

琉球列島に産するマンガンノジュールの化学組成*

野原昌人** 大城逸朗***

I : はじめに

これまで、大城・野原（1976）、野原・大城（1978）は沖縄本島およびその周辺諸島に産出するマンガンと鉄の酸化物—マンガンノジュールの産状、形態、鉱物組成、内部構造、化学組成について概要を報告した。これまでの野外調査で明らかになったことはマンガンノジュールの産出とその下部層である琉球石灰岩との密接な関連である。多くの場合、マンガンノジュールはマージ（真地）と呼ばれる暗褐色～赤褐色を呈する風化土壌中又はその表面に胚胎する。他方、国頭マージと呼ばれる沖縄本島中一北部に分布する中・吉生層の風化土壌中又はその表層には産出しない。本稿では、これまでに採取したマンガンノジュールおよびその随伴土壌の化学分析結果から“陸成マンガンノジュール”の地球化学的特性を明らかにする。

II : マンガンノジュールの分布・産状・形態

第1図にこれまでのフィールド調査で明らかになったノジュールの分布域を示す。地質年代的にみると、沖縄諸島に分布するマンガンノジュールは、新生代新第三紀末の島尻層群（青灰色シルト質粘土を主とし、砂岩、凝灰質砂岩の互層からなる）を不整合に覆う第四紀洪積世中一後期の琉球石灰岩上の風化残留物としての無層理土壌の表層又は内部に産出する。沖縄本島における琉球石灰岩は、MacNeil（1960）によれば、下位から那覇石灰岩、読谷石灰岩、それに牧港石灰岩に三分される。これらの石灰岩は造礁性サンゴなどの浅海性堆積物から構成され、その分布は沖縄本島南部から中部一帯、本部半島周辺部、久米島西部、宮古島、与那国島の島々に広範囲にわたる。¹⁴Cによる絶対年代は読谷石灰岩で $(7.8 \pm 0.3) \times 10^4$ 年、久米島・大原石灰岩で $(6.2 \pm 0.4) \times 10^4$ 年の値が報告されている。

以下、代表的な産出地域について記述する。

読谷村大木を中心とする楚辺、赤犬子、都屋は読谷石灰岩の代表的な露頭である。表層土壌の厚さは1.8m程で、マンガンノジュールは地表面から約30cmの所に約15cm幅の厚さで密集し、そこから80cm下位まではノジュールのサイズが小さく、かつ量的に少なく、斑点状に分布する。形態は球状～亜球状で、直径1～2.5cmで南部域のに比べて大きい。石灰岩層と上部土壌との境界域は鉄・マンガンで鉛染されて黒っぽい。

本部半島一帯においては、マンガンノジュールは琉球石灰岩の凹凸地形を埋めるように分布する黒褐色～赤褐色の土壌表層面または層内に径5mm前後の大きさで産出する。表層下20～30cmまでは黒褐色でその下部は赤褐色を呈し、ノジュールの大部分は前者に濃集する。

* 本稿の一部は“陸成マンガンノジュールの地球化学的特性”的題名で日本地質学会第85年大会(清水)で報告された。

** (のはらまさと 地質調査所・海洋地質部)

*** (おおしろいつろう 沖縄県立博物館学芸員)

しかし、径数mmのマイクロノジュールの分布は下部（約150cm）近くまで及ぶ。石灰岩と赤色土壌との接触部は赤褐色を帯び、非常に軟泥質である。石灰岩にできた小さい窪みの土壤中には径2～3mm前後のマイクロノジュールが無数に含まれる。

久米島における琉球石灰岩は海拔約40mの地形を構成するヤジャーガマ石灰岩、約25m面を形成する大原石灰岩（本島の読谷石灰岩に相当）からなる。マンガンノジュールは島の西端に限られ分布する。ヤジャーガマ石灰岩は中～粗粒の有孔虫殻砂を基質に、枝状、塊状のサンゴ、二枚貝、巻貝の貝類を含む。大原石灰岩は多孔質で、細粒の有孔虫殻砂を基質として、サンゴの破片を多く含む淘汰の悪い石灰岩である。径5mm～1.5cmのマンガンノジュールはこれら石灰岩上の風化土壤中またはその表層に分布する。島の東半分は時代未詳の千枚岩層、新第三紀中新世頃のものとされるトクジム層、鮮新世の阿嘉砂岩・シルト岩層、山城凝灰岩層、宇江城安山岩層からなり、これら基盤岩類上の赤色土壤にマンガンノジュールが胚胎しないのは本島中部以北と同様である。

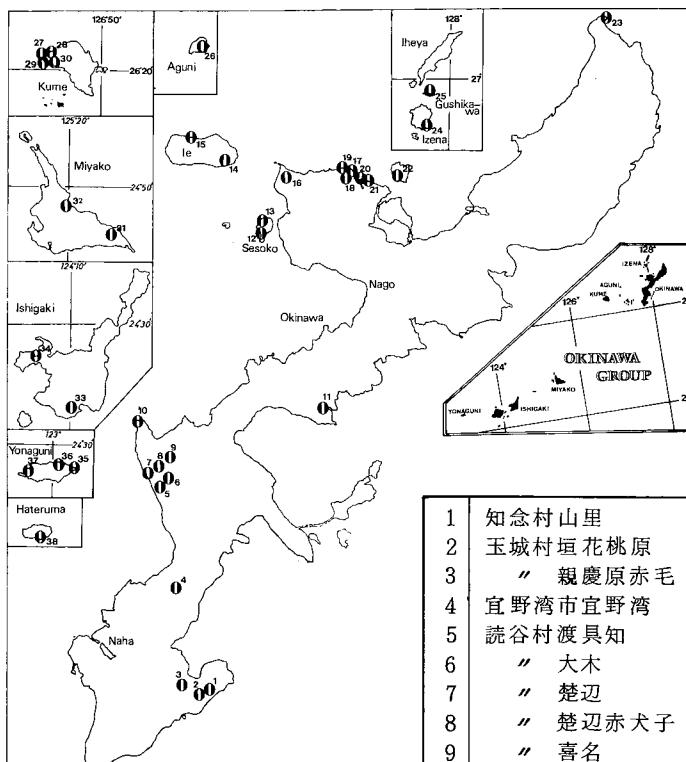


Fig.1. Distribution-map of manganese nodules in the Ryukyu Islands.

