

# 太平洋深海底マンガンノジュールの化学組成について

藤井雄二郎\*・溝田 忠人\*・河野 好美\*

## Chemical Composition of Deep-Sea Manganese Nodules from the Pacific Ocean

Yūjiro FUJII, Tadato MIZOTA and Yoshimi KŌNO

### Abstract

Chemical analyses of acid-soluble fraction on eight Pacific manganese nodules are described so as to find chemical characters with a special interest in their growth at the deep sea floor, using atomic absorption spectrophotometry, in which a newly developed procedure for rough estimate followed by precise determination of metals is used.

The definitely negative correlation between Mn and Fe contents was found, which supports the alternative structural enrichments in manganese nodules. Strong positive correlation between Cu or Ni and Mn contents, and strong negative correlation between Cu or Ni and Fe contents were also noticed.

The fact that no clear correlation between Co and Mn or Fe contents was presented, could explain the lack of selectivity in acid leaching of Co from the manganese nodules.

Data for chemical analyses of acid-insoluble fraction showed that  $\text{SiO}_2$  contents were nearly constant over the range of 82–89% independent of their origin, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contents amounted to 4.8–9.4%, both of which might take part in the formation of aluminosilica gel as well as the inclusions of foreign minerals such as quartz or plagioclase during the growth of the deep-sea manganese nodules.

### 1. 緒 言

太平洋底に広く分布するマンガンノジュール（以下ノジュールと称す）は Mn と Fe を主成分とし、Cu, Ni, Co などの有価金属を含み、未利用鉱物潜在資源としてその開発が注目され、筆者らはすでにノジュールの有用化における問題点<sup>1)</sup>を明らかにするとともに、硫酸浸出における温度の影響<sup>2)</sup>について検討をした。Mero<sup>3)</sup>は Fig. 1 に示すように、それまでに採取された多くのノジュールの化学成分を整理検討し、太平洋底に分布するノジュールは海域によって成分に特徴があることを指摘し、大きく A, B, C の3つの海域に分けた。A 海域は Fe 品位が高く Mn/Fe < 1 で Co 品位も高い。B 海域は Mn 品位が高い。C 海域は Ni, Co 品位が比較的高く、D 海域では Co 品位が高い。

これらの海域の境界には過渡域があり、また同質のノジュールを産する海域においても、Fig. 1 のように地域的に分かれている。今日では多くの国でノジュールの採取が行われ、わが国でもノジュール採取専用船が建造され試料採取を進めている。

ノジュールは Mn と Fe の酸化物、水酸化物、珪酸を主成分とし、外来の珪酸塩鉱物を海底面において取り込みながら成長し、多くは数 cm 程度の球状ないし複雑な団塊を形成している。化学成分はノジュールの成長組織のいろいろな部分でも大きく異なり、きわめて近い海域で採取されたノジュールでも、化学組成の差が大きいことが報告<sup>4)</sup>されている。しかし、いろいろな海域で採取された多くのノジュールを全体的に見るなら、Mero の分類した海域は現在でもなお価値があると考えられ、試料数の急激な増加に伴い、化学分析資料の蓄積はきわめて重要となってきている。

