

Shima ~~Makoto~~ and A. Okada (1974)
Scientific Report of the Institute of Physical and
Chemical Research 50, 455-164

理化学研究所報告

Study on the manganese
(viii) Unhomogeneous
distribution of manganese

DOE SMOK
SCRCODE A248

第50巻 第4号

1974年7月

論文

(X)

UDC: 54.01

マンガン団塊の研究 (VIII)

マンガン団塊の化学成分の不均一性について*

島 誠**, 岡田 昭彦***

1974年5月14日(昭和49)受理

西太平洋地域で採集したマンガン団塊について、既報と同様に、団塊の鉱物学的、化学的研究を行なった。鉱物学的な研究は、顕微鏡観察、粉末X線回折、示差熱分析および赤外吸収スペクトル測定で行ない、化学的研究では、マンガン、鉄のほかに、ニッケル、銅、亜鉛、鉛、コバルト、ビスマス、チタン、バナジウムおよび希土類元素の分析を行なった。化学元素の分布の検討を、呈色密着印画法やX線マイクロアナライザーで行ない、それらの不均質な分布を見出した。また、団塊の地域的な特徴を検討しても、化学組成が不均質である場合も見い出せた。これらの結果は、画一的な団塊成因論に代わって、より複雑な成因を考える必要を暗示していると考えられる。

まえがき

新しい海底資源の一つとして有名なマンガン鉄酸化物は、通称、マンガン団塊、または、マンガン瘤と呼ばれており、海底で共生している重晶石、燐灰石、海緑石および粘土鉱物などと共に、自生鉱物の一種である。マンガンを主成分とするこの種の鉱物は、結晶化したものが少なく、非晶質の酸化物または水酸化物が主要な構成物となっており、産状も海底に広く分布しているが、その形態は、団塊状のもの、殻状のものなど一定ではない。化学成分の変動も大きく、特に微量成分の含有量も、分析例が多くなると共に、複雑な様相を示し、単純な物質

でないことがわかりはじめてきた。著者らは、1968年以来マンガン団塊の研究を行なってきた⁽¹⁾が、その不均一性のために、画一的な生成機構や成因論を検討するのが困難であった。したがって、入手した試料のおもな物性を研究し、順次発表してきた⁽²⁾。今回の報告は、新しく入手した試料について、鉱物学的な検討および化学分析などを行ない、特に微量成分については、新しく希元素の含有量も分析した。次いで、主に化学成分の不均一性の問題について討論した。問題は大別して、二つに分け、一つは、マンガン団塊を構成する組織内部の微小構造に伴う成分の変化についてであり、他は、マンガン団塊を産する海底の沉天洋的な規模での地域的な変化について考察した。いずれの場合にも、試料の数が少ない

* Study on Manganese Nodule (VIII), Unhomogeneous Chemical Distribution of Manganese Nodule.

** SHIMA Makoto (理研 地球化学研究室, 海洋計測工学第二研究室 (兼))

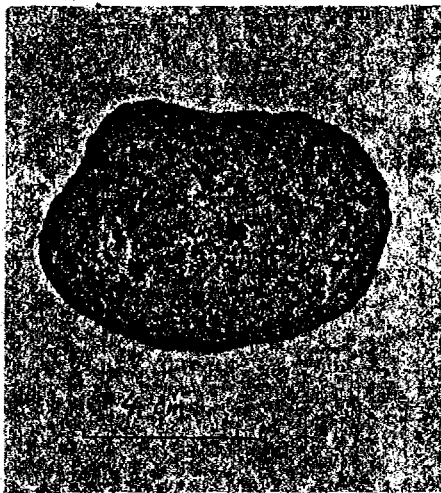
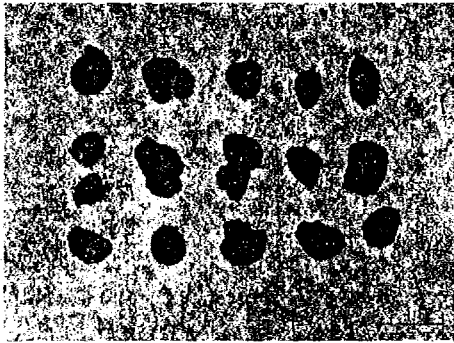
*** OKADA Akihiko (理研 地球化学研究室)

(1) 島 誠, 岡田昭彦: 岩石鉱物鉱床学会誌, 60, 47, 昭43 (1968).

(2) 岡田昭彦, 島 誠: 同上, 61, 41, 昭44 (1969);

岡田昭彦, 岡田卓也, 島 誠: 同上, 68, 199, 昭48 (1973).

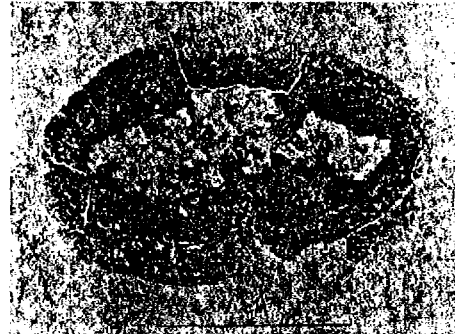
体状、卵形などがあり、これは中心核の形状や中心核の個数などに支配される結果と考えられる。また複数の団塊がゆ着して、アレイ状、ぶどう状などの形体を呈するものもある。色調は褐色ないし黒褐色で土状を呈し、団塊表面は、無数の樹枝状、乳頭状、ぶどう状の小さな突起で覆われている。第3図に団塊のいくつかを示す。



第3図 団塊の外観図
(上は 12-2-A, 下は 20-3-7 試料)

試料 CM-10-A の大きさは $20\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ で、ほぼ楕円体状を呈し、少量のカルサイト、燐灰石、モンモリロナイト、石英を含むゼオライト質の扁平な核を中心として、マンガン鉄酸化物相が、コロフォルム状に成長している。部分的には、波状に層状成長している部分もある。この模様を第4図に示してある。試料の薄片を作り、透過光の下で観察すると、大部分が非晶質の赤褐色ないし暗赤褐色のマンガン酸化物の薄層が集積し、その間に非晶質で黄色ないし褐色の鉄酸化物が断片状に存在している。

