海洋堆積物および陸上堆積岩中の熱水性マンガンマイクロノジュール に関する地球化学的研究

杉 谷 健 一 郎*

A geochemical study of hydrothermal manganese micronodules
from marine sediments and sedimentary rocks on land

Kenichiro SUGITANI*

Abstract Chemical compositions of manganese micronodules separated from hydrothermal sediments were analyzed with an electron microprobe. Their chemical compositions are essentially different from those of non-hydrothermal micronodules. Although larger hydrothermal Fe-Mn sediments have been known to be rich in Ba, some of hydrothermal micronodules (Type I) show high Ba content while others (Type II) do not contain Ba. Type II micronodules are characterized by high MgO content and high SiO_2/Mn and Fe/TiO_2 ratios compared with Type I micronodules. On (Ni+Co+Cu)-Fe-Mn diagram, some of Type II micronodules sampled from Deep Sea Drilling Project Site 442 fall into the same field where non-hydrothermal micronodules from Central Pacific were plotted. This suggests that low Ni, Co, Cu contents can not always be a sign of hydrothermal influences on micronodules in all cases. Ni/Mn ratios of hydrothermal micronodules are not correlated with Cu/Mn ratios although both ratios of non-hydrothermal micronodules correlate with each other. The relationship between Ni/Mn and Cu/Mn can therefore be a useful indicator of hydrothermal activities for Type II micronodules. Chemical variations of hydrothermal micronodules are also related with lithological feature of their associated sediments. On Ni-Ba-Mn diagram, Type II micronodules from siliceous sediments were mostly plotted near the Mn apex, and some of Type II micronodules from argillaceous sediments were rich in Ni.

Micronodules separated from sedimentary rocks on land, which were apparently formed under hydrothermal activities, also have the same chemical compositions as those found for hydrothermal micronodules recovered from marine sediments. Manganese micronodules in sedimentary rocks therefore could have been preserved without being altered through a geologic time, and they may provide useful information on depositional environments of their associated rocks.

はじめに

マンガンノジュールをはじめとする深海底多種金属資源に関する研究は、海洋底探査技術の発達に伴って、特に1960年代以降数多くなされている。中でもマンガンノジュールと熱水性鉄・マンガンクラストは、多くの研究者が注目し、それらの化学組成、鉱物組成や成因について詳細な研究がなされている。

一方、熱水性、非熱水性を問わず、堆積物の表層から深部まで広範囲に分布する直径が1 mm以下のマンガンマイクロノジュール(以下マイクロノジュールと呼ぶ)の研究例は非常に少ない。例えば、直径が1 cm程度以上の通常のマンガンノジュール(以下マクロノジュールと呼ぶ)と共存するマイクロノジュールを比較検討した ADDY & LINDSAY (1977) の例や、マクロノジュールの化学組成とその生成環境の間の関係がマイクロノジュールについても同様に認められることを示した大橋 (1985) や SUGISAKI *et al.* (1987) による研究などがあるに

1986年10月31日受付。1987年6月15日受理。

* 名古屋大学理学部地球科学教室, Department of Earth Sciences, Nagoya University, Nagoya, 464 Japan.

すぎない。

マイクロノジュールは鉱物組成、化学組成ともにマクロノジュールとよく似た傾向を示しているが、マクロノジュールが主に海洋堆積物表層に分布しているのに対して、海洋における堆積物深部やすでに固化した堆積物中にも見られる。このことから、大陸や島弧を形成する堆積岩中にマイクロノジュールが保存されている可能性は十分あるものと考えられる。

陸上堆積岩中の鉄・マンガン堆積物の起源に関する研究としては、アペニンオフィオライト中の層状およびレンズ状マンガン堆積物が海嶺の熱水性堆積物起源であるとするもの (BONATTI *et al.*, 1976) や、Afar Rift の鉄・マンガン・バリウム堆積物について調べた例 (BONATTI *et al.*, 1972a) などがある。また、REINECKE *et al.* (1985) は、ギリシアのアンドロス島の青色片岩中に、変成作用の結果、変質し再結晶したマイクロノジュールが見られることを報告している。

アペニンオフィオライトの例が示すように、変成作用を受けていない岩体ならば、その中に含まれる鉄・マンガン堆積物はその生成当時の化学組成や形態を地質時代を通じて、現在も保持している可能性がある。このような手法を陸上堆積岩中のマイクロノジュールに適用して、その化学組成を現海洋堆積物中のマイクロノジュールと比較することにより、母岩の生成環境等を推定する可能性が期待される。

ここで、本研究の基礎となる大橋 (1985) による海洋堆積物中のマイクロノジュールの特徴を要約してみる。用いられた試料は、工技院地質調査所の航海によって中部太平洋、小笠原海溝付近、日本海から採集された第四紀の堆積物ならびに、Deep Sea Drilling Project (DSDP) により北西太平洋 Leg 32 Site 304 で掘削された基底に達するコアサンプルである (Fig. 1)。

1. $(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Cu}) - \text{Fe} - \text{Mn}$ 図上で、中部太平洋、日本海および小笠原海溝付近から得られたマイクロノジュールはそれぞれ異なる領域に落ちる。
2. 熱水起源と考えられるマイクロノジュールは、熱水の影響が強い下位の層準のものほど Ni/Mn 比が小さく、 Cu/Ni 、 Ba/Mn 、 Ba/Ni 比が大きい。
3. 熱水性マイクロノジュールを非熱水性マイクロノジュールから識別するには、 $\text{Ni}-\text{Cu}-\text{Ba}$ や $\text{Ni}-\text{Ba}-\text{Mn}$ の関係を示す図が有効である。

今回の研究では、以上の結果を参考にして、熱水活動に関係して生成されたと考えられる堆積物および堆積岩中のマイクロノジュールを主な検討の対象とした。これらの堆積物および堆積岩は玄武岩類や緑色岩類の直上よ

り産し、また Mn 、 Fe などの遷移元素に富み、火成活動を伴わない通常の堆積物とは化学組成的に異なっていることから、熱水の影響下で沈積したものと解釈される。したがって、その中に含まれるマイクロノジュールも熱水活動に関連して生成されたものであると考えられる。そして、その形態ならびに化学組成上の特徴を明らかにし、その生成過程について若干の考察を加えた。また非熱水性マイクロノジュールとの組成上の差を検討した。さらに、堆積環境の指示者としてのマイクロノジュールの有効性を評価するため、陸上の堆積岩中におけるマイクロノジュールの保存性にも検討を加えた。そして、その結果を利用して、実際に堆積環境が明確でない岩石について、マイクロノジュールの特徴から母岩生成時における熱水活動の有無を検討した。

なお、本研究は、名古屋大学理学部地球科学教室の杉崎隆一が中心となって進めている地向斜および海洋堆積物の地球化学的研究の一環をなすものである。

分析試料の作製および分析法

海洋堆積物に含まれるマイクロノジュールは、乾燥試料を水中に分散させ、超音波洗浄処理を施した後、粘土成分を上澄みとともに洗い流す作業を数回繰り返すことによって簡単に集めることができる。マイクロノジュールが少ない場合や、粒径が小さい場合は、マイクロノジュールの磁性を利用し、マグネティックセパレータ (杉本鉄工所製) を用いて分離すれば効率よく集めることができる。これらは大橋 (1985) による方法を若干改良したものである。

陸上堆積物のマイクロノジュールは試料の岩石を 1 cm 角程度に砕き、2~3% のフッ化水素酸溶液に一昼夜浸すと、放散虫化石とともに岩石表面から剝離する。それらを乾燥させ、実体顕微鏡下でハンドピックする。また岩石試料のあるものは、薄片にしてそのまま磨いて表面を出し EPMA 分析用薄片とした。

分離したマイクロノジュールは 100°C で乾燥後、スライドガラス上にのせ、マウント剤であるペトロポキシ 154 (パールスペトロプロダクツ社製) の浸透性を高めるためエタノールを浸み込ませる。一日ほど放置した後、ペトロポキシ樹脂を浸透させ、温度を 40°C から 150°C にまで徐々にあげながらゆっくり固化させる。そして研磨を行い分析表面を出し、EPMA 分析用薄片とする (野呂ほか, 1981)。

試料の分析には日本電子社製 JAX-733 型 EPMA を使用した。分析条件は試料電流 0.015 μA ~0.03 μA 、ビーム径 5 μm であり、補正計算は BENGE・ALBEE 法

Fig. 1. Sampling locations. (A) 1 : FUKURA, 2 : AKI, 3 : OHSUGI, (B) 4 : MINEOKA, (C) 5 : TENGAN, (D) 6 : FRANCISCAN. Data for FRANCISCAN are quoted from YAMAMOTO (1987). Data for DSDP Site 304, Central Pacific, Ogasawara, Japan Sea are quoted from OHASHI (1985).