筆者らは、ノジュールから Cu, Ni, Co などの有価金属を浸出回収処理する目的で入手したいくつかの海

\* 資源工学科

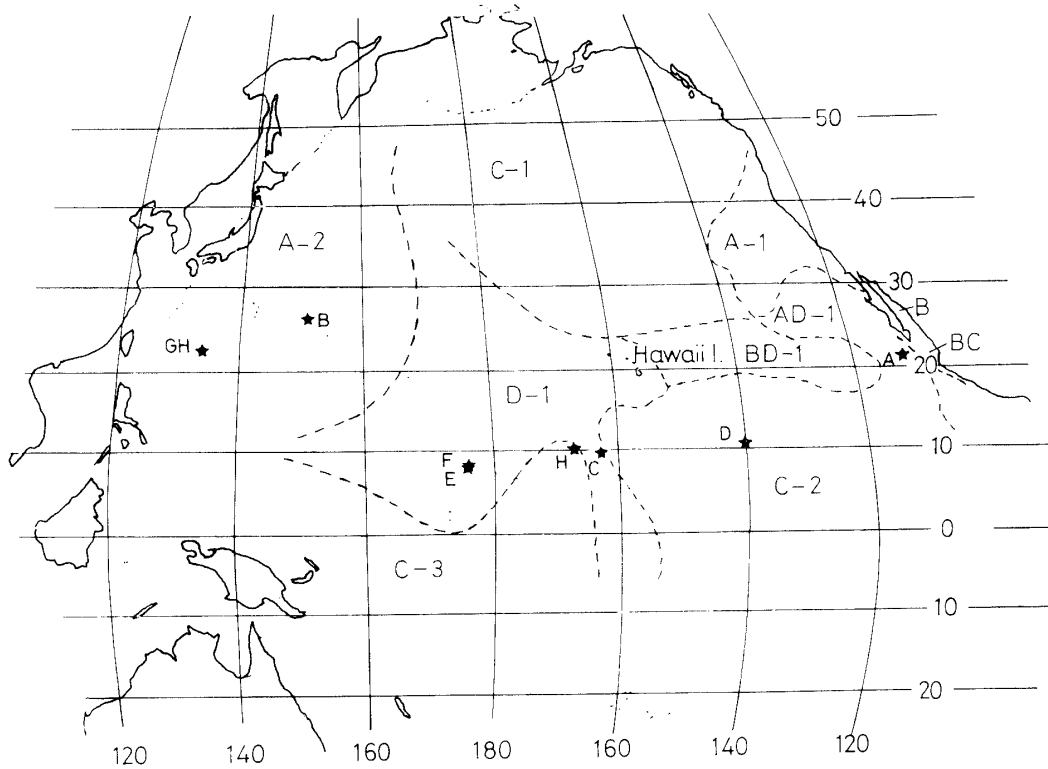


Fig. 1 Sampling locations (★) of manganese nodules in the Pacific Ocean. Area enclosed by dashed lines and their notations are after Mero (1965).

域からのノジュール試料につき、試料量の制約のないかぎり化学成分の特徴を明らかにするため、多くの元素を分析した。さらにいくつかの試料について X 線の検討をし、成分鉱物の構成状態についても検討を加えた。

2. 試料

本研究に用いたノジュール試料の採取地点を Fig. 1 に A, B, C, D, GH, E, F および H で示した。Photo. 1

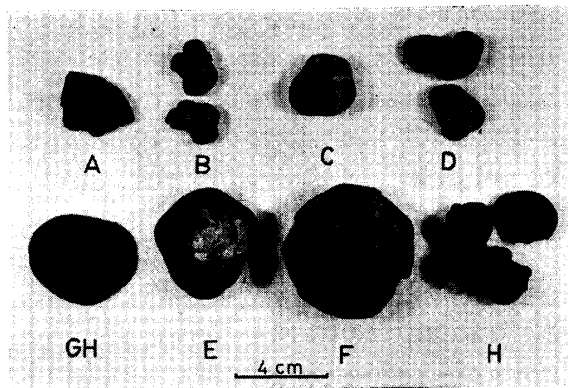


Photo. 1 Typical manganese nodules used in this study.

にこれらのノジュール試料の写真を示す。

ノジュールの中心には核となる物質が存在していることが多く、これらは岩石片、さめの歯、外来の鉱物片などである。本研究では、特に海底で成長した部分の化学的特徴を明らかにすることを目的としたので、まず試料を破碎し、核の部分を取り除いて -100 mesh に粉砕し、ポリエチレンびんに貯蔵したものを分析に供した。多孔質の特性のためノジュールの含水量は気温、湿度などによって変化する可能性が大きい。100°C に乾燥することは、以後の実験目的である金属の浸出結果に影響を与えることが考えられるので、本研究では室温でほぼ平衡に達していると考えられる粉砕試料を密せん保存したものを用いた。

3. 分析方法および分析結果

前述のノジュール試料の化学分析において、塩酸に可溶な部分と塩酸に不溶な部分に分けて分析した。

3.1 塩酸可溶部分の分析

原子吸光法によるノジュールの分析について寺島<sup>5)</sup>は試料を塩酸、硝酸により分解し、検量線法によって行っている。ここでは多元素を分析する場合、複雑な

