

# 深海堆積物から新たに見つかった微小マンガング粒 —放射光等を活用した分野横断解析と将来展望

浦本豪一郎

高知大学海洋コア総合研究センター 〒783-8502 高知県南国市物部乙200

諸野祐樹

海洋研究開発機構高知コア研究所 〒783-8502 高知県南国市物部乙200

## 要旨

マンガンは地球表層において鉄、チタンに次いで存在量の多い金属元素である。酸化還元状態などの環境変化に応じて希少金属を伴って容易に沈殿物を形成または溶解する特性を持ち、環境中での金属元素の挙動を理解する上で重要な元素として注目されてきた。地球上の7割を占める広大な海洋においては、外洋域の深海底に大量の酸化物として存在する事が知られてきたが、海底のさらに下、海底下地層環境中のマンガンの存在実体は分かっていた。筆者らは、放射光 X 線解析を含む分野横断の微細構造解析や高感度化学組成・化学状態分析を駆使して深海底地下環境を調べ上げた結果、地層内でのマンガンは縮れた糸状鉱物の集まった直径数ミクロンの酸化物微粒子「微小マンガング粒」として存在する事を明らかにした。また、微小マンガング粒の地球全体の数的規模から、深海底のマンガング塊などに含まれる量の100~1000倍のマンガングが、微小マンガング粒として海底下に埋没している事も突き止め、地球規模の金属元素動態において微小マンガング粒が重要な役割を果たすことが分かってきた。本稿では、微小マンガング粒について得られた科学的知見と、環境試料への放射光 X 線解析の適用事例として筆者らの取り組みを紹介すると共に、将来展望を議論したい。

## 1. はじめに

マンガンは地球表層環境に存在する金属元素の中で鉄、チタンに次いで存在量が多く、また、酸化還元状態のような化学的環境変化に反応して希少金属を伴って沈殿物を形成または溶解するため、環境中での金属元素の挙動を理解する上で、重要な元素として注目されてきた<sup>1)</sup>。広大な海洋、その90%以上を占める外洋域の暗黒の深海底において、マンガンは「マンガング塊」や「マンガングクラスト」と呼ばれる球状ないし板状の鉄マンガング酸化物の鉱物を形成して広く分布し、近年、その成因について調査が進んでいる<sup>2)</sup>。ただし、マンガング塊の生成が大規模に生じている外洋域の深海底から、さらにその下の地層環境内で、どのようにマンガング塊が存在するか、実態は明らかでなかった。

外洋域の深海底地層環境は、主に陸から風で運ばれた塵や火山活動によって放出された碎屑物などの鉱物粒子、マリンスノーと呼ばれるプランクトンの死骸が集まった有機物粒子などが降り積もった堆積物から構成される。20世紀後半から国際プロジェクトで実施されている海底科学掘削が進展し、回収された堆積物試料の化学分析等により、外洋深海底の地層中に数 wt%程度の割合でマンガング塊が含まれることは分かっていた<sup>3)</sup>。しかし、地層の大部分を占めるその他の鉱物粒子や有機物粒子が詳細な分析を阻

み、また、マンガング塊自体の結晶性が低く、鉱物の性質を調べることは困難だった。そんな中、筆者らは海底下から採取した地層試料の微細構造を観察する技術を確立し<sup>4)</sup>、外洋深海底の地層試料を含めて試料観察を実施した。その結果、酸素に満ちた堆積物環境が広がることが分かった南太平洋環流域の深海堆積物<sup>5)</sup>に直径数ミクロンの微粒子状の形態でマンガング塊が存在すること（以下、微



Fig. 1 Photograph of a 3D print model of a separated Mn-microparticle made from tomography images. Scanned 3D image of approximately 7  $\mu\text{m}$  diameter Mn-microparticle is magnified by  $10^4$  times and printed. Sample is measured using synchrotron-based X-ray microcomputed tomography at BL47XU, SPring-8.