1	知念村山里	20	今帰仁村渡喜仁
2	玉城村垣花桃原	21	" リゾートステーション付近
3	" 親慶原赤毛	22	" 古宇利
4	宜野湾市宜野湾	23	国頭村辺戸辺土岬
5	読谷村渡具知	24	伊是名村伊是名城跡西
6	" 大木	25	" 具志川島A, B, C
7	" 楚辺	26	粟国村浜
8	" 楚辺赤犬子	27	具志川村北原仲間グムイ付近
9	" 喜名	28	" ヤジャーガマ付近
10	" 残波岬	29	" 大原空港付近
11	金武村金武	30	" 大原
12	本部町瀬底下地原	31	城辺町新城
13	" 西原	32	平良市大野越
14	伊江村東江前	33	石垣市平得
15	" 真謝	34	" 崎枝
16	本部町豊原	35	与那国町東崎
17	今帰仁村崎山	36	" 祖納
18	" 与那嶺	37	" 久部良
19	" 仲尾次	38	波照間島最南端の碑付近

非石灰岩地帯に産出するマンガンノジュールは伊是名島や具志川島にみられる。具志川島は本島北北西部に位置し、島の基盤は伊是名層と呼ばれ、チャート、砂岩、粘板岩からなる。島の西部には現世砂丘が分布する。マンガンノジュールは他の地域に比べてやや大きく（2cm前後）、東部の細礫質の赤色土壌中にみられる。

マンガンノジュール包含層と下部石灰岩との直接的な関係は今帰仁村渡喜仁にみられる（図2）。

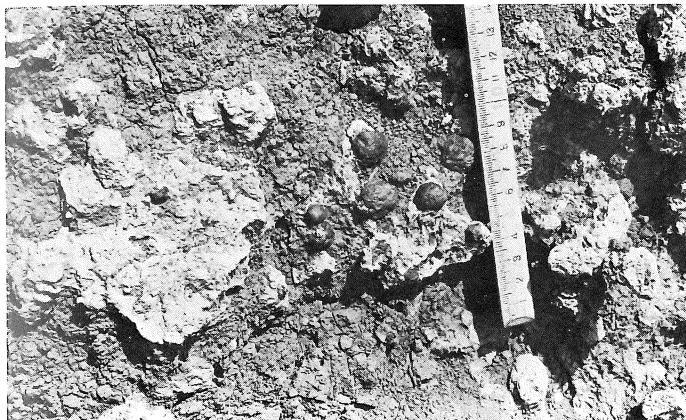


Fig.2. Manganese nodules contained in weathering soils on the Ryukyu limestone (Nakijin-son Tokijin).

当地域では、下部石灰岩が完全に風化を受けず、一部は石灰岩の風化土壌への変質過程を如実に示す。マンガンノジュールは風化を受けつつある石灰岩の窪みをうめて胚胎する。ノジュールは風化で生じた石灰岩の窪みにトラップされた物質源をもとに形成されたものと考えられる。

その他、これまでの調査の結果、先島諸島のうち、宮古島、沖縄最西南端与那国島の琉球石灰岩上の赤一黒褐色土壌にも球状マンガン

ノジュールが分布する。また、未調査の石灰岩分布域にも、同様に、ノジュールが産出するものと予想される。

マンガンノジュールの内部構造は、概して、同心円状構造で、酸化物層と碎屑層が互層をくり返す（野原・大城 1978）。酸化物層の大部分は非晶質であるが、わずかに結晶質化した todorokite や birnessite が存在する。

III：分析方法

分析はパーキンエルマー社製、原子吸光光度計 503 型を用いて酸溶出成分について行った。精秤した 0.2～0.5 g の試料に、2.5 N HCl 溶液 10ml と過酸化水素数滴、添加溶解後、50～100 ml として原液とする。分析は原液を適当に希釈して、各成分について 2 度くり返し行った。再現性は各成分とも 95% 以上であった。同時に、室内分析用海洋性マンガンノジュール標準試料、地質調査所・標準試料 JG-1, JB-1 も平行して分析され、各成分とも ± 5% 以内の精度で一致することをたしかめた。

IV：結果と考察

IV-1 化学組成の地域的変化

表 1 に主な地域のマンガンノジュールの化学組成の平均値を示した。主成分であるマンガンは 8.8 % から 18.2 % と大きく変動する。しかし、2～3 の地域のノジュールを除いて、その平均含有量は 12～14 % である。隣接した地域のノジュールはおおむね類似したマンガン含有量をもつ。例えば、

読谷村大木と楚辺におけるマンガン濃度はそれぞれ12.37, 12.87%である。具志川島においても多少の変化は場所によってあるもののその変動は小さい。久米島における各地域のノジュール中のマンガン含有量は14~18%と約4%の変化を示す。しかしながら、深海性ノジュールでは、同一採取域内でも約2倍の変動幅を示す場合が多く(NOHARA, 1977, 1978), 上記の変動は小さいとみるべきである。鉄含有量も全体的には約3~9%内の値を示すが、多くの場合5~8%内である。特に興味深いのは、マンガンノジュール中の鉄含有量は随伴土壌中のそれと同程度か小さい値を示すことである。鉄含有量の高いのは金武村金武、久米島仲間グムイ、大原産マンガンノジュールで約9%である。低い含有量(約3~6%)は、概して、チャート、砂岩、粘板岩上の風化土壌中のマンガンノジュールにみられる(例えば、伊是名島、具志川島など)。境下での観察によれば、マンガン・鉄層を埋める碎屑物が多く、これらの物質からの鉄含有量への寄与も大きいと考えられる。

微量元素の中で、銅、鉛、亜鉛、ニッケル、コバルトはそれぞれ特徴ある分布を示す。銅の平均値は表1に示す通りであるが、その含有量の変化は、主成分であるマンガンのそれと大体一致する。すなわち、その高含有量は久米島ヤジャーガマ産ノジュールにみられ、そこでは、平均値で1259 ppmである。他方、その低含有量は具志川島産ノジュールにみられ、5~20ppmと他地域産ノジュールに比べて著しく低い。形態的特徴からみると、サイズの大きいノジュール程微量元素含有量が低い。これは大きいノジュールほど碎屑物を多く含んでいるのがその原因かも知れない。鉛の高濃度は辺土岬産ノジュール中の1622 ppmである。鉛の地域変動は著しく、特に久米島においては約200~1,000ppmとその変化は大きい。辺土岬を除いた、他の地域では読谷村大木、瀬底島、久米島空港付近、大原産ノジュール中において約0.1%と高い値がみられる。鉛と正の相関を示すコバルトは、鉛ほど大きな地域的変動性はない。与那国島祖納、久米島の一部、具志川島産ノジュール中の約500 ppmの値を除けば、全体的には平均値で約600から1,000 ppm間の値を示す。亜鉛とニッケルは各地域のノジュール中で、大方同じ程度の含有量である。本部町豊原、伊江島、辺土岬、