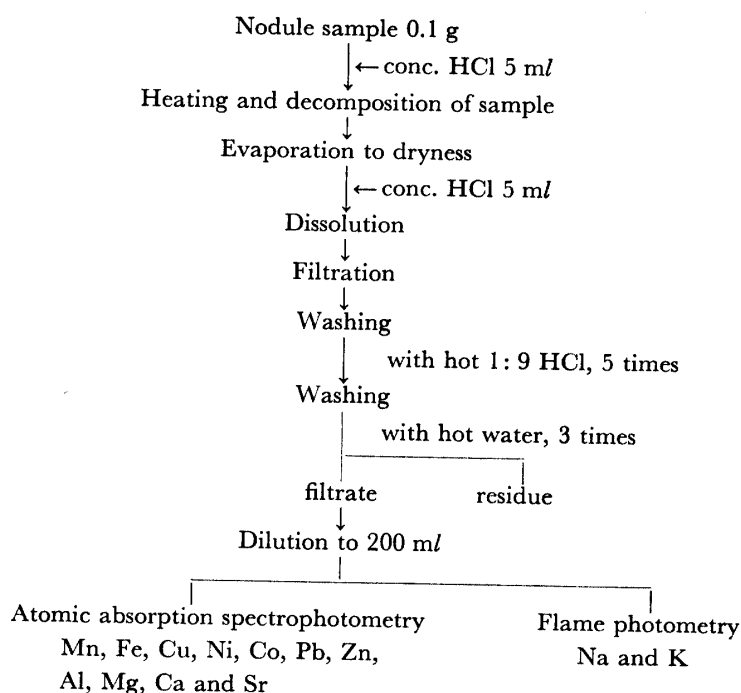


Fig. 2 Chemical analyses flow chart for acid-soluble fraction in manganese nodules.

干渉の問題や、各元素ごとに検量線を作る労力を省くため次のような方法によった。

酸可溶部分の分析において王水による処理と濃塩酸による処理が考えられるが、ノジュールには4価のMnを主とするトドロキ石様の鉱物が含有されるので、王水で可溶部分を溶解するより、むしろ還元性のある塩酸によってよく溶解されるようである。ノジュール中の酸可溶部分を濃塩酸で溶解させ、各元素を定量分析する系統をFig. 2に示す。Fig. 2に示すように、まず分析試料0.1gを濃塩酸で加熱分解し、蒸発乾固ののち塩酸性溶液とし、不溶性部分を分別したのち、Mn, Fe, Cu, Ni, Co, Al, Pb, Zn, Ca, Mg および Sr については日立170-50A型原子吸光分光光度計を用いTable 1およびTable 2に示す条件で定量した。なお、これらの分析は多元素混合溶液の定量であるため、各元素間の相互干渉の影響を避け、また迅速に分析を行うため、あらかじめ原子吸光法でこれら各元素濃度の概査を求め、これらの値に基づいてTable 3に示す試薬を用いて試料溶液と同組成の標準溶液を作成し比較した。また、Mn, Feなど高濃度の元素の分析においては、あらかじめBeerの法則に従う濃度範囲まで溶液を希釈のうえ定量した。さらにNaおよびKはともに検量線法により炎光光度法で定量した。

以上の方法で得られた定量分析結果をTable 4に示す。

Table 1 Wave length used in atomic absorption spectrophotometry

Element	Wave length nm
Mn	279.5
Fe	248.3
Cu	324.8
Ni	232.0
Co	240.7
Pb	283.3
Zn	213.8
Al	309.2
Mg	285.2
Ca	422.7
Sr	460.7
Na	589.0
K	766.5

Table 2 Applied gas pressure in atomic absorption spectrophotometry

Element	Air atm.	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> atm.	N <sub>2</sub> O atm.
other than Al	1.6	0.3	
Al	1.4	0.3	2.5

Table 3 Metals and compounds used in preparation of standard solutions

Element	Metal or compound	Grade	Manufacturer
Mn	Mn metal	E.P.	Nakarai
Fe	sponge iron	G.R.	Nakarai
Cu	Cu foil	G.R.	Nakarai
Ni	Ni powder	E.P.	Nakarai
Co	CoCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	S.G.	Katayama
Pb	Pb (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	S.G.	Katayama
Zn	Zn metal	S.G.	Katayama
Al	Al metal	G.R.	Katayama
Mg	MgO	S.G.	Katayama
Ca	CaCO <sub>3</sub>	S.G.	Katayama
Sr	SrCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	S.G.	Katayama
Na	NaCl	S.G.	Hayashi
K	KCl	S.G.	Katayama

Table 4 Chemical composition of acid-soluble fraction in manganese nodules

Element	A	B	C	D	GH	E	F	H
Mn	20.90	12.42	17.54	22.75	11.61	16.14	16.02	16.71
Fe	8.81	14.10	12.58	5.24	15.65	12.52	12.15	9.79
Cu	0.52	0.15	0.28	0.88	0.13	0.26	0.29	0.45
Ni	0.97	0.25	0.46	1.13	0.19	0.39	0.39	0.64
Co	0.17	0.22	0.32	0.21	0.16	0.26	0.27	0.39
Pb		0.08	0.06	0.03	0.14	0.05	0.05	0.06
Zn		0.08	0.10	0.14	0.16	0.08	0.08	0.19
Al	1.51	1.55	0.92	1.45	1.95	1.11	1.33	1.59
Mg	0.94	1.04	0.95	1.67	0.83	0.95	0.99	1.39
Ca	1.49	0.79	1.66	1.62	1.27	0.86	0.70	1.46
Sr		0.03	0.06	0.04	0.04	0.05	0.04	0.03
Na	1.42	1.28	1.29	1.66	1.16	0.97	0.84	1.16
K	0.77	0.41	0.41	0.68	0.39	0.38	0.47	0.61
H <sub>2</sub> O (110°C)		20.71	25.34	19.22	21.67	22.26	25.35	26.20
H <sub>2</sub> O (700°C)		9.53	10.69	11.02	12.14	9.43	10.15	11.8