微小マンガングラ)を発見した<sup>6)</sup>(Fig. 1)。また、地層試料から微小マンガングラを選択分離する技術開発を進めることで、その性質を個別・具体的に調べることが可能となり、地球規模での金属元素動態において微小マンガングラの果たす役割が分かってきた<sup>6)</sup>。

以上の検討の中で、放射光施設における試料分析、大型放射光施設 SPring-8 設置の X 線  $\mu$ CT<sup>7)</sup>、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory 設置の走査型透過 X 線顕微鏡 (Scanning Transmission X-ray Microscopy, STXM)<sup>8)</sup> と X 線吸収微細構造解析 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS)<sup>9)</sup>により、微小マンガングラの構造や化学状態の特徴が明らかとなった。本稿は、環境試料への放射光解析の適用事例を紹介することを目的とし、まず微小マンガングラ発見の科学的意義を述べ、その後、各放射光施設の利用経緯や得られた結果について紹介するとともに、将来への展望を議論したい。

## 2. 微小マンガングラ発見の科学的意義

筆者らの取り組みでは、まず「極限環境」といえる深海底下の地層環境における鉱物の存在形態を含め、実体を見定める必要があると考えた。そのためには、構成マトリクスである地層を含めた詳細な微細構造観察が不可欠となるため、筆者らが開発した海底堆積物の樹脂包埋による微細構造可視化技術を用いて<sup>4,10)</sup>、外洋域に限らない様々な海域の海底堆積物<sup>11,12)</sup>の微細構造解析を進めた。その結果、様々な海域の地層環境中にナノ～サブミクロンスケールの鉱物が集合して塊を形成したミクロンスケールの微粒子が存在していること (Fig. 2a)、また、南太平洋環流域のような酸素に満ちた遠洋性粘土の地層環境<sup>5)</sup>にのみ、微小マンガングラが存在することが明らかになった。また、樹脂包埋堆積物のミクロトーム切片面の走査電子顕微鏡 (SEM) 観察・取得画像の解析に基づいて、単位体積に含まれる微小マンガングラを計数したところ、地層試料 1 cc あたり 1 億～10 億個 (Fig. 3) に及ぶことが分かった。更に、外洋

の酸素に満ちた遠洋性粘土の地球規模分布から見積もったところ、地球全体で  $1.5 \sim 8.8 \times 10^{28}$  個と膨大な微小マンガングラが海底下に存在することが明らかとなった。

観察によって見つかった多数の微小マンガングラであったが、堆積物中の存在割合は体積 1-5% 以下で、サイズも小

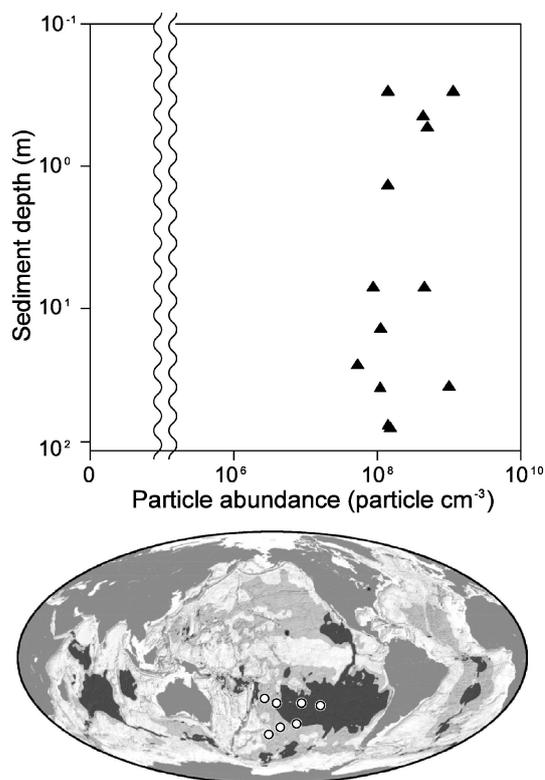


Fig. 3 Depth profiles of numbers of Mn-microparticles in pelagic oxic sediment samples from the South Pacific Gyre. Sampling sites are plotted on an inset global map showing regions that may contain dissolved oxygen through the entire sedimentary sequence<sup>5)</sup>. Dark (light) gray indicates regions likely to feature maximum (minimum) dissolved oxygen and aerobic activity.