次の試料 CM-11-A は直径 15 mm の球状を呈し、ゼオライト質の核を中心として、マンガン鉄酸化物の累層



中心白色部分はゼオライトで周囲をマンガン鉄酸化物が殻のように包んでいる状況

第4図 団塊の薄片観察図 (CM-10-A 試料)

で形成されている。表面は、微小なマンガン鉄酸化物の突起で覆われている。CM-13-A の試料は、生物遺骸の集積したカルサイト、アラゴナイト質の中心核の表面をマンガン鉄酸化物が層状に覆っている。大きさは $30\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ で、マンガン鉄酸化物相は、部分的に、コロフォルム状、ぶどう状を呈している。CM-14-A 試料は板状のゼオライト質の中心核上にマンガン鉄酸化物相がコロフォルム状に生成したもので、大きさは $35\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のものである。CM-15-A 試料は少量のイライト、モンモリロナイト、燐灰石、石英などを含むゼオライト質の中心核を有し、マンガン鉄酸化物相が周囲を包んでおり、外観は亜鈴状の団塊で、大きさは $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ である。試料 CM-16-A は、 $20\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の大きさの卵状の団塊であり、試料 CM-17-A は、石灰質軟泥中のマンガン団塊破片である。CM-18-A 試料は扁平な亜鈴状の団塊で、 $25\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の大きさである。マンガン鉄酸化物相中には、コロフォルム状の組織が観察される。OC-1 試料の大きさは $90\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ で、表面はぶどう状の突起で包まれている。団塊は脆く、亀裂に沿って粘土質の細脈がはいっている。コロフォルム状のマンガン鉄酸化物相の層間には微粒の石英、長石、粘土、火山岩の破片などを含んでいる。12-2-A 試料は、中心核が微粒の石英、長石を含むゼオライト質の物質でできており、 $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ の大きさの偏球状の団塊である。マンガン鉄酸化物相は、コロフォルム状や、層状に累積しているが、局部的にゼオライトが密集している部分も見られる。数ある団塊の中には、複数の団塊がゆ着している例もあり、第3図のように見える。試料番号が 15-3-7 と付されているものは、亜鈴状の団塊で、表面は、無数の微小な突起で覆われている。中心核は、多数の火山岩片を含む凝灰質の物質であるが、大部分は風化して粘土化している。中心核に近いマンガン

ために、決定的なことは結論できないが、非常に変化に富んだ分布を示しており、団塊生成の複雑な因子の多いことを予想させる結果となった。

実験方法および結果

1. 試料について

入手した試料は、東京大学海洋研究所に所属する白鳳丸で採集され、同所の坪田助教授から供給されたもの、ならびに日本鉱業株式会社で、南太平洋探査の機会に採集し、同社百瀬技師を通じて提供されたものである。このほかに、資源協会および東海大学海洋学部から供給さ

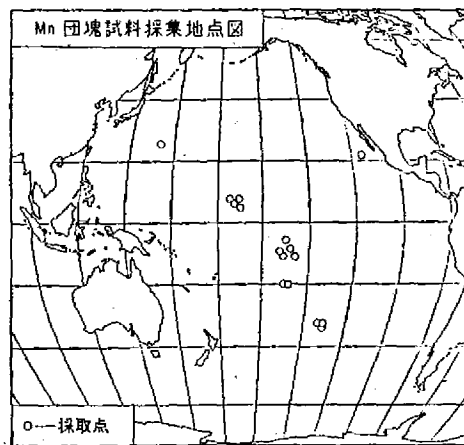
れた試料についても、同時に研究した。試料の採集地点などは、第I表にまとめて示してある。また採集地点を図にして示すと第1図のようになる。

次にマンガン団塊の形状についてのべる。団塊の形状は、中心核の周囲をマンガン鉄酸化物が包んでおり、その横断面を示すと、第2図のようになる。この種の構造は、極めて普通の球状瘤にみられるもので、中心核には火山岩またはその風化物であるペラゴナイトや粘土または鮫の歯のような化石などがはいっている。時には、中心核もマンガン鉄酸化物であり、これを同心円状にとりまいたものもある。外観には一般に球状、偏球状、楕円

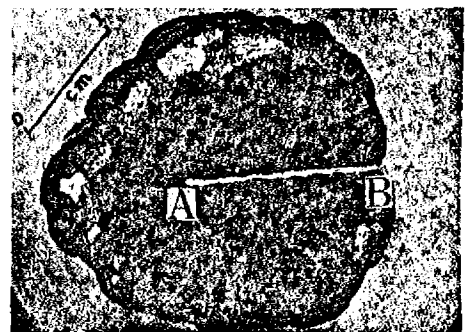
第I表 西太平洋地区産のマンガン団塊

試料番号	採集位置		深さ(m)	採集年月日	試料提供者
CM-10-A	150°33'W	13°55'S	3755	1970. 9. 3	日本鉱業 百瀬技師
CM-11-A	150°38'W	14°03'S	3760	1970. 9. 4	
CM-13-A	145°38'W	17°15'S	1200	1970. 9. 10	
CM-14-A	149°18'W	13°34'S	4520	1970. 9. 12	
CM-15-A†	—	—	—	1970. 9. 13	
CM-16-A	170°21'W	8°04'N	5425	1970. 9. 22	
CM-17-A	170°50'W	10°18'N	4550	1970. 9. 23	
CM-17-B	170°50'W	10°18'N	4550	1970. 9. 23	
CM-18-A	175°43'W	12°00'N	5340	1970. 9. 25	
OC-1	114°06.5'W	21°29'N	3800	1969. 7. 8	
TK-1	145°02'E	26°11'N	1107	—	
12-2-A	146°02.5'W	11°00.7'S	4934	1971. 12. 11	東京大学海洋研究所 坪田助教授
15-3-7	148°01.2'W	20°23.4'S	4630	1971. 12. 19	
15-3-10	148°01.2'W	20°23.4'S	4630		
20-3-7	138°39.7'W	35°04.5'S	4874	1971. 12. 24	
20-3-10	138°39.7'W	35°04.5'S	4874		
20-3-26	138°39.7'W	35°04.5'S	4874		

