

解 説

UDC 622.341.2 : 622.3 : 551.46

マンガン団塊の重要性と性状・分布*

内 尾 高 保**

Importance, Characteristics and Distribution of Manganese Nodules

Takayasu UCHIO

1. ま え が き

最近, 第3次国連海洋法会議などに関連して, マンガン団塊 (以下, 団塊と省略) とかマンガン・ノジュール (manganese nodule) という言葉が新聞その他にしばしばあらわれるようになった。団塊は現在陸上にあるジュラ紀 (約2億年前) の地層中にも発見されているが, 現在でも主に深海底で生成されている。団塊自体については後にくわしく述べることにして, まず団塊の研究史について簡単に述べておく。

イギリスのチャレンジャー号の世界一周探検 (1873~76年) で世界各地の深海底から多くの団塊が発見され, 1891年に詳細な報告¹⁾がなされた。その後, 特に第2次大戦後, 多くの海洋調査で団塊が報告され, 1957年に団塊の経済的重要性がカリホルニア大学ではじめて検討された。国際地球観測年 (IGY, 1957年) を契機として, アメリカとソビエトは太平洋の団塊を組織的に調査・研究し始めた。この時期は海洋研究が世界的に急速に発展した時代で, 団塊に関する資料が蓄積され, 多くの科学的見解が発表され, また鉱物資源的意義が MERO (1965)²⁾ によつてはじめて強調された。1968年にアメリカのジョンソン大統領は 1970年代を国際海洋研究の10年

(IDOE) とする計画を国連に提案し, 団塊研究はその最重要テーマの一つとなった。1970年にソビエトの SKORNYAKOVA と ANDRUSHCHENKO³⁾ は諸外国のデータにソビエトのデータを加えて, 太平洋のマンガン団塊を総括した。アメリカでは, 1972年以降ラumont・ドハティ地質研究所, 1975年以降スクリップス海洋研究所を中心とした多くの大学の大規模な総合研究がなされ, 全海洋における団塊分布の概略がわかり, 特に北緯6°~20°, 西経110°~180°の北太平洋熱帯海域に良質の団塊が濃集していることが判明した (図1)。この海域を日本ではマンガン銀座と呼んでいる。

2. マンガン団塊の重要性

現代の物質文明を維持するのに天然資源の必要なことは明白である。鉱物資源は採掘すれば減少し, なくなることとも明白である。日本は国土が狭く, 人口が多く, 歴史も古いので, 採掘しやすく, 品位の良い鉱物はなくなってきた。これを打開するには技術的にむづかしく, 費用も高くなる地殻深部の開発, 発展途上国の開発, 海洋の開発しかない。これら3つの分野のうちで, 日本にとつて比較的容易に実行可能なのは発展途上国への進出であつた。しかし, これは相手国の利害とむすびついてお

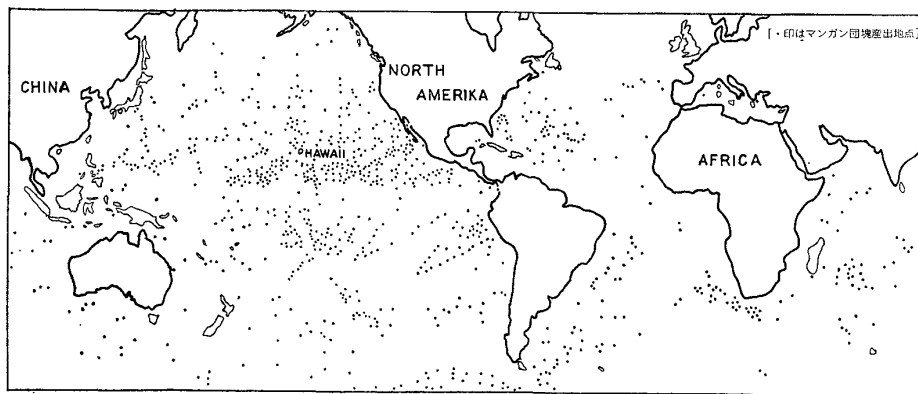


図1 海底の表層堆積物中のマンガン団塊の分布図 (HORN ら, 1973)

* 昭和53年5月4日受付 (Received May 4, 1978) (依頼解説)

** 東京大学工学部 理博 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo Bunkyo-ku Tokyo 113)

表 1 マンガン団塊、海底堆積物と火成岩中の微量元素の分布 (ppm)

微量元素	火成岩 (A)	沿岸堆積物 (B)	遠洋性深海粘土 (太平洋) (C)	マンガン団塊 (D)	B/A	C/B	D/C	D/A
Cr	65	100	77	<10	1.5	0.77	<0.13	<0.15
V	127	130	330	590	1.0	2.5	1.8	4.5
Cu	42	48	570	3 300	1.1	11.9	5.8	75.9
Pb	13	20	162	1 500	1.5	8.1	9.2	111.8
Ni	50	55	293	5 700	1.1	5.3	19.4	113.1
Co	19	13	116	3 400	0.69	8.9	29.2	179.3
Sn	2	21	20	300	10.5	0.95	15.0	149.6
Ba	530	750	2 237	3 100	1.4	3.0	1.4	5.9
Sr	335	<250	587	1 000	0.75	2.3	1.7	2.9
Zr	152	160	145	340	1.0	0.91	2.3	2.1
Ga	17	19	20	17	1.1	1.1	0.85	1.03

り、だんだん困難になつてきた。それは 1973 年の石油ショックに始まる資源ナショナリズムで更に困難の度を加えつつある。

ドゴール(フランス)・ケネディ(アメリカ)両大統領がそれぞれ 1960 年・1961 年に国会で海洋開発の重要性を強調(ケネディ——海は地球上に残された唯一のフロンティアである)してから 17 年、日本が 1968 年に海洋開発にとりくみ始めてから 10 年たつている。この間に、海軍関係を除いて、先進諸国で熱心に企業化されたのは海底石油(天然ガスを含む)の開発だけである。将来、石油に対応するものとして最も重要視されているのは深海底のマンガン団塊であつて、「21 世紀の鉱物」・「人類最後の資源」とも呼ばれている。マンガン団塊は大陸棚上に産する石油とは対照的に深海底に多産し、成因的にも両者は対照的で興味深い。