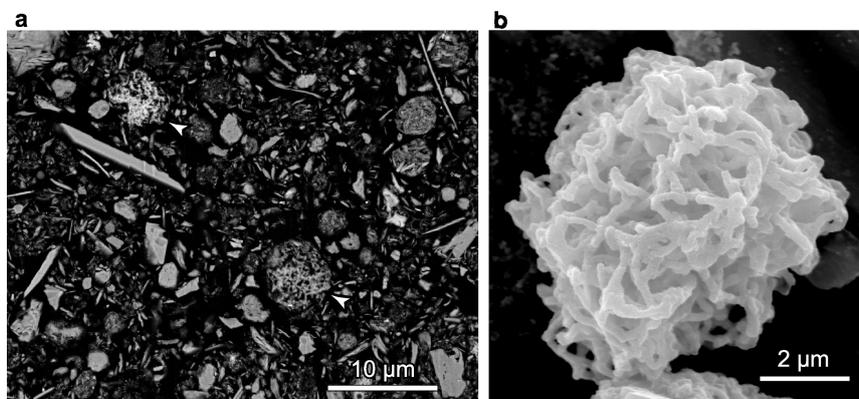


Fig. 2 Representative electron micrographs of Mn-microparticles in sediment samples. (a) Cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) images of resin-embedded oxic pelagic clay. Arrows indicate Mn-microparticles. (b) SEM image of a Mn-microparticle in a density-separated sample (sample U1365C-1H-2 0/20).

さいことから微粒子自体に関する詳細な物性解析が困難な状況にあった。そこで筆者らは、比重分画<sup>13)</sup>とフローサイトメーター/セルソーティングの光学分取技術<sup>14)</sup>を組み合わせて、様々な無機・有機粒子を含む堆積物試料から微小マンガン粒のみを分取する技術を確立した。これにより、個々の粒子について電子顕微鏡観察や放射光 X 線解析が可能となった。粒子全体および集束イオンビーム加工した微小マンガン粒の薄膜等に対する電子顕微鏡観察、および X 線  $\mu$ CT による解析などから、微小マンガン粒は縮れた糸状の鉱物で構成され (Fig. 2b)、海底面に大量に存在するマンガン団塊で一般に認められている縞状の成長線構造や中心に核となる物質が存在しないことが分かった。一方、1 粒子単位での STXM による微小マンガン粒の構成金属

の化学状態解析では、光還元によると推測されるアーティファクトが認められる結果となったが、XAFS によるバルク試料の分析から酸化の化学状態を示す結果が得られた (Fig. 4)。

更に、微小マンガン粒を大量に分離 (約10万個) することで、その化学組成を定量的に分析することも可能となった。そして、主要・微量元素の組成から分かる相対的な金属元素比 ([鉄]—[マンガン]—[銅+コバルト+ニッケル] 三角ダイアグラム)<sup>15)</sup>や主に正のセリウム異常値を示すレアアースパターンなどから (Fig. 5), 微小マンガン粒は海底地下で生成したものではなく、海水中で形成されたものが海底に沈んで地層内に埋もれていることが示唆された。また、筆者らが調査した地層試料において、海底下最

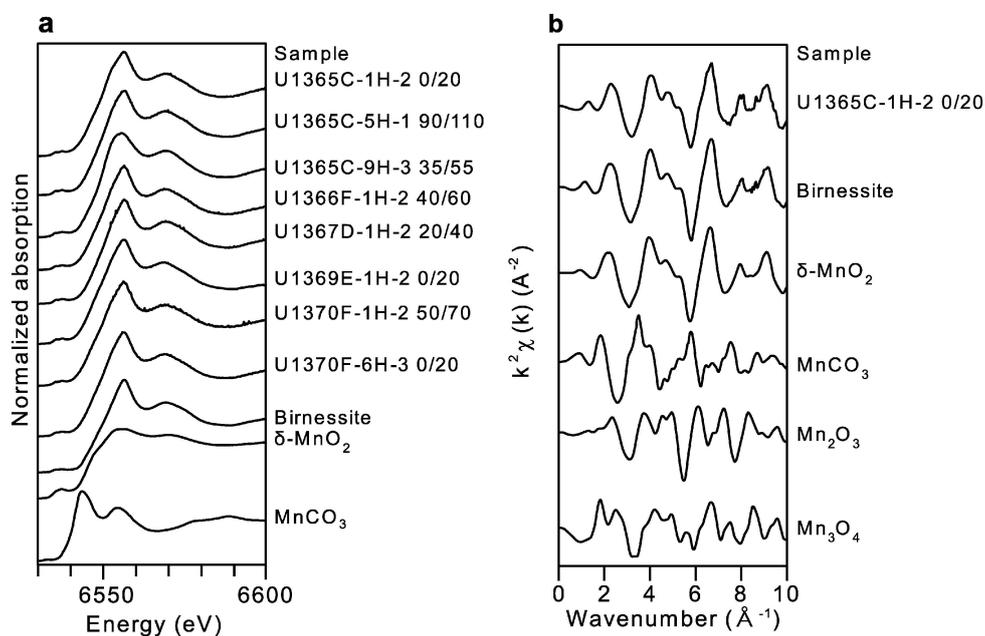


Fig. 4 XAFS results of studied bulk sediment samples. (a) XANES spectra of selected and standard samples. (b) Representative normalized  $k^2$ -weighted EXAFS spectra for sample U1365C-1H-2 0/20 and standard samples.