† CM-11-A の近海

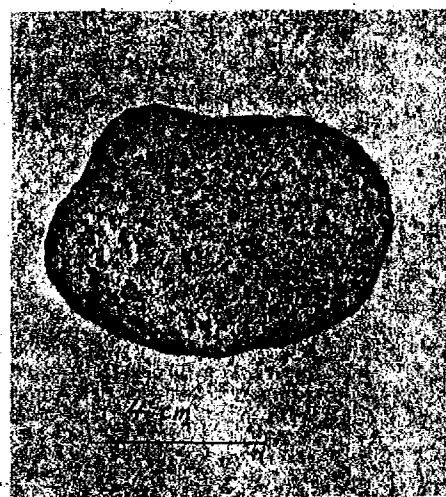
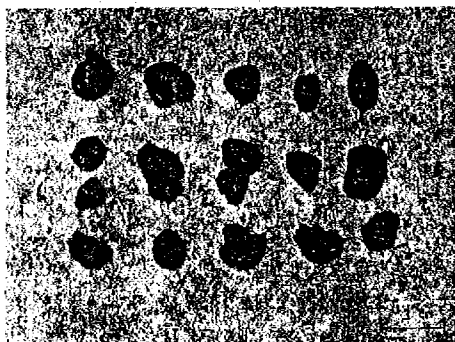


第1図



第2図 団塊横断面図 (TK-1 試料)

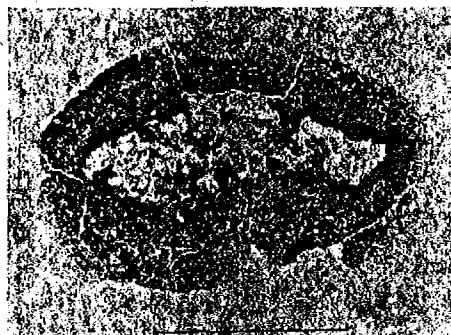
体状、卵形などがあり、これは中心核の形状や中心核の個数などに支配される結果と考えられる。また複数の団塊がゆ着して、アレイ状、ぶどう状などの形体を呈するものもある。色調は褐色ないし黒褐色で土状を呈し、団塊表面は、無数の樹枝状、乳頭状、ぶどう状の小さな突起で覆われている。第3図に団塊のいくつかを示す。



第3図 団塊の外観図
(上は 12-2-A, 下は 20-3-7 試料)

試料 CM-10-A の大きさは $20\text{ mm} \times 13\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ で、ほぼ楕円体状を呈し、少量のカルサイト、磷灰石、モンモリロナイト、石英を含むゼオライト質の偏平な核を中心として、マンガン鉄酸化物相が、コロフォーム状に成長している。部分的には、波状に層状成長している部分もある。この模様を第4図に示してある。試料の薄片を作り、透過光の下で観察すると、大部分が非晶質の赤褐色ないし暗赤褐色のマンガン酸化物の薄層が集積し、その間に非晶質で黄色ないし褐色の鉄酸化物が断片状に存在している。

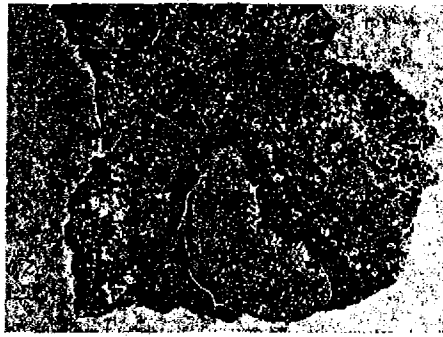
次の試料 CM-11-A は直径 15 mm の球状を呈し、ゼオライト質の核を中心として、マンガン鉄酸化物の累層



中心白色部分はゼオライトで周囲をマンガン鉄酸化物が殻のように包んでいる状況

第4図 団塊の薄片観察図 (CM-10-A 試料)

で形成されている。表面は、微小なマンガン鉄酸化物の突起で覆われている。CM-13-A の試料は、生物遺骸の集積したカルサイト、アラゴナイト質の中心核の表面をマンガン鉄酸化物が層状に覆っている。大きさは $30\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ で、マンガン鉄酸化物相は、部分的に、コロフォーム状、ぶどう状を呈している。CM-14-A 試料は板状のゼオライト質の中心核上にマンガン鉄酸化物相がコロフォーム状に生成したもので、大きさは $35\text{ mm} \times 25\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ のものである。CM-15-A 試料は少量のイライト、モンモリロナイト、磷灰石、石英などを含むゼオライト質の中心核を有し、マンガン鉄酸化物相が周囲を包んでおり、外観は垂鈴状の団塊で、大きさは $15\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ である。試料 CM-16-A は、 $20\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の大きさの卵状の団塊であり、試料 CM-17-A は、石灰質軟泥中のマンガン団塊破片である。CM-18-A 試料は偏平な垂鈴状の団塊で、 $25\text{ mm} \times 20\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の大きさである。マンガン鉄酸化物相中には、コロフォーム状の組織が観察される。OC-1 試料の大きさは $90\text{ mm} \times 80\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ で、表面はぶどう状の突起で包まれている。団塊は脆く、亀裂に沿って粘土質の細脈がはいっている。コロフォーム状のマンガン鉄酸化物相の層間には微粒の石英、長石、粘土、火山岩の破片などを含んでいる。12-2-A 試料は、中心核が微粒の石英、長石を含むゼオライト質の物質でできており、 $12\text{ mm} \times 12\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ の大きさの偏球状の団塊である。マンガン鉄酸化物相は、コロフォーム状や、層状に累積しているが、局部的にゼオライトが密集している部分も見られる。数ある団塊の中には、複数の団塊がゆ着している例もあり、第3図のように見える。試料番号が 15-3-7 と付されているものは、垂鈴状の団塊で、表面は、無数の微小な突起で覆われている。中心核は、多数の火山岩片を含む凝灰質の物質であるが、大部分は風化して粘土化している。中心核に近いマンガン