### 3.2 塩酸不溶部分の分析

酸不溶部分の分析においては、Fig. 3 に示すように、まずノジュール試料を濃塩酸で分解、蒸発乾固後十分に脱水し、SiO<sub>2</sub> 分を不溶性としたものを濃塩酸で浸解し、5 B 濾紙で濾過後、希塩酸と蒸留水で洗浄した残渣につき、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CaO、Na<sub>2</sub>O および K<sub>2</sub>O を定量した。なお、SiO<sub>2</sub> は重量分析法により、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO および MgO は原子吸光分析法によって定量し、また TiO<sub>2</sub> は塩酸可溶部分を濾別した残渣を白金のつぼ中で焼いて恒量となし、弗化水素および濃硫酸で SiO<sub>2</sub> 分を揮発させたのち、

ピロ硫酸カリウムで融解し、10%硫酸溶液としたのち過酸化水素法により発色させ、430 nm の吸収帯を用い日立 124 型ダブルビーム分光光度計で比色定量した。以上のようにして得られた塩酸不溶部分の分析結果を Table 5 に示す。

### 3.3 水分の分析

ノジュールは深海底で長い年月をかけて成長した非晶質に近く、またきわめて高い多孔性をもつ物質であるため、常温においても多量の水が含まれている。ここでは、100~110°C、4h と 700°C、1h の乾燥減量を求

