海底マンガング塊の話

島

誠*

1. 海底マンガング塊の話

人類が、現在の文明社会を保つために消費する大量の資材の補給は、陸上の資源の欠乏やら、鉱害などの問題で、ますます困難になってきた。そこで、未利用の資材を探していたところ、18世紀に発見されていた海底のマンガング塊が、金属資源の一種として、急速に脚光をあびてきた。ところが、残念なことに、発見以来、つい最近まで、偶然に深海研究の際、回収される団塊の報告があっただけで、その実体はほとんど分かっていない状況であった。この放置されていた理由は、思うように試料が入手できないことや、陸上の資源で間に合っていたことなどが考えられる。しかし、一番重要な点は、暗黒の海底がわれわれの視覚に入ってこなかったため、興味を引かなかったことであろう。ところが、月に旅行ができるほどに科学や技術が発達してくると、それを深い海の底に向けて、今までの盲点を克服し、海底テレビなどでわれわれの目の中に映像として描きだしてくれるし、遠隔操作で好きな試料も手に入れることができる時代になってきた。また時を同じくして、資源不足に悩む各国の期待が、海底に静かに分布する団塊にかけられ急に有名になってきた。この未来の金属資源として考えられている団塊について、未知のことがらが多いにしても、どんな物質であるのか、どのようにして利用しようとしているのか、などと共に、各国の動向などの話を進めよう。

(1) 団塊とは

(i) 団塊の形

マンガングと鉄を主成分として、海底に産する鉱物である団塊は、またマンガング瘤とも呼ばれており、結晶化したものがほとんどなく、非晶質の酸化物または水酸化物

が主な構成物である。その外観は、円い球状または楕円形のもの(写真1参照)や、平板状に海底の岩石や堆積物を覆ったものである。球状の団塊は、写真1にみられるように岩石や化石などを中心核として、その周囲を殻のようにマンガングと鉄の層が縞状に取りまいたものが多い。大きさは直径が1 cm から20 cm 程度のものが多いが、直径が1 mm 以下の微粒子で、海底泥の中や、海水中に浮遊しているものもある。外見の形から沢山の分類法が提案されており、たとえば、産状により、鉱滓集塊状、鉱染状、殻状とするとか、ぶどう状、不規則状などの記載もある。また中心の核も1個ではなく、数個の寄り集まったものなどがあつたりする。

表面の固さも、手で触れただけで崩れる軟かいものから、がさがさとしてやや固いものなどがあり、また、な

写真1 団塊の外観(a)と横断面(b)。外側の黒い部分がマンガング、鉄の層で中心核は火山岩礫。

* 理化学研究所主任研究員；地球化学研究室
Marine Manganese Nodules; Makoto Shima(The Institute of Physical and Chemical Research, Geochemical Lab., Wako)
1978年3月13日受理

めらかな感じの表面や粗い感じの表面などと表示される場合も多い。このような見かけの異なりは、海水に直接ふれていた部分とか、堆積物中に埋没していた部分などで特長づけられたものと考える人もある。別に、化学組成や、団塊内部の構造を顕微鏡で観察し、その構造に原因を求める人もある。しかし、未だ研究例も少なく確かな話とはなっていない。ただ、団塊の内部構造を観察すると、マンガン鉄物質が、平行層理、樹枝状、小球集合、同心円状などに分類できそうな構造がみられるし、続成作用があった部分などもみられ、団塊の生成機構について、大きな暗示が得られそうである。

(ii) 団塊の分布

団塊が、世界中の至るところの海底に分布していることは、1930 年頃までに確かめられている。さらに、湖や沼の底にも発見されている。しかし、このことは、単に存在していたというもので、定量的な話ではない。最近では、水中テレビや海底写真を利用して分布図を作り、しかも、写真2のように、海底面に隙間なく分布し

写真2 海底面の団塊の模様(団塊の大きさは径10 cm 程度。海底テレビによる)

図1 太平洋の団塊分布図(スコルニャコーバによる)。

図2 団塊中のニッケル含量による分布図。
凡例 1は<0.2%, 2は0.2~0.5%, 3は0.5~1.0%, 4は>1%, 5, 6は試料採取点(シルショーフによる)

図3 団塊の精密分布図(シュルツによる)。

ているところとか、散在しているところとかなどの量的な観察もできるようになった。一般に、太平洋海域が最も分布が濃いと言われており、よく利用されている分布図を図1に示そう。

次に、団塊中に含有される微量成分(ニッケルや銅など)の含有量を基準にした分布図も沢山報告されるようになってきた。その1例を示すと図2になる。ここでニッケルを示したのは、欠乏する金属資源としてよく話題に上げられるからである。図1と図2を重ねてみると、団塊の存在量が多くて、しかもニッケル含有量が高い区域が、東南太平洋に限定されてくることが分かる。と言っても、図1や図2の測定点の数は、広い太平洋で約1万点程度であるから、ちょうど、日本の四国地方の面積を、1点で代表して示しているような大まかな分布図である。とにかく、そこで、各国の探査船は、この区

表 1 団塊の化学成分表.