	1	2	6	7	11	12	14	16	17	19	23
Mn	12.95	12.79	12.37	12.87	9.90	13.77	15.01	13.07	12.18	13.03	12.35
Fe	7.36	7.28	5.63	6.20	8.98	7.68	7.86	5.89	7.09	6.97	7.18
Cu	97	134	49	69	47	163	180	210	135	169	222
Pb	409	374	989	644	846	1017	847	702	675	670	1622
Zn	103	170	79	132	45	163	320	236	129	152	148
Ni	132	96	171	171	92	297	399	303	102	145	387
Co	881	750	831	788	642	852	823	779	828	730	790
	24	25A	25B	25C	27	28A	28B	29	30	34	
Mn	9.78	10.11	8.83	10.01	16.27	18.24	15.36	14.03	13.58	13.54	
Fe	2.97	5.36	5.72	2.77	8.89	7.45	7.91	8.06	8.57	5.24	
Cu	78	11	5	20	317	1259	583	234	186	42	
Pb	531	473	466	379	283	222	422	1051	1039	419	
Zn	151	38	300	85	427	303	325	226	248	253	
Ni	206	81	95	41	223	363	284	274	175	168	
Co	796	519	531	488	578	485	709	968	895	492	

Table 1. Average chemical composition of manganese nodules from the Ryukyu Islands(Mn, Fe in wt%, others in ppm).

久米島産ノジュールにおいては、両者が他地域産ノジュールに比べて、一般的に高い値を示す。しかし、辺土岬や具志川島の一部のノジュールでは両元素含有量に著しく差があり、両元素が必ずしも同じ分布挙動を示していない。

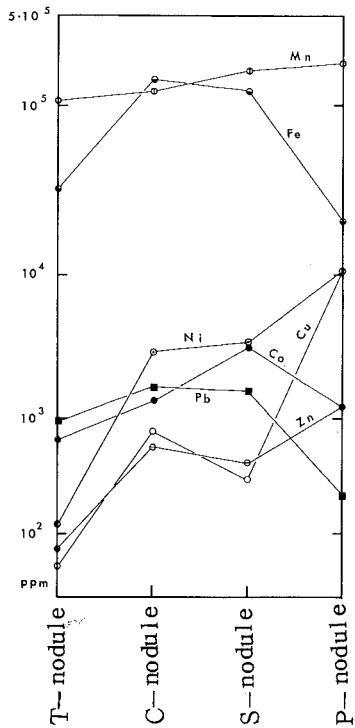


Fig. 3. Average abundance of some elements in manganese nodules from different environments.
T-nodule: terrigenous nodules
C-nodule: nodules from continental borderland
S-nodule: nodules from seamount
P-nodule: nodules from pelagic region.

陸成マンガンノジュールと海洋性マンガンノジュールの化学組成を比べてみると第3図のようになる。陸成マンガンノジュール中において、主要成分であるマンガンは、各堆積環境における海洋性マンガンノジュール中における含有量に比べて小さい。しかし、陸成マンガンノジュールのマンガン含有量は海洋性マンガンノジュール中のその含有量の変動幅内にある（海洋性ノジュール中のマンガン含有量は1.4～43%と場所によって大きく変動する）。他方、鉄含有量は深海性ノジュールに比べて、同程度か、または大きい値を示すものの、大陸縁辺域や海山産ノジュール中の鉄含有量の約半分位である。微量元素の中で、陸成マンガンノジュール中のニッケル、銅、亜鉛は海洋性ノジュールに比較して、著しく小さい。両者における特徴は、海洋性マンガンノジュールが高ニッケル・銅・亜鉛で特色づけられるのに対し、陸成マンガンノジュールは、他の微量元素含有量が低い割には、コバルト、鉛が相対的に高濃度であることである。コバルトは海山などのノジュールに高濃度であり（MERO, 1965），このことは海洋性マンガンノジュールが火山性起源であると主張された理由である（ARRHENIUS and BONATTI, 1965; BONATTI and NAYUDU, 1965）。しかし、コバルト高含有量は、一般的にリン酸塩や炭酸塩を伴うマンガンノジュールにみられ（NOHARA, 1977），必ずしもコバルト高濃度、即火山性であるとは結論できない。同様に、鉛もリン酸塩を伴うノジュール中に高い傾向があり、陸成マンガンノジュールの原物質を考える上で重要な指標と思われる。

IV-2 マンガンノジュールおよびその隨伴土壤中の化学組成の垂直変化

先に述べたように、マンガンノジュールの大部分は、風化土壤の表層または表層下約20cm以内に胚胎している。しかし、風化土壤層下部まで分布しているのが久米島仲間グムイや本部町豊原にみ

られる。読谷村大木の場合は、表層下約20cmに分布するのみで、下部には量的に極く少ない。下部石灰岩との接触部までノジュールが産出する土壤断面の特徴は、表層から下部まで土壤の性質に変化ない。一般に、下部がしまった、ねばり気のある粘結性土壤には表層のみに分布し、下部には角ばったマイクロノジュールのみが観察される。本部町豊原や久米島仲間グムイのような上・下部ともやわらかくサラサラした感じの土壤中では、表層から下部までマンガンノジュールが認められた。

Depth (cm)		Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
0	M*	15.94	7.45	214	875	225	210	838
	S**	5080	7.04	84	66	217	90	50
	R***	31	1.10	2.5	13.3	1.04	2.3	16.8
40	M	16.59	8.25	227	1245	135	240	1100
	S	2140	8.68	84	56	197	98	41
	R	78	0.95	2.7	22.2	0.68	2.5	26.8
70	M	15.99	8.34	203	948	114	244	964
	S	5040	8.68	79	70	191	93	62
	R	32	0.96	2.6	13.5	0.60	2.6	15.5
90	M	15.98	8.56	215	1244	118	291	1050
	S	1280	8.76	82	39	188	92	29
	R	125	0.98	2.6	31.9	0.63	3.2	36.2
120	M	16.62	8.17	230	1228	133	327	1096
	S	6840	8.76	92	80	188	106	77
	R	24	0.93	2.5	15.4	0.71	3.1	14.2
150	M	16.00	8.80	222	1136	123	194	1178
	S	1960	9.40	134	52	208	141	60
	R	82	0.94	1.7	21.8	0.59	1.4	19.6

Table 2A. Vertical distribution of some elements in manganese nodules and associated weathering soils (Fe, Mn (in nodule) in wt.%, and others in ppm).