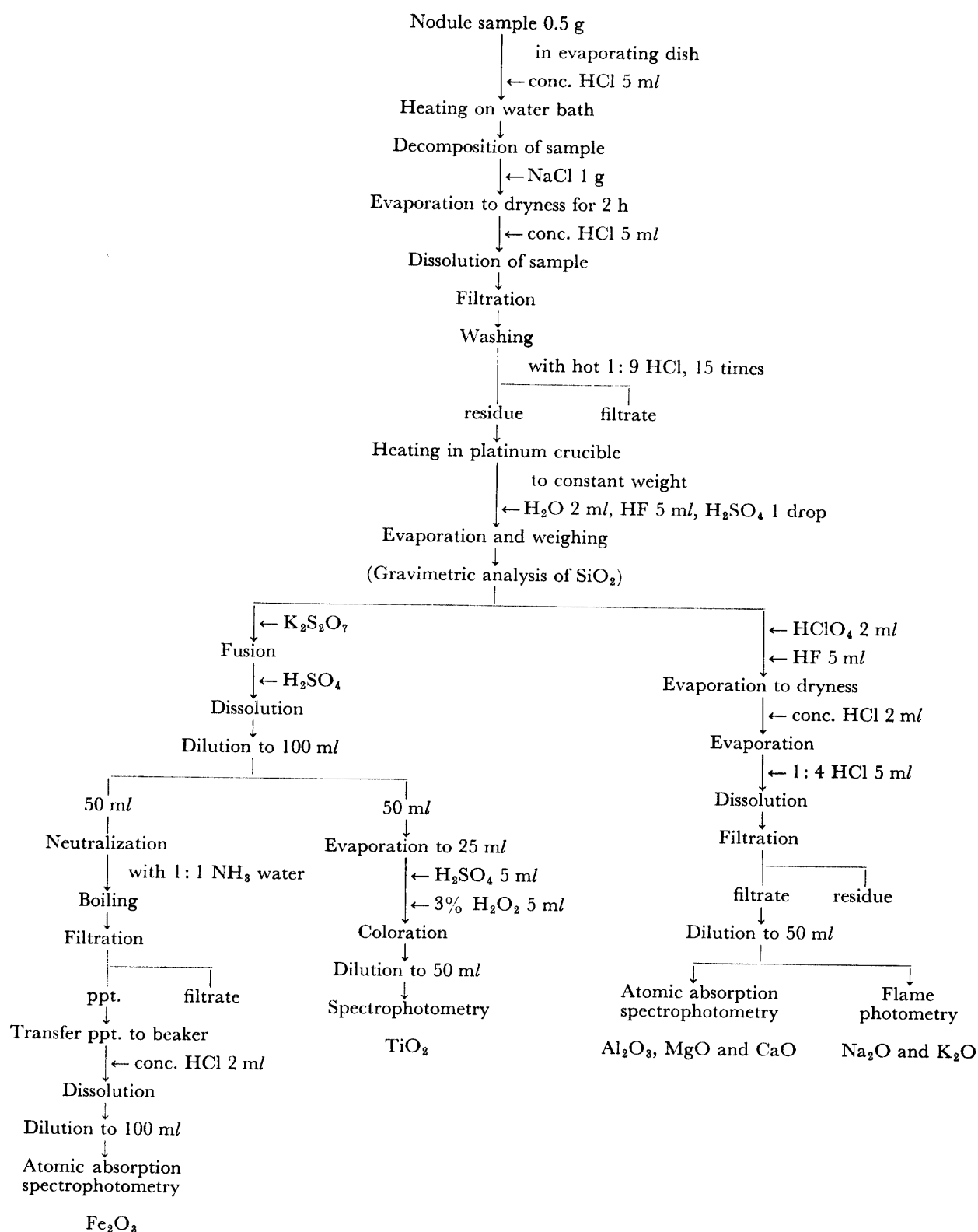


Fig. 3 Chemical analyses flow chart for acid-insoluble fraction in manganese nodules.

め、Table 4 の下に他の元素とともに  $H_2O$  として示した。なお、 $Mn^{4+}$  の酸化物は  $600^\circ C$  以上の温度で  $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  の還元反応を起こし、一部の酸

素を放出するため、 $700^\circ C$  における乾燥減量では厳密には  $H_2O$  の放出のほか  $O_2$  によるものも含まれるものと考えられる。

Table 5 Chemical composition of acid-insoluble fraction in manganese nodules

Oxide	B	C	D	GH	E	F	H
SiO <sub>2</sub>	85.17	89.37	82.25	86.10	85.06	83.67	84.10
TiO <sub>2</sub>	0.34	0.22	0.36	0.25	0.43	0.61	0.64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.90	4.80	9.36	6.01	5.82	6.69	6.88
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.82	0.70	0.87	0.99	0.64	0.64	0.82
MgO	0.35	0.30	0.55	0.33	0.33	0.33	0.43
CaO	1.05	0.85	1.44	1.29	0.89	0.99	1.05
Na <sub>2</sub> O	1.90	1.40	1.75	1.70	1.52	1.77	1.36
K <sub>2</sub> O	1.63	1.33	1.86	1.10	1.40	1.33	1.39
Total	99.16	98.97	98.44	97.77	96.09	96.03	96.67
Insoluble residue in nodule	17.55	7.79	14.03	16.39	10.44	11.76	14.33

#### 4. 結果の考察

##### 4.1 塩酸可溶部分の組成

Table 4 に示した 8 個のノジュール試料の分析において、Mn の最大値は D 試料の 22.75%，最小値は GH 試料の 11.61% で、Fe の最大値は GH 試料の 15.65%，最小値は A 試料の 8.81% であった。Mn 含有量と Fe 含有量の関係を図示すると Fig. 4 となり、相関係数 0.94 の負の相関が得られる。すなわち、Mn の多い試料は Fe の含有量が少なく、反対に Mn の低い含有量の試料では Fe の含有量が高い。ノジュール

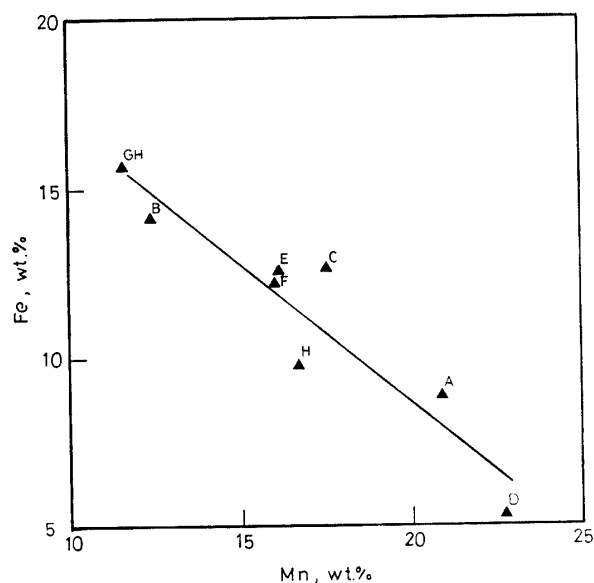


Fig. 4 Relation between Mn and Fe contents in manganese nodules.