Table 1. Bulk chemical compositions (wt. %) of sedimentary rocks including micronodules.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
FUKURA															
SiO ₂	91.41	94.44	85.51	92.28	93.36	93.02	90.99	70.89	79.99	64.33	62.31	62.06	61.08	56.49	56.18
TiO ₂	0.11	0.07	0.21	0.08	0.09	0.10	0.12	0.46	0.32	0.58	0.60	0.62	0.69	0.73	0.76
Al ₂ O ₃	3.83	2.60	6.44	2.91	2.53	2.37	3.73	12.21	7.88	15.62	16.01	16.13	18.42	19.49	19.75
Fe ₂ O ₃	1.03	0.80	2.19	0.89	0.74	0.78	1.29	6.28	4.28	7.42	7.52	7.92	7.22	8.03	7.28
FeO	0.26	0.23	0.36	0.37	0.14	0.14	0.13	0.10	0.06	0.13	0.11	0.08	0.07	0.10	0.32
MnO	0.13	0.14	0.19	0.20	0.18	0.19	0.16	0.47	0.32	0.47	0.52	0.62	0.53	0.55	0.38
MgO	0.53	0.39	0.92	0.56	0.48	0.37	0.52	1.32	0.83	1.61	1.73	1.71	1.58	1.96	1.89
CaO	0.10	0.08	0.09	0.07	0.09	0.08	0.09	0.10	0.07	0.06	0.08	0.06	0.06	0.05	0.05
Na ₂ O	0.34	0.06	0.13	0.20	0.16	0.08	0.41	0.13	0.01	0.0	0.0	0.04	0.0	0.0	0.0
K ₂ O	1.03	0.67	1.82	0.71	0.62	0.60	1.01	3.68	2.21	4.56	4.76	4.68	5.58	6.11	6.39
P ₂ O ₅	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.02	0.03	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02
H ₂ O(-)	0.92	0.48	0.89	0.38	0.35	0.40	0.38	0.90	0.71	0.95	0.83	1.09	0.94	0.87	0.97
H ₂ O(+)	0.0	0.41	0.86	0.62	0.34	0.35	0.58	1.77	1.43	2.41	3.66	2.62	3.20	3.59	3.69
CO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Residuals	0.04	0.28	0.77	0.28	0.37	0.53	0.38	3.13	0.87	1.96	1.44	1.82	1.50	1.52	1.37
Total	100.37	100.69	100.41	99.56	99.47	99.02	99.81	99.76	99.00	100.13	99.59	99.46	100.89	99.50	99.05
AKI															
OHSUGI MINEOKA TENGAN															
SiO ₂	59.77	82.60	53.28	78.31											
TiO ₂	0.56	0.13	0.84	0.39											
Al ₂ O ₃	8.30	1.57	17.39	7.68											
Fe ₂ O ₃	18.50	4.44	8.06	2.40											
FeO	0.80	0.25	0.10	1.46											
MnO	1.28	2.25	1.37	0.51											
MgO	2.04	0.0	3.39	1.58											
CaO	0.53	0.98	1.18	0.64											
Na ₂ O	0.15	5.14	0.58	0.0											
K ₂ O	0.68	0.14	4.34	2.37											
P ₂ O ₅	0.09	0.16	0.41	0.07											
H ₂ O(-)	1.69	0.0	3.75	0.91											
H ₂ O(+)	3.14	1.86	4.19	1.82											
CO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0											
Residuals	2.03	0.08	1.28	1.05											
Total	99.52	99.60	100.16	99.19											

Table 2. Average chemical compositions (wt. %) and their standard deviations of micronodules.

	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3	B-4
SiO ₂	10.65 ± 5.83	4.96 ± 4.52	24.63 ± 8.60	7.03 ± 5.81	2.87 ± 2.18	16.27 ± 5.48
Al ₂ O ₃	4.60 ± 2.40	1.89 ± 2.20	6.39 ± 5.06	4.82 ± 3.23	1.82 ± 3.91	4.10 ± 2.03
TiO ₂	0.28 ± 0.10	0.76 ± 0.42	0.21 ± 0.12	0.16 ± 0.15	0.33 ± 0.34	0.15 ± 0.09
CaO	0.98 ± 0.23	0.84 ± 0.12	1.69 ± 0.45	1.25 ± 0.95	1.05 ± 0.10	0.93 ± 0.44
MgO	5.77 ± 3.09	3.01 ± 0.75	2.23 ± 0.51	6.60 ± 2.90	3.47 ± 0.73	5.01 ± 1.50
Na ₂ O	0.24 ± 0.15	1.20 ± 0.44	0.21 ± 0.16	0.56 ± 0.35	1.24 ± 0.37	0.41 ± 0.21
K ₂ O	1.01 ± 0.38	1.33 ± 0.15	1.52 ± 0.86	1.04 ± 0.54	1.36 ± 0.36	1.73 ± 0.51
Fe	2.81 ± 0.72	0.71 ± 0.56	10.63 ± 1.12	3.11 ± 0.84	1.80 ± 1.46	2.24 ± 0.85
Mn	26.80 ± 8.05	44.41 ± 7.10	14.52 ± 4.82	34.48 ± 6.92	47.26 ± 6.37	37.27 ± 4.11
Ni	1.78 ± 1.28	0.03 ± 0.03	0.06 ± 0.04	1.46 ± 1.12	0.09 ± 0.06	0.58 ± 0.49
Co	<0.01	0.06 ± 0.04	<0.01	<0.01	<0.01	0.03 ± 0.04
Cu	0.15 ± 0.14	0.31 ± 0.12	0.04 ± 0.04	0.37 ± 0.10	0.37 ± 0.10	0.11 ± 0.11
Ba	<0.01	0.58 ± 0.41	<0.01	<0.01	1.63 ± 1.49	<0.01
(n)	20	13	6	9	15	12

	B-4	B-5	B-6	B-7
SiO ₂	4.19 ± 1.31	6.37 ± 4.54	11.53 ± 10.67	12.43 ± 11.15
Al ₂ O ₃	2.44 ± 1.18	2.11 ± 0.35	3.36 ± 2.23	2.91 ± 2.28
TiO ₂	1.80 ± 0.22	1.48 ± 0.61	0.73 ± 0.26	0.58 ± 0.13
CaO	0.83 ± 0.08	0.96 ± 0.20	0.75 ± 0.14	0.90 ± 0.06
MgO	1.90 ± 0.24	3.32 ± 1.78	6.09 ± 2.02	5.07 ± 1.76
Na ₂ O	0.34 ± 0.09	0.60 ± 0.31	0.22 ± 0.09	0.34 ± 0.36
K ₂ O	0.55 ± 0.17	0.82 ± 0.32	1.75 ± 0.89	1.84 ± 0.36
Fe	3.14 ± 0.57	2.39 ± 0.95	2.25 ± 1.22	2.73 ± 2.03
Mn	27.36 ± 6.84	37.11 ± 6.29	33.78 ± 9.07	32.80 ± 13.21
Ni	0.01 ± 0.01	0.17 ± 0.50	0.14 ± 0.19	0.04 ± 0.03
Co	<0.01	0.04 ± 0.03	0.02 ± 0.03	<0.01
Cu	<0.01	0.10 ± 0.14	0.15 ± 0.22	<0.01
Ba	1.04 ± 0.63	3.80 ± 1.64	<0.01	<0.01
(n)	5	14	5	4

	TENGAN	TENGAN	MINEOKA	OHSUGI	AKI
SiO ₂	0.83 ± 0.47	2.20 ± 2.41	20.90 ± 26.15	12.30 ± 15.74	5.06 ± 4.12
Al ₂ O ₃	0.31 ± 0.35	0.87 ± 1.10	3.33 ± 3.21	2.41 ± 1.00	3.26 ± 2.01
TiO ₂	<0.01	<0.01	0.31 ± 0.18	0.08 ± 0.09	0.01 ± 0.01
CaO	0.93 ± 0.15	0.67 ± 0.20	0.39 ± 0.15	2.14 ± 1.34	1.70 ± 0.75
MgO	1.89 ± 0.23	1.47 ± 0.53	0.44 ± 0.15	1.65 ± 3.05	1.22 ± 0.47
Na ₂ O	0.19 ± 0.09	0.10 ± 0.08	0.15 ± 0.20	0.55 ± 1.04	0.03 ± 0.03
K ₂ O	1.67 ± 0.17	1.53 ± 0.29	1.33 ± 1.66	0.22 ± 0.14	0.10 ± 0.04
Fe	3.25 ± 0.90	3.76 ± 1.61	2.91 ± 1.91	4.84 ± 3.17	3.90 ± 2.39
Mn	50.10 ± 4.01	42.01 ± 8.36	42.55 ± 17.57	35.29 ± 14.15	34.39 ± 11.60
Ni	0.01 ± 0.02	<0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.04	0.22 ± 0.17
Co	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Cu	0.41 ± 0.17	0.12 ± 0.23	0.26 ± 0.17	0.05 ± 0.09	0.09 ± 0.10
Ba	0.13 ± 0.03	<0.01	<0.01	1.30 ± 1.08	4.78 ± 4.84
(n)	6	8	12	7	15