*: manganese nodule; **: associated weathering soil;

***: Me in nodule / Me_{sediment or soil}

表2 Aに一例として、本部町豊原におけるマンガンノジュールと土壤中の各元素の垂直変化を示す。注目すべきことは、マンガンノジュール中では、主成分であるマンガンが大きな垂直的変化を示さないのに比べ、土壤中では2～3倍も変化することである。他方、鉄含有量はノジュールとその随伴土壤中とで大差なく、極めて一様である。微量元素の中で、銅、亜鉛、ニッケルなど、ノジュール中で低レベルの元素は、随伴土壤中でも大きな変化を示さない。他方、鉛とコバルトは、ノジュールと土壤中でかなり大幅な変化を示す。海洋性マンガンノジュール中では、両元素は鉄相に富化しているのが一般的であり (BARNES, 1967; CRONAN and TOOMS, 1968), 特にコバルトは Fe^{3+} と固溶体を形成するためであると説明されている。しかし、表2の結果からは、鉛、コバルトが特にノジュール中の鉄と密接な関係にあるとは考えられない。土壤中の含有量に対するノジュール中の含有量の比、濃縮係数(R)を比較すると、明らかに、鉛とコバルトの異常に大きい濃縮係

数はマンガンのそれと一致する。このことは、両元素の一部は、少なくとも、ホストであるマンガン酸化物とのイオン交換または吸着現象によるものである。興味あることは、ノジュール中の亜鉛含有量は、多くの場合、随伴土壤中のそれに比べて、同程度かそれ以下であることである。堆積物中における亜鉛の地球化学的特性については未だ明らかでないが、銅と違ってキレート錯体を形成せず、溶解性であることが上げられている。深海堆積物中に地殻や頁岩から推定される2倍以上の亜鉛が濃縮しているのは、上記の理由によるといわれている。もし、陸成マンガンノジュール中の亜鉛含有量が、その随伴土壤中にその大部分が求められるすれば、それは物理化学的パラメータ、例えば、pHやEhが亜鉛の溶解条件を満たしているためであると解される。

同様なことを深海性マンガンノジュールについてみると表2Bのようになる。堆積条件が異なるので直接的な比較は余り意味がないが、ホスト物質である鉄・マンガン酸化物の各微量元素への吸着能力を比較する上で好都合である。表2Bから明らかのように、銅、亜鉛のノジュール中の濃縮係数は他の元素に比べて小さい。鉄はノジュール形成において触媒作用を果す(CRERAR and Barnes, 1974)と考えれば、ノジュール中に比較的濃集しないと説明できる。全般的にみて、陸成マンガンノジュールと海洋性マンガンノジュールとはその物理的性質において、類似性を有すると考えて妥当であろう。このことは、陸成マンガンノジュールが大部分は非晶質であるにもかかわらず、本質的には海洋性マンガンノジュールと同じく todorokite や birnessite または $\delta-\text{MnO}_2$ からなっていることからも支持される(野原・大城, 1978)。

	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
Module	27.50	3.84	13010	317	1850	12550	1860
Sediment	0.45	4.44	378	17	156	174	85
R	61	0.9	34.4	18.7	11.9	72.1	21.9

Table 2B. Average chemical composition of manganese nodules and associated sediments from the Central Pacific Basin.

IV-3 各元素の相関関係からみた陸成マンガンノジュールの地球化学的特性

陸成マンガンノジュールは、これまで述べてきたように、海洋性マンガンノジュールと形態的、鉱物組成、化学組成の面で多くの共通性を示す。図4, 5, 6, に陸成マンガンノジュール中の各元素間の相関関係を示す。図4において、興味深いことはマンガンと鉄が正の相関を示すことである。比較のために、海洋性マンガンノジュール中の両者の関係を図7に示す。二つの図から明らかのように、両者におけるマンガンと鉄はその挙動が全く逆である。これは、従来主張されているような鉄の触媒作用下におけるマンガンの沈着成長という海洋性マンガンノジュールの形成メカニズムが、陸成マンガンノジュールにはあてはまらないことを意味する。しかしながら、自然環境下において、両元素は極めて似た挙動“共沈現象”を示すことが知られており、その意味においては、陸成マンガンノジュール中の両元素が正相関にあることは当然であるといわねばならない。

海洋性マンガンノジュール中において、正の相関度が高いのはMn-Cu-Ni-Zn, Fe-Co-Pb-

Al-Ti間にみられる (GOLDBERG, 1954; RILEY and SINHASANI, 1958; WILLS and AHRENS, 1962; CRONAN and TOOMS, 1969; NOHARA, 1977)。

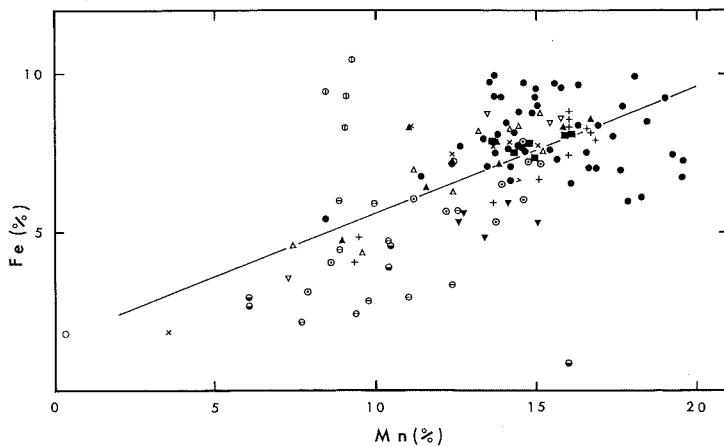


Fig.4: Relationship between Fe and Mn contents in terrigenous manganese nodules.

