

マンガン堆積物の続成変化の実験的研究

惑星資源科学 大西 拓 (M1)

現世の海底表面において、マンガンノジュール、マンガン（コバルトリッチ）クラストといったマンガン堆積物が広く分布している。これらのマンガン堆積物は、海水中または海底表面における沈殿と、埋没—続成過程における溶解、移動、再沈殿といったプロセスが複雑に関与し、鉱物組成、主成分組成、重金属組成の多様性が生じると考えられている。特に、続成起源のマンガン堆積物の研究から、続成作用における有機物の分解に伴う還元が重金属元素の挙動に大きく影響を及ぼすと推察されているが、実験による検討はほとんどなされていない。

そこで、本研究では、続成作用を模擬したマンガンノジュールの還元に伴う溶解、鉱物の変化、重金属元素の挙動について、実験的に明らかにすることを目的とした。実験は、反応容器にマンガンノジュール試料と還元剤などの溶液を封入し、一定期間放置するバッチ式で行うこととした。今回は、マンガン酸化物 20 mg- 溶液 20 ml の岩石 / 水比 1:1000 の予備実験の結果について以下に報告する。

予備実験に用いるマンガンノジュール試料としては、九州パラオ海嶺近傍の D1021 を用いた。構成鉱物は、主に vernadite ($\delta\text{-MnO}_2$) で海水起源と判断される。化学組成は、Mn:18.29, Fe:23.39, Co:0.30, Ni:0.35, Cu:0.15(wt.%)である。実験の温度は、常温 (25°C) と反応の促進を考慮し 80°C とした。還元剤としては、海底堆積物の続成環境における還元を模擬し、構造が単純なギ酸 (HCOOH)、シュウ酸 ($(\text{COOH})_2$)、硫化水素ナトリウム (NaHS) を用いた。また、有機物の還元反応では一般に二酸化炭素が増加するので、高温の実験では、炭酸水素

ナトリウムを添加することとした。反応物は反応期間後、0.20 μm のメンブラインフィルターを用いて固液分離を行い、溶液を調整して ICP 発光分光分析装置を用いて溶液の化学組成を分析した。

炭酸水素ナトリウムを加えない常温の条件としては、マンガン還元する当量を基準として、ギ酸、硫化水素ナトリウムをそれぞれ 0, 0.1, 0.25, 1, 3.1, 5.5, 10 当量分加えた 7 x 2 通り、およびシュウ酸をそれぞれ 0, 1, 10 当量分加えた 3 通り、計 17 通りで 14 日間反応させて行った。また、炭酸水素ナトリウムを加えない高温の条件としては、ギ酸、硫化水素ナトリウム、シュウ酸をそれぞれ 0, 1, 10 当量分加えた 3 x 3 通りを反応期間 10 日間で行った。さらに、高温においては、ギ酸、シュウ酸の当量 10 とマンガン量の 5 倍の硫化水素ナトリウムを加えた 2 通りについても行った。常温、炭酸水素ナトリウムなしの条件では、硫化水素ナトリウムの系では顕著な溶出が認められないのに対し、ギ酸とシュウ酸では当量の増加に伴って、マンガン、鉄が順次溶出することが明らかとなった。コバルト、銅、ニッケルについてはマンガン、鉄と同様に、硫化水素ナトリウムの系では顕著な溶出が認められないのに対し、ギ酸とシュウ酸では当量の増加に伴って溶出する。これらのことは、還元に伴う元素の挙動が異なり、組成が変化することを示す。詳細な検討については、pH を含めた解析や固相の鉱物同定を行う必要がある。今後は、今回の結果を踏まえた本実験を立ち上げ、マンガン堆積物の続成変化について、より詳細に追及していきたいと考えている。