団塊の主要化学成分は Mn と Fe で、経済的に重要視されている Ni・Cu・Co・Pb は微量成分である。これらの微量成分の含有率を火成岩・沿岸堆積物・遠洋性深海粘土(褐色粘土)中の含有率[表 1 参照]と比較してみると、火成岩と沿岸堆積物ではほぼ同じで、それに比して遠洋堆積物中では急増し、遠洋堆積物中に含まれるマンガン団塊中ではさらに急増していることがわかる。同じことが Sn についてもあてはまる。これらの元素は団塊中には火成岩中に比べて 76~180 倍も濃集している(これら元素の火成岩中の含有率は陸上岩石中の含有率を意味する)。Mn の含有率は沿岸堆積物・太平洋深海粘土・マンガン団塊中にそれぞれ 850・12 500・220 000 ppm である。以上に述べた含有率は多くの分析値の平均的なものであるが、先進工業国が採掘しようとしている団塊はマンガン銀座と呼ばれる海域のもので、その海域の代表的 8 地点(水深 4 380~5 400m)の団塊の平均含有率は Mn・Fe・Co・Ni・Cu はそれぞれ 28.8・7.3・0.29・1.71・1.52%(乾燥重量)である(MERO, 1977⁴⁾。

現在 Mn の年生産量(すべて陸上の鉱物より)は 450~500 万 t であるが、Mn 鉱物の陸上分布は地域的に偏つていて、アメリカには全く産しない。Mn 鉱物の年産

はソビエト・南アフリカ共和国・ブラジル・ガボン・オーストラリア・印度・中国が主で、それぞれ 800・500・200・200・150・140・100 万 t である⁵⁾。日本で現在必要とするマンガン鉱物の 90% は鉄鋼用であり、そのほとんどを海外から輸入している⁶⁾。自由世界で商業生産の可能な品位のマンガン鉱石は今後 30 年間ですべて消費されてしまう計算であり、マンガンがなければ 1 t の鋼鉄もできない。また、鋼鉄をつくるのに硫黄を含む燃料は使えないので、マンガンは硫黄を除去するのにも必要である。したがって、アメリカの U. S. Steel は国際コンソシアム OMA の中核的構成員であり、団塊中の Mn を主目的としている。OMA 以外でも INCO グループは Ni を最重要目標にしているが、団塊から Ni・Cu・Co・Mnなどを総合的に活用することを狙つており、その点は Kennecott グループも同じである。日本では Ni・Cu・Co に最も重点をおいており、製鉄会社はまだ Mn 団塊にあまり関心を示していないようである。

現在マンガン団塊の開発を目的とする国際コンソーシアムは OMA, INCO, ロッキード, ケネコットの 4 グループ(統轄会社あるいは中心的会社はアメリカ)があり、それらは 1977 年から大型採鉱船を用いて太平洋で採鉱システムの実験を始め、また石油資本が国際コンソーシアムに参加してきた。日本では 1974 年に深海鉱物資源開発協会(DOMA と呼ばれ、その前身は 1973 年設立)が創設され、37 社が参加している。DOMA は通産省金属鉱業事業団の委託により、同年建造された地質調査船「白嶺丸」を用いて、1975, 76, 77 年に各 3 カ月の航海を“マンガン銀座”で行い、機器のテスト、団塊の賦存状態を調査した。1975 年には住友グループを中心とした日本深海鉱業が発足し、同年設立された INCO グループの日本側窓口になつており、別に三菱グループは Kennecott グループに参加している。前述の 4 グループの中、カナダと日本は 2 グループに、ドイツ・イギリス・オランダ・ベルギーはそれぞれ 1 グループに参加している。ドイツとフランスは団塊開発の国内組織をそれぞれ 1 本化し、国策としているが、日本では多くの企

業が DOMA に加入しているものの、各企業は採掘法・製錬法について別個に研究している。1980 年にはマンガン団塊探査専用船（採掘船ではない）ができる予定である。

1973 年に第 3 次国連海洋法会議が始まり、その第 3 ～ 第 6 会期（1975～77 年）では第 1 委員会（深海底資源開発）で団塊の開発方法に関し、新しく創設する国際機関が開発にあたる点では一致しているが、各国の私企業の参加をどの程度に認めるかについて先進国と開発途上国の間に大きな対立がある。1978 年 4 月に始まった第 7 会期で現在審議を続行中である。一方、多大の費用をかけて開発につとめてきたアメリカでは 1970 年以降「深海底鉱物資源法」が毎年議会に提案され、また 1974 年には OMA グループはアメリカ政府に鉱区の申請をしているが、政府は海洋法会議が進行中であることを理由にこの法案に反対してきた。しかし、第 6 会期の不成功により、1978 年中に議会を通過する見通しが強いといわれる。西ドイツ・イギリスもアメリカと同様な国内法を制定しようとしているといわれている。このように、マンガン団塊の開発においても、漁業における 200 海里経済水域と同様に、国際条約のむすばれる前に、各国が国内法を制定する気配がはじめている。国連尊重と開発途上国の反発を恐れる日本がどのような立場をとるべきか、今から熟慮しておく必要がある。

3. マンガン団塊の性状

3.1 大きさ

マンガン団塊の大きさ（長径）は一般に 20 cm 以下で、MEYLAN (1974)⁷⁾ は 3 cm 以下を小型、3～6 cm を中型、6 cm 以上を大型としている。この値は最もよく調査された“マンガン銀座”海域についてであつて、世界的な平均値ではない。団塊の大きさは核の大きさと、それを取りまくマンガン層（Mn と Fe を主体とする）の厚さ、従つて団塊の成長に要した時間の長さの規定される（マンガン層の成長速度は深海で 100 万年に数 mm、浅海で 1000 年に 0.3 mm、淡水で 1000 年に 2～15 mm で、環境によりそれぞれほぼ一定と考えられる）。報告されている最大の団塊は 850 kg で、スケッチ、必要部分の採取後に海にもどされ、保存されているもので最大のものは重さ 55 kg ある²⁾。径 1 mm 以下のものは微小団塊（micronodule）と呼ばれ、一般に堆積物（特に褐色粘土）中に分散している。現在の段階では、微小団塊や径 1 m 以上のものは開発の対象とされていない。