中心核は凝灰岩質物質でその周囲をマンガン鉄酸化物で層状に包んでいる。その最外殻の付近に魚卵状や小球状の構造が見られる
第5図 団塊薄片の顕微鏡写真図 (15-3-7 試料)

鉄酸化物相は、層状に集積しているが、外殻付近ではコロフォラム状の組織に加えて、小胞状、魚卵状を呈する部分が多く見られる。第5図はその様子を示す顕微鏡写真である。マンガン鉄酸化物相中には、微粒の石英、長石、輝石などが散在しているのが観察できる。15-3-10の試料は15-3-7試料に類似している団塊で、大きさは50mm×30mm×30mmの亜鈴状の外観を呈している。20-3-7の試料は、大きさ90mm×80mm×50mmのやや扁平な球状を呈したもので、表面は多数の乳頭状突起が見られる。中心核は、ゼオライト、モンモリロナイトからできており、少量の石英、長石、燐灰石などが混在している。また中心核の内部には、マンガン鉄酸化物相が

鉱染状にしみ込んでいる。外殻のマンガン鉄酸化物相は、コロフォラム状に成長し、厚さは1~1.5cmの層となっている。この層の中には、微粒の石英、モンモリロナイトおよびゼオライトがはいっている。20-3-10試料は、20-3-7試料に類似した試料で、80mm×50mm×50mmの大きさの楕円体状の団塊である。20-3-26試料は、内部に2個の中心核を有する偏球状の外観を呈するものである。表面には、多くの乳頭状突起が見られ、マンガン鉄酸化物相中にはコロフォラム状の組織が著しく発達しており、自形のゼオライトの結晶が数多く分布している。

本報告の試料は、すべて中心核を有する団塊であるが、マンガン団塊と称しているマンガン鉄酸化物の産状にはこのほかに、殻状に岩石や粘土の表面に、平面状に積み重なった1枚の層状のものもある。また、直径が数μm くらいの小粒で、いわゆる赤粘土の中や海水中に分散しているものもある。この種の試料については、すでに二、三の報告を行なった。

2. 化学分析について

マンガン団塊の化学成分を検討する場合には、全体の平均値として取り扱う場合と、団塊内の組織について局部的に取り扱う場合に分けて処理することが必要である。前者の場合については、通常、団塊の中から黒褐色のマンガン鉄酸化物相だけを選別して取り出して化学分析

第II表 西太平洋地区産のマンガン団塊化学成分表

試料番号	塩酸可溶部 (%)							平均試料 (%)			塩酸不溶部 (%)	灼熱減量 (%)
	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Pb	Ti†	V†	Bi†		
CM-10-A	17.0	13.7	0.47	0.31	0.26	0.069	0.053	0.80	0.030	0.005	9.0	24.5
CM-11-A	17.4	13.2	0.48	0.38	0.26	0.068	0.053	>1.0	0.026	0.005	6.4	25.9
CM-13-A	2.3	2.2	0.05	0.09	0.008	0.015	0.017	—	—	—	1.1	4.2
CM-14-A	16.8	18.0	0.37	0.36	0.21	0.055	0.051	>1.0	0.025	0.005	9.4	25.8
CM-15-A	19.4	10.6	0.65	0.28	0.43	0.071	0.043	>1.0	0.022	0.004	13.9	22.1
CM-16-A	21.1	10.0	0.73	0.25	0.66	0.085	0.053	0.49	0.025	0.006	10.5	22.1
CM-17-A	19.7	12.3	0.52	0.42	0.36	0.068	0.068	0.90	0.026	0.006	4.3	26.3
CM-17-B	19.0	12.5	0.49	0.36	0.31	0.065	0.055	—	—	—	6.7	26.6
CM-18-A	22.2	13.4	0.43	0.35	0.24	0.065	0.061	0.70	0.038	0.006	15.2	17.6
OC-1	23.1	12.0	0.68	0.13	0.43	0.13	0.054	0.21	0.034	0.004	15.7	16.7
12-2-A	20.6	6.9	0.98	0.22	0.73	0.097	0.026	0.32	0.030	0.003	12.2	25.2
15-3-7	16.3	17.3	0.35	0.48	0.12	0.046	0.095	>1.0	0.015	0.005	13.8	18.9
15-3-10	16.2	17.9	0.42	0.52	0.13	0.055	0.077	>1.0	0.021	0.005	12.7	19.2
20-3-7	17.5	15.8	0.39	0.43	0.11	0.046	0.099	0.48	0.037	0.007	15.6	19.2
20-3-10	19.0	15.8	0.50	0.42	0.18	0.064	0.12	0.68	0.030	0.008	12.4	18.9
20-3-26	16.0	14.3	0.42	0.32	0.15	0.051	0.083	>1.0	0.044	0.011	13.6	26.2

† 発光分光分析法による結果

を行なう。取り出した試料は、メノー乳鉢などで粉碎し、よく混合して平均試料とし、その一部を秤量する。次いで、約 300°C に加熱して、揮発成分（おもに水分）、を除去した後に、3N 塩酸と、数滴の 30% 過酸化水素水を加えて、試料を溶解する。塩酸溶液に不溶の粘土類などのケイ酸塩類をロ別し、塩酸可溶性成分について、原子吸光分析法を用いて分析する。⁽³⁾ 主要な化学成分として、マンガン、鉄を微量成分として、ニッケル、コバルト、銅、亜鉛および鉛を分析する。その結果は、第 II