	FGI-14	FGI-16	FGI-17	FGI-19	FGI-22	FGI-22	FGI-28
SiO ₂	1.31 ± 0.66	1.55 ± 2.12	0.25 ± 0.26	0.58 ± 0.36	0.44 ± 0.29	0.95 ± 1.02	0.53 ± 0.19
Al ₂ O ₃	0.57 ± 0.11	0.69 ± 0.43	0.09 ± 0.05	1.49 ± 1.28	0.67 ± 0.14	0.47 ± 0.40	2.66 ± 0.15
TiO ₂	0.22 ± 0.19	0.03 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.68 ± 0.08	0.56 ± 0.07	0.01 ± 0.02	0.02 ± 0.02
CaO	0.19 ± 0.04	0.49 ± 0.29	0.91 ± 0.33	0.25 ± 0.19	0.25 ± 0.09	0.57 ± 0.34	0.30 ± 0.06
MgO	0.11 ± 0.07	0.30 ± 0.27	0.55 ± 0.26	0.63 ± 0.19	0.34 ± 0.17	0.25 ± 0.11	0.19 ± 0.13
Na ₂ O	0.22 ± 0.02	0.03 ± 0.05	0.26 ± 0.09	0.38 ± 0.10	1.52 ± 0.65	0.07 ± 0.08	0.20 ± 0.04
K ₂ O	0.22 ± 0.20	0.13 ± 0.09	0.44 ± 0.01	1.45 ± 0.82	0.34 ± 0.33	0.57 ± 0.41	1.04 ± 0.19
Fe	5.08 ± 1.54	4.08 ± 4.19	1.48 ± 0.66	39.46 ± 5.36	46.94 ± 1.47	1.43 ± 0.75	1.07 ± 0.47
Mn	23.38 ± 6.24	31.82 ± 15.27	48.08 ± 1.29	0.08 ± 0.13	0.01 ± 0.01	29.68 ± 14.0	42.00 ± 2.99
Ni	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.11 ± 0.11	0.38 ± 0.19	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.03
Co	0.53 ± 0.20	0.34 ± 0.40	0.22 ± 0.18	4.88 ± 1.80	0.24 ± 0.17	0.28 ± 0.27	0.43 ± 0.13
Cu	4.35 ± 1.79	4.91 ± 4.10	7.77 ± 1.59	0.65 ± 0.15	0.03 ± 0.01	0.30 ± 0.40	3.25 ± 3.21
Ba				0.65 ± 0.15	0.19 ± 0.22		
(n)	4	10	4	3	3	5	4

	FGI-28	FGI-29	FGI-31	FGI-32	FGI-32	FGI-32	FGI-32
SiO ₂	0.77 ± 0.31	0.09 ± 0.08	0.17 ± 0.10	0.69 ± 0.17	0.37 ± 0.02	9.29 ± 14.86	4.20 ± 4.67
Al ₂ O ₃	1.54 ± 1.32	0.16 ± 0.08	0.21 ± 0.16	0.60 ± 0.11	3.22 ± 0.34	1.69 ± 1.20	1.57 ± 0.90
TiO ₂	0.14 ± 0.10	0.38 ± 0.53	0.43 ± 0.18	1.54 ± 0.21	0.36 ± 0.39	0.36 ± 0.81	0.49 ± 0.47
CaO	0.22 ± 0.12	0.64 ± 0.91	0.05 ± 0.03	0.39 ± 0.05	1.12 ± 0.17	0.66 ± 0.22	0.42 ± 0.29
MgO	0.10 ± 0.07	0.13 ± 0.18	0.08 ± 0.17	0.28 ± 0.21	0.50 ± 0.02	0.31 ± 0.05	0.27 ± 0.18
Na ₂ O	0.20 ± 0.21	0.66 ± 0.93	0.76 ± 0.36	1.38 ± 0.82	0.48 ± 0.07	0.04 ± 0.05	0.02 ± 0.04
K ₂ O	1.11 ± 0.73	0.97 ± 1.26	0.11 ± 0.05	1.98 ± 0.61	0.69 ± 0.07	0.43 ± 0.34	0.61 ± 0.90
Fe	5.28 ± 3.49	0.97 ± 1.26	0.11 ± 0.05	52.72 ± 1.89	36.68 ± 2.78	15.53 ± 13.70	21.00 ± 19.00
Mn	24.39 ± 11.23	52.89 ± 1.31	48.81 ± 3.03	0.04 ± 0.02	0.09 ± 0.0	28.69 ± 16.86	22.58 ± 8.86
Ni	0.01 ± 0.03	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.09 ± 0.0	0.05 ± 0.07	0.05 ± 0.07
Co	0.06 ± 0.14	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.09 ± 0.0	0.01 ± 0.02	0.43 ± 0.13
Cu	0.06 ± 0.14	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.09 ± 0.0	0.30 ± 0.40	0.43 ± 0.13
Ba	0.01 ± 0.01	0.44 ± 0.25	0.65 ± 0.15	0.65 ± 0.15	0.09 ± 0.0	0.19 ± 0.22	0.43 ± 0.13
(n)	5	2	4	3	3	5	4

	FGI-33	FGI-33	FGI-34	FGI-35	FGI-36
SiO ₂	3.56 ± 0.61	5.03 ± 7.85	1.30 ± 1.34	1.28 ± 0.74	1.91 ± 4.44
Al ₂ O ₃	0.79 ± 0.01	3.15 ± 1.66	1.91 ± 0.61	1.08 ± 0.13	1.53 ± 1.10
TiO ₂	0.07 ± 0.02	0.03 ± 0.04	0.11 ± 0.06	0.68 ± 0.09	0.16 ± 0.21
CaO	0.40 ± 0.06	2.24 ± 3.54	1.43 ± 2.43	0.32 ± 0.02	0.55 ± 0.47
MgO	0.17 ± 0.11	0.36 ± 0.61	0.33 ± 0.15	0.09 ± 0.04	0.23 ± 0.20
Na ₂ O	0.22 ± 0.02	0.03 ± 0.05	0.12 ± 0.13	0.39 ± 0.23	0.05 ± 0.12
K ₂ O	3.49 ± 0.26	0.11 ± 0.04	0.55 ± 0.18	1.89 ± 1.01	0.38 ± 0.46
Fe	34.70 ± 1.28	7.40 ± 2.77	2.56 ± 1.37	49.11 ± 0.04	7.71 ± 6.67
Mn	0.01 ± 0.01	19.76 ± 5.23	46.21 ± 4.08	0.03 ± 0.04	27.93 ± 7.62
Ni	0.01 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.05 ± 0.03	0.03 ± 0.04	0.01 ± 0.04
Co	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.01	0.03 ± 0.07	0.03 ± 0.07
Cu	0.17 ± 0.12	0.01 ± 0.01	0.14 ± 0.07	1.20 ± 0.14	0.49 ± 0.34
Ba	5.90 ± 0.54	0.01 ± 0.01	3.36 ± 2.25	1.20 ± 0.14	0.49 ± 0.34
(n)	2	7	10	2	17

	FUK-3	FUK-4	FUK-8	FUK-9	FUK-9	FUK-11	FUK-14
SiO ₂	0.67 ± 0.58	7.73 ± 2.54	26.31 ± 11.51	4.39 ± 1.59	3.93 ± 1.07	19.05 ± 19.74	7.72 ± 11.64
Al ₂ O ₃	2.37 ± 2.45	9.33 ± 3.65	6.95 ± 2.31	16.69 ± 3.86	16.54 ± 5.66	11.97 ± 4.94	5.82 ± 6.99
TiO ₂	< 0.01	0.19 ± 0.22	0.66 ± 0.33	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.02	0.65 ± 0.66	0.10 ± 0.24
CaO	0.90 ± 0.19	2.73 ± 3.24	0.20 ± 0.01	1.33 ± 0.59	1.21 ± 0.23	0.20 ± 0.13	1.10 ± 1.89
MgO	1.13 ± 0.50	4.08 ± 2.17	0.56 ± 0.05	1.68 ± 0.29	1.44 ± 0.41	0.93 ± 0.86	0.65 ± 0.45
Na ₂ O	0.65 ± 0.01	0.71 ± 0.38	< 0.01	0.15 ± 0.17	0.08 ± 0.06	0.04 ± 0.05	0.07 ± 0.08
K ₂ O	0.45 ± 0.06	0.71 ± 0.43	0.76 ± 0.20	0.14 ± 0.07	0.11 ± 0.05	2.54 ± 2.54	0.60 ± 0.66
Fe	2.16 ± 0.60	3.81 ± 1.34	5.24 ± 0.05	2.01 ± 1.30	1.50 ± 0.38	4.96 ± 4.04	3.08 ± 2.44
Mn	43.74 ± 0.87	24.24 ± 3.18	14.37 ± 7.30	30.03 ± 2.30	30.62 ± 2.58	17.66 ± 8.86	26.07 ± 16.39
Ni	< 0.01	0.13 ± 0.26	< 0.01	0.91 ± 0.51	1.20 ± 0.55	0.28 ± 0.34	0.30 ± 0.34
Co	< 0.01	0.01 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.46 ± 0.54	0.71 ± 0.54	0.33 ± 0.35	0.22 ± 0.43
Cu	0.09 ± 0.13	0.17 ± 0.33	< 0.01	0.72 ± 0.34	0.52 ± 0.29	0.01 ± 0.02	0.09 ± 0.12
Ba	1.79 ± 1.15	0.85 ± 0.42	< 0.01	0.09 ± 0.07	< 0.01	0.68 ± 0.80	1.14 ± 1.65
(n)	2	11	2	9	10	6	6

A-1, 2 are micronodules from DSDP Site 442 A. B-1~7 are micronodules from DSDP Site 442 B. FGI-14~36 are micronodules from FRANCISCAN. FUK-3~14 are micronodules from FUKURA.

Fig. 2. Stratigraphic columns of DSDP Site 442. Symbols show sampling points.