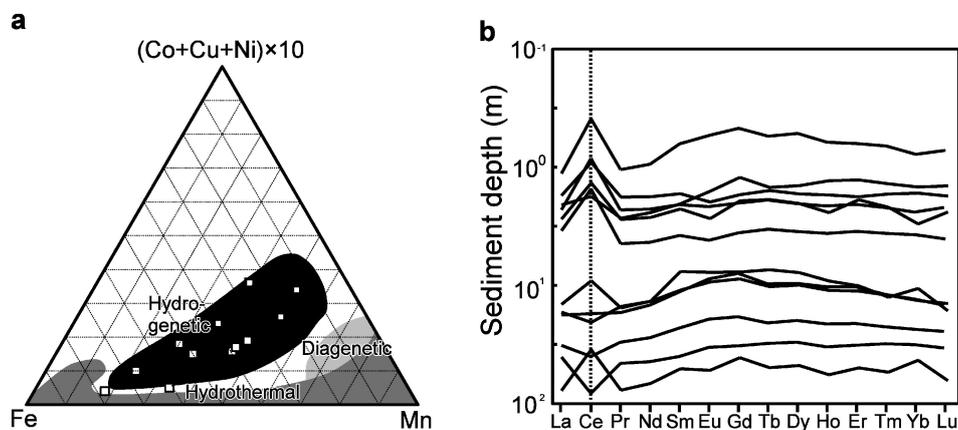


Fig. 5 Geochemical characteristic of separated Mn-microparticles in oxic pelagic sediments. (a) Fe-Mn-(Co + Cu + Ni)  $\times 10$  ternary diagram. (b) Post-Archean Australian Shale (PAAS) normalized REE patterns.

深部の古い年代の地層（白亜紀中期，約1億年前）<sup>12)</sup>から微小マンガングラが見つかったことから，微小マンガングラの形成が1億年以上にわたって継続して生じていることも示唆された。さらに，当該環境における地層の形成速度（0.0001 cm/年）と，単位体積の地層に含まれる微小マンガングラの数から，微小マンガングラが降り積もる速度を計算したところ，1 cm<sup>2</sup>の海底に一日あたり108±35個ほど沈殿し，海底付近の海水1 Lあたりには100–150個の微小マンガングラが存在していることと見積もられた。これにより，真っ暗な深海底で持続的に粛々と，微粒子の形成・沈殿ならびに埋没が起きている実体への示唆が得られた。

化学組成分析結果からは，微小マンガングラは鉄やマンガングラ等の他，レアアースのような有用希少金属を多く含み，深海底のマンガングラ塊などと共通する特徴を示した。特に，外洋域の深海地層中に含まれるマンガングラの30～60%が微小マンガングラに含まれ，全外洋で重さにして1.28～7.62兆トン相当のマンガングラを含むことが分かった。このマンガングラ総量は，海底のマンガングラ塊やマンガングラクラストに含まれるマンガングラ総量<sup>16)</sup>の100～1000倍に相当し，膨大なマンガングラが微粒子状の形で海底下に埋もれていることを示している。このことは，これまでの海底下におけるマンガングラの賦存量に関わる人類の認識を大きく上回るものであり，深海底地層環境中の微小マンガングラが，海洋底（下）での金属元素動態や物質保持メカニズムを理解する上で重要な役割を果たすことが明らかとなった。

以上の結果を得る上で，SPring-8のX線 $\mu$ CTによって微小マンガングラの内部構造，Photon FactoryのSTXMならびにXAFSによって微小マンガングラの化学状態計測データを得ており，以下に各装置の利用の詳細を紹介する。

### 3. 微小マンガングラの3次元微細構造解析

筆者らが研究を進めていく中で，樹脂包埋した地層試料のSEM観察において大量の微小マンガングラが外洋域の深海底地下に存在する事は早い段階で判明していた。そこで，その性質を正確に調べるために，粒子を地層試料から分離する技術構築を進め，比重分画と光学分取を併用した鉱物微粒子の分離技術を確立した。分離した微粒子はSEM観察により，微小マンガングラが縮れた糸状鉱物の絡まった表面構造を示すことは分かった。