表にまとめて示してある。第 II 表の中のビスマス、チタンとバナジウムは、上述の湿式分析法によらず、平均粉末試料を直接発光分光分析法（島津 GE100 使用）により、定量分析した結果である。また前記の平均粉末試料の一部は、希土類元素の分析の目的でも使用した。希土類元素の分析法は、Ge(Li) 検出器を利用した放射化分析によった。⁽⁴⁾ 半定量分析を行なった元素は、La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, および Lu で、得た結果を第 III 表に示してある。

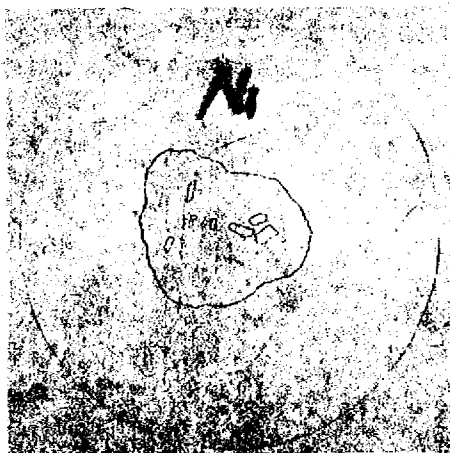
第 III 表 団塊中の希土類元素含有量

試料番号	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	深さ (m)
TK-1	140	510	118	20	5.0	3.4	10	2.0	1107
CM-13-A	230	1017	170	30	6.5	5.1	25	4.0	1200
OC-1	330	1085	324	58	14.0	11.0	31	5.1	3800
CM-17-A	220	605	310	66	13.0	10.1	22	3.5	4550
CM-16-A	350	1255	352	61	15.0	11.2	20	3.5	5125

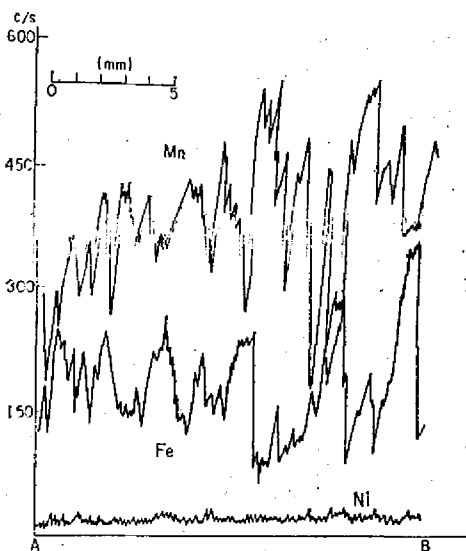
(単位 ppm)

次に団塊内の局部について、元素の分布を検討するために、コンタクトクロマトグラフ法と、測線に沿って X 線マイクロアナライザー法による分析を行なった。前者は第 1 報⁽³⁾にのべたように、団塊の横断試料の表面を研磨して平滑な面をつくる。この面に、東洋ロ紙 5A に塩酸 (0.1~1N) を含ませたものを密着させる。塊の表面は腐蝕され、溶出した元素はロ紙に移行し、密着印画ができる。この密着印画の上にジメチルグリオキシムのアルコール溶液 (1%) と、40% のフォルムアルデヒド溶液の混液を吹き付ける。ロ紙上のニッケルは、赤色に着

色し、第 6 図のように分布図ができる。図の中の大きな円形はロ紙であり、団塊の横断面内に点状に分布している黒い小部分がニッケルの存在していた位置を示している。横断面内に四角形で示す部分は、中心核となっているパラゴナイトや、風化した火山岩およびガラス物質の



第 6 図 団塊横断面上で得たニッケル分布のコンタクトクロマトグラフ図



第 7 図 団塊横断面上での元素分布状況を X 線マイクロアナライザーで測定した図 (第 2 図の A, B と一致する場所)

(3) 岡田昭彦, 島 誠: 日本海洋学会誌, 26, 29, 昭 45 (1970).

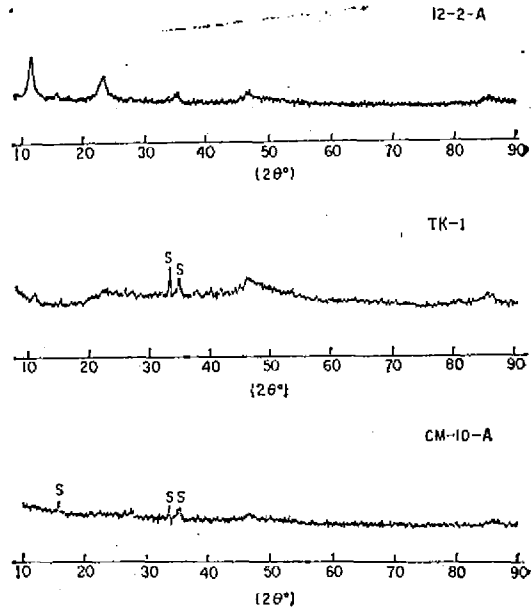
(4) GORDON, G. E., RANDLE, K., GOLES, G. G., CORLISS, J. B., BENSON, M. H., and OXLEY, S. S.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 369 (1968).