化学成分	インド洋		大西洋	太平洋										南極洋	北極海産	淡水湖産	浅海産
	西部	東部		バフア ハ カル	ア ホ 海 カル	カリ ニ フ 大	陸 付 近	中山 中央 海	北東部	北部	北西部	南西部	中央部	南東部	南部		
Mn	13.56	15.83	16.3	15.85	33.98	13.96	22.33	16.96	13.26	16.87	15.71	19.81	16.61	11.06	6.6	17.0	6.6
Fe	15.75	11.31	17.5	12.22	1.62	13.10	9.44	10.95	13.46	13.30	9.06	10.20	13.92	15.52	26.6	20.6	26.4
Ni	0.32	0.51	0.42	0.35	0.10	0.39	1.08	0.46	0.33	0.56	0.96	0.96	0.43	0.31	0.02	0.01	0.022
Co	0.36	0.15	0.31	0.51	0.01	1.13	0.19	0.20	0.30	0.40	0.21	0.16	0.60	0.20	0.01	0.005	0.009
Cu	0.10	0.33	0.20	0.08	0.07	0.06	0.63	0.35	0.19	0.39	0.71	0.31	0.19	0.17	0.01	0.003	0.004
Pb	0.06	0.03	0.10	0.09	0.01	0.17	0.03	0.11	0.11	0.03	0.05	0.30	0.07	0.05	0.00	0.000	0.003
Ba	0.15	0.16	0.17	0.31	0.14	0.27	0.38	0.41	0.37	0.15	0.16	0.15	0.23	0.11	0.14	0.13	0.14
Ti	0.82	0.58	0.8	0.49	0.06	0.77	0.43	0.48	0.46	0.81	0.56	0.47	1.01	0.57	0.20	0.36	0.20
水深/m	3793	5046	n.d.	1146	3003	1757	4537	5048	4623	5001	5049	4324	3539	n.d.	n.d.	n.d.	—

団塊の平均化学組成(重量%) [Mero, 1965; Mannheim, 1965; Cronan *et al.*, 1969; 島ら 1973 など]

域に集中して調査を行っている。それらの報告は、数年前までは公開されていて、たとえば図 3 のように、やや精密な分布図などが発表された。この図を検討すると、図 1 で、団塊が濃集していると示されるところでも、相当に変化のある分布になっていることが分かる。より小さい区域を細かに調査する必要があるが、最近になると、各国とも発表を秘密にする傾向がでてきて、公表される場合が極めてまれになってきている。

(iii) 団塊の物性

団塊の物性については、不明確のことが多すぎる現状である。団塊は非晶質鉱物の集合体で、個々の特性が産地や産状によって異なり、しかも 1 個の団塊の内部組成も複雑でしかも不均質であって、現在の科学的な手段では、定量的な物語を作り上げるのに困難な物質である。しかし、一般的な団塊の概念を得るために、少々無理をして、十分とは言えないが、団塊の物性を作り上げてみよう。

団塊を組立てている主要な元素は、マンガンと鉄で、これに微量の金属元素が混在している。世界の各海域で採集した団塊の化学組成の一覧表を作ってみると、表 1 のようになる。この表は、海域別の既報の化学分析結果をただ機械的に集めて表示しただけであるが、一応海域別に特長ある組成の見当はつけることができ、太平洋では、他の海域に比べてマンガンやニッケルに富んだ団塊が分布しているらしい。ここで注意しなくてはならないのは、分析試料の調製法が報告者で異なり、たとえば写真 1 で示す団塊の横断面でみると、団塊の表層部分だけの試料なのか、縞状の黒褐色の部分を実平均したのか、中心核を含めた全体の平均値なのか、記載していない場合が多いことである。

次に、微量元素の場合に顕著なことであるが、1 個の団塊内でも、不均質な分布をしている例が多い。その例を X 線マイクロアナライザーで検討した結果を図 4 に示す。マンガンや鉄も変化しているが、ニッケル、銅のよ