3.2 比重

見掛け比重は一般に 1.8～3.0 で、平均 2.49；真比重は 2.1～3.5 である。同一地点で採集された団塊の比重は同じであつたといわれる²⁾。見掛け比重と真比重が約 2 割も異なるのは団塊が多孔質（内部表面積は 1 g あたり 300 cm² におよぶといわれる）なことによる。一般に団

塊の比重は核・マンガン層の大きさ、構成物質の化学組成、孔隙性などに影響される。従つて、団塊の比重は金属元素含有率を推定するのに利用できるであろう。

3.3 色

一般に金属光沢のない（にぶい）黒色であるが、茶色がかつたもの（鉄分や粘土分の多い）や青味がかつたもの（マンガン分多い）などがあつて、化学・鉱物組成を反映していると考えられる。団塊の断面をみると、核のまわりの年輪状のマンガン層は Mn・Fe・その他の金属成分の含有率の差によつて、異なつた色調の黒色を示す。

3.4 硬さ

モース氏の硬度計で 1～4、平均 3 で、乾燥すると硬くなり、砕けやすくなる。従つて、団塊を切断したい場合は採取直後の乾燥しないほうがよい。炭酸石灰を 5% 以上含むと硬いが、一般の団塊（CaCO₃ 2～3%）は脆くて砕けやすい。従つて、CaCO₃ を多く含み、硬い団塊は製錬に際して、団塊を破碎したり、CaCO₃ を除去するのに設備・薬品・手間が余計にかかる。

3.5 外観

重要な点は外形と表面特性（surface texture）である。外形は一般に核の形に支配されるが、核が小さくてマンガン層が厚い場合には、核が角ばつていても団塊は丸味のある外形を持つ。外形は個々の団塊ごとに変化があつて、幾何学的に表現することはむずかしいが、基本的な形態は、①球状（spheroidal）、②楕円体状（ellipsoidal）、③板状～円盤状（tabular～discoidal）、④多角形（polygonal）、⑤ブドウの房状（polylobate）である。①と②は典型的な団塊であり、①は小型の団塊に多い。④と⑤は不規則型であるが、④は核の形が不規則なために団塊の形が不規則な場合であり、⑤は 2 個以上の球形あるいは楕円体形の団塊がくつついた場合である。団塊の表面特性は①滑らか（smooth, microgranular）な場合、②粗い（rough, microbotryoidal）、③円形小突起（乳頭）状（botryoidal, mammillated, tubercular）の場合があるが、②と③は一括して“粗い”という場合が多い。団塊の表面は上部（海水に接した部分）と下部（堆積物中に埋没した部分）で異なる場合が多く、上部は滑らかで下部は粗い。これに対して 2 通りの解釈がされている。一つは、団塊の上面は水に接し、下面は堆積物（粗）に接しているためとし、他は、上面は海水による侵蝕、下面は団塊が堆積物中に成長するためとしている。このように団塊の表面の特徴は団塊の成因と密接な関係にある。一般に、同一地点で採取された団塊は大きさ・外形・表面特徴・核の数・マンガン層の厚さなど似たものが多いが、異なつたものもある。団塊の成因を推定するためには、各地点において、上記の指標に基づいて、異なる Types ごとに頻度を記載する必要がある。

3.6 内部構造

マンガン団塊は中心部の核とそのまわりの金属に富ん

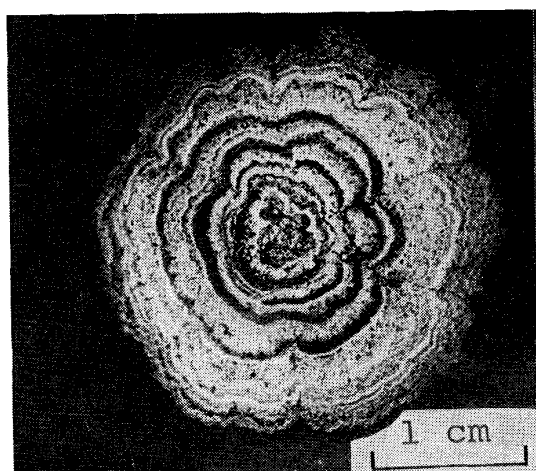


写真1 マンガン団塊の断面図
(核1個) (白井, 未発表)

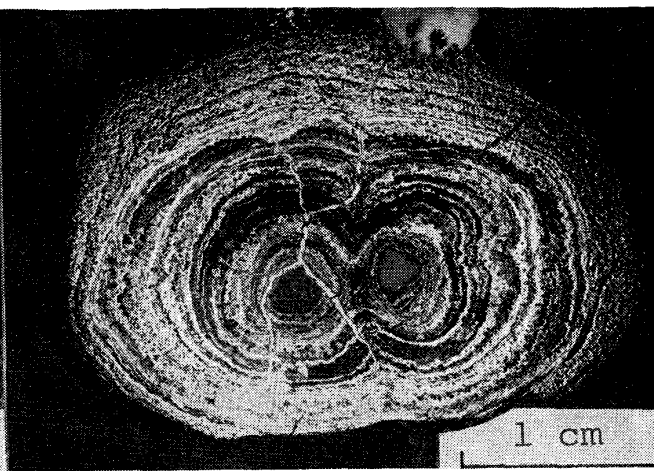


写真2 マンガン団塊の断面図
(核は2個の小型マンガン団塊が癒着したもの) (白井, 未発表)