存在位置である。なお、ニッケルの呈色反応を行なうときに加えるフォルムアルデヒドは、2価の鉄の呈色反応による妨害を避ける遮蔽剤である。

X線マイクロアナライザーを利用する方法では、⁽⁵⁾ 第2図に示した測線(A-B)に沿って、マンガン、鉄、および微量成分のニッケルについて分析を行なった。得た結果を第7図に示す。縦軸には含有量の変動が表示されており、横軸には走査線上のAからBに至る位置が示されている。

3. X線回折について

マンガン団塊の研究手段の有力な一つの方法に、粉末X線回折法があり、鉱物の同定が行なわれてきた。⁽⁶⁾ 前報までに報告してきたように、この方法で、トドロキ石、パーネス石、 δ -MnO₂などの鉱物が、団塊の中で検出できた。しかし、通常入手できるマンガン団塊の大半の試料の場合、非晶質物質が多く、結晶回折線を検出できるものは数が少ない。本報告の試料も、従来報告してきたものと同様の回折線が得られており、その代表的なものを第8図に示す。第8図は試料番号12-2-A, TK-1, および CM-10-A の順序に並べて示してある。12-2-Aには、トドロキ石の回折線がやや明瞭に見出されており、TK-1では δ -MnO₂のピークが認められる。このほかに11.5°に認められるピークは、トドロキ石に存在するピークであり、TK-1にはトドロキ石が共存する可能性がある。CM-10-Aでは δ -MnO₂のみのピークが不明瞭ながら認め得る。また第8図の中にあるピークで、Sと付してあるピークは、試料中に混在する粘土鉱物などのケイ酸塩鉱物に由来するもので、マンガン鉱物ではないと考えている。マンガン団塊の粉末X線回折の場合には、通常の結晶度のよい他の鉱物を検討する時に比べ、回折線が幅広くなって、鉱物の同定に困難を伴うことが多い。これらの測定は、第1報以来、条件を同一にして行なってきており、30 kV, 10 mA, FeK α , Mn

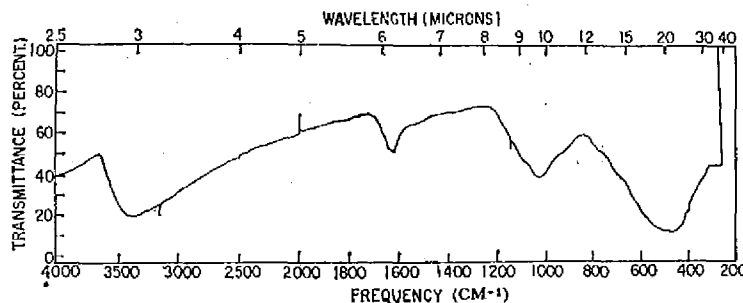


第8図 団塊のX線回折図の例

フィルターを使用し、発散スリット 2 1/2°, 散乱スリット 2 1/2°, 受光スリット 0.4 mm, 時定数 4 sec, 走査速度 0.5°/mm を標準の条件としている。したがって、前報の回折線図との照合が容易に行ない得る。

4. 赤外吸収スペクトルについて

マンガン団塊中に存在を予測されているマンガン水酸化物、または水和物を検討するために、著者らの試料はすべて赤外吸収スペクトルを測定している。⁽⁷⁾ 第9図には Perkin-Elmer 52 の赤外分光器で得た結果の一例を代表として示してある。従来の報告および本研究の試料で得られた赤外吸収スペクトルは、いずれの試料の場合にも、ほとんど同様のもので第9図で代表できる。この図からマンガンの水酸化物が存在していることは推定できる。



第9図 団塊の赤外吸収スペクトルの例 (TK-1 試料)

(5) SHIMA, M.: *Chem. Geology*, **1**, 77 (1966).

(6) 岡田昭彦, 水口忠行, 島 誠: *日本海洋学会誌*, **28**, 39, 昭47(1972).

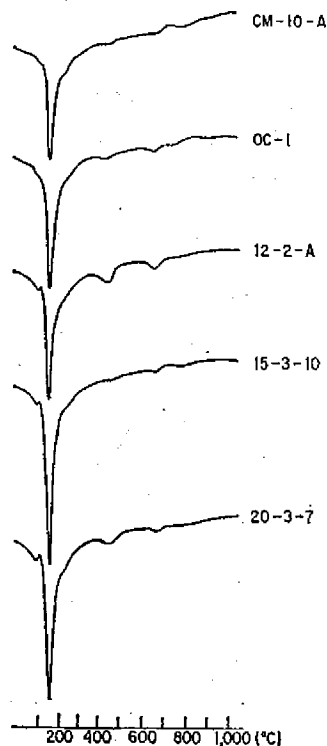
(7) OKADA, A., OKADA, T., and SHIMA, M.: *Sci. Papers I. P. C. R.*, **66**, 178 (1972).

図 似 る 夕

る。示にいでる。産で: 異検れ

5. 示差熱分析について

第10図には、団塊の示差熱分析曲線の代表例を示す。図からわかるように、団塊の示差熱分析曲線は、非常に似た形を示し、100~200°Cで明瞭なピークが観察される。このピークは、試料中の水分の放出による吸熱ピークである。



第10図 団塊の示差熱分析曲線の例

考 察

団塊の化学成分の内、微量成分の分布について考察する。第7図に示すニッケルの分布は、団塊の中心部分から外殻にわたって、AB線上でほとんど一様な含有量を示す結果である。このような均一分布は、ニッケル以外にウランの分布をフィッシュトラック法で検討したさい⁽⁸⁾にも見られた。しかし、ニッケルの分布には第6図で指摘するような不均質の分布も、数多く認められている。このような二つの異なったニッケル分布の違いは、産状または、産地による特徴とは考えられず、同一地点で採集した団塊でも、個体が異なるとニッケルの分布が異なる場合が多い。ニッケル以外の微量成分についての検討はまだだが、ニッケルを微量成分の代表として考えれば、少なくとも微量成分の分布に著しく不均一なこと

(8) 矢吹英雄, 島 誠: 理研報告, 47, 27, 昭46 (1971).