(BENCE & ALBEE, 1968)による。なお、反射電子像(組成像)の観察および写真撮影にも同型EPMAを使用した。

陸上堆積岩の全岩組成については、試料を100メッシュ以上に粉碎し、蛍光X線分析用とする。分析には日本電子社製JXS-100S 蛍光X線分析装置を使用した。これらの分析方法および分析用試料作製と2価鉄・CO₂・H₂Oの分析に関しては、杉崎ほか(1977)、杉崎(1981)による方法を用いた。

試料採集地点

本研究で分析した海洋堆積物は、DSDPで掘削された四国海盆 Site 442A および Site 442B におけるコアサンプルである。Site 442A では最も基底に近い試料(A-1)と、基底から約100m上位の層準の試料(A-2)を用いた。四国海盆 Site 442B の基底堆積物についてSUGISAKI(1980)は、陸上のアンバーとの対比などから熱水活動の影響を指摘し、これに関係した熱水活動の多くの証拠は基底の玄武岩中で報じられている(DICK, 1980; NISTERENKO, 1980)。

BONATTI *et al.* (1979)は、四国海盆と同様に縁海盆であるフィリピン海盆の基底の堆積物が熱水性であると述

べたが、その一つの根拠であるそれらの堆積物における $Al/(Al+Fe+Mn)$ 比が小さい (<0.4) ことは、四国海盆の場合にもあてはまり、Site 442B の B-1, B-2 の層準ではそれぞれ 0.31, 0.34 になっている。また hemipelagic sediments が卓越する四国海盆の堆積物は pelagic sediments に較べてやや還元的な環境であると考えられ、 Fe_2O_3/FeO 比は小さい (<10)。一方、基底の堆積物では Fe_2O_3/FeO 比が大きく (>20)、この部分の生成環境が上位の一般的な堆積物のそれと異なっていたことを示す。すなわち熱水からの Fe の供給と水酸化物としての沈殿を伴って生成されたものであると考えられる。四国海盆の試料採取地点は Fig. 1 に、柱状図は Fig. 2 に示してある。

陸上岩石試料としては、6 地点から採取されたチャート、頁岩、アンバー、赤白珪石を使用した。それらは北米のフランシスカン帯および本邦の四万十帯、御荷鉾帯、嶺岡帯、丹波帯のものからである。陸上堆積岩の試料採取地点を Fig. 1 に、全岩組成を Table 1 に示した。

フランシスカン帯のチャートおよびその挟みの頁岩はサンフランシスコ市北方の露頭 (Fig. 1, 地点 6) において、基底玄武岩から 5m 以内の層準で採取されたものである。それらは赤褐色を呈し、25 岩石試料のうち 13 試料からマイクロジュールを分離できた。これらの岩石試料は YAMAMOTO (1987) が記載しているが、その化学的特徴はこの岩石が強い熱水影響下で生成したことを示している。

四万十帯のアンバーは高知県安芸郡赤野川上流の久重山 (Fig. 1, 地点 2) で採取されたものである。その試料は枕状溶岩とその上位に位置するチャートとの間に挟まれており、赤褐色を呈し、泥状である。

御荷鉾帯のチャートは高知県長岡郡大杉 (Fig. 1, 地点 3) で採取された。その地点は御荷鉾帯と秩父帯の境界にあたり、御荷鉾緑色岩類の直上のもので、赤色を呈し、さらに上位は通常の泥岩に漸移する。

丹波帯の赤白珪石は、兵庫県多紀郡多紀町の日岩山 (Fig. 1, 地点 5) で、緑色岩の上位から採取され、赤褐色を呈する。

嶺岡帯のアンバーは、千葉県鴨川市の石切場 (Fig. 1, 地点 4) で得られたものであり、枕状溶岩の直上 2m の層準で採取された。色は黒褐色で非常に濃い。

以上の試料はいずれも緑色岩類および玄武岩類の直上またはごく近くにあり、後述するようにその化学的性質によってもそれらの生成と関係する熱水活動の影響があるものと考えられる。一方、四万十帯の高知県横浪半島

の福良地区 (Fig. 1, 地点 1) で採取された試料は下位から上位の層準に向けてチャートから頁岩に漸移する地点のもので、玄武岩とは約 50m 離れており熱水活動の直接の影響は野外では確認できない。ここからチャート 7 試料、頁岩 8 試料を採取し、そのうち合わせて 6 試料からマイクロジュールを分離できた。横浪半島からのマイクロジュールの産出および化学組成については岡村・中島 (1984) による報告がある。

ここで、これら陸上堆積岩を $SiO_2 - (Fe_2O_3 + MnO \times 10)$ 図上に落とした図を Fig. 3 に示す。この図において星印は世界の頁岩の平均値 (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961) を示す点であり、この点と SiO_2 , 100%, $Fe_2O_3 + MnO \times 10$, 0% の点を結んだ直線上には、放散虫などほとんど純粋な Si からなる物質と、星印で示される一般的な粘土成分が混合してできた堆積物が落ちる。つまり、この直線はシリカと粘土の混合直線である。

熱水活動に際して、玄武岩からは熱水に溶けた状態で Si, Mn, Fe などが放出され、Mg は逆に海水中から取り除かれる (BISCHOFF & DICKSON, 1975)。このような熱水から直接、あるいはその影響下で生成された堆積物は非熱水性堆積物に較べて、Fe, Mn などの含有量が多くなっている。熱水性チャートやアンバーなど、熱水に由来する Fe や Mn を多く含む岩石は、この直線より右側すなわち Fe や Mn に富む領域に分布することになる。

フランシスカン帯のチャートとその挟みの頁岩、大杉のチャート、安芸のアンバー、嶺岡帯のアンバーはこの図上で、Fe および Mn に富む領域に分布しており、試料採取地点の産状とともに、これらの岩石が明らかに熱水活動の影響を受けて生成されたものであることを示している。一方、天岩の赤白珪石、福良のチャートと頁岩の点の分布は、この直線からはあまり遠くには離れていない。つまり Fe, Mn が特に多く含まれているわけではないが、世界の頁岩の平均値に較べてやや Fe や Mn に富んでいる。天岩の岩石試料は緑色岩の直上から得られたものであり、この点でこの岩石が熱水活動の影響下で生成されたものであると言える。また、福良の場合、産状からも熱水活動の影響を直接知ることにはできない。

これらの試料岩石は以下の議論の中で、マイクロジュールの化学組成とそれを含む母岩の岩相を対比するために、便宜上チャートと赤白珪石を合わせて珪質岩、頁岩とアンバーおよび四国海盆の海洋堆積物を合わせて泥質岩と呼ぶことがある。また、高知県福良と四国海盆 Site 442-A-2 の層準から得られた試料については、分離したマイクロジュールの化学組成をもとに、その母岩

Fig. 3. Relationship between SiO_2 and total iron (as Fe_2O_3) + $\text{MnO} \times 10$ of sedimentary rocks including hydrothermal micronodules. The straight line shows a mixing line. Symbol ($\star$) represents the average shale of the world (TUREKIAN & WEDEPOHL, 1961).

生成時における熱水の影響の有無を調べた。

結果および考察

本研究で分析されたマイクロノジュールの組成を Table 2 に示した。分析した総数は 333 個である。1 つの堆積物試料から産出したマイクロノジュールについて、組成が明らかに異なる 2 種類のもの、すなわち Ba を含むものと、測定限界(0.01%)以下のものが確認された場合には、両方それぞれの平均組成が挙げてあり、以下の議論において前者を Type I、後者を Type II とする。

これらのマイクロノジュールを含む岩石試料の中には、いく分風化されたものもあり、分析したマイクロノジュールの中には、その結果、2 次的に形成されたものも含まれる可能性がある。岩石風化に際して形成される 2 次的マンガ粒については、例えば、ラテライト土壌が形成されるような気候下で、含マンガ変成岩中のガーネット(garnet)が、 Mn^{4+} の鉱物であるリシオフォライト(lithiophorite)に変質し、それに伴うゲータイト(goethite)が Al^{3+} の置換を受け、 Al_2O_3 含有量が 23%、 SiO_2 含有量が 0.18% のマンガ片が形成されるとい

う報告がある(NAHON *et al.*, 1985)。本研究で分析したマイクロノジュールの中にも、このように $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比が非常に大きいものがある。一方、海洋堆積物中のマイクロノジュールにみられる $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比の最大は約 10 であった。そこで本研究においては、陸上堆積岩から分離したマイクロノジュールのうち、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比が 10 以上のものを仮に 2 次的に形成されたマンガ粒として除外した。Table 2 に示した平均組成も以上の操作を施した後、算出したものである。

なお、マイクロノジュールの平均化学組成について、遷移元素および Ba を金属の形で、他の元素を酸化物の形で表した。これは一般のマクロノジュールのデータと比較したり、マイクロノジュール中の碎屑物や珪酸塩鉱物について考察する上で便利であるからである。

1. マイクロノジュールの形態および鉱物組成

本研究において、海洋堆積物や陸上堆積岩から分離したマイクロノジュールを実体顕微鏡下で見ると、その外形はさまざまで、球状および回転楕円体状、ぶどう房状、平板状である。また、それらの粒径は $20\text{ }\mu\text{m}$ ~ $300\text{ }\mu\text{m}$ 程度で、色は黒色および黒褐色である。

これらのマイクロノジュールの反射電子像(組成像)を Plate I, II に示したが、中部太平洋のマイクロノジュールに見られるような白色層と黒色層の互層による同心円状構造を示すもの(大橋, 1985)は少なく、全体が白色で、形状も角ばったものが多い。しかし、四国海盆の A-2 の層準から得られたマイクロノジュール(Type I)は球状のものが多く、中には同心円状の構造を示すものがある(Plate I-2)。また、陸上堆積岩の場合でも、安芸のアンバー中のものに同心円状の構造をもつマイクロノジュールが見られ(Plate II-5)、フランススカン帯のマイクロノジュールのいくつかも同じ構造を示した(Plate II-1, 2)。特に、Plate II-2 は大西洋中央海嶺の熱水噴気孔付近に産するマンガクラストの微細構造(LALOU *et al.*, 1977)に酷似している。

四国海盆の場合、Type I と Type II のマイクロノジュールの間に明らかな形態上の違いが見られるものがある。つまり、基底玄武岩に近い層準(B-2)から得られたもののうち、Type I (Plate I-6)が非常に緻密に見えるのに対して、Type II (Plate I-5)は多孔質で数 μm 程度の樹枝状結晶が明瞭に観察される。また、A-2 の層準からの試料(Type I, Plate I-2)が中部太平洋のマイクロノジュールのように同心円状の構造を示し、かつ緻密であるのに対して、A-1 の層準のマイクロノジュール(Type II, Plate I-1)は多孔質で樹枝状結晶も見られる。しかしながら、Site 442B の上位の層準

Fig. 4. Ba concentrations in micronodules of three types (hydrothermal, non-hydrothermal and of unknown genesis). The data for non-hydrothermal micronodules and hydrothermal ones from Site 304 are from OHASHI (1985).