一方，微小マンガングラ内部の微細構造に関しては，複数の方法を検討し，最終的にSPring-8の放射光X線 $\mu$ CTを利用することでデータ取得に至った。内部構造の3次元観察には，収束イオンビームによる微粒子の加工と電子顕微鏡観察を行う手段もあり，初期段階の筆者らの検討でも実施した。しかし，比較的硬質な鉱物粒子を加工するには時間を要するため，現実的な加工時間・観察時間で得られるデータ量が限られる点で3次元構造解析には難があった。

同時並行して，筆者らはSPring-8の利用研究課題でX

線 $\mu$ CTのビームタイムを取得できるようになったため， $\mu$ CTによる微粒子の3次元イメージングに着手した。 $\mu$ CTの場合，最も空間分解能の高いビームラインでは直径50  $\mu$ m×高さ50  $\mu$ mの範囲を30分以内に計測することが出来る。したがって，測定範囲内に微小マンガングラをより集めることであれば，複数粒子を3次元で同時に測定でき，非常にハイスループットな計測を実現できる。

実際の筆者らによるSPring-8の $\mu$ CTの利用では，比較的低位空間分解能のビームライン（BL20B2，取得 $\mu$ CT画像の主な画素サイズ約5  $\mu$ m/pixel）の利用から始まった。その後，徐々に高空間分解能化し（BL20XU，約0.5  $\mu$ m/pixel），最終的に超高空間分解能計測（BL47XU，約70 nm/pixel）を実施するという，空間分解能を段階的に上げていく形，順を追ったビームライン利用により，微粒子の超高空間分解能の可視化に至った。微粒子サイズ（平均直径4  $\mu$ m）を考慮すると，SPring-8の利用初期から最高空間分解能であるBL47XUの $\mu$ CTを利用することも可能だったかもしれない。しかし，順を追って利用を進めたことで，高空間分解能の計測に適した試料処理，および計測における注意点等を段階的に習得した側面は大きかったと認識している。

$\mu$ CT計測に求められた試料処理とは，(1)試料サイズと，(2)高輝度X線照射に伴う試料ダメージとそれに伴うアーティファクトへの対応である。前者については，高空間分解能の $\mu$ CT計測ほど，試料のサイズを小さくすることが必要となる。適切な $\mu$ CT計測が可能なサンプル径のおおよそのサイズは，BL20B2で5 mm，BL20XUで500  $\mu$ m，BL47XUで50  $\mu$ mである。筆者らは当初，樹脂包埋した堆積物試料によって微小マンガングラの計測を意図し，BL20XUの500  $\mu$ m径の試料計測までは，手作業による試料加工で十分だった。しかし，BL47XUの50  $\mu$ m径の試料成形は手作業で困難なため，精密ステージやマイクログラインダーを組み合わせた装置を構築することで試料加工を達成した。一方，空間分解能が高まるほど，X線の照射密度が高くなり，試料へのダメージが発生することは大きな問題であった。具体的には，樹脂包埋した堆積物試料の場合，測定中に試料内部が変形することによるアーティファクトが $\mu$ CTの再構成画像に生じたことである。これは，高密度のX線照射自体，またはそれを吸収した鉱物粒子が熱を持つことで，比較的低温（60°C～80°C）で重合した包埋用の樹脂が変形したことが原因で生じたと考えられている。こうした現象はBL20B2における計測では見られなかったが，BL20XUの計測で軽微なアーティファクトとして認められ，BL47XUの利用では試料の変形が顕著となる結果となった。

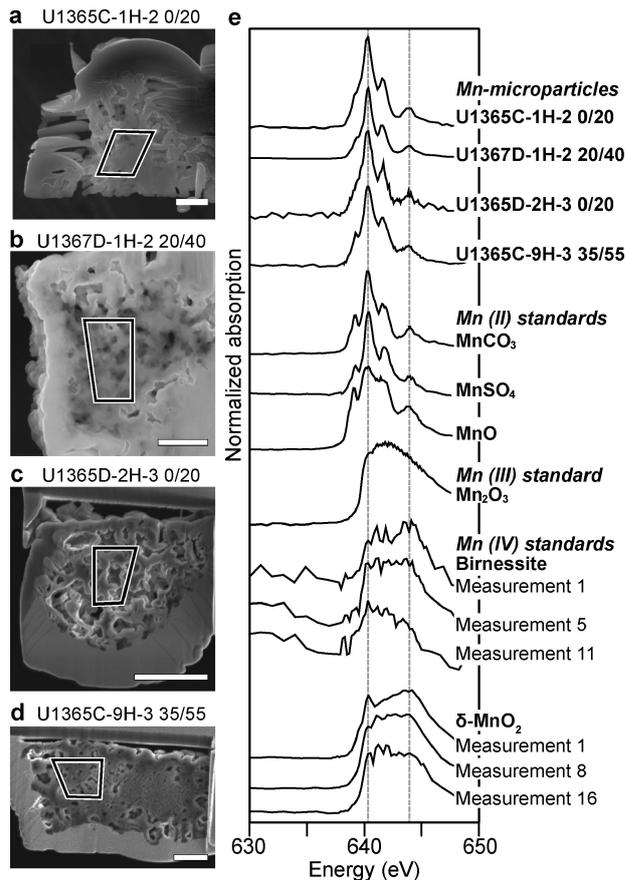
こうした樹脂包埋試料の $\mu$ CT計測によるアーティファクトの発生については，最近，他の研究課題によるビームライン利用で問題解決に至りつつあるが，微小マンガングラの計測については，樹脂を用いず，地層試料から分離した