がある点は確実である。この現象を解釈する方法として次のような考察を試みる。団塊が生成される初期には、ニッケルは一様に均質に分布していたと仮定し、その後、団塊を構成する主要な鉱物であるマンガン鉱物の続成作用によって、団塊内での元素の再配分、または移動が起きたと考えることができる。しかし、マンガン鉱物の続成作用の進化の度合を、団塊の結晶度と比例するものとしてみると、粉末X線回折線の強く出るような、いわゆる結晶度の比較的高いと考えられる団塊で、必ずしも、第6図のような試料ばかりでなく、第7図にみられるような均質な分布を示す場合も多い。したがって、続成作用に伴う元素の再配分を考える方法も、満足すべきものではない。

団塊中のニッケルは、宇宙空間物質に由来するとの仮説もあって、不均質な分布をするのは供給される時の物質の粒の大きさによっても考えられる。しかしながら、同一地点で採取された団塊で、均質なニッケルの分布を示すものがある。供給された物質が団塊ごとに、一つには不均質に、ほかには均質に供給されるための条件を満たす機構は考えられない。

次に、主要な化学成分であるマンガンと鉄の分布についても、第6図にみられるように、団塊内部においては不均質に存在している。両元素の増減の様相は、逆相関関係にあって、マンガンの多い部分には、鉄の含量は少なくなる。通常、団塊では、中心核をとりまいて、マンガンを主成分にする層と、鉄に富んだ層とが、同心円状に交互に存在しているので、マンガンと鉄が、同一の塊の中に均質に分布しているわけではない。この現象を説明するためには、団塊生成に伴う供給元素(マンガンおよび鉄)の変動が主な原因として考えられているが、それらの周期などについて、団塊ごとに変化があり、確実な要因は不明である。ただ、多くの測定結果を総合してみると、マンガンに富んだ層には、微量成分のニッケルと銅が多くなり、鉄に富んだ層にはコバルトが多く含有されている現象は認められる。⁽⁹⁾このような主要化学成分と、それに随伴する微量成分との間の、特徴ある相関関係の原因については次のようなことが提言される。マンガンおよび鉄の沈殿作用に伴う環境において、特徴ある微量成分の化学的な性質が、主要成分の性質と類似していて、随伴して沈積するという考え方である。たとえば、マンガンの沈積の環境では、ニッケルや銅が、より多く伴って沈積しやすいと考える。しかし、第6図に示されるようにマンガンに富んでいる部分と、鉄に富んでいる部分で、ニッケルの分布は、ほぼ同じである現象も観察される。

また、団塊の化学成分を取り扱うときに、二つの元素の存在比、たとえば、Mn/Feとか、Ni/Mnなどを用いて議論することがよく行なわれる。しかし、この方法をとるとしても、いわゆる平均試料については可能であるが、団塊内における化学元素の不均質な分布をみると、このような元素比を取り扱う方法も限界があると考えられる。

団塊の化学成分と地域性との関連について、特に太平洋海域を代表として考察する。1965年にメローは、⁽⁹⁾太平洋の各地点で採取した団塊の化学分析結果を集めて、微量成分と、主要なマンガンおよび鉄などの含有量に基準を求め、いくつかの特徴ある地域に分類した。たとえばハワイ南方の東南太平洋地区での団塊には、ニッケルが多く見出され、それ以外の地区の団塊とは区別ができるという説である。この議論に関しては、個々の団塊についての分析結果の求め方、すなわち、どのようにして平均試料を作り、代表値として採用したかなどについて、不備な記載しかない。その上に、限られた数の分析結果から推定して広大な面積の区域を区切っており、推計学的にみても、危険率の高い取り扱い方をしている欠点がある。深海底の試料採取の機会が少なく、分布している団塊の観察も、まだ完全でない状況では、このような欠点はいたしかたない。現在でも、全太平洋地区を通じて利用できる団塊分析結果の数は少なく、数千個以下しか存在していない。その限定された試料を基として、各種の仮説が立てられている現状を注意せねばならない。

従来、太平洋、大西洋、印度洋など、大洋区別にも化学元素またはそれらの比に特徴があり、たとえば太平洋地区の団塊は、Mn/Feが他の海洋地区に比べて高い値を示すとの説がある。しかし、この議論の場合にも、取り扱った試料の数は、わずかに100個以下のデータを基としているにすぎない。より多くの結果を蓄積してからでないと、確実なことはいえないが、本報告の結果を考察すると、たとえばMn/Feの値は、従来の太平洋地区の特徴とされている値の0.6~3.6の中に⁽¹⁰⁾大体は入っている。

微量元素の分布について、含有量と深度との関連がクロナンらによって報告された。⁽¹¹⁾ニッケルと銅は、深さとともに増加し、コバルトは逆になるという説である。本報の場合、浅い地点の試料が少ないが、第II表をみると、このような傾向は存在するようである。希土類元素

についても、団塊の平均試料分析結果から深度依存度が論じられる。希土類元素の含量は、深海底産の団塊に多く存在し、浅海底産の団塊には少なくなる傾向がある。第III表をよりくわしく検討すると、深海底産の団塊には比較的希土類元素が多く、浅海底産の団塊には、それに比べて比較的であるが、軽希土類元素が多くなる傾向が見出せる。希土類元素の分布するパターンについても、たとえば、宇宙空間物質からの供給とか、海底での沈殿作用に伴う分別作用などを原因として考える仮説も立てられるが、分析例も少なく、確かなことはわかっていない。試料採取地点が近接し、しかも、深度が極端に異なるような都合のよい試料が入手できれば、希土類元素のみならず、他の微量成分についても、興味ある議論ができよう。