(B-7)から得られたマイクロノジュールは Type II (Plate I-3), Type I (Plate I-4) とともに多孔質であり, 両者の間に大きな違いはない. さらに陸上堆積岩のマイクロノジュールに関しては, Type I と Type II の間に形態上の差違はほとんど認められない. したがって, 上記四国海盆で見られる Type I と Type II の形態上の差違が本質的なものか否かはここでは結論できない.

深海性マイクロノジュールを構成するマンガン鉱物は, その白色層がトドロカイト(todorokite), 黒色層が δ - MnO_2 に相当し(Usui, 1979), また, ガラバゴスリフト付近の熱水性鉄・マンガンクラストは主にトドロカイトとパーネサイト(birnessite)の混合物から成っていると報じられている(CORLISS *et al.*, 1978). したがって, 本研究のマイクロノジュール中のマンガン鉱物も主にこれら3種類に相当するものであると考えられるが, Type I, Type II とともに反射顕微鏡下で白色に見えるものがほとんどであり, 特にトドロカイトが卓越して存在しているのであろう. さらに臼井(1976)は, マクロノジュール中のトドロカイト相と δ - MnO_2 相の成長速度について前者の方が後者より速く成長したものであると報じているが, このことは後述する熱水性堆積物の成長速度と前述した本研究におけるマイクロノジュールの鉱物組成

にも関連するものであると考えられる.

2. マイクロノジュール中の Ba および遷移元素の含有量

BONATTI *et al.* (1972b)は, 海嶺における鉄・マンガ堆積物には Ba が濃集しており, それは熱水活動によって供給されたものであるとした. 熱水性マイクロノジュールが非熱水性のものに較べて Ba を多く含む, という大橋(1985)の示した結果はこのこととよく調和する. しかしながら, 本研究で明らかになったことであるが, 同一の熱水性堆積物から Ba を含むもの(Type I)と, ほとんど含まないもの(Type II)の2種類のマイクロノジュールが産することは前にも述べた. すなわち, 熱水性鉄・マンガ堆積物における Ba の高濃度は必ずしも普遍的であるとは言い難い.

そこで, Type I のマイクロノジュールについて, 本研究で分析したものと, 大橋(1985)により分析された DSDP Site 304 の熱水性マイクロノジュール, および日本海, 小笠原海溝付近, 中部太平洋の非熱水性マイクロノジュールの Ba 含有量を Fig. 4 に比較して示した. この図から熱水性マイクロノジュールの Type I の Ba 含有量は, 非熱水性マイクロノジュールの Type I より1桁から2桁大きく, かつかなりばらついていることが分かる. このばらつきや, 同一の熱水性堆積物から Ba を含むもの, ほとんど含まないものの2種類のマイクロノジュールが出ることは, 熱水活動の強弱や, 熱水噴出時の物理的, 化学的条件がもたらすものと考えられる. また, 産状からは熱水性のものかどうか判断し難い福良と DSDP Site 442 の A-2 も同様に非熱水性マイクロノジュールに較べて Ba 含有量が多くなっており, 熱水性マイクロノジュールの有する特徴を備えている.

つぎに, 大橋(1985)により熱水性マイクロノジュールと非熱水性マイクロノジュールの分類に有効であると考えられた Ni-Ba-Mn ダイアグラムを用いて考察してみる(Fig. 5). 特に Fig. 5-e には, 大橋(1985)の結果において熱水性マイクロノジュールと非熱水性マイクロノジュールそれぞれが分布した領域を示してある.

本研究で分析したマイクロノジュールは, Fig. 5 上で珪質岩から抽出したものと泥質岩から抽出したものを区別して表わしてあるが, 珪質岩中のマイクロノジュールは, ほとんどが Fig. 5-e 上に示した熱水性マイクロノジュールの領域に分布する. このことは大橋(1985)によって分析された熱水性マイクロノジュールがチャートやポーセラナイトに含まれていたものであることに一致する. また, これらの図において Type II つまり Ba を欠くものは Ni-Mn 軸上に分布することになるが, 珪質

Fig. 5. Ni×30–Ba×30–Mn diagrams. Open symbols (△, □, ○) and closed ones (●, ■) represent micronodules from argillaceous rocks and those from siliceous rocks, respectively.

岩中の Type II は Ni に乏しく、Mn 端近傍、すなわち日本海や小笠原海溝付近から得られた非熱水性マイクロノジュールの領域 (Fig. 5-e) に分布する。また、泥質岩中のマイクロノジュールの場合、Type II のものの中に、Ni に富むことによって、中部太平洋の非熱水性マイクロノジュールの分布する領域 (Fig. 5-e) に落ちるものがあり、珪質岩中のマイクロノジュールとは傾向が異なる。以上の結果をまとめると、泥質岩および珪質岩中の Type I と Type II それぞれが Ni–Ba–Mn ダイアグラム上で分布する領域は Fig. 5-f 上に図示したようになる。

さらに、BONATTI *et al.* (1972b) によって水起源 (hydrogenous) の鉄・マンガン堆積物と熱水起源 (hydrothermal) の鉄・マンガン堆積物の判別に用いられた (Ni + Co + Cu)–Fe–Mn ダイアグラム上で考察してみる (Fig. 6)。特に Fig. 6-e 上には、BONATTI *et al.* (1976) が示した熱水性鉄・マンガン堆積物の分布する領域と大橋 (1985) が同ダイアグラム上に 3 海域の非熱水性マイクロノジュールを落とした際のそれぞれの占める領域を示した。一般に熱水性鉄・マンガン堆積物は深海性マンガンノジュールや海山の鉄・マンガングラストに較べるとその成長速度が 100~1000 倍大きいと言われ (Ku & BROECKER, 1969), Ni, Co, Cu などの微量成分を吸着

あるいは置換しながら成長する過程がほとんど見られず、したがって、Fig. 6 上で Fe–Mn 軸付近に分布することになる。しかし Mn 端近傍には深海に較べるとやや還元的な環境下で生成されたと考えられる日本海と小笠原海溝付近の非熱水性マイクロノジュールも分布し (Fig. 6-e), Fe 含有量が少ない場合には両者をこのダイアグラム上で判別することは不可能である。

本研究で分析したマイクロノジュールのほとんどは Fig. 6-e 上に示した熱水性鉄・マンガン堆積物の占める領域に分布するが、その大半は Mn 端近傍に分布している。また、四国海盆 A-1 の試料は中部太平洋の非熱水性マイクロノジュールの分布する領域近くに落ちる。以上の結果をまとめると、泥質岩、珪質岩中の熱水性マイクロノジュールが (Ni + Co + Cu)–Fe–Mn ダイアグラム上で分布する領域は Fig. 6-f に図示したようになる。

このように、熱水性マイクロノジュールの中には Ni–Ba–Mn および (Ni + Co + Cu)–Fe–Mn ダイアグラム上で非熱水性マイクロノジュールと分布領域が重なるものが若干ある。

ところで、大橋 (1985) は DSDP Site 304 の熱水性マイクロノジュールの Cu/Ni 比が非熱水性マイクロノジュールに較べて大きいことを指摘している。そこで、各

Fig. 6. $(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Cu}) \times 10$ —Fe—Mn diagrams. (Symbols) $\bigcirc$: micronodules from argillaceous rocks, $\bullet$: micronodules from siliceous rocks, $*$: micronodules from DSDP Site 442 (A-1).

Fig. 7. Relationship between Ni/Mn and Cu/Mn for non-hydrothermal micronodules (data from OHASHI, 1985). The regression line is drawn by the least square method.

海域の非熱水性マイクロノジュールと、本研究で分析した熱水性マイクロノジュールを Ni/Mn—Cu/Mn 図に落としたものをそれぞれ Fig. 7 と Fig. 8 に示した。非熱水性マイクロノジュールは Fig. 7 上で Ni/Mn 比と Cu/Mn 比の間に非常に良い相関を示すのに対して、

熱水性マイクロノジュール (Fig. 8) はいずれもそのような相関を示さないということが注目される。さらに、フランシスカン帯のマイクロノジュールは Type I も Type II も Cu に富む領域に分布するものが多く、大橋 (1985) の結果と矛盾しないが、試料が得られた場所によっては Cu に富む領域に分布するとは限らず、四国海盆では Type I のマイクロノジュールが Cu に富む領域に、Type II のマイクロノジュールが Ni に富む領域に分布する傾向がある。

以上述べてきたように、熱水性マイクロノジュールの化学組成には非熱水性マイクロノジュールには見られない特徴と多様性がある。この原因として、熱水の性質が一般の海水と異なることはもちろんであり、熱水と海水が混じり合うという、海洋水中における特殊でかつ不安定な環境がもたらすものであろう。マイクロノジュールを含めた鉄・マンガン堆積物の成因を論ずる時、Ni—Ba—Mn, $(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Cu})$ —Fe—Mn ダイアグラム上での分布、Ba 含有量、Ni/Mn 比と Cu/Mn 比の間の相関について、非熱水性マイクロノジュールの特徴の一つでも食い違うものがあつた場合、それらの形成時における熱水活動の影響を考慮する必要がある。

また、前述したように非熱水性マイクロノジュールには熱水性のものにみられた多様性—Ni, Co, Cu, Ba 等の微量元素の含有量に関して、同一堆積物から必ずしも

Fig. 8. Relationship between Ni/Mn and Cu/Mn for hydrothermal micronodules studied in this work. The straight lines show the relation for non-hydrothermal micronodules (Fig. 7).