- ▲: Tamagusuku-son
- ▽: Chinen-son
- ◎: Yomitan-son
- : Kin-son,
- +: Toyohara (Motobu),
- △: Nakijin-son
- : Ie-jima,
- : Izena-jima,
- ×: Sesoko-jima
- ◐: Hedomisaki
- ⊖: Gushikawa-jima,
- : Kume-jima
- ▼: Yonaguni-jima,

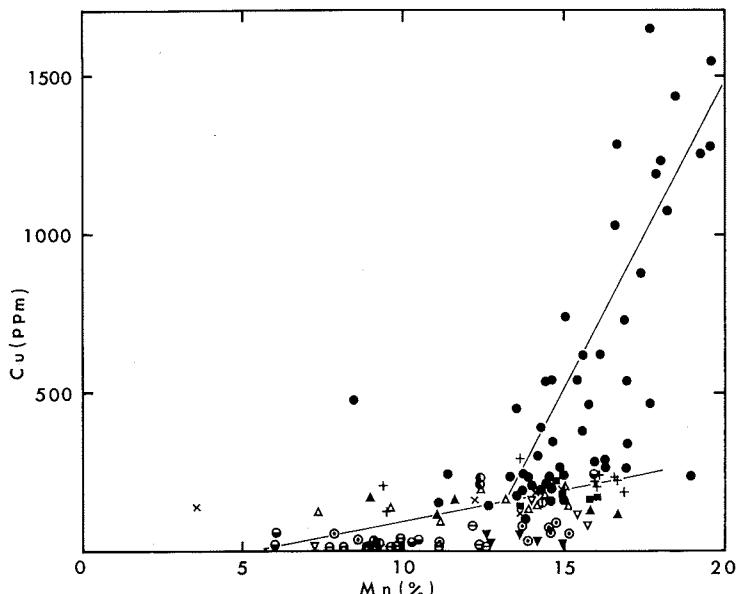


Fig.5. Relationship between Cu and Mn contents in terrigenous manganese nodules. For symbols see in Fig.4.

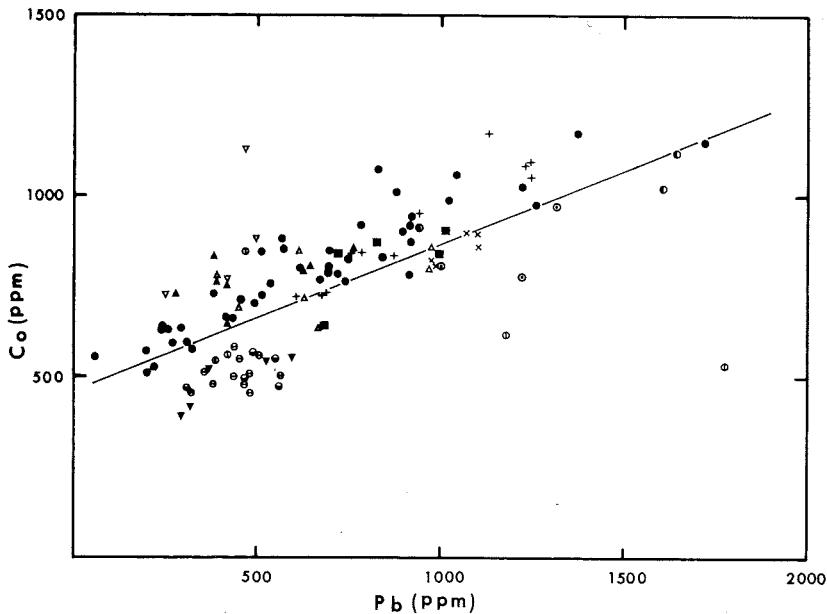


Fig.6. Relationship between Pb and Co contents in terrigenous manganese nodules. For symbols see in Fig 4.

これらの元素の相関関係はその堆積環境または原物質の影響を反映して、ある特徴ある分布パターンを示す。陸上におけるマンガンノジュール中の各元素間の相関関係は、各元素間において強弱はあるものの、いずれの場合でも、正相関係にある。すなわち、海洋性マンガンノジュールと違って、Mn—Fe—Cu—Ni—Zn—Pb—Co間に正の相関関係がみられる。例えば、Mn—Cu関係において、大原および仲間グムイなど、久米島におけるマンガンノジュールは、明らかに、伊是名島、具志川島産ノジュールとは、その元素の分配パターンから、異なる物質起源またはバックグラウンドを持つことを示唆する。コバルトと鉛間には海洋性にみられない、強い一次回帰線が成立し、両元素間には他の微量元素とちがって、各地域のノジュール中に一様な分配が成立していることを教えてくれる。わずかに、伊是名島および具志川島産ノジュール中の含有量が低く、よわい相関関係にある。Cu—Ni間の相関関係は今まで述べたいずれの場合よりも、更に明確な区分が可能であることを示す（図8）。すなわち、両元素がA—ライン上あるいはその近辺に分布するノジュールと、B—ライン付近に分布するノジュールと、二つの特徴ある分布パターンを持つノジュールグループが存在することを教えてくれる。フィールド調査の結果は、B—ライン近辺のノジュールは、伊是名層のチャートを主とした地層上の赤色土壌表面に産出し、これまでのところ、ノジュールを胚胎する土壌と石灰岩が直接的に接している証拠は確認されていない。一方、A—ライン付近の分布をもつノジュールは、石灰岩上の風化土壌中又はその表層に産出するノジュールである。後述するように、陸上におけるマンガンノジュールは、それが胚胎する地層から化学的に強い影響を受けていることから、図8に示した関係はマンガンノジュールの原物質の由来またはそのバックグラウンドを如実に示しているものと解される。

IV-4 形成メカニズムおよび成因

こゝでは、これまでに得られたデータおよびフィールド調査のもとに、マンガンノジュールの成因についての一試論を試みる。

前に述べたように、マンガンノジュールは琉球石灰岩またはチャートを主体とした粘板岩・砂岩上の赤褐色一暗褐色土壤中またはその表層に胚胎する。周辺の地質環境から推定して、これらの地層が火山性起源でないことは明らかであり、ノジュール中のマンガンが本州などにみられるような層状マンガン鉱床と直接的に関係あるとは考えられない。ノジュールの包含層である赤・暗褐色土壤に関しても、いまだ定説はない。しかしながら、その下部に存在する厚い石灰岩層や、その上の土壤は無層理状であること、一方、中・古生層上の赤褐色土壤はもとの堆積構造を残しており、これらは風化性のものであることは明白である。石灰岩上の土壤が、深海性起源でないかとの意見もあるが、現在のコーラルリーフの形成場や CaCO_3 の補償深度などから、これら土壤が深海性起源であるというのは単なる思いつきにすぎない。このように一部に批判論もあるが、少なくとも石灰岩上の赤褐色土壤は石灰岩の風化残留物であると考えるのが大方の一一致点であろう。