うな微量元素も、かなり変化して分布していることが分かる。また、コンタクトクロマトグラフを用いて、

図 4 団塊内での元素分布の 1 例(写真は横断面を示す)。

ニッケルの分布をみると、図5のように、ニッケルが団塊内で、点々と分布している例もある。このような不均質の分布があっても、化学元素間には相関関係があって、マンガンに富んだ部分にはニッケルなどが多く、鉄に富んだ部分にはコバルトなどが多くなるといわれている。

図5 コンタクトクロマトグラフによる団塊内のニッケル分布図(黒点がニッケル)。

個々の元素の含有量は分析できても、それらの存在状態についての研究は、大変に困難でまだ確立していない。一応はX線回折とか、赤外線吸収法、メスバウアー法などの手段で研究はされているが、未解決のことである。主要成分のマンガンと鉄は、多分、酸化物または水酸化物の非晶質物質であろうと想定されている程度である。

運のよい試料を入手できると、団塊の中に結晶した鉱物が識別でき、それを同定した例もある。しかし、この同定については古来論争のあるところで、たとえば、X線回折によって検出される特長ある回折線に10 Åと

7 Å があって、それに着目して、10 Å マンガナイトと、7 Å マンガナイトの2種と、 δ - MnO_2 の各鉱物が同定できると提案されたり、10 Å マンガナイトは、トドロキ石に相当し、7 Å マンガナイトは、バーネス石に相当していると主張する人もある。ともあれ鉱物の同定にも困難な現状であるが、通説として団塊内で同定されたマンガン鉱物の表をまとめてみると、表2になる。この外に、鉄を主成分とする酸化物や水酸化物の鉱物も、2, 3同定したとする報告もある。また、団塊を構成する鉱物としては、マンガン、鉄で構成される縞状の層の中に、各種の珪酸塩鉱物(主に粘土鉱物)が存在し、その報告もある。

以上述べてきた鉱物の中で、トドロキ石に富む団塊は、比較的深い海底に産し、ニッケルに富んでいるが、バーネス石に富むような団塊は、浅い海底に産し、コバルトなどに富んでいると主張する人もある。

写真1の縞模様をみると木の年輪を思わせる。このことは、団塊の生長が年輪のように行われたと予想し、生長する速度を測定する試みが行われた原因であろう。各種の放射能元素を利用する方法で、生長速度をしらべたところ、深海産の団塊は、平均10 mm/10⁶年くらいとなった。しかし、こんな遅々たるものではなく、ある時期に、一気に生長したとする人もある。

団塊の成因については、これも諸説があって、海水から化学的に沈殿したとか、生物(主にバクテリア)が関与して形成されたとか言われている。また団塊を作っている元素の供給源は、海水中にあったものとか、海底温泉または陸上の河川から供給されたものとか、海底火山噴出物と海水との反応で溶出したものであるとか、多くの推定がある。特に、ニッケルについては、はるかな宇宙空間から降下する鉄隕石と同様な宇宙塵によって供給されているという説すらある。何れにしても、団塊の成因

表2 団塊中で見出されたマンガン鉱物の表。

鉱物名	
Todorokite(トドロキ石)	$(\text{Mn}^{2+}, \text{R})\text{Mn}_3^{4+}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Birnessite(バーネス石)	$(\text{R})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$
Pyrolusite(軟マンガニ鉱)	MnO_2
Psilomelane(硬マンガニ鉱)	$(\text{Ba}, \text{K})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10} \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Woodruffite	$(\text{Zn}, \text{Mn}^{2+})\text{Mn}_5\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Ramsdellite	MnO_2
Rhodochrosite(菱マンガニ鉱)	MnCO_3
Groutite	$\text{MnO}(\text{OH})$
Cryptomelane	$\text{KMn}_5\text{O}_{16}$
Kruzhanovskite	$\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$
Nsutite	$(\text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{4+})(\text{O}, \text{OH})_2$
Hydrohausmannite	—
Mica-Manganose	—
Vernadite	colloidal hydroxited Mn oxide
Rancieite	$(\text{Ca}, \text{Mn}), \text{Mn}_4\text{O}_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(R……アルカリ, アルカリ土類元素など)