同じ傾向のマイクロノジュールだけが産するとは限らない。がないことは、マイクロノジュールの成因を推定する際、有効な判断規準となるであろう。

最近、沢村・桃井(1986)は御荷銻緑色岩類の直上の堆積物から産出したマクロノジュールを分析し、(Ni+Co+Cu)-Fe-Mn ダイアグラム上でその成分が Mn 端付近に落ちることにより、熱水性のマクロノジュールでしかも深海性のものであると述べた。しかし、最初にこの図を提案した BONATTI *et al.* (1972b) による論文でも明らかなように、Mn 端付近の領域は非熱水性 diagenetic タイプのマクロノジュールと熱水性鉄・マンガン堆積物が重複している部分である。したがって、ここに相当する成分を持つマクロノジュールが直ちに熱水性であると結論することはできない。この種のマクロノジュールがごく浅い近海に生成することはすでに前世紀末に知られていた(例えば BUCHANAN, 1891)。同様なマイクロノジュールは縁海といったやや還元的な環境下で生成されることは、大橋(1985)や SUGISAKI *et al.* (1987) が明らかにした。さらに、熱水性マクロノジュールは化学組成上浅海性マクロノジュールとよく似ていて区別が付きに

くいと言われている(例えば, CRONAN *et al.*, 1982)。一方、ここで分析したマイクロノジュールの多くの成分のデータはその区別が可能であることを示している。マイクロノジュールは十分小さく、生成時間も極めて小さいと考えられるから、熱水からの直接沈殿を示す成分が保持されているのであろう。

3. 成因の不明な堆積物中より産したマイクロノジュールの化学組成

ここでは、四国海盆 Site 442A の上位の層準(A-2)と高知県横浪半島福良の岩石試料より産したマイクロノジュールについて、その化学組成上の特徴から成因を推定する。

まず、Fig. 4 に福良の試料のうちの Type I と Site 442・A-2 の層準のマイクロノジュール(すべて Type I)の Ba 含有量を示したが、それらの値は非熱水性マイクロノジュールより 1 桁ほど大きい。つぎに、Ni-Ba-Mn, (Ni+Co+Cu)-Fe-Mn ダイアグラム上での分布(Figs. 9-a, b)を見ると、チャート中のマイクロノジュールは Fig. 5-f, Fig. 6-f で示した珪質岩中の熱水性マイクロノジュールの占める領域に、頁岩中のマイクロノジ

Fig. 9. Chemical diagrams for micronodules from FUKURA and Site 442 (A-2). The straight line in (c) shows the relation for non-hydrothermal micronodules (Fig. 7).

ュールと Site 442・A-2 の層準のものは同図上に示した泥質岩中の熱水性マイクロノジュールの占める領域に分布する。また Site 442・A-2 の試料は Ni/Mn—Cu/Mn 図上 (Fig. 9-c) においてきれいな 相関 (Fig. 7) が無い。福良の試料のうち Type I のものも同じく相関がみられないが、Type II では 2 つを除いて直線的な分布をしている。

これらの事実より、Site 442・A-2 の層準のマイクロノジュールは、明らかに熱水活動の影響を受けて生成されたものであると判断できる。福良の岩石試料中のマイクロノジュールの中には、上述したように Ni/Mn—Cu/Mn 図上 (Fig. 9-c) においても熱水性マイクロノジュールの特徴を示さないものもある。もし母岩の生成時に熱水活動がなかったとすれば、Ba を多く含み、Ni/Mn—Cu/Mn 間に相関がないようなマイクロノジュールは産出しないはずである。しかしながら福良の場合、Ni, Cu, Ba 等の微量元素の含有量や、それら相互の関係から明らかに熱水性マイクロノジュールであるといえるものが産することにより、これらの岩石試料の生成時に、熱水活動があったと判断できる。

福良の岩石試料は他の試料の場合と異なり、玄武岩の直ぐ上位に産するものではなく、産状から直ちに熱水活動の影響の有無は判断できず、また前述したように、全岩組成からも明瞭な熱水活動の影響の証拠は認められな

Fig. 10. Relationship between SiO_2/Mn and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ for hydrothermal micronodules from DSDP Site 442. The straight lines show the same $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios as those of sediments including the micronodules. Symbols (● and ★) represent micronodules and sediments including the micronodules, respectively.

Fig. 11. Relationship between SiO_2/Mn and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ in micronodules. Sample type: non-hydrothermal (a, b), hydrothermal (c, d, e, f). The straight lines in (a) and (b) show $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio (3.5) of average marine sediments (WAKEEL & RILEY, 1961). The straight lines in (c, d, e, f) have the same meanings as those in Fig. 10. Symbols, (●, ○) and (★, *) represent micronodules and sediments associated with the micronodules, respectively.

かった。このことは、マイクロノジュールを用いれば、全岩組成からは判断できないような微弱な熱水活動の影響の有無を知ることができることを示している。

四国海盆の場合、SUGISAKI (1980) が指摘した熱水活動による堆積物は基底に限られており、基底から 100 m

近く上位に位置する A-2 の層準にまでその熱水の影響が及んだとは考えられない。四国海盆における off-ridge volcanism の存在は de V KLEIN *et al.* (1978) が指摘しており, A-2 の層準における堆積物は, この off-ridge volcanism に伴う熱水活動の影響下で生成された可能性がある。

4. 熱水性マイクロジュールの SiO_2 および Al_2O_3 含有量

CALVERT & PRICE (1977) は, 北部および中部太平洋のマイクロジュールとそれに伴う堆積物について検討し, 両者の Si/Al 比, Al/K 比が非常に良く一致することを示した。このことはマイクロジュール中の Si, Al, K などの元素が堆積物中の珪酸塩類に由来することを示唆している。本研究で分析したマイクロジュールの場合, SiO_2/Mn 比と $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 比の間には相関がみられるものの, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 比と $\text{K}_2\text{O}/\text{Mn}$ 比の間には相関がみられない。したがって, ここでは SiO_2/Mn - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 図上においてのみ考察を加える。Fig. 10 に四国海盆の熱水性マイクロジュールを SiO_2/Mn - $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}$ 図上に落としたものを示し, Fig. 11 に大橋 (1985) によって分析された非熱水性マイクロジュールと DSDP Site 304 の最も基底に近い代表的熱水性マイクロジュール, そして本研究で分析した陸上堆積岩中の熱水性マイクロジュールを示した。これらの図に描かれた直線は, マイクロジュールを含む堆積物 (星印) の持つ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を示す。したがって, この直線上に分布するマイクロジュールは, それを含む堆積物と同じ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を有することになる。

まず, 本研究において分析された海洋の熱水性マイクロジュールについてみると, 四国海盆で得られたマイクロジュールはどの試料もそれを含む泥質堆積物のもつ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を示す直線近くに分布する。それら B-1~B-7, A-1, A-2 のマイクロジュールの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比の平均値は 3.6 で海洋堆積物の平均値 (3.5) (WAKEEL & RILEY, 1961) に非常に近い。

非熱水性マイクロジュールの例として, 大橋 (1985) によるデータのうち, 日本海と小笠原海溝付近のデータを Fig. 11-a に示してあるが, それらは良い相関を示し, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 (3.2) は海洋堆積物の平均値 (3.5) (WAKEEL & RILEY, 1961) に近い。また, 珪質の堆積物から産出した非熱水性マイクロジュールの例として, 中部太平洋の試料のデータを Fig. 11-b に示した。これらのマイクロジュールの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は 5.0 であり, 海洋堆積物の平均値より幾分大きくなっているが, 堆積物の比 (4.7) に近い。一方, 同じく珪質な堆積物で

DSDP Site 304 の最下位の試料の熱水性マイクロジュール (大橋, 1985) を同図上に落としてみる (Fig. 11-c) と, 堆積物全体の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比を示す直線上に分布し, その値は約 300 である。この最下位の堆積物は熱水からの直接沈殿物であると考えられ, 熱水性チャートと呼ばれている (ADACHI *et al.*, 1986)。この Fig. 11-c に示された関係は, 熱水中の Si が直接この熱水性マイクロジュールおよび母岩へ同様に取り込まれたことを物語っている。さらにこの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は上記四国海盆の熱水性マイクロジュールのものより大きく, 逆に四国海盆ではマイクロジュール中の Si の大部分が熱水から直接取り込まれたものではなく, また火成活動に伴う Si の放出も少なかったと結論される。このように, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比で見るとマイクロジュールの珪酸塩部分はまわりの母岩とよく一致し, その起源が共通であることを示している。

陸上堆積岩の場合, 同種の相関が安芸のアンバーおよび天岩の赤白珪石から抽出したマイクロジュールではみられる (Fig. 11-d) が, フランシスカン帯のマイクロジュールではみられない (Fig. 11-e, f)。これは風化や, マイクロジュール抽出時のフッ化水素酸処理による珪酸塩の溶解などが原因であると考えられる。また, 安芸のアンバーと天岩の赤白珪石の場合でも, マイクロジュールの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比は母岩の値より幾分小さくなっている。