伊是名、具志川島などのノジュールは四万十帯におけるノジュールとも関連ある可能性もあるので、一応ここでは話を石灰岩上のノジュールについてのみ論じる。

石灰岩上のノジュールの産出特徴は、粘結性の土壤の場合は表層からある一定の深度内にあり、サラサラした透過性の土壤の場合は表層から石灰岩との接触部近くまで分布する。このことは何を意味するのであろうか。陸上におけるマンガンノジュールの形成の場と海洋性マンガンノジュールの形成環境との大きな相違点（物理化学的パラメーターは除く）は後者が常にその物質供給源でもある海水と接しているのに対し、前者は降雨水と一時的に接するのみである。降雨水中の重金属濃度は海水中のそれに比べて無視できる程度であると予想され、また周辺の堆積環境から判断して、陸成マンガンノジュールの物質供給源としては、それを胚胎する風化土壤—その母岩である石灰岩であると結論して大きな誤りはないと考えられる。上記の説が正しければ、陸成マンガンノジュールの形成は次のように考えられる。第1段階：石灰岩の風化により生じた土壤中のマンガン、鉄、銅、ニッケル、コバルトなどの諸元素が、降雨水によって溶出され、濃集する。この時点の鉄、マンガンの大部分はコロイド状である。第2段階：濃集した溶液中の鉄、マンガンコロイド酸化物を核にして、核形成→成長がはじまる。この階における粘土鉱物、ケイ酸鉱物の役割は明らかでないが、室内実験の結果はアルミナゾルやシリカゾルが容易に金属イオンなどに沈殿させることができるので（MATIJEVIĆ, 1976），この種の作用は無視できないであろう。一度、核形成が生じると、ホストである鉄-マンガン酸化物は、銅、ニッケル、コバルトその他の微量元素をその表面活性基に吸着する。第3段階：自己触媒作用によって、まわりの金属元素をとり込みながら成長し、その表面電荷が中性に近づくにつれ、成長も遅くなり、そして最後は停止する。陸成マンガンノジュールは、多くの場合、表面がなめらかであり、また随伴土壤が表面に厚くくっついている。内部構造は、その大部分がコロフォーム状同心円状構造を示し（野原・大城, 1978），これはマンガンノジュールの成長が低温で、コロイド状態で、かつ断続的であったことを示唆している。このように、表層に分布する多くのノジュールは、周辺土壤から溶出した各種元素が透過性の高い表層付近で形成され（その証拠に、概して、表層付近のノジュールはサイズが大きい），しだいに

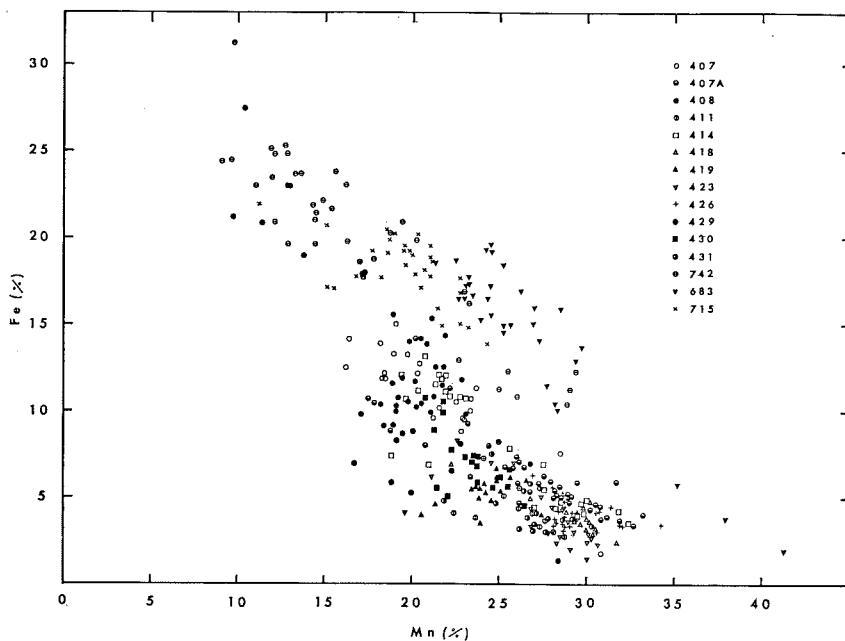


Fig. 7. Relationship between Fe and Mn in marine manganese nodules from different environments. For symbols the legend in Nohara (1978).

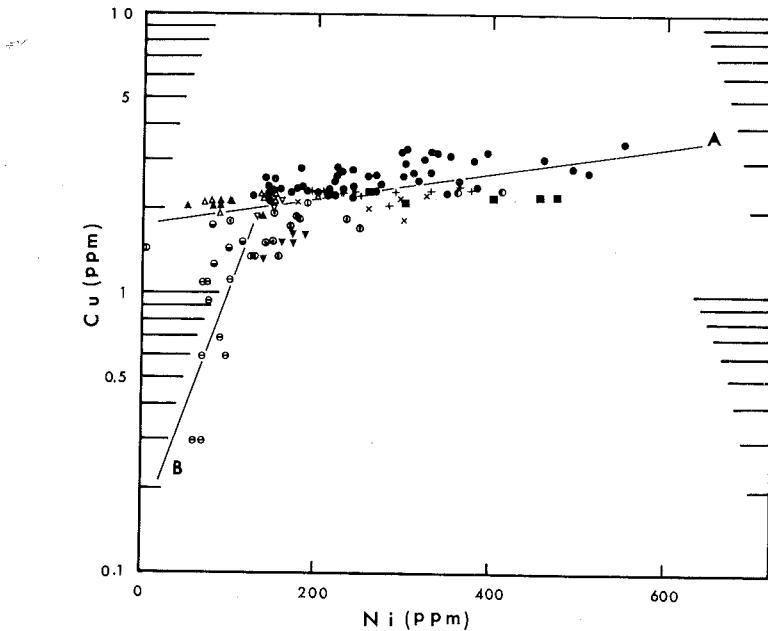


Fig. 8. Relationship between Cu and Ni contents in terrigenous manganese nodules. For symbols see in Fig. 4.

下部層へと溶液がしみ込む過程で形成されたのが、本部町豊原や久米島仲間グムイのように上部から下部まで分布するマンガンノジュールの形成メカニズムであろう。この場合、随伴土壌の物理的性質、多孔性がノジュールの形成上大きな役割を果たしていると思われる。読谷村大木にみられるように表層下ある深さの部分に、ノジュール帯が形成されているのはノジュールの濃集部以下の部分が、金属元素を含んだ溶液を下部に通過させない不透水層の役割を果たしているためであると解釈される。