だ部分 (マンガン層) より成る。核は一般に火成岩 (主に玄武岩) とその風化物・軽石・堆積岩 (石灰岩など)・化石 (サメの歯・鯨の耳石・有孔虫など) より成る。マンガン層は主に Mn-Fe の酸化物の薄層がほぼ同心円状に互層したものである。おのおの薄層の厚さは $1/4 \sim 1 \text{ mm}$ 位であるが、走査型電子顕微鏡でみると、これらの薄層は $1/4 \mu$ 以下から 10μ 以上 (平均 $2 \sim 5 \mu$) の微小葉理 microlamination の集合体である (Margolis と Glasby, 1973⁸⁾)。成層構造には単純な同心円状のもの (写真1), 古い成層構造を切つて新しい成層構造がおおっているもの (写真3), 二つ以上の団塊が付着し、そのまわりを新しい成層構造がかこんでいるもの (写真2) がある。肉眼でみれるこれらの多くの縞、さらに電子顕微鏡によつて見られる無数の超微細な縞の存在は団塊の成長段階における堆積環境の不連続を示すもので、また鉱物組成・化学組成が、程度の差はあるが、頻繁に変化したことを示す。SOREM と FOSTER (1972⁹⁾) は団塊の同心円状断面を詳細に研究し、均一性・組織・鉱物組成・化学組成の差に基いて、塊状 (massive)・斑状 (mottled)・柱状 (columnar)・緻密状 (compact)・葉理状 (laminated) の5帯 (終りの3帯をコロイドから沈澱した鉱物にみられるコロホーム構造と解釈する人がある) にわけている。核が複数ある団塊の成因については2つの場合が考えられる。第1はマンガン銀座のように団塊の濃集海域で幾つかの団塊が成長するにつれてくつついたり、ある大きさになると団塊が割れて、その全体のまわりにマンガン層が成長したとする同地生成の場合 (MURRAY and RENARD, 1891¹¹⁾; MERO, 1965¹²⁾; MIZUNO and MORITANI, 1976¹⁰⁾) である。第2は地殻変動により、また変動に伴う海底における海水の流れの変化によつて団塊が移動してくつつき、そのまわりにマンガン層が成長したとする異地生成の場合 (UCHIO, 1976¹¹⁾, 1977¹²⁾) である。

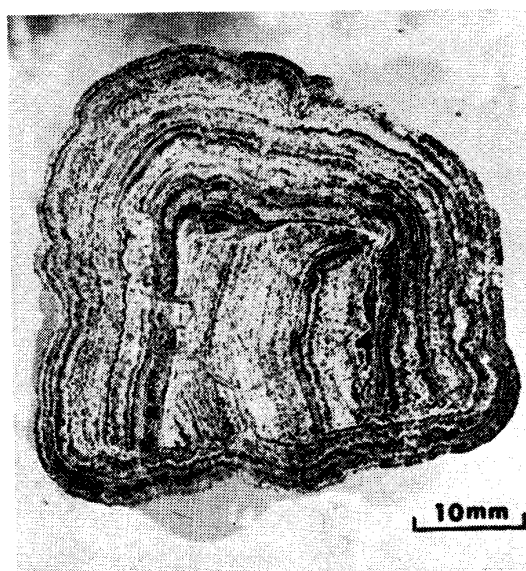


写真3 複雑な内部構造を示すマンガン団塊 (団塊破片を核として団塊を生じ、その一部分破損したものをさらに核として生じた複雑な団塊) (SOREM と FOSTER, 1972³⁰⁾)

3.7 鉱物組成

団塊の核を除く部分 (マンガン層) を構成する鉱物は海水あるいは堆積物中の間隙水に由来する自生鉱物と、団塊の成長過程にとりこまれる外来鉱物 (微細な陸源鉱物と生物の死骸) より成る。これらの鉱物は一般に非常に微小な粒子 (従つて微晶質・潜晶質・非晶質) で、多くの種類が不均一に混在し、また団塊内部構造も複雑なので、純粋な結晶あるいは鉱物を抽出することは困難で、鉱物名を決定することはむづかしい。鉱物名決定には一般に粉末試料を X 線回折法を用いているが、光学的特性・化学分析・鉱物合成実験結果・諸物性などを併用しなければ確実な決定はできない。結晶度の良い試料では X 線回折法で構成鉱物の一部が同定されているが、その場合でも回折線の位置・強度比にずれがあり、同定に多

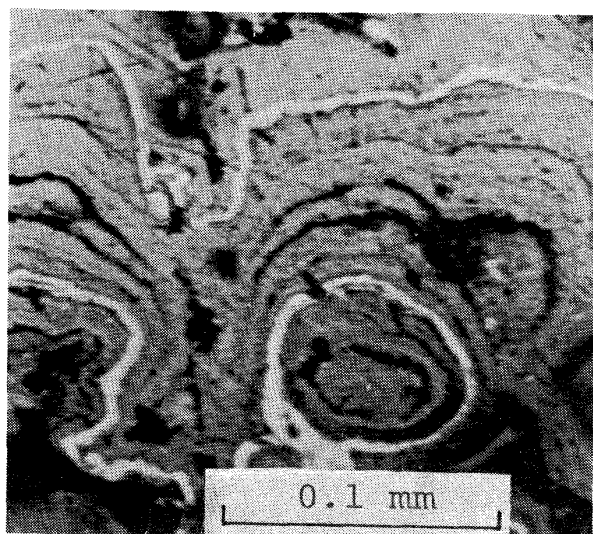


写真 4 マンガン団塊の“マンガン層”の研磨片を反射顕微鏡でみた図（白縞はトドロキ石，灰色は δ - MnO_2 ，黒色は空隙部分と粘土質部分（白井ら，1976）

くの問題がある。BUSER と GRUTTER (1956)¹³⁾は X 線回折法で $10\text{\AA}$ と $7\text{\AA}$ の manganite と $2.4\text{\AA}$ の δ - MnO_2 を報告し，CRONAN と TOOMS (1969)¹⁴⁾は前 2 者がそれぞれ トドロキ石，バーネス石に酷似することを指摘した。GLEMSEY ら (1961)¹⁵⁾は後 2 者をそれぞれ回折線 4 本型・2 本型の δ - MnO_2 と呼んでいる。一般には， $10\text{\AA}$ ， $7\text{\AA}$ ， $2.4\text{\AA}$ のマンガン鉱物を トドロキ石，バーネス石， δ - MnO_2 と呼んでいる。鉄は団塊中に多量に含まれるが，針鉄鉱 goethite のみが回折法で稀に報告され，大部分は非晶質と考えられている。