5. Type I および Type II のマイクロジュールにみられる相違点

ここでは, 本研究で分析した熱水性マイクロジュールの Type I と Type II が Ba や遷移元素以外でどのような相違点を有しているか検討してみたい。Fig. 12 に四国海盆, Site 442B の各層準におけるマイクロジュールの Fe/Mn 比, Fe/TiO₂ 比, SiO_2/Mn 比, MgO 含有量をタイプ別に示した。また, 陸上堆積岩のマイクロジュールの場合, TiO₂ 含有量が検出限界 (0.01%) 以下のものが多く, Fe/TiO₂ 比は示すことができないが, Fe/Mn 比, SiO_2/Mn 比, MgO 含有量を同じくタイプ別に Fig. 13 に示した。

四国海盆の場合, 最上位の層準 (B-7) については両タイプのマイクロジュールの Fe/TiO₂ 比がほぼ同じであることを除けば, Type II のほうが Type I のものより MgO 含有量, Fe/TiO₂ 比, SiO_2/Mn 比がいずれも大きくなっている。

陸上堆積岩の場合, 四国海盆にみられたような両タイプ間の相違点を有するものは, フランシスカン帯の一部と天岩のものだけである。

Fig. 12. Vertical variations for Fe/Mn, SiO_2/Mn , Fe/TiO₂ ratios and MgO contents of hydrothermal micro-nodules from DSDP Site 442B. Horizontal lines show the range of each component.

このような両タイプのマイクロノジュールにみられる相違点をもたらす原因について、四国海盆の場合を例に、検討してみたい。

四国海盆では Type I と Type II のマイクロノジュールで形態の面でも大きな違いがあることは前にも述べた。そして、Type II のものの中には Plate I-5 に示すような自形の結晶が観察されるものがあることが注目される。この自形結晶はフィリップサイト (phillipsite) のようなゼオライト (zeolite) 鉱物か、あるいはノントロナイト (nontronite) であると予想される。ノントロナイトは、ガラパゴスリフト付近の熱水性堆積物中にみられ (CORLISS *et al.*, 1978), Fe に富んだスメクタイト (smectite) である。フィリップサイトは、海洋では主に火山ガラスの変質、溶解によって生成されると言われ (BONATTI, 1963), BURNS & BURNS (1978) によると、この珪酸塩鉱物がマイクロノジュールの成長機構において核の働きをなすという。すなわち、まずフィリップサイトの表面を非晶質 $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ が被覆し、さらにその上に、同じく非晶質 $\text{MnO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ が付着してマイクロノジュールが成長するとしている。このようなフィリップサイトあるいはノントロナイトがマイクロノジュール中に多く含まれていれば、必然的にマイクロノジュールの Fe/TiO₂ 比, SiO_2/Mn 比は大きくなるはずであり、Type II のマイクロノジュールではこれらの比が大きいことは前にも述べた。また、Type II のものは Type I のものより MgO に富み (Fig. 12), 同時に Ni にも富んでいる (Fig. 8)。中部太平洋のマイクロノジュールについて

て BISCHOFF *et al.* (1981) が指摘したように、マイクロノジュール中に含まれるフィリップサイトの Mg^{2+} を Ni^{2+} , Cu^{2+} が置換する機構が、四国海盆においても働いたと仮定すると、 Mg^{2+} を Ni^{2+} によって置換されたフィリップサイトを多く含むと考えられる Type II のマイクロノジュールは相対的に SiO_2 や Fe だけでなく MgO, Ni に富むことになる。Table 2 に示したように、四国海盆の Type II のマイクロノジュールは多くの場合、Ni 含有量が Cu 含有量より大きく、また、Fig. 8 でも Ni/Cu 比が大きいことが分かる。これはフィリップサイト中の Mg^{2+} を Ni^{2+} , Cu^{2+} が置換する際、Mg イオンよりもイオン半径の小さい Ni^{2+} が Cu^{2+} より優先的に Mg^{2+} を置換するためであると考えられる。

つぎに、Figs. 12, 13 に示した Fe/Mn 比, SiO_2/Mn 比の層位的な変動について考察してみる。全体的な傾向として Fe/Mn 比, SiO_2/Mn 比の増減の挙動は類似している。陸上堆積岩中のマイクロノジュールに関しては、福良の場合に増加傾向がわずかに見られる程度である (Fig. 13)。一方、四国海盆の場合、最下位の層準におけるこれら 2 つの比は上位の層準より 1 桁ほど大きくなっており (Fig. 12), 特徴的である。

一般に、堆積物中において、Fe と Mn は濃縮する部位が異なるが、その原因は主に両者の酸化還元電位の違いに帰せられる (KRAUSKOPF, 1957)。特に熱水性堆積物においては、Fe は熱水供給源に近いところやその内部で硫化物や水酸化物あるいは Si と化合してノントロナイトを形成する (BONATTI *et al.*, 1976; CORLISS *et al.*,

Fig. 13. Comparison between Type I and Type II for Fe/Mn, SiO₂/Mn ratios and MgO contents of hydrothermal micronodules separated from sedimentary rocks. Horizontal lines show the range of each component. The figures for FRANCISCAN and FUKURA show the vertical variations.

1978). 一方, Mn は熱水供給源から若干離れたより酸化的环境下で, 水酸化物として沈殿する. 四国海盆の場合も, 熱水活動によって放出された Si や Fe, Mn の海水中での滞留時間や酸化還元電位の差によって, 前述したような分離が起こったものと考えられる. ただ, 四国海盆では熱水活動が小規模で, Si の放出も少なかったために, DSDP Site 304 のタイプのような熱水性チャートではなく泥質堆積物を形成したものと思われる.

最近, 熱水活動に関して鉄・マンガン堆積物だけでなく, 熱水そのものや熱水中の浮遊微粒子の化学組成等について研究した論文がいくつか公表された. たとえば, 中央海嶺に沿ってみられる熱水の湧昇流 (hydrothermal plume) 中の Mn 濃度の垂直分布や, 浮遊微粒子における Fe と Cu の濃縮について研究した TREFRY *et al.* (1985) や, Juan de Fuca 海嶺の熱水噴出孔から流出している熱水の化学組成を詳しく分析し, その Si, Fe, Mn, Ba, Li などの含有量が付近の海水に比べて高いこ

とを示した CASE (1985) などの研究がある. この種の研究がさらに詳しくなされ, 各元素の熱水中における挙動が明らかにされれば, 前述した熱水性マイクロジュールの Fe/Mn 比と SiO₂/Mn 比の層準的変動が類似することや, 四国海盆の最下位の層準から得られたマイクロジュールの Fe/Mn 比と SiO₂/Mn 比が上位の層準に較べて大きいことなどの原因や機構について, より的確な説明が可能となるであろう.

ま と め

本研究の結果, 熱水性マイクロジュールにみられる諸特徴や堆積環境の指示者としての有効性が明らかになったが, より重要なことは, 固化し, 陸化した熱水性堆積物中に, 地質時代を経た今もなお, 熱水性マイクロジュールが生成当時の化学組成を保持したまま保存されていることであり, 陸上堆積岩における熱水活動の影響の有無だけでなく, それらの堆積岩がどんな堆積環境下

で生成されたかをマイクロノジュールの分析を通して推測可能であると考えられることである。以下に本研究で分析した熱水性マイクロノジュールの諸特徴をまとめてみる。

1. 熱水性マイクロノジュールのうち、Baを含むType Iは、非熱水性マイクロノジュールのType Iのものに較べて、その含有量が1桁から2桁大きくなっている。
2. Baを含まない熱水性マイクロノジュールのうち、珪質岩から産出したものは、Ni—Ba—Mnダイアグラム上でMn端付近にプロットされるが、泥質岩から産出したものの中には同ダイアグラム上で中部太平洋の非熱水性マイクロノジュールの分布する領域にプロットされるものがある。
3. 非熱水性マイクロノジュールにおいてみられるNi/Mn比とCu/Mn比の間の正相関は熱水性マイクロノジュールにはみられない。
4. 熱水性マイクロノジュール中のSiおよびAlは基本的にはそれらを含む堆積物に由来するものであり、特にどちらかの元素が選択的に取り込まれるということはない。
5. 陸上堆積岩の生成環境をその中に含まれるマイクロノジュールを分析することによっても推定可能である。

謝 辞

本研究を進めるにあたって、名古屋大学理学部地球科学教室の鈴木和博博士にはEPMA分析において終始有益な御教示をいただいた。同教室の足立 守博士、神戸大学の山本鋼志博士、高知大学の鈴木堯士博士、岡村真博士、九州大学の佐野弘好博士、千葉大学の故兼平慶一郎博士には岩石試料を提供していただき、DSDPのコアの試料はアメリカ合衆国科学財団の御援助により入手したものである。また、名古屋大学理学部地球科学教室の永峰康一郎氏には、大型計算機による計算機処理において、上条文子氏には、全岩分析において、数々の御助言をいただいた。さらに、同教室の与語節生氏、滝清子氏、名古屋工業技術試験所の大橋優喜氏には、試料の処理および薄片作成にあたって御助力いただいた。ここに深く感謝する。