微粒子の直接計測によって問題を克服した。この際、分取した微粒子をマウントする材料の選定が鍵となった。筆者らは、電子顕微鏡用の試料台にマウントすることを試みたが、金属系素材では、金属鉱物を主成分とする微小マンガング粒と $\mu$ CT再構成像で適切なコントラスト差が得られない、あるいは素材によってマウント時に微粒子が溶解するなどの問題が生じた。最終的に、カーボンナノチューブを素材とするゲッコーテープ<sup>17)</sup>を構成するフィラメントの一部に直接微小マンガング粒を付着させることで計測が可能となった。これによって、複数の微粒子の内部構造を解析した結果、微小マンガング粒は海底に大量に存在するマンガング団塊の内部構造で認められている縞状の成長線構造や中心に核となる物質<sup>2)</sup>が存在しないことが分かった。したがって、深海底下の微小マンガング粒と深海底のマンガング団塊は、深海環境で形成し、化学組成において類似した特徴を示すが、その構造は全く異なることが示された。こうした違いが生じる要因の検討は今後の課題であるが、高空間分解能でミクロンスケールの微粒子内部構造を初めて3次元的に可視化できたことで、深海域で生成する金属鉱物粒子の生成過程の多様なプロセスの一端に迫るデータが得られたことは特筆すべき点として挙げるができる。

#### 4. 微小マンガング粒の化学状態解析

SPring-8における微粒子解析の試料処理の経験を積んだ次のステップとして、高エネルギー加速器研究機構のPhoton Factoryにおいて、微小マンガング粒を構成する鉄やマンガングなどの金属元素の化学状態計測を試みた。一般に、筆者らが対象とする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により地層の形成環境などを議論する研究事例が多いが、マンガング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グは酸化還元状態の変化に応じて容易に溶解ないし沈殿物を形成する性質を有することから、マンガング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。そこで、Photon Factoryにおいて、XAFS (BL-9A)とSTXM (BL-13A)を利用して微小マンガング粒の化学状態解析を実施した。

筆者らによるPhoton Factoryの利用は、SPring-8における放射光解析のための微粒子の試料処理技術を踏まえて、高空間分解能の計測が可能なSTXMの利用から始め、最終的にXAFSによるバルク試料の分析を行ってデータを取得した。STXM計測のためのサンプル準備は、集束イオンビーム加工によって1 $\mu$ m程度に薄膜化した微小マンガング粒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た。その結果、鉄とマンガングでX線吸収スペクトルの不一致が認められ、具体的には、鉄はIII価の酸化的な化学状態、マンガングはII価の還元的な化学状態を示した (Fig. 6)<sup>6)</sup>。微小マンガング粒は酸素に満ちた地層環境から取得した微粒子であるため、鉄が



**Fig. 6** STXM results of manganese in Mn-microparticles and standard samples. (a-d) Cross-sectional SEM images of STXM-analyzed Mn-microparticles in samples of U1365C-1H-2 0/20 (a), U1367D-1H-2 20/40 (b), U1365D-2H-3 0/20 (c), and U1365C-9H-3 35/55 (d). Solid squares indicate analyzed spot in the NEXAFS spectra. Scale bars, 1  $\mu$ m. (e) NEXAFS spectra for manganese of Mn-microparticles and standard samples of Mn L-edge. Note changes in the redox state of manganese in Mn (IV) standards of  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> and birnessite during repeated STXM measurements.