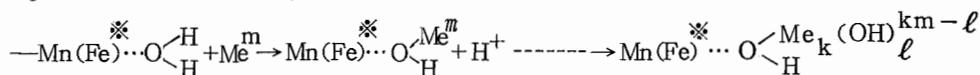
陸成マンガンノジュールの化学組成は、すでに概観したように、地域によって、わずかながらも変化する。このような変化が何に起因するのか考慮することはその物質源を探る上で重要であろう。陸上におけるマンガンノジュールが、海洋性起源でもなく、また構造性一火山性起源でないことは上に述べたとおりである。従って、化学組成の相違は、第1に物質源の差であり、第2に形成時における各元素の挙動にその原因が求められる。前者にその可能性があるとすれば、それは風化土壌の母岩の化学組成の相違として現われるであろう。表3に、各接触母岩上のマンガンノジュールの化学組成を示す。伊是名島や具志川島のチャートを主体とした非石灰岩層上の風化土壌表層のマンガンノジュールの化学組成は別として、同じ石灰岩地域に属するのでも、場所が異なれば、その化学組成も変化する。極端な例として、読谷石灰岩の標準模式地である読谷村大木と、同じく読谷石灰岩に属するとされている久米島・大原石灰岩上のノジュールでは、主成分でもわずかの相違がみられ、微量元素ではその変動が更に著しい。那覇石灰岩の場合でも同様であり、一概に母岩の化学組成が、そのままノジュールの組成に直接的に反映されているとは結論し難い。また、新鮮な石灰岩の化学組成、特にその微量元素含有量が2~3倍も異なることは母液としての海水の組成からは考え難い。その上、那覇石灰岩と読谷石灰岩の形成時の海水の化学組成が第四紀において著しく変化したとは、現在の海洋化学の知識では説明困難である。

一般に、ノジュールは、これを構成する物質の二次的変質を受けた結果の凝集体であると理解すべきであろう。NOHARA (1977, 1978)は、すでに深海の一様な堆積環境下にある同一採取地点からのノジュール、または同一ノジュールにおける化学組成のバラツキは、それらの構成物質（元素）の相違に求められるものでなく、ノジュールの形成時における化学反応速度または反応メカニズムにその原因があることを指摘した。陸成マンガンノジュールの主要元素である鉄・マンガン酸化物は、内部構造の特徴が示唆するように、コロイド状態から沈殿したことを示す。これらコロイド物質は表面に電荷を帶びており、その電荷の種類により陽イオンまたは陰イオンを選択的に表面

	Mn	Fe	Cu	Pb	Zn	Ni	Co
Naha limestone	12.94	6.84	147	495	170	177	803
Yontan limestone	13.44	7.07	121	879	195	247	834
Izena chert layer	9.65	4.62	12	439	141	72	513

Table 3. Chemical composition of manganese nodules on different mother rock

吸着する。このメカニズムは次式で表わされる。(NOHARA, 1976)



上式と図9において Me^m で表わされるのは、銅やニッケル、コバルトなどマンガンノジュールに濃集している元素を意味する。もし、鉄、マンガン酸化物（ゾル）をとり巻くイオン雰囲気の中で、ある一種のA金属イオンのみが卓越すれば、その相にはA元素が濃集する。また、溶液中にA、B、Cなど類似の電荷を持つ各イオン種が含まれておれば、これらの金属イオンは、酸化物の表面活性基（ここではO-HのHの部分）を容易に置換し、その相はこれらの多種金属元素の濃集帯となる。このような反応メカニズムを考えれば、例え物質が同じでも、鉄、マンガン酸化物の表面活性基とそれをとり巻く金属イオン間の交換反応速度（加水分解一吸着反応）によって、多様な化学組成を持つマンガンノジュールが形成される。

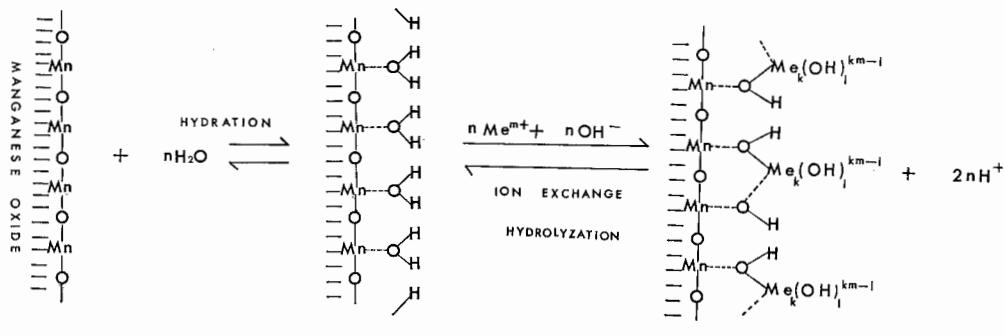


Fig. 9 Mechanism for interaction of trace elements with oxides (see text)

V むすびと問題点

琉球列島に産するマンガンノジュールの化学組成を中心に、その地球化学的特徴と、その形成メカニズムについて論じた。現段階においては、地質学的、鉱物学的アプローチが少ないのが実状であり、多方面からの検討が、ノジュールの成因を明らかにする上で重要であることは論をまたない。ここで大切なことは、地質現象、またはそれに伴う地層形成とその中で起る化学現象とは本来別の次元で考える必要があることである。しかるに、多くの場合、地質時代即化学組成の差異と短絡して考えがちである。特に、マンガンノジュールのように、その原物質の二次的凝集体は堆積物中における物理化学的現象の結果であって、いわゆる地質現象とは直接には結びつかない。

陸成マンガンノジュールと海洋性マンガンノジュールとをその化学組成の面から比べると、主要成分であるマンガン、鉄含有量に著しい相違はみられない。たしかに、深海性ノジュール中のマンガン含有量は陸成ノジュールの約2倍多いが、海山上のノジュールのそれは大体類似した含有量である。他方、鉄は深海性が2~12%であるので、これも有意な差であるとは考えられない。微量元素は、いずれの場合でも、海洋性ノジュールに濃集している。これは、物質源とノジュール中の碎屑物の多少、堆積環境の差に基づくものと推定される。両者における特に注目すべき相違はマンガンと鉄の挙動が全く逆関係にあることである。これは何を意味するであろうか。もし、海洋性マンガ

*Mn又はFeの酸化物を意味する。

ンノジュールの形成における鉄の役割が触媒作用のみであるとすれば、陸成マンガンノジュール中の鉄の働きは何であろうか。海洋性マンガンノジュールは、海水を媒介とした堆積一再移動一核形成一吸着成長した結果である。これに対し、陸成マンガンノジュールは水溶液（降雨水）に溶出した土壤中のマンガンと鉄の単なる共沈である。すなわち、水溶液の媒介が少ないため、分化が進んでいない状態で形成されたのが陸成マンガンノジュールであると考えられる。