X 線回折法で鉱物の同定ができたとしても，実際に鉱物の薄片・研磨片を偏光・反射顕微鏡下で認定できないと，それ以上の研究は行きづまってしまう。一般に反射顕微鏡下の観察が良い。それは同一の研磨片を用いて反射顕微鏡による鉱物分布を X 線マイクロアナライザー (EPMA) による各種元素の線的・面的分布，その集積としてある点における化学組成と比較できるからである。白井ら (1976)¹⁶⁾は反射顕微鏡下で 3 種類の鉱物相（トドロキ石相・ δ - MnO_2 相・褐色相）を識別した（写真 4）。試料によつては 3 相は必ずしも均一な光学的性質や化学組成を持たない場合もあつた。団塊のマンガン鉱物組成の一つの大きな特徴は，団塊が極めて広範囲に産するにもかかわらず，同定されたのは 3 種に限られ， δ - MnO_2 が最も広く，次にトドロキ石で，バーネス石はあまり産しないこと，結晶してないマンガン鉱物は圧倒的に多量存在することである。この事実は団塊中のマンガン鉱物は時間的にも空間的にも比較的一様な環境で生成したことを意味する。一般に深海産団塊にはトドロキ石が多く，浅海産団塊にはバーネス石が多く，それは生成場における水深・静水圧・酸化還元電位・金属元素の濃度などによると考えられている。浅海産団塊にトドロキ石が多い例も少くない。この矛盾には 2 つの場合が考えられる。1 つは，数百万～数千万年かかつて生じた団塊を現在の海底環境と比較することの誤り，第 2 は団塊の貯蔵中や実験の段階で鉱物組成が変化した可能性である。トドロキ石の脱水でバーネス石を生じる（CRONAN, 1967¹⁷⁾）こと，その逆の変化（BROWN, 1971¹⁸⁾），試料の粉碎・加熱乾燥でトドロキ石がバーネス石に変ること

表 2 マンガン団塊から見出されたマンガン鉱物

鉱物名	化学成分	結 晶	硬 度	比 重	色, 透明度	条 痕	光 沢	開 劈	備 考
トドロキ石	(Mn ²⁺ ・R) Mn ₃ ⁴⁺ ・O ₇ 21xH ₂ O	単 斜 または 偽斜方	1.5~2.5	3.1~3.7	黒~褐色 不透明~透明	褐黒~暗褐	土 状 非金属	全 完 (100) (010)	繊維状~塊状, ぶどう状に産す る. RはCa, Ba, Mg, Na, K
バーネス石	(R') Mn ₇ O ₁₄ 2.6H ₂ O	不明	1.5	2.9	黒 色 垂 透 明	—	—	—	粒状または粉状 に産する. R' はNa, Ca, Ba, Mg, K
硬マンガン鉱	H ₄ MnO ₅ (?) 不 定	非晶	5~6	4~4.5	黒 色 不 透 明	黒~黒褐	非金属	—	塊状, ぶどう状 に産する. 断口 は不平介殻状
軟マンガン鉱	MnO ₂	正方 (斜方)	1~2.5	5	暗灰黒~黒 不 透 明	黒褐~黒	金 属 または 非金属	完全	塊状, 粉末状ぶ どう状, まれに 結晶あり
Woodruffite	(Zn, Mn ²⁺) Mn ₅ ⁴⁺ ・O ₁₂ 4H ₂ O	不明	4.5	3.7	鉄 黒 色 不 透 明	茶	金属	—	塊状ぶどう状に 産す粉末状もあ り, 断口は平坦 な面になる
Ramsdellite	MnO ₂	斜方	2~4	4.4~4.8	灰黒~褐 不 透 明	黒~褐	金属	時々	塊状板状 反射光で灰色に みえる
菱マンガン鉱	MnCO ₃	六方	3.5~4.5	3.5~3.6	バ ラ 色 半 透 明	帯紅色	ガラス	菱面体 に平行	空気中に放置す るとしだいに退 色

Groutite $\text{MnO}(\text{OH})$ ，Cryptomelane $\text{KMn}_5\text{O}_{16}$ および Kruzhanovskite $\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の同定報告もある。

表 3 マンガン団塊中の主要マンガン鉱物の代表的な化学成分 (%)

化学成分	トドロキ石	バーネス石	δ -MnO ₂	無 定 形
Mn	19.85	15.30	17.35	14.70
Fe	16.39	13.78	21.45	22.63
Ni	0.62	0.39	0.26	0.27
Co	0.29	0.79	0.47	0.27
Cu	0.17	0.11	0.078	0.11
Zn	0.09	0.03	0.073	0.09
Mg	2.50	1.80	1.41	1.90
Ca	4.57	3.21	2.46	2.77
K	0.62	0.58	0.33	0.63
Na	1.90	1.55	1.53	1.99

(SOREM と FOSTER, 1973¹⁹) が知られているからである。FEWKS (1973)²⁰ は走査型電子顕微鏡で団塊を観察し、1 μ 以下の片状鉱物と長さ20 μ 位の針状鉱物をそれぞれバーネス石とトドロキ石に同定し、両者の共存をも観察した。団塊中に発見されたと報告されているマンガン鉱物の特徴を表2, 3に示す。