中の主成分を成すこれら Mn と Fe は、ノジュール内で組織学的に同心球状に交互に濃集する事実と一致する。

Mero の A 海域に属する B および GH 試料の Mn/Fe はそれぞれ 0.88 および 0.74 で 1 より小さく、Mero によるこの海域の平均値 Mn/Fe=0.77 にほぼ一致している。B 海域に近い BC ないし C-2 海域に属する A 試料の Mn/Fe は 2.37 で、D 試料のとき 4.34 で高い値となる。Mero による C 海域の平均値は 1~6 の範囲となっている。D-1 で採取された C, E, F および H 試料は比較的良好な組成を示しており、Mn/Fe はそれぞれ 1.39, 1.29, 1.32 および 1.71 であって、Mero による平均値 1.3 (0.9~1.8) とよく一致した。特に E と F 試料は互いに近い地点から採取され、E 試料は 5,200 m, F 試料は 5,600 m と深度が 400 m ほど異なるが、成分のうえではきわめてよく一致している。

D 海域は Co 含有量の高い海域として特徴づけられるが、H 試料には最大の 0.39%，C, E および F 試料はそれぞれ 0.32, 0.26 および 0.27% とかなり高い Co 含有量である。以上のことから Mero による海域の分類は大局的によく本実験におけるノジュールの分析値を説明しうるといえる。

次に、主成分をなす Mn あるいは Fe の含有量と有価金属と考えられる Cu, Ni, あるいは Co の各含有量を検討するため、Mn-Cu, Mn-Ni, Mn-Co, Fe-Cu, Fe-Ni および Fe-Co の含有量の関係をそれぞれ Fig. 5~Fig. 9 および Fig. 10 に示す。これらの図のうち、Mn-Cu の関係を示す Fig. 5 と Mn-Ni の関係を示す Fig. 6 の相関係数はそれぞれ 0.91 と 0.95 できわめて強い正の相関を示す。また Fe-Cu の関係を示す Fig. 8

と Fe-Ni の関係を示す Fig. 9 では相関係数はそれぞれ 0.98 と 0.97 で強い負の相関があることがわかる。これらの事実からノジュール中で Cu と Ni は Mn 鉱物相中に存在しているといえることができる。Mn-Co と Fe-Co の含有量の間には Fig. 7 と Fig. 10 に示されるように明瞭な相関が見られない。従来、Co は Fe 相中に存在するとする見解、 $Mn^{4+}$  を置換するなどの見解が発表されており、D 海域のノジュールは Co に富むといえるが、Mn, Fe との相関は不明瞭で、ノジュールの浸出において Co の浸出率と選択性が劣る原因と考えられる。

Table 4 に示した上記以外の元素の含有量は特に特徴として挙げるべきものではなく、各元素の含有量の変動は 1~2 倍程度で、Cu, Ni, などに比べると比較的一定した値を示している。

4.2 塩酸不溶部分の組成

A 試料については試料の関係で塩酸不溶部分の分析ができなかったが、Table 5 に示すように、 $SiO_2$  は D 試料の約 82% から C 試料の約 89% まで比較的一定した値となる。しかし Table 5 最下欄に示したように全ノジュールに対する不溶部分の割合は C 試料の 7.79

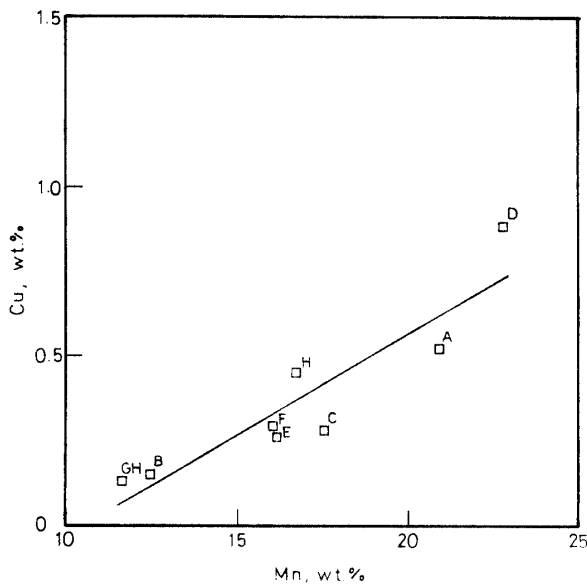


Fig. 5 Relation between Mn and Cu contents in manganese nodules.