前節で述べた形成メカニズムまたは成因論に関して、本島中北部に分布する中・古生層上の赤褐色土壌に、なぜ、マンガンノジュールが産出しないのか、また存在してもそれが量的に少なく、石灰岩上の風化土壌におけるように広範囲に分布しないのか、現在のところ説得力ある回答をみつけていない。単に形成条件のみを考慮すれば、石灰岩と中・古生層上の風化土壌では、その化学組成、pH、Ehなど決定的な差は存在しない。たしかに、化学組成の中で、銅、ニッケル、コバルト、亜鉛などの微量成分が、石灰岩に少ないという事実があり、もし、これらの元素が、海洋成マンガンノジュールの形成時に重要な役割を演じているのと同じであるとするならば、これは微量元素の存在度合で決定される問題である。しかしながら、これまでに述べたように、ノジュールの化学組成から、これらの元素濃度が決定的要因であるとは、今のところ判定できない。もう一つの重要な要素と思われるものにアルミニナゾルやシリカゾルが挙げられる。両者は琉球列島の赤一暗褐色土壌の主要成分を形成しており (Al_2O_3 , SiO_2 として)、水溶液中の重金属イオンを急速凝集、沈殿させる作用があるといわれている。これら二つのうち、いずれかが重要であるとしても、中・古生層上の風化土壌中の両者の含有量は、石灰岩上の風化土壌よりも高く、従って両者の物理化学的性質が唯一の重要な因子であるとは考えられない。

以上、主として、化学組成一物理化学的条件のみから予測される各種の因子について述べたが、これらの詳細な検討は今後に残された課題である。

おわりに、本稿の発表機会を与えて下さった県立博物館々長外間正幸氏に厚くお礼を申し上げる。図表作製に協力していただいた折原千佳子嬢にも謝意を表する。

文 献

- Arrhenius, G. O. S. and Bonatti, E., 1965: Neptunism and volcanism in the ocean. In Sears, ed.: *Progress in Oceanography*, 3, 7–22. Pergamon Press, New York.
- Barnes, S. S., 1967: Minor element composition of ferromanganese nodules. *Science*, 157, 63–65.
- Bonatti, E. and Nayudu, Y. R., 1965: Origin of manganese nodules on the ocean floor. *Amer. Jour. Sci.*, 263, 17–39.
- Crerar, D. A. and Barnes, H. L., 1974: Deposition of deep-sea manganese nodules. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38, 279–300.
- Cronan, D. S. and Tooms, J. S., 1968: A microscopic and electron probe investigation of manganese nodules from the Northwest Indian Ocean. *Deep-Sea Res.*, 15, 215–223.
- _____ and _____, 1969: The geochemistry of manganese nodules and associated pelagic deposits from the Pacific and Indian Ocean. *Ibid.*, 16, 335–359.
- Flint, D. E., Saplis, R. A. and Corwin, G., 1959: Military Geology of Okinawa-Jima, Ryukyu-Retto(5). *Geol. Surv. Branch. Intell. Div. Office Eng. Hq. U. S. Geol. Surv.*
- Goldberg, E. D., 1954: Marine geochemistry, 1. Chemical scavengers of sea. *Jour. Geol.*, 62, 249–265.
- Matijević, E., 1967: Charge reversal of lyophobic Colloids. In Faust and Hunter, ed.: *Principles and Applications of Water Chemistry*, 328–369. John Wiley & Sons, New York.
- Mero, J. L., 1965: The Mineral Resources of the Sea. 312p. Elsevier Amsterdam.
- Nohara, M., 1976: A theoretical model for the mechanism of formation of ferromanganese nodules. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 82, 675–686.
- _____, 1977: The geochemistry of manganese nodules from the Pacific Ocean. *Ibid.*, 83, 267–276.
- _____, 1978: The geochemistry of manganese nodules from the Central Pacific Basin. *Ibid.*, 84, 281–298.
- 野原昌人・大城逸朗; 1978: 陸成マンガンノジュール—その形状・鉱物学的・地球化学的特徴. 沖縄県立博物館紀要, 第4号, 17–30.
- 大城逸朗・野原昌人, 1976: 琉球列島の表層土壤に含まれるマンガン塊. 地質ニュース, No. 260, 16–23.
- Riley, J. P. and Sinhaseni, P., 1958: Chemical composition of three manganese nodules from Pacific Ocean. *Jour. Mar. Res.*, 17, 466–482.
- Wills, J. P. and Ahrens, L. H., 1962: Some investigations on the composition of manganese nodules, with particular reference to certain trace elements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 751–764.

Chemical composition of Manganese Nodules from the Ryukyu Islands

Masato NOHARA * and Itsuro OSHIRO **

* Department of Marine Geology, Geological Survey of Japan, Kawasaki 213.

** Okinawa Prefectural Museum, Naha.

Abstract-Manganese nodules from the Ryukyu Islands (terrigenous manganese nodules) are morphologically spheroidal to ellipsoidal with smooth surface, ranging in mm to 3cm in diameter. Most of terrigenous nodules are mineralogically microcrystalline, but poor crystalline phases to be todorokite and birnessite as same as in marine manganese nodules.

Chemical compositions of terrigenous nodules are variable from region to another. The average Mn contents vary from about 5% to 20%. Its high contents are observed in manganese nodules from the Nakama-Gumui and Ohara, Kume-jima Islands. Similarly, Fe contents are variable but little. Manganese nodules from the Gushikawa-jima, and Izena-jima, where alternation of chert-sand-shale strata (Izena Formation) is distributed, have the relative lower Fe contents (2.7—5.7%). of trace elements, Cu contents are enriched in manganese nodules from the Kume-jima especially, from Yajagama where its value is 3-fold greater than in other regions. Terrigenous manganese nodules have the elevated Pb and Co contents, although they are generally poor in Cu, Zn and Ni. The higher Pb contents are observed in manganese nodules from the Yomitani, Sesoko-jima, Hedomisaki, Kume-jima air port and Ohara in which its values are 2 to 4-times higher than in ones from the rest regions. Co contents are also rich in manganese nodules having the elevated Pb content. Ni and Zn contents in terrigenous nodules show no remarkable variations, except in some cases.

In general, Cu and Ni tend to enrich in manganese nodules from the Ryukyu limestone area compared with ones from noncarbonate region.

The relationship between Fe and Mn in terrigenous manganese nodules show positive patterns which are exactly contrary to that in marine manganese nodules. This fact suggests that Fe in terrigenous manganese nodules was simply co-precipitated with Mn in the associated weathering soils, while Fe acts as catalyster in the formation of marine manganese nodules.

The major and minor elements in terrigenous manganese nodules have their origin in the associated weathering soils. The predominant colloformic internal structure indicates that manganese nodules from the Ryukyu Islands have been intermittently formed from colloidal states of iron-manganese oxides including trace elements which are extracted from the associated weathering soils by aqueous solution.