研究報文

マンガン瘤の研究 (II) 海底面産の試料と深さ 3m の試料との比較

Study on the manganese nodule (II) — Comparison of a manganese nodule collected from the surface of the sea-floor with that collected from a 3-meter deep core

岡田 昭彦 (Akihiko Okada)*

島 誠 (Makoto Shima)*

Abstract: A manganese nodule collected from the surface of the ocean-floor was investigated with the use of X-ray diffraction, electron diffraction, infrared absorption and differential thermal analysis. It was also investigated by chemical analysis and contact chromatographic print method. The results were compared with the data on the previously reported manganese nodule found at a 3-meter deep core.

They showed no remarkable differences, except for the following points: 1) On the X-ray powder diffraction pattern, the surface sample showed 7Å and 10Å lines, but, the core sample did not. 2) On the contact chromatographic print of Ni, the surface sample showed a homogeneous distribution pattern, while the core sample did not.

The authors discuss the differences between the two samples and the source of their manganese components.

1. ま え が き

筆者らは、先に海底面下 3 m の深さで採集したマンガン瘤について報告した (島ら 1968)。このマンガン瘤は、コアの沈積速度から推定して、約百万年前の層より産出したものである。一方、従来の多くの報告の試料は、海底面で採集したマンガン瘤で、現在も生長しつつあると考えられるものである。この種の試料を、東京大学理学部浜口博教授より頂けたので、前報の試料と比較検討をした。本報文の中で、0m 試料とは、海底面で採集したマンガン瘤であり、3m 試料とは、海底面下 3m の深さで採集した試料である。

マンガン瘤の研究では、Barnes (1967) や島 (1968) などを除いて、同一試料を鉱物学的な研究と化学的な研究を共に報告した例は少い。また太平洋の全域について産するマンガン瘤の微量成分の平均値を利用して、区域を分類する試みが、Presley (1967) によって行われた。しかしながら、微量成分を含めて、化学元素のマンガン瘤内での分布が、著しく偏在している例もあり、従来の報告での平均試料の値は、検討しなおす必要がある。

本報文では、0m 試料について、3m 試料と同様に、X 線回折、電子線回折、赤外吸収、熱分析および化学分析を行い、前報の結果と比較検討をした。0m 試料で得た結果は、従来の多くの報告と近似した物質であり、3m 試料とは 2, 3 の点で性質を異にすることが判った。これらの点について報告をする。

* 理化学研究所

2. 試料について

0m 試料と、3m 試料の産地などの記述は、第1表にまとめて示す。0m 試料では、中心部に軽石および風化の著しい火山岩などがあり、これが核となって、その周囲を黒色土状のマンガン層が取りまいており、殻を形成している。第1図は、瘤の横断面を示す。

Table 1. Description of samples.

	0m 試料	3m 試料
緯 度	19°N	19°34'N
経 度	121°W	134°30'E
深 度 (m)	—	5826
試 料 提 供 者	H. Hamaguchi	D. Turkel
備 考	PA19121 の記載あり	採集日1965年8月16日

Fig. 1. Photograph of Mn - nodule (Cross section).

Black and white represent Mn-mineral and clay respectively.

本試料の形が不定なのは、試料が著しく乾燥しており、もろくなっていて表面に割れ目が見られ、容易に崩れる為である。第1図の黒色に見える部分が、主にマンガン酸化物で中心核は白色に見える部分である。試料の大きさは、種々あって、形も円形、腎臓状または粘土などの上に殻が一面に附着したものなどがある。マンガン層の最も厚い部分では、約 3cm に達するものがある。

3. 物理的性質の比較

a) 顕微鏡下の観察：0m 試料の切断面では、マンガン層に、

黒色と黒褐色の層状構造が認め

られる。黒色部は、黒褐色部に比して、層は薄い。マンガンが主成分としている。褐色を帯びた層は、鉄または粘土が増えている部分である。両者は、幾重にも積み重なっており、生成の際の周期的な現象の反映と考えられる。この層状構造を認められない試料も、0m 試料中には散見され、これは前報の 3m 試料と同様なものとなる。中心核を構成している白色～黄褐色の部分（第1図参照）は、風化の著しい軽石や粘土で、粘土鉱物の主なものはいライトである。時に Palagonite らしいガラス物質も認められる。

b) X 線粉末回折：0m 試料のマンガン層は、土状で単結晶の X 線的研究を行うことができないので、粉末回折法を行った。得た結果を第2図に示す。第2図の 0m 試料