3.8 化学組成

マンガン団塊の研究で最も容易に進められたのは化学

的研究で、鉱物の結晶度の良否に無関係に化学組成の研究はおこなわれ、絶対年代の測定から団塊の成長速度を推定でき、化学反応理論から団塊の成因を推定している。団塊の平均化学組成を表4に示す。HORN ら(1973)²¹は団塊中のMn, Ni, Cu, Coの全海洋における分布図を示した。北太平洋の「マンガン銀座」海域では団塊の濃集率、上記有用金属の含有率が高く、資源的に重要である。団塊は塩酸に可溶性の金属部分と不溶性のアルミノシリケート(重量で2~40, 平均25%)に分けられ、化学組成は不溶性部分の多少によつて変るが、金属部分の組成は同一海域の試料ではほとんど変化しない。同一地点で採取された団塊はどれもほぼ同じ化学組成を持つが、個々の団塊の内部では層ごとに大きな変化を示すことが多い。団塊の化学分析に際し、団塊のどの部分から試料をとつたのか、また試料調製法について正確に記載していない報告が多い。SOREM と FOSTER (1972)⁹は団塊の内部構造が非常に複雑・微細なことから、各層ごとに化学分析・鉱物組成・成長速度を組織的に研究する必要があると強調している。これはMARGOLIS と GLASBY (1973)⁸による団塊の走査型電子顕微鏡による超微小葉理の記載

表 4 各海洋産マンガン団塊の代表的化学成分

地域別 化学成分	太 平 洋			中 東 部			北 東 部	
	中央太平 洋海山域	バハカリフォ ルニア海山域	バハカリフォル ニア大陸縁地域	南 東 部	南 部	南 西 部	中 央	北 東 部
Mn	13.96	15.85	33.98	19.81	16.61	16.87	15.71	22.33
Fe	13.10	12.22	1.62	10.20	13.92	13.30	9.06	9.44
Ni	0.393	0.348	0.096	0.961	0.433	0.564	0.956	1.080
Co	1.127	0.514	0.0075	0.164	0.595	0.395	0.213	0.192
Cu	0.061	0.077	0.065	0.311	0.185	0.393	0.711	0.627
Pb	0.174	0.085	0.006	0.030	0.073	0.034	0.049	0.028
Ba	0.274	0.306	0.138	0.145	0.230	0.152	0.155	0.381
Mo	0.042	0.040	0.069	0.037	0.035	0.037	0.041	0.047
V	0.054	0.065	0.030	0.031	0.050	0.044	0.036	0.041
Cr	0.0011	0.0051	0.0019	0.0005	0.0007	0.0007	0.0012	0.0007
Ti	0.773	0.489	0.061	0.467	1.007	0.810	0.561	0.425
Ig. loss	30.87	24.78	21.96	27.21	28.73	25.50	22.12	24.75
水深 (m)	1 757	1 146	3 003	4 324	3 539	5 001	5 049	4 537

地域別 化学成分	太 平 洋		イ ン ド 洋		大西洋	浅海産	南極海	北極海
	北 部	北 西 部	西 部	東 部				
Mn	16.98	13.26	13.56	15.83	16.3	6.6	11.06	6.6
Fe	10.95	13.43	15.75	11.31	17.5	26.4	15.52	26.6
Ni	0.463	0.330	0.322	0.512	0.42	0.022	0.31	0.02
Co	0.195	0.303	0.358	0.153	0.31	0.009	0.20	0.01
Cu	0.348	0.193	0.102	0.330	0.20	0.004	0.17	0.01
Pb	0.106	0.113	0.061	0.034	0.10	0.003	0.05	0.00
Ba	0.410	0.373	0.146	0.155	0.17	0.14	0.11	0.14
Mo	0.029	0.026	0.029	0.031	0.035	0.006	—	—
V	n. d.	n. d.	0.051	0.040	0.07	0.012	—	—
Cr	n. d.	n. d.	0.0020	0.0009	0.002	0.002	—	—
Ti	0.475	0.460	0.820	0.582	0.8	0.20	0.57	0.20
Ig. loss	14.73	18.56	25.89	27.18	23.8	17.1	—	—
水深 (m)	5 048	4 623	3 793	5 046	n. d.	—	n. d.	n. d.

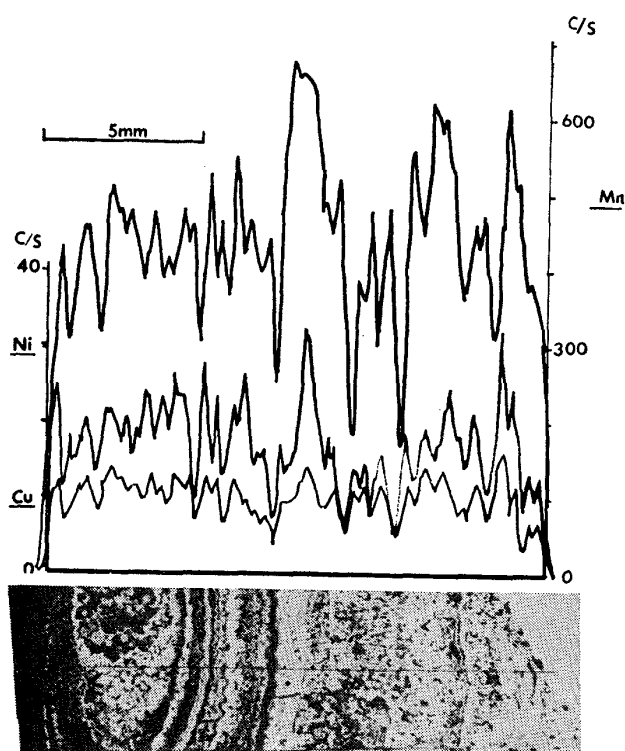


写真 5 マンガン団塊の断面上の一直線に沿った Mn, Ni, Cu の微小 X 線蛍光分析結果 (正の相関を示す) (SOREM と FOSTER, 1972³⁰⁾).