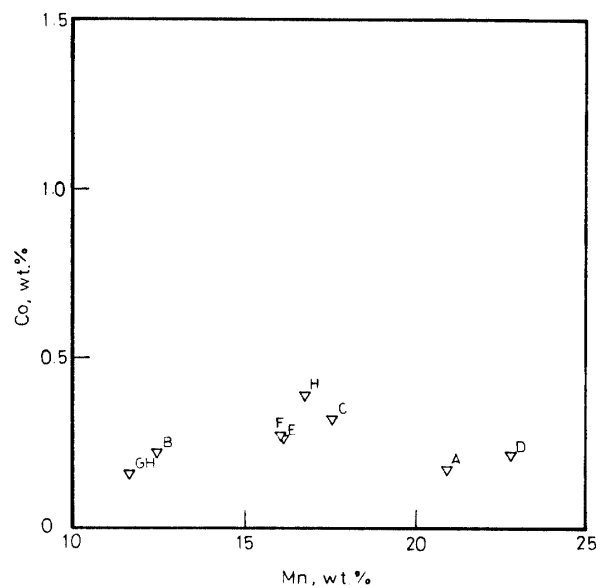


Fig. 7 Relation between Mn and Co contents in manganese nodules.

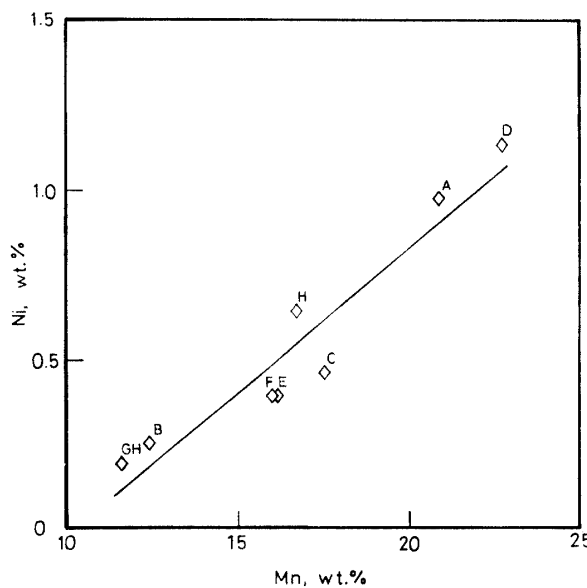


Fig. 6 Relation between Mn and Ni contents in manganese nodules.

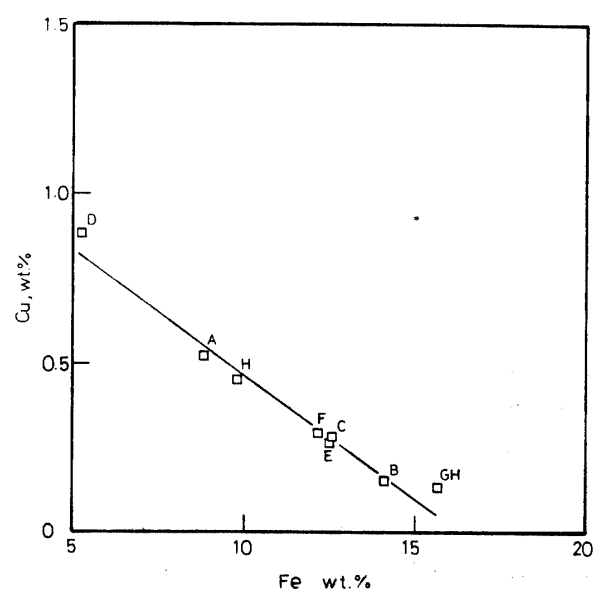


Fig. 8 Relation between Fe and Cu contents in manganese nodules.

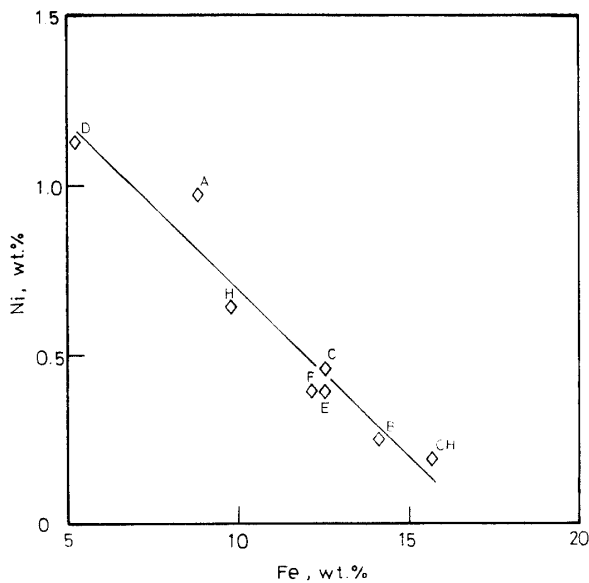


Fig. 9 Relation between Fe and Ni contents in manganese nodules.