については、その形成機構についてはもちろん、各種の元素の供給源についても、全く類推の域を出ておらず、科学的には不明であると言っても過言でない現状である。

(2) 資源としての団塊

団塊を資源として考え、陸上の鉱山と比較すると面白い。団塊は1回採掘しても、その後、再び同じ場所に団塊が生成する可能性があって、陸上の鉱山のように、1

回限りの採掘で終りそうでもない点である。ともあれ、団塊が資源として利用できるか否かは、先ず経済的な因子があって、簡単には定められない。ここでは、一応その問題を抜いて、単純に埋蔵量とか、採掘、製錬などの話を進めよう。太平洋に分布する団塊の総量を計算すると、5000億トンにもなるという説がある。しかし、この根拠となる資料は、いまままでに述べてきたように、いかげんなもので、分布図をみても確かさは少ないし、平均量の取り方などにも問題がある。しかし、別の説をみても、マンガング金属にして、3600億トン、ニッケル金属として、150億トンという数字を出した人もある。もし、この数字に近い量あるとすると、現在人類が年間に消費する量に換算して、百年近くの間使用できる賦存量になる。この意味では、銅やその他の有用金属も含めて、貴重な資源となり得る可能性は十分あろう。

団塊の探査は、海底テレビなどの活用もあるが、発見された団塊の品位までは分からない。従来では、一回ごとに試料を採集し、船

図6 団塊探査器の模式図。

図7 団塊採掘法の各種。

写真3 団塊採掘船, Deep Miner II号の外観(円型ドームの下に採掘設備が入っている。本船は、アメリカ, Deepsea Venture 社所属)。

上まで引上げ、次いで分析を行う方式であった。この試料採取に要する時間は莫大なもので、労力も大変であった。ところが、最近では、放射化分析法を利用し、テレビで観察すると同時に、団塊の品位まで分析する方法がある。装置は、図6に示すもので、放射能照射器で先ず海底の団塊の表面を放射化する。ついで、測定器を団塊上に移し、放射化された各種の元素がどの程度含有されているかを検出し、船上にケーブルで伝える機構である。この方法は目下開発中であるが、広範囲の海底を探索するのに便利な方法となろう。探索にはこの外にももちろん地球物理的な方法、たとえば、海底地形や堆積物などの測定が同時に行われ団塊分布との関連性を見出す試みも行われている。

採掘法は、現在までに多くの提案がなされてきた。その主なものを図7に示す。この中で実際に試みられたのは、連続バケット法と、海底で集積する方法とである。後者の方法は、最近アメリカで採掘専用船を作り、その実用化が検討されている。写真3に船の外観を示す。船内の模様や採掘性能などは秘密にされているが、実用化は進んでいるらしい。しかし団塊の採掘は、浪風のはげしい海上で、しかも海水などに対する耐食材料なども十分でなく、未経験のことが多すぎて、一番遅れている技術と言われている。

団塊の選鉱法については、物性のところで述べたような性質なので、2, 3の選鉱法が試みに行われたが、効率は善くない。一般には、採掘された団塊は、水洗後、選鉱工程を経ないで、直接、有用金属元素の抽出工程に入る。この精錬法については、酸処理その他の方法が試みられ、最も有利な方法が各国競争で検討されている。団

塊の精錬工程は、従来の技術で十分処理できそうだと言われている。

団塊は、資源として鉱業的に仮りに営業できる見通しが立つとしても、開発途上国と先進国との間には、国際的に多くの問題を有し、未だに、海底資源に対する国際協定ができていない。また、遠い将来の問題とは言え、静かに平衡を保っている海底を一気に引っかき回す際、生じるとされる海底泥の汚染や、物質の移動などが、海洋の生態系に異変を与え

る心配もあろう。海水はそれ自体でも海流運動があり、採掘現場の汚染はその場にとどまらず、より広い区域に影響を与えることになる。

このような事がらにかかわりなく、すでに写真3のような船まで製作し、団塊採掘事業を行おうとしている民間会社がすでにある。アメリカでは、有力な会社が合同で2, 3のグループを作り、お互いに競争を行っている。ソビエトや西ドイツなどでも探査船を使って、調査を何回か繰返している。日本では、民間会社がアメリカのグループに加担して、開発を計画しているが、政府も本年度には、2隻目の本格的な探査専用船を建造する計画もある。特に、深海底資源の開発には、官民共同の協会を発足させて、研究、調査を続行中という現状である。

ともあれ、人類が有する貴重な資源として、十分効果的に利用したいものである。

なお、参考文献は少ないが、より詳細に勉強したい人のためには、次のような本がある。

- J.L. Mero : *The Mineral Resources of the Sea*, Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, (1965).
- 日本鉱業会誌 : メロー著、海洋鉱物資源、日本鉱業会刊, (1972).
- 奈須紀幸編 : 海洋学講座5 海底地質、東京大学出版会, (1975).
- 島 誠 : 海のマンガン団塊、海洋出版株式会社, (1976).
- G.P. Glasby (Ed.) : *Marine Manganese Deposits*, Elsevier, Sci. Pub. Co., Amsterdam, (1977).