をみて理解できる。これに対応する化学分析法として X 線マイクロアナライザー (electron probe microanalyzer, 以下 EPMA と記す) を用いなければならないが, 微小 X 線蛍光分析 (X-ray macroprobe fluorescence analysis) (写真 5) でも良い。また団塊の中心部から表層部に向つて肉眼的に均一性のある厚さ数 mm 程度の層から順次試料をとり, 化学分析をすれば, それなりに有効な解釈ができる (UCHIO, 1976¹¹⁾)。その理由は, 数 μ の厚さで変化しても, 非常に規則的・周期的な変化であるからである。また団塊の断面で呈色密着法による Ni の面的分布の研究 (島ら, 1968²²⁾) を広く行うべきである。団塊中の金属元素の含有率については Mn・Cu・Ni の間に, また Fe・Co・Pb の間にそれぞれ正の相関があり, Mn 群と Fe 群の間に負の相関がある。この現象は距離的に離れた地点の団塊の間で知られている (MERO, 1965²⁾) が, 一つの団塊内の各層間の分布にも認められた (UCHIO, 1976¹¹⁾)。MERO (1965)²⁾ は太平洋を ① Fe の濃い (Mn/Fe < 1), ② Mn の濃い (Mn/Fe 平均 23), ③ Ni と Cu の比較的濃い (Mn/Fe 平均 2.1), ④ Co 比較的濃集 (Mn/Fe 平均 1.3) の 4 大区分をした。① は海山など海底の高まりにある。

3.9 鉱物と化学成分の関係

団塊中の金属元素の中で, 特に微量元素として含まれるものは鉱物組成と関連がある。トドロキ石に富む団塊

は Ni・Cu に富み, パーネス石に富む団塊は Pb・Co に富むことが知られている (BURNS と FURSTENAU, 1966²³⁾; CRONAN, 1967¹⁷⁾; BARNES, 1967²⁴⁾)。USUI ら (1976)¹⁶⁾ は太平洋産の団塊の鉱物を X 線回折法で決定し, 次に反射顕微鏡下で研磨片を調べ, 10Å-manganite (トドロキ石) 相, δ -MnO₂ 相, 褐色部を識別し, さらに EPMA を用いて各相中の元素分布を研究した。トドロキ石相は比較的一定した化学組成を持ち, Fe を微量しか含まない比較的純粋な Ni と Cu を含むマンガン酸化物あり, δ -MnO₂ 相は Ni と Cu を極めて僅か含み, 褐色部は量も少く, Ni・Cu・Co・Mn をほとんど含まない。したがって, 団塊中の Ni と Cu の含有量はほとんどトドロキ石の量によつてきまる。ゆえに Ni と Cu を得るにはトドロキ石だけを分離できればよい。海域によつて団塊中の鉱物相の分布は複雑な場合もあろう。団塊中には結晶した鉱物は非常に少いので, 従来は選鉱を省略して, 直接製錬する方向に進んでいる。しかし, SOREM と FOSTER (1972)⁹⁾ は団塊内部の構造・鉱物組成・化学組成の密接な関係に注目し, たとえ結晶として選鉱できなくても, 内部構造の差 (massive・mottled・compact・columnar・laminated zones) に基づいて選鉱できる可能性を強調している。反射顕微鏡下でトドロキ石と δ -MnO₂ は明確に区別できるので, 両鉱物の物性を調べるのに必要な量を集めることは不可能ではない。この方面の研究をやつてみる必要がある。

4. マンガン団塊の分布

マンガン団塊は 1932 年 (KINDLE²⁵⁾) 以降, 北米・北欧の第四紀の水河作用で生じた湖沼でも報告されているが, 経済的重要性は全くない。団塊は大陸棚など浅海にも産する (新野, 1959²⁶⁾) が, 陸地より遠く離れ, 陸源碎屑物の堆積速度の非常に遅い (1~5 cm/1 000 年) 水深 4 000 m 以上の深海底に多産する。団塊が浅海に発見されるのは, 海山のような地形の高まりに起因する湧昇流が陸源碎屑物を洗い流すような場所に限られる。一般に, 団塊は海底面上に, 下半分を堆積物中に埋没した状態で存在し, 海底面から下方に向つて急激に減少し, 約 10 m 下ではほとんど存在しない²¹⁾。大西洋・印度洋・南太平洋には団塊の濃集海域があるが, 北太平洋のものにくらべると非常に小規模で, かつ Ni・Cu の含有率が低くて, 現在の段階では企業的に採掘できる可能性はない。北太平洋では北緯 6°30' と 20° の間 (クラリオン断裂帯とクリッパートン断裂帯には含まれた部分) で, 西経 110° から 180° (中央アメリカ沖からマーシャル群島) まで広がった広大な細長い海域 (マンガン銀座) に最も濃集している (HORN ら, 1973²¹⁾)。団塊は, この海域では, 褐色粘土 (赤粘土とも呼ぶ) 中にも, その南の珪質堆積物 (放散虫軟泥と放散虫粘土) 中にも同じ位多くの地点で産するが, 海底写真によると団塊の海底面積被覆

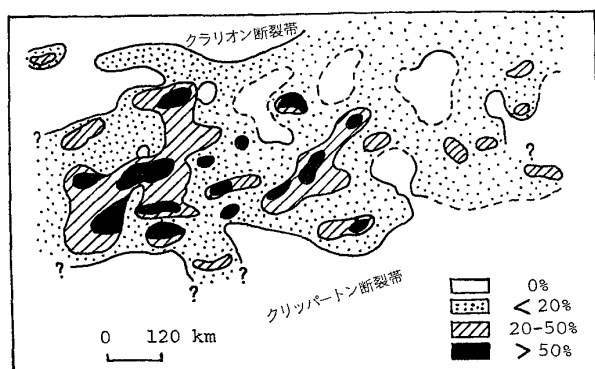


図 2 ハワイ南方のマンガン団塊分布精査図 (SCHULTZ-WESTRUM, 1973)