酸化的な化学状態を示したことは予想されたが、マンガングが還元的な化学状態を示したことは想定外であった。この結果は複数の微粒子についてのSTXM計測でも同様だった。

そこで、筆者らは研究対象の地層試料を構成するマンガングの多くが微小マンガング粒から構成される点に着目し、XAFSによるバルク試料の分析を行うことで、微小マンガング粒の化学状態計測を試みた。その結果、XAFS分析した全ての外洋海底の試料中のマンガングはIV価の酸化的な化学状態を示し、STXMと異なる結果となった。また、試料に含まれる間隙水の化学組成に基づいて熱力学計算を実施したところ、検討対象の地層試料はIV価マンガングに対して過飽和、II価マンガングに対して不飽和で、つまりII価マンガングが鉱物として存在する可能性は低いことが示唆された。更に、STXMによりIV価マンガングの標準物質 ( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>とバーネサイト)を繰り返し計測した

ところ、微小マンガングラほどではなかったものの、測定ごとに X 線吸収スペクトルが変化する結果が得られた (Fig. 6)。以上の結果を総合的に判断し、微小マンガングラに含まれるマンガングラは IV 価の酸化状態の化学状態であり、STXM の計測時は高密度の X 線照射によって IV 価マンガングラが光還元により II 価マンガングラに変化したものと結論付けた。

筆者らによる微小マンガングラの化学状態の計測において、STXM による微小領域分析では、現時点で適切なデータが得られなかったが、バルク試料の分析で十分に計測可能なマンガングラが含まれていると見積もられ、XAFS の低空間分解能分析に必要なデータを得られた。Photon Factory の STXM の場合、フォトンフラックスが 5 桁ほど XAFS より大きいことから、マンガングラのように化学状態の変化しやすい元素は計測中の X 線照射に影響を受けたことが考えられる。環境試料を計測する際は、試料の化学的性質と各装置の計測条件を考慮した上で、適切な装置を選定し、試料への影響を抑えた計測が重要となる。

## 5. おわりに

本稿では、従来、見る技術・調べる技術がなかったため、膨大な量があるにもかかわらず、存在すら知られていなかった外洋域深海底下の微小マンガングラについて、現在までに得られている科学的知見と、そのために実施した放射光 X 線解析の概要を紹介した。放射光 X 線解析は高空間分解能・高感度の分析で試料の構造や化学的性質を理解する上で不可欠の役割を果たしてきた。一方、サンプルの化学的性質ならびに密度の高い X 線を照射するがゆえに、サンプルの変形や化学状態が変化するなど現象も発生しており、測定に伴う試料への影響を適切に認識し、対応することが必要であると認識した。放射光の各装置の計測においては、必要十分なデータを得るための X 線の露光時間など測定時間を考慮することも重要となるため、測定時間とフォトンフラックスのバランスを考え、最適の計測方法を探っていくことで、環境試料の性質をより詳しく理解できるものと期待される。

## 謝辞

SPring-8 の利用では、関口博史博士 (JASRI) に研究目的とビームラインで実施可能な分析との橋渡しをする重要な情報や、課題申請等においても細やかな情報提供を頂いた。ビームラインの利用では、上杉建太郎博士、竹内晃久博士、星野真人博士、上相真之博士、鈴木芳生博士 (JASRI) に大変お世話になった。Photon Factory の利用では、高橋嘉夫教授 (東大)、武市泰男博士 (KEK-IMSS-PF)、菅 大暉博士 (東大) に大変お世話になった。本稿

で紹介した分析データは、SPring-8 利用研究課題番号 2014A1239, 2014B1367, 2014B1372, 2015B1168, 2015B1168, 2015B1218, 2015B1487, 2016A1339, 2017A1103, 2017A1104, 2017B1239, 2017A1240, 2018A1419, 2018A1421 ならびに高エネルギー加速器研究機構共同利用課題 2013S2-003, 2016S-002, 2016G632 にて取得した。