文 献

- ADACHI, M., YAMAMOTO, K. and SUGISAKI, R., 1986 : Hydrothermal chert and associated siliceous rocks from the northern Pacific : Their geological significance as indication of ocean ridge activity. *Sed. Geol.*, **47**, 125-148.
- ADDY, S. K. and LINDSAY, J. F., 1977 : Cluster analyses of manganese nodules and micronodules. In RAQUET, H. and TARDY, Y., eds. : *Proceedings of 2nd International Symposium on water-rock interaction, Strasbourg, France, 1977*, 1247-1258.
- BENCE, A. E. and ALBEE, A. L., 1968 : Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. *Jour. Geol.*, **76**, 382-403.
- BISCHOFF, J. L. and DICKSON, F. W., 1975 : Seawater-basalt interaction at 200°C and 500 bars : Implications for origin of sea-floor heavy-metal deposits and regulation of seawater chemistry. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **25**, 385-397.
- , PIPER, D. Z. and LEONG, K., 1981 : The aluminosilicate fraction of North Pacific manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **45**, 2047-2063.
- BONATTI, E., 1963 : Zeolites in Pacific pelagic sediments. *N. Y. Acad. Sci.*, **25**, 938-948.
- , FISHER, D. E., JOENSUU, O., RYDELL, H. S. and BEYTH, M., 1972a : Iron-manganese-barium deposit from the northern Afar Rift (Ethiopia). *Econ. Geol.*, **67**, 717-730.
- , KOLLA, V., MOORE, W. S. and STERN, C., 1979 : Metallogenesis in marginal basins : Fe-rich basal deposits from the Philippine Sea. *Mar. Geol.*, **32**, 21-37.
- , KRAEMER, T. and RYDELL, H., 1972b : Classification and genesis of submarine iron-manganese deposits. In HORN, D. R., ed. : *Papers on a conference about ferromanganese deposits on the ocean floor, Washington, D. C., National Science Foundation*, 149-166.
- , ZERBI, M., KAY, R. and RYDELL, H., 1976 : Metalliferous deposits from the Apennine ophiolites : Mesozoic equivalents of modern deposits from oceanic spreading centers. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **87**, 83-94.
- BUCHANAN, J. Y., 1891 : On the composition of oceanic and littoral manganese nodules. *Trans. Roy. Soc. Edin.*, **36**, 459-484.
- BURNS, V. M. and BURNS, R. G., 1978 : Post-depositional metal enrichment processes inside manganese nodules from the north equatorial Pacific. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **39**, 341-348.
- CALVERT, S. E. and PRICE, N. B., 1977 : Geochemical variation in ferromanganese nodules and associated sediments from the Pacific ocean. *Mar. Chem.*, **5**, 43-74.
- CANADIAN AMERICAN SEAMOUNT EXPEDITION, 1985 : Hydrothermal vents on an axis seamount of the Juan de Fuca Ridge. *Nature*, **313**, 212-214.
- CORLISS, J. B., LYLE, M., DYMOND, J. and CRANE, K., 1978 : The chemistry of hydrothermal mounds near the Galapagos Rift. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**, 12-24.
- CRONAN, D. S., GLASBY, G. P., MOORBY, S. A., THOM-

- SON, J., KNEDLER, K. E. and McDUGALL, J. C., 1982 : A submarine hydrothermal manganese deposit from the south-west Pacific island arc. *Nature*, **298**, 456-458.
- deV. KLEIN, G., KOBAYASHI, K., CHAMLEY, H., CURTIS, D. M., DICK, H. J. B., ECHOLS, D. J., FOUNTAIN, D. M., KINOSHITA, H., MARSH, N. G., MIZUNO, A., NISTERENKO, G. V., OKADA, H., SLOAN, J. R., WAPLES, D. M. and WHITE, S. M., 1978 : Off-ridge volcanism and seafloor spreading in the Shikoku Basin. *Nature*, **273**, 746-748.
- DICK, H. J. B., 1980 : Vesicularity of Shikoku Basin basalt : A possible correlation with the anomalous depth of back-arc basins. In deV. KLEIN, G., KOBAYASHI, K. et al., *Init. Repts. DSDP*, **58** : Washington (U. S. Govt. Printing Office), 895-904.
- KRAUSKOPF, K. B., 1957 : Separation of manganese from iron in sedimentary processes. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **12**, 61-84.
- KU, T. L. and BROECKER, W. S., 1969 : Radiochemical studies of manganese nodules of deep sea origin. *Deep-Sea Res.*, **16**, 625-637.
- LALOU, C., BRICHET, E., KU, T. L. and JEHANNO, C., 1977 : Radiochemical, scanning electron microscope (SEM) and X-ray dispersive energy (EDAX) studies of a FAMOUS hydrothermal deposit. *Mar. Geol.*, **24**, 245-258.
- NAHON, D., BEAUVAIS, A. and TRESCASES, J.-J., 1985 : Manganese concentration through chemical weathering metamorphic rocks under lateritic conditions. In DREVER, J. I., ed. : *The Chemistry of Weathering*, Reidel, D. Publishing Company, 277-291.
- NISTERENKO, G. V., 1980 : Petrochemistry and Geochemistry of basalts in the Shikoku Basin and Daito Basin, Philippine Sea. In deV. KLEIN, G., KOBAYASHI, K. et al., *Init. Repts. DSDP*, **58** : Washington (U. S. Govt. Printing Office), 791-804.
- 野呂春文・山田賢一・鈴木和博, 1981 : 粘土試料の EPMA 分析. 鉱物学雑誌, **15**, 42-54.
- 大橋優喜, 1985 : マンガンマイクロジュールの生成環境と化学組成. 地質雑, **91**, 787-803.
- 岡村 真・中島和夫, 1984 : 四国四万十帯に産するマンガノジュール. 深海底多種金属資源の生成環境と鉱物鉱床学的研究. 24-32.
- REINECKE, T., OKRUSCH, M. and RICHTER, P., 1985 : Geochemistry of ferromanganoan metasediments from the Island of Andros, cycladic blueschist belt, Greece. *Chem. Geol.*, **53**, 249-278.
- 沢村信英・桃井 斉, 1986 : 愛媛県御荷鈴帯より団塊状二酸化マンガノ鉱の産出. 地質雑, **92**, 695-698.
- SUGISAKI, R., 1980 : Major-element chemistry of argillaceous sediments at Deep Sea Drilling Project Sites 442, 443, and 444, Shikoku Basin. In deV. KLEIN, G., KOBAYASHI, K. et al., *Init. Repts. DSDP*, **58** : Washington (U. S. Govt. Printing Office), 719-735.
- 杉崎隆一, 1981 : 泥質堆積物の全岩組成ならびに表示法の改良—とくに海洋堆積物の場合. 地質雑, **87**, 71-85.
- ・下村孝行・安東和人, 1977 : 蛍光 X 線による珪酸塩岩石の主成分元素の自動分析. 同上, **83**, 725-733.
- SUGISAKI, R., OHASHI, M., SUGITANI, K. and SUZUKI, K., 1987 : Compositional variations in manganese micronodules : A possible indicator of sedimentary environments. *Jour. Geol.* (in press).
- TREFRY, J. H., TROCINE, R. P., KLINKHAMMER, G. P. and RONA, P. A., 1985 : Iron and copper enrichment of suspended particles in dispersed hydrothermal plumes along the Mid-Atlantic Ridge. *Geophys. Res. Lett.*, **12**, 506-509.
- TUREKIAN, K. K. and WEDEPOHL, K. H., 1961 : Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **72**, 175-192.
- 白井 朗, 1976 : マンガン団塊の鉱物組成. 月刊海洋科学, **8**, 751-756.
- USUI, A., 1979 : Nickel and copper accumulation as essential elements in 10-Å manganite of deep-sea manganese nodules. *Nature*, **279**, 411-413.
- WAKEEL, S. K. EL. and RILEY, J. P., 1961 : Chemical and mineralogical studies of deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **25**, 110-146.
- YAMAMOTO, K., 1987 : Geochemical characteristics and depositional environments of cherts and associated rocks in the Franciscan and Shimanto Terranes. *Sed. Geol.*, **52**, 65-108.

(要 旨)

杉谷健一郎, 1987: 海洋堆積物および陸上堆積岩中の熱水性マンガマイクロノジュールに関する地球化学的研究. 地質雑, 93, 555-574. (SUGITANI, K., 1987: A geochemical study of hydrothermal manganese micronodules from marine sediments and sedimentary rocks on land. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 93, 555-574.)

熱水性マンガマイクロノジュールは Ba を多く含むものと, 含まないものの2種類が存在する. 前者は非熱水性マイクロノジュールに較べて Ba 含有量が1桁から2桁大きいのが特徴であり, それによって非熱水性マイクロノジュールと区別することが可能である. また, Ba含有量以外で, 熱水性マイクロノジュールと非熱水性マイクロノジュールを分類する方法として, Ni/Mn 比とCu/Mn 比の間の相関関係の有無を調べることも有効である. さらに, 熱水活動の影響を受けて生成されたと考えられる陸上堆積岩から分離したマイクロノジュールも, 海洋堆積物中の熱水性マイクロノジュールと良く似た化学組成を示し, それらが地質時代を経た後も生成当時の化学組成を保持しており, マイクロノジュールを分析, 検討することによって, それらを含む陸上堆積岩の生成環境を推定することが可能であることが分かった.

Explanation of Plates

Plate I.

Internal structures of micronodules from DSDP Site 442 (compo. image by backscattered electron). Scale bar is 100 μ m.

(1): Type II from A-1, (2): Type I from A-2, (3): Type II from B-7,
(4): Type I from B-7, (5): Type II from B-2, (6): Type I from B-2.

Plate II.

Internal structures of micronodules from sedimentary rocks (compo. image by backscattered electron). Scale bar is 100 μ m.

(1, 2): Type I from FRANCISCAN, (3, 4): Type I from FUKURA, (5): Type I from AKI, (6): Type I from AKI.