Fig. 2. X-ray powder pattern of Mn-nodules and Mn-oxides

は、数が多いので、その代表的なものを4種を示してある。また3m試料およびBirnessiteなども参考のため並記した。0m試料も、定性的には、3m試料と同様に、 δ -MnO₂群に属すると考えられる。しかし、Buserら(1956)が分類したいわゆる10Åのマンガン鉱物と7Åのマンガン鉱物では、前者が0m試料には多く、後者が多い傾向である。このことは、3m試料の結果と異なり、0m試料は、Buserら(1956)やBarnes(1967)などの報告したマンガン瘤の結果と同じことになる。

Fig. 3. Photograph of Mn-nodule using electron microscopy.
($\times 30000$)

0m 試料の結晶度は、3m 試料と同様に結晶度が著しく悪い。

c) 電子線回折：第3図に日立製 HAX 電子顕微鏡で得た 0m 試料を示す。3m 試料および合成 $\delta\text{-MnO}_2$ の観察も同時に行ったが、共に第3図に見られる結果と同じである。粒子は 0.2μ 以下である。第3図の中心部に灰色板状に見える結晶はイライトで、その周囲の黒色粒が、マンガン鉱物である。電子線回折の結果では、マンガン鉱物の結晶度は極めて低く、一般に非晶質のことが多い。得た電子線回折図からの結晶解析も困難で不可能に近い。

d) 赤外吸収スペクトル：Perkin-Elmer 521 の赤外分光器で、赤外吸収スペクトルを測定した。第4図に得た結果を示す。目的は、マンガンの水酸化物または水和物の検出にあったが、0m 試料の結果は全く 3m 試料と同じスペクトルが得られた。前報で述べた理由で、0m 試料中にも、マンガンの水酸化物は、多量存在していないと考えている。

e) 示差熱分析：示差熱分析曲線は、試料 1g を用い、昇温率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。0m 試料では、粘土鉱物の共存により現われると考えられる発熱または吸熱ピークが、2, 3 認められるものもある。粘土のないと考えられる試料では、第5図が得られ、両者の間には殆んど差はない結果となる。

第2～5図を総合してみると、0m 試料と 3m 試料との差は、僅かにいわゆる $10\text{\AA}$, $7\text{\AA}$ の回折線の有無で見られる。両試料共に、結晶度のよいマンガン酸化物が少ないと考えられ、マンガン鉱物としては、Hariya (1961) の $\delta\text{-MnO}_2$ 群に属するものと考えられる。マンガン瘤を構成するマンガン酸化物の鉱物としては、 $\delta\text{-Mn}_2$ 群に属する考え方と異なり、 $\gamma\text{-MnO}_2$ であるとする Gattow ら (1961) の報告もある。本報では、前者の $\delta\text{-MnO}_2$ 群の説を利用した。

Fig. 4. Infrared absorption spectra for Mn-nodules and several minerals.

Fig. 5. Differential thermal analysis curve of Mn-nodules.

Table 2. Chemical composition of Mn-nodules.

マンガン瘤		塩酸可溶部分 (%)					塩酸不溶部分 (%)
		Mn	Fe	SiO ₂	Ti	Ni	
0 m 試料	A	25.5	15.1	3.0	1.5	0.8	12.1
	B	30.4	17.4	1.5	0.5	0.7	19.5
	C	27.3	17.0	2.0	0.5	1.0	—
3 m 試料	1	39.3	28.1	3.4	0.2	2.0	32.0
	2	46.9	0.8	1.5	0.1	1.8	5.4
	3	49.6	0.3	0.8	0.5	0.5	2.3
	4	51.3	0.5	0.5	0.4	0.0	8.5
	5	26.3	4.5	3.3	0.3	0.2	39.0
	6	50.2	0.4	0.7	0.4	0.0	6.2