マンガン団塊を構成している鉱物は、結晶度が低いために判定が困難で問題が多く、いまだに定説がない。多くの研究者によって、比較的認用されている鉱物の種類は、トドロキ石、パーネス石、 δ -MnO₂鉱などであり、そのほかに、10Åマンガン鉱とか、7Åマンガン鉱などの名称を付した分類なども提案された。いずれの場合でも、試料の一部に、上記の鉱物が混入していたと、粉末X線回折法や、顕微鏡下での観察から同定または推定されたものである。団塊を構成する大部分の物質は、いまだに確実にわからない。第8図に示すように、団塊の平均試料の粉末X線回折パターンは、非晶質によくみられるような幅が広い回折線しか与えず、顕著な回折ピークが得られない。しかし、団塊を鉱物学的に研究する手段として、粉末X線回折法は有用であり、含有されている鉱物の見当をつけることが行なわれてきた。第8図に見られる程度の結果から、ごく定性的に、鉱物の種類と、団塊採取点の深度との関連を論じた報告がある。⁽¹¹⁾海底の比較的浅い所で発見される団塊には、パーネス石が多く検出され、深海底産の団塊からは、トドロキ石が多く見出される傾向があるという説である。この種の報告では、同一海域内で検討した研究ではなく、広く分散した試料を単に集めて取り扱ったり、使用した試料の数が少ない場合があつて、信頼度の多い研究ではないことがある。本報告の場合を考えてみても、比較的浅い海域産の試料(TK-1)で、トドロキ石と判定できる鉱物が存在しており、前述の傾向とは一致しない結果となる。

団塊の中に検出できる鉱物と、化学成分との関連についての研究も試みられ、⁽¹¹⁾たとえば、トドロキ石が検出できる団塊では、Mn/Feの値が大きく、かつ、ニッケル含量も高く、逆に、パーネス石に富んだ試料では、Mn/Feの値が低く、コバルトに富むとの報告がある。

(9) MERO, J. L.: "The Mineral Resources of the Sea", Elsevier Publ. Co., N. Y. (1965).

(10) GOLDBERG, E. D. and ARREHENIOS, G.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **13**, 153 (1958).

(11) CRONAN, D. S. and TOOMS, J. S.: *Deep-Sea Res.*, **16**, 335 (1969).

しかし、本報告の結果は、前述のような傾向はほとんどない。この問題も、今後、たくさんの結果が集められた上で、再検討すべきことであろう。

団塊中に存在している各種の化学元素の存在状態についての検討は困難なことで、従来報告が少ない。特に微量化学成分についてのこの種の研究は、まったく行なわれていない。しかし、主要な化学成分、すなわち、マンガンと鉄についての検討は、本報告でも行なったような赤外吸収スペクトル法や、メスバウアー法、磁性の研究および ESCA を利用する方法などで、研究が行なわれはじめてきた。この場合でも、すでに著者らによって報告されてきたように、ごく定性的に水酸化物の形の存在とか、3価の鉄の存在などがわずかに検討できたにすぎない。この種の研究も、今後は発展させて確実な結果を得たいと考えているが、現状では推定の結果しか得られていない。

おわりに

団塊の化学組成は、主要成分のマンガン、鉄、微量成分のニッケルなどで示されるように、著しく不均質に、しかも、それらの存在状態もはっきりしていない分布をしていることがわかってきた。また、鉱物組成についても、非晶質物質が主な構成物であるために、同定に困難さがあり、わずかに共存する鉱物の種類にも、ばらつきがあって、一様でないこともわかってきた。これらの不均質な組成は、団塊の内部構成にのみ見られるだけでなく、産状についても認められる。したがって、従来取り上げられてきたような単純な分布論や、成因論および生成機構などの説を、再検討せねばならない。成因論をとり上げてみても、著者らは数多くの説を整理して、(1) 無機説、(2) 有機説、(3) 生物説などに分類し、団塊生成にはこれらのものが混り合って、複雑な要素でできたものであると推定している。⁽¹²⁾ 団塊の生長速度を

考察してもいろいろの仮定の条件があって、一様に取り上げられぬ点があるにせよ、生長速度が1000年に0.01mmから30mmの速度という幅のある結果が集められる。このような幅のあることも、成因論により複雑な因子があることを推定させる。

成因や生成機構がはっきりしないもう一つの重要な要素として、団塊を形成する元素の供給源もよくわかっていない点が上げられる。たとえば、海底の地質構造線や火山などからの供給、海水からの供給、または海底堆積物からの供給など、数多くの提案が行なわれてきたが、いまだに定説はない。また、団塊の生成しやすい海底の地質との関連についても、いろいろの説があり、赤粘土の役割などが最も重要であるとする案もあった。しかしこの種の研究も、結論を出すまでには、より多くのデータが整ってから慎重に下す必要があり、今後の研究を待たねばならない現状である。

このように、海底に産出するマンガン団塊は、研究報告の増加と共に、その成因や生成機構は複雑で、単純なものでないことがわかってきた。したがって現状では、極力数多くのデータの蓄積を行ない、その結果を総合する必要がある。同時に、海底に共生する他の自生鉱物との関連、および陸上で観察される水成マンガン鉱床、または鉱物の研究なども参考にして、研究を進めねばならない。また模型実験なども高圧の下で試みる必要もある。今後はこのような研究を続け、団塊の解明に努力する心算である。

終わりに、本報告の試料を提供された各位に感謝するとともに、種々ご助力をいただいた当研究室矢吹英雄研究員に厚謝する。また、要した研究費の一部は、文部省総合研究「深海底産マンガン鉄酸化物の基礎ならびに応用に関する研究」によった。記して謝意を表わす。

(12) 鳥 誠: 海洋科学, 4, 54, 昭 47 (1972).

SUMMARY

Study on Manganese Nodule (VIII)

Unhomogeneous Chemical Distribution of Manganese Nodule

Makoto SHIMA and Akihiko OKADA

Mineralogy of manganese nodules collected from the west Pacific Ocean was investigated by optical microscopy, X-ray powder method, differential thermal analysis, and infrared spectroscopy. Chemical analysis was performed on the following elements: Mn, Fe, Ni, Cu, Pb, Zn, Co, Bi, Ti, V, and rare earth elements. Contact chromatographic method and X-ray microanalysis showed that chemical components are unhomogeneously distributed in the section of the manganese nodule. Chemical composition of the manganese nodule also varies with its locality. These results suggest that the origin of the manganese nodule is influenced by various complex factors.