率は後者に大きく、かつ Ni・Cu の含有率も後者の団塊中には前者の約 2 倍ある。企業的に採掘可能と思われる団塊（現時点では平均賦存量 10 kg/m^2 、平均金属含有率は Ni+Cu が 2.25~2.4%、あるいは Ni+Cu+Co が 2.0% 以上）は珪質堆積物の分布海域である。この堆積物の地質時代は放散虫化石によると第三紀であり、北から南に向つて始新世から鮮新世にわたる平行な帯に細分される。また、団塊の Cu 含有率を珪質堆積物分布図上に記入すると、Cu 最高含有地点は一本の東西方向の軸上にあり、その軸は Ni 含有率の場合の軸と一致し、それら団塊は中新世 ($13 \sim 25 \times 10^6$ 年) 堆積物の直上にあるか、中新世堆積物をおおむね非常に薄い第四紀堆積物上にある。この団塊濃集海域でも、鉱床と呼び得るほど団塊の多い点は連続的には分布せず、短距離の間に団塊の海底面被覆率は 50% 以上から 5% 以下（大部分は 20% 以下）に変化することがドイツの Valdivia 号の精密調査でわかり (SCHULTZ-WESTRUM, 1973²⁷⁾) (図 2)、また日本の白嶺丸の調査 (丸山ら, 1975²⁸⁾) でも判明している。

5. あとがき

ごく最近、アメリカの海底鉱物資源開発で知られている MOORE (1978)²⁹⁾ はマンガン団塊採掘に関する国連における法的問題は 2~3 年で解決され、さらに 2~3 年後に技術的問題は解決され、1985 年までには団塊採掘はブームになるだろうと予言している。本文を書くにあたり引用した文献の一部は筆者に与えられた文部省の昭和 52 年度科学研究費補助金 (課題番号 285140) で購入したものである。記して当局に謝意を表する。

文 献

- 1) J. MURRAY and A. F. RENARD: Report of the Scientific Results of the Voyage of the H.M.S. Challenger, 5 (1891), p. 525
- 2) J. L. MERO: The Mineral Resources of the Sea (1965), pp. 312, Elsevier
- 3) N. S. SKORNYAKOVA and P. F. ANDRUSHCHENKO: Ferro-manganese nodules in the Pacific (1970),

The Pacific Ocean (P. L. BEZRUKOV 編), Akad. Nauk SSSR, vol. 6, pt. 2, p. 202 (in Russian). [日本語訳: 地質ニュース, nos. 213, 215, 216, 219 (1972)]

- 4) J. L. MERO: Economic Aspects of Nodule Mining (1977), Manganese Deposits (G. P. GLASBY 編), Elsevier, p. 327
- 5) 成瀬 亘: 鉄と鋼, 64 (1978) 5, p. 128
- 6) 資源エネルギー庁長官官房鉱業課: 最近の鉱業の概況 (私信, 1977)
- 7) M. A. MEYLAN: Hawaii Inst. Geophys. Rept., HIG-74-9, 1974, p. 158
- 8) S. V. MARGOLIS and G. P. GLASBY: Bull. Geol. Soc. America., 84 (1973), p. 3601
- 9) R. K. SOREM and A. R. FOSTER: Internat. Geol. Congr., 24 th, Canada, Sect. 8, Mar. Geol. Geophys., 1972, p. 192
- 10) A. MIZUNO and T. MORITANI: World Mining and Metals Technology, Proceedings of the Joint MMIJ-AIME Meeting, Denver, Colo, U.S.A., Sept. 1976, vol. 1, p. 267
- 11) T. UCHIO: Jour. Fac. Eng., Univ. Tokyo (B), 33 (1976) 4, p. 611
- 12) T. UCHIO: Jour. Fac. Eng., Univ. Tokyo (B), 34 (1977) 1, p. 175
- 13) W. BUSER und A. GRUTTER: Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., 36 (1956), p. 49
- 14) D. S. CRONAN and J. S. TOOMS: Deep-Sea Res., 16 (1969), p. 335
- 15) O. GLEMSE, G. GATTOW, and H. MEISIEK: Z. Anorg. Chem., 309 (1961), p. 1
- 16) 白井 朗・武内寿久・正路徹也: 鉱山地質, 26 (1976), p. 371
- 17) D. S. CROMAN: Ph. D. Thesis, Univ. of London (unpublished), 1967
- 18) B. A. BROWN: Ph. D. Thesis, Univ. of Oxford (unpublished), 1971
- 19) R. K. SOREM and A. R. FOSTER: Internat. Geol. Congr., 24 th, Canada, sect. 8, Mar. Geol. Geophys., 1972, p. 192
- 20) R. H. FEWKES: Papers on the Origin and Distribution of Manganese Nodules in the Pacific and Prospects for Exploration, ed. by M. MORGENSTEIN (1973), Hawaii Inst. Geophysics, Univ. of Hawaii, Honolulu, p. 21
- 21) D. R. HORN, B. M. HORN, and M. N. DELACH: Ocean Manganese Nodules, Metal Values and Mining Sites. Tech. Rep. Internat. Decade Ocean Explor., 1973, 4, 57 pages
- 22) 島 誠・岡田昭彦: 岩石鉱物鉱床学会誌, 60 (1968) 2, p. 47
- 23) R. G. BURNS and D. W. FUERSTENAU: Am. Miner., 51 (1966), p. 895
- 24) S. S. BARNES: Science, vol. 157 (1967), p. 63
- 25) E. M. KINDLE: Am. J. Sci., 24 (1932), p. 496

-
- 26) *H. NIINO*: First Internat. Oceanogr., New York (1959), Preprint, p. 646
- 27) *H. H. SCHULTZ-WESTRUM*: Papers on the Origin and Distribution of Manganese Nodules in the Pacific and Prospects for Exploration, ed. by *M. MORGENSTEIN* (1973), Hawaii Inst. Geophysics, Honolulu, p. 145
- 28) *S. MARUYAMA, M. NOHARA, M. ARITA, and K. SAWADA*: Deep Sea Mineral Resources Investigation in the Eastern Central Pacific Basin, August-October 1974 (GH74-5 Cruise), ed. by *A. MIZUNO and J. CHUJO*, p. 75
- 29) *J. R. MOORE*: What's ahead in ocean mining?, Ocean Industry, 13 (1978) 1, p. 42
- 30) *R. K. SOREM and A. R. FOSTER*: Papers from a Conference on Ferromanganese Deposits on the Ocean Floor, ed. by *D.R. HORN* (1972), Office I.D.O.E., p. 167
-