4. 化学成分による比較

a) 化学分析：分析法は、前報と同じで、塩酸可溶部分について、マンガン、鉄、珪酸、チタンを定量分析した。またニッケルは微量成分であるが、主要化学成分と同じ表に並記した。ニッケルの分析は、ジメチルグリオキシム法によった。分析結果を第2表に示す。0m 試料の分析した場所は第6図の示す位置である。なお、第2表には、3m 試料の結果も示してあるが、これは前報のものを用いた。

b) ニッケルの分布：呈色密着印画法により、ニッケルの分布を検討した。第6図に

得た結果を示す。作製の方法は、前報で述べた。第6図の灰色の部分が、ニッケルの存在を示し、白色部分は、ニッケルのない部分である。ニッケルの存在の部分は、マンガン層に限定されている。

主要化学成分およびニッケルの含有量について、0m 試料は、中心核附近と、外殻部とで大差ないことがわかる。またニッケルの分布図でも、マンガン層に比較的一様に分布している。3m 試料の場合には、化学成分の変動も著しく、またニッケルの分布も中心部に濃集する傾向があった。

次に、0m 試料の層状構造に伴う化学成分の変化は、局部発光分光分析により定性的にであるが、黒色層は、黒褐色層に比べて、マンガンおよびニッケルの濃集がみられる。第2表では、分析試料を取り出す時に、両層を分けることが、できないので、平均的な値として表示した。

Fig. 6. Sampling position of Mn-nodule and chromatographic contact print pattern of nickel.

5. 考 察

マンガン瘤の生長速度を測定することは、fission track 法で可能であり、前報で 3m 試料につき、 $0.03\text{mm}/10^3$ 年の値を報告した。しかし 0m 試料では、対照としたガラス物質の風化が著しく、測定ができなかった。

両試料で得た結果をまとめてみると、元素の分布状況など 2, 3 の点を除き、大差のないことになる。このことから、次のような議論ができる。3m 試料は、V-120 のコアの沈積速度から推算して、約百万年前に生成したものであり堆積物中に入ってから、その生長を止めたと仮定する。これに反して、0m 試料は、現在海底で生長しつつあるものと考えられる。両者の性質に大差ないことは、海底の環境では、マンガン瘤を構成するマンガン鉱物などが、百万年経過しても、大きな変化のないことになる。

また、3m 試料が堆積物中でも生長し続け、0m 試料と同様に生成されていると考えることもできる。この仮定に立つと、マンガン瘤の生長について、従来考えられてきた海底面でのマンガン濃集およびその沈積機構を、3m の深い堆積物中でも行われていると考えねばならない。深い堆積物中では、マンガン瘤の生長に必要なマンガンの供給量に限界があると考えられる。

マンガン瘤を構成しているマンガン鉱物で、Buser ら (1956) のいわゆる $10\text{\AA}$, $7\text{\AA}$ のマンガン鉱物がある。0m 試料ではこれらが認められるが、3m 試料では認められていない。マンガンや鉄の酸化物などの X 線回折線から、 $7\text{\AA}$ や $10\text{\AA}$ の線が認められる場合、

通常アルカリ元素などの配位した例が多い。マンガン瘤は、海水との接触があり、アルカリ元素の附加される反応は当然考えられる。従来のマンガン瘤に関する報告では、アルカリ元素の含有量についての記載はない。最近アルカリ元素を含んだマンガン鉱物の研究が、南部ら (1967) により行われており、特にナトリウムを含有する鉱物の海底における生成は、マンガン瘤に期待できる。

マンガン瘤の化学成分について、Ahrens ら (1967) が求めた平均値や、Burns ら (1966) がマイクロアナライザーを用いた微量成分の研究報告の例などは、瘤の構造との対比が困難である。この点、呈色密着印画法は、瘤の構造と、元素の分布を簡易に検討できる利点がある。0m 試料と 3m 試料では、ニッケルの分布に差が認められ、前者は比較的一様に、後者は中心部分に濃集した分布を示している。原因を推定すると、3m 試料が生成された初期には、ニッケルが一様に分布していたが、その後元素の再配分が行われ、中心部分に濃集したものと思われる。