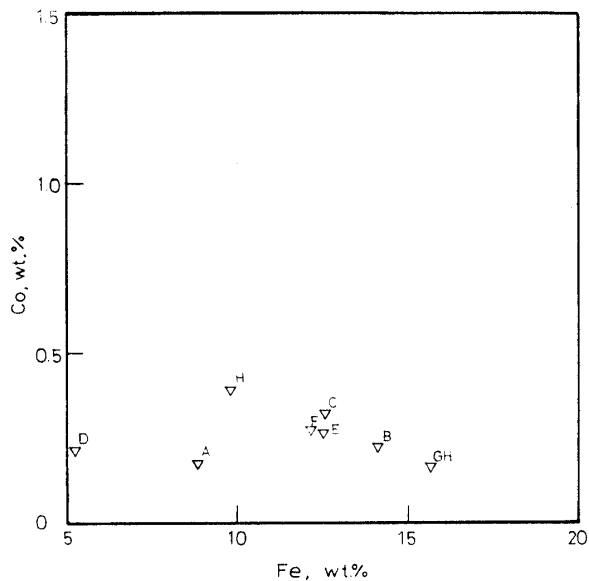


Fig. 10 Relation between Fe and Co contents in manganese nodules.

%から B 試料の17.55%まで大きく変化している。また  $Al_2O_3$  は C 試料の4.80%から D 試料の9.36%まで約2倍のひらきがある。この不溶部分中の  $SiO_2$  や  $Al_2O_3$  などの値には、ノジュール成長中に取り込まれた外来鉱物の種類と量が影響を与えていると考えられる。いずれのノジュールにも X 線回折によると石英および斜長石が認められ、スメクタイト様粘土鉱物と思われる弱い X 線回折線<sup>6)</sup>の現われる場合もある。また GH 試料では自生のフィリップス沸石が明らかに見られ、さらにイルメナイト、磁鉄鉱、普通輝石、斜長石などの外来鉱物が存在している。

アルミノシリカゲル<sup>6)</sup>に由来する  $SiO_2$  ならびに主に海底火成活動の産物である外来鉱物とから成る塩酸不溶部分は、海底におけるこれらの物質の供給源との距離や潮流との関係で、ノジュール成因の研究に重要な意義をもつものと推定される。 $SiO_2$  の含有量が比較的一定していることは、その大部分を占めるアルミノシリカゲルの  $SiO_2$  量がノジュールの成長と深くかかわっている可能性を示すものと思われ、さらに検討したい。

## 5. まとめ

太平洋底から産出するマンガンノジュール8種類につき、特に海底で成長した部分の化学的特徴を明らかにするため、塩酸可溶部分の化学分析を行い、Mn と Fe の含有量の間には負の相関が認められ、ノジュール内で組織学的に交互に濃集する事実を確かめた。ノジュール中の有価金属 Cu, Ni, Co のうち Cu あるいは Ni の含有量が Mn の含有量と強い正の相関があり、反対に Fe と強い負の相関があることを明らかにした。他方、Co の含有量は Mn あるいは Fe の含有量とほとんど関係がなく、選択的浸出の困難さが説明できた。

次に、塩酸不溶部分について化学分析を行い、 $SiO_2$  は採取地点にかかわらず約82~89%の一定値をとるのに対し、 $Al_2O_3$  は4.8~9.4%の範囲に及び、ノジュールの成長過程において、たとえば石英および斜長石等の外来鉱物の取り込みが考えられ、アルミノシリカゲルがノジュールの成因に関与していることを示した。

なお、本研究の一部は文部省科学研究費一般研究 B、課題番号447045の援助を受けたことを付記して感謝の意を表わす。

## 参考文献

- 1) 藤井雄二郎、溝田忠人：日本鉱業会、昭和51年度合同秋季大会分科研究会、K-4, 1-4 (1976)
- 2) 藤井雄二郎、溝田忠人、栄真：水曜会誌、**18**, 542-547 (1977)
- 3) Mero, J. L.: The mineral resources of the sea, Elsevier (1965) 日本鉱業会訳、海洋鉱物資源
- 4) Calvert, S. E., N. B. Price, G. R. Heath, T. C. Moore, Jr.: J. Mar. Res., **36**, 161-183 (1979)
- 5) 寺島 滋：地調月報、**29**, 401-411 (1977)
- 6) 溝田忠人、藤井雄二郎：鉱物学雑誌、**14**, 特別号第2号 109-117 (1980)

(昭和55年4月15日 受理)