## 参考文献

- 1) J. E. Post: Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. **96**, 3447 (1999).
- 2) 白井朗, 高橋嘉夫, 伊藤孝, 丸山明彦, 鈴木勝彦: 海底マンガングラ床の地球科学 (東京大学出版会, 東京, 2015).
- 3) A. Dunlea, R. W. Murray, J. Sauvage, A. J. Spivack, R. N. Harris and S. D'Hondt: *Paleoceanography* **30**, 1078 (2015).
- 4) G.-I. Uramoto, Y. Morono, K. Uematsu and F. Inagaki: *Limnol. Oceanogr. Meth.* **12**, 469 (2014).
- 5) 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.-l. Zhang, X.-H. Zhang and W. Ziebis: *Nat. Geosci.* **8**, 299 (2015).
- 6) 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).
- 7) K. Uesugi, A. Takeuchi and Y. Suzuki: *Proc. SPIE.* **6318**, 63181F (2006).
- 8) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono: *Rev. Sci. Instr.* **87**, 013704 (2016).
- 9) Y. Takahashi, Y. Hayasaka, K. Morita, T. Kashiwabara, R. Nakada, M. A. Marcus, K. Kato, K. Tanaka and H. Shimizu: *Geochem. J.* **49**, 653 (2015).
- 10) 浦本豪一郎, 諸野祐樹, 植松勝之, 稲垣史生: *顕微鏡* **51**, 108 (2016).
- 11) C. S. Fulthorpe, K. Hoyanagi, P. Blum and the Expedition 317 Scientists: *Proc. IODP* **317**. doi:10.2204/iodp.proc.317.2011
- 12) S. D'Hondt, F. Inagaki, F. C. A. Alvarez Zarikian and the Expedition 329 Scientists: *Proc. IODP* **329**, doi:10.2204/iodp.proc.329.2011
- 13) R. Wagai, M. Kajiura, M. Asano and S. Hiradate: *Geoderma* **241**, 295 (2015).
- 14) Y. Morono, T. Terada, J. Kallmeyer and F. Inagaki: *Environ. Microbiol.* **15**, 2841 (2013).
- 15) E. Bonatti, T. Kraemer and H. Rydell, "Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits" in *Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor*, edited by R. H. David, p. 149-166 (National Science Foundation, 1972).
- 16) J. M. Broadus: *Science*. **235**, 853 (1987).
- 17) Y. Maeno and Y. Nakayama: *App. Phys. Lett.* **94**, 012103 (2009).

## 著者紹介



### 浦本豪一郎

高知大学海洋コア総合研究センター 特任  
助教（卓越研究員）

E-mail: uramoto.go@kochi-u.ac.jp

専門：堆積学

#### 【略歴】

2010年千葉大学大学院自然科学研究科地球生命圏科学専攻博士後期課程修了，博士（理学）。同年早稲田大学理工学研究所・客員研究員，2011年海洋研究開発機構高知コア研究所・ポストドクトラル研究員，2014年海洋研究開発機構高知コア研究所・日本学振興会特別研究員（PD），2016年11月より現職。



### 諸野祐樹

海洋研究開発機構高知コア研究所・主任研究員

E-mail: morono@jamstec.go.jp

専門：地球微生物学

#### 【略歴】

2004年東京工業大学大学院生命理工学研究科生物プロセス専攻博士後期課程修了，博士（工学）。同年産業技術総合研究所・特別研究員，2006年海洋研究開発機構高知コア研究所・研究員，2010年より現職。

# Discovery of ferromanganese microparticles in deep-sea oxic sediments: interdisciplinary approach and future perspectives

**Go-ichiro URAMOTO** Center for Advanced Marine Core Research, Kochi University, Monobe B200, Nankoku, Kochi, 783-8502, Japan

**Yuki MORONO** Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, Monobe B200, Nankoku, Kochi, 783-8502, Japan

**Abstract** Manganese is the third most abundant metallic element, after iron and titanium, in the Earth's crust, and ferromanganese minerals are sensitive to changes in redox condition. Assessing the formation and preservation of ferromanganese minerals is important for understanding the global cycles of manganese and numerous associated trace elements. The most extensive manganese mineral deposits occur on abyssal plains, including those below open-ocean gyres. However, the extent of ferromanganese minerals buried in subseafloor sediments remains unclear. By using high-resolution and high-precision interdisciplinary techniques including synchrotron-based X-ray analyses, we found abundant ( $10^8$ – $10^9$  particles  $\text{cm}^{-3}$ ) micrometer-scale ferromanganese mineral particles (Mn-microparticles) in the oxic pelagic clays of the oceanic gyre region. From the global distribution of Mn-microparticles, we estimated the number of Mn-microparticles to be  $1.5$ – $8.8 \times 10^{28}$  particles, which accounted for 1.28–7.62 Tt of manganese. This estimate is at least 2 orders of magnitude larger than the manganese budget for manganese nodules on the seafloor. Along with the examination of manganese input, formation, and preservation, we documented new insights into the global budget of metallic elements in the abundant Mn-microparticles present in deep subseafloor environments. This paper introduces significance of the discovery of Mn-microparticles in deep-sea sediments and discusses future perspectives on the application of synchrotron-based X-ray analyses to the environmental sediment samples.