Takahashi Y., Ariga D., Fan Q. and Kashiwabara T. (2015) Systematics of distributions of various elements between ferromanganese oxides and seawater from natural observation, thermodynamics, and structures. In *Subseafloor Biosphere Linked to Hydrothermal Systems: TAIGA Concept*. Springer, pp. 39–48.
- T. Kashiwabara, Y. Oishi, A. Sakaguchi, T. Sugiyama, A. Usui, and Y. Takahashi, "Chemical Processes for the extreme enrichment of tellurium into marine ferromanganese oxides", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 131, 150–163 (2014a).
- Dzombak, D.A and Morel, F.M.M. (1990), *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*, Wiley-Interscience, New York, 393 pp
- M. Tanaka, D. Ariga, T. Kashiwabara, Y. Takahashi, "Adsorption mechanism of molybdenum (VI) on manganese oxide causing a large isotopic fractionation", *ACS Earth and Space Chemistry*, 2, 1187–1195 (2018).
- 白井 朗, 高橋嘉夫, 伊藤 孝, 丸山明彦, 鈴木勝彦 (2015) 海底マンガニ鉄床の地球科学
- Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H. (2011) Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements. *Nat. Geosci.* 4, 535–539.
- T. Kashiwabara, R. Toda, K. Fujinaga, T. Honma, Y. Takahashi, and Y. Kato, "Determination of Host Phase of Lanthanum in Deep-sea REY-rich Mud by XAFS and μ -XRF using High-energy Synchrotron Radiation", *Chemistry Letters*, 43, 199–200 (2014b).
- T. Kashiwabara, R. Toda, K. Nakamura, S. Kubo, K. Yasukawa, K. Fujinaga, T. Nozaki, Y. Takahashi, K. Suzuki, Y. Kato, "Synchrotron X-ray spectroscopic perspective on the formation mechanism of REY-rich muds in the Pacific Ocean", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 240, 274–292 (2018).
- Y. Takahashi, Y. Hayasaka, K. Morita, T. Kashiwabara, R. Nakada, M. A. Marcus, K. Kato, K. Tanaka, and H. Shimizu, "Transfer of rare earth elements (REE) from manganese oxides to phosphates during early diagenesis in pelagic sediments inferred from REE patterns, X-ray absorption spectroscopy, and chemical leaching method", *Geochemical Journal*, 49, 653–674 (2015).
- Y. Takaya, K. Yasukawa, T. Kawasaki, K. Fujinaga, J. Ohta, Y. Usui, K. Nakamura, J-I Kimura, Q. Chang, M. Hamada, G. Doddiba, T. Nozaki, K. Iijima, T. Morisawa, T. Kuwahara, Y. Ishida, T. Ichimura, M. Kitazume, T. Fujita, Y. Kato, "The tremendous potential of deep-sea mud as a source of rare-earth elements" *Scientific Reports*, 1, 1–8 (2018).
- J. Ohta, K. Yasukawa, T. Nozaki, Y. Takaya, K. Mimura, K. Fujinaga, K. Nakamura, Y. Usui, J-I Kimura, Q. Chang, Y. Kato, "Fish proliferation and rare-earth deposition by topographically induced upwelling at the late Eocene cooling event" 1, 1–11 (2020).