マンガン瘤の主要成分であるマンガンの供給源については、Bonatti ら (1965) が、海底火山の熔岩と、海水の反応生成物として生成されると考えている。しかし、Mero (1962) や木村ら (1954) の観察した如く陸上の火山に密接に関係ある温泉の沈澱物として、著量のマンガン鉱床が生成された例もある。この種の現象は、海底でも期待できるので、温泉成分のマンガンを、一つの供給源になり得るであろう。

微量成分のニッケルの供給源については、前報で述べた。ニッケルの一部は、宇宙塵からも供給され得るので、その検討が行われている。この目的には、マンガン瘤のニッケルだけでなく、広く大洋底沈積物中のニッケルについて、その中に存在を予想される Cosmogenic な核種 (例えば Ni^{59} , Mn^{53} など) を抽出し、宇宙空間からの供給量を算定する試みが、Amano ら (1967) によって行われている。今後は、より多くの試料について、データを蓄積すると共に、マンガン瘤だけでなく、海底に共存する他の鉱物との関連、または地表の水成マンガン鉱床との関連なども考察する必要がある。次いで、マンガン瘤の生成機構を模型化して、特にアルカリ元素の関与した反応を中心に、その生成機構や生成鉱物の研究を進める心算である。

終りに、本研究を行うに当たり、電子線回折については理化学研究所、宇田応之博士並びに日立製作所那珂工場電子線研究室のお世話になった。また 0m 試料は、東京大学理学部浜口博教授に頂いた。記して深く感謝致します。尚この研究には文部省科学研究「フィリピン海深海底コアの総合的研究」の費用を一部使用した。

引用文献

- Ahrens, L.H., Willis, J.P. and Oosthuizen, C.O. (1967), Further observations on the composition of manganese nodules, with particular reference to some of the rarer elements, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 2169~2180.
- Amano, S., Okada, A. and Shima, M. (1967), Vertical distribution of nickel content in a Long Deep-sea Core, *Bull. Nat. Sci. Mus.*, **10**, 471~475.
- Barnes, S.T. (1967), Minor element composition of ferromanganese nodules, *Science*, **157**, 63~65.
- Bonatti, E. and Nayudu, Y.R. (1965), The origin of manganese nodules

- on the ocean floor, Amer. Jour. Sci., **268**, 17~39.
- Burns, R.G. and Fuerstenau, D.W. (1966), Electron-probe determination of inter-element relationship in manganese nodules, Am. Min., **51**, 895~902.
- Buser, W. und Grütter, A. (1956), Über die Natur der Manganknollen, Schweiz. Min. Pet. Mitt., **36**, 49~62.
- Gattow, G. und Glemser, O. (1961), Darstellung und Eigenschaften von Braunsteinen-III, Z. anorg. alleg. Chem., **39**, 121~232.
- Hariya, Y. (1961), Mineralogical studies on manganese dioxide anhydroxide minerals in Hokkaido, Japan, Jour. Fac. Sci. Hokkaido Univ. ser., **4**, 641~702.
- 木村健二郎, 島 誠 (1954), 温泉と鉱脈との関係について (III) 北海道阿寒マンガン鉱山の地球化学的研究, 理研報告, **30**, 144~148.
- 南部 松夫, 谷田 勝俊 (1967), 岩手県小晴鉱山産新鉱物万次郎鉱について, 岩鉱, **58**, 39~54.
- Mero, J. L. (1962), Ocean-floor manganese nodules, Econ. Geol., **57**, 747~767.
- Presley, B. J., Brooks, R. R. and Kaplan, I. R. (1967), Manganese and related elements in the interstitial water of marine sediments, Science, **158**, 906~910.
- 島 誠, 岡田 昭彦 (1968), マンガン瘤の研究 (I) 中部太平洋底のロングコア中から得たマンガン瘤について, 岩鉱, **60**, 47~56.