

## 堆積性マンガン鉱石化

## 過程における微量元素の挙動\*

N. M. STRAKHOV, E. S. ZALMANZON, I. V. BELOVA, O. A. DVORETSKAYA,  
 YU. I. LUBCHENKO, G. V. MOTUZOVA & E. V. CHERKASOVA

盛谷 智之 訳

どんな堆積性マンガン鉱石にも、主要鉱石元素のマンガンと鉄のほかにも多くの微量元素、とくに Ni・Co・Cu・Ba などが常に存在することが知られている。しかしこれまで、このような元素の分布が系統的に研究された例は、少なくともソ連邦ではみられなかった。

すなわち、元素分布が測定されたのは偶然的であって、しかもそのうちの多くの場合は半定量スペクトル分析によっており、また得られた分析値については、大洋深海底の鉄マンガン団塊だけは例外として、一般にはその体系だった整理や成因的解釈がなされていない。

このような研究の現状は決して満足なものとはいえない。マンガン鉱石のなかに多くの微量元素が存在することは、鉱石が本質において多成分体であることを意味する。だから、鉱石の成因を解明する際には、マンガンそのものだけでなく随伴する Fe・Mo・Ni・Co・Cu などの微量元素についても考慮に入れる必要がある。こうした主要鉱石元素も微量元素も含めた系統的な研究の進め方によって、おそらく堆積性マンガン鉱石の成因および堆積性鉱石化過程の全般について何らかの新側面をみいだせるにちがいない。

この報告では一連の現世および古期マンガン鉱床の鉱石中の Mn・Fe・V・Cr・Co・Ni・Cu・Mo・W・Pb・Zn・Ga・Ge についてその含有量を測定した結果を簡単に述べる。測定の方法は、Zn がポーラログラフィ分析そして Pb が定量スペクトル分析によったが、残りの全部の元素はいずれも定量化学分析によるものである。なお、研究対象の選択にあたっては、ストラホフ (1965) によって分類されたマンガン鉱石の相成因型の全部が含まれるように考慮した。

## 1. 現世マンガン鉱石中の Mn・Fe および微量元素

第1・2表に現世の湖成・沿海成・大洋成<sup>注1)</sup>のマンガン濃集物の平均組成を挙げる。それらの濃集物の生成の地質学的条件についてはすでに述べたので (ストラホフ, 1965), ここでは省略する<sup>注2)</sup>。

第1表から現世マンガン濃集物が、湖成・沿海成・大洋成といういずれの相成因型の場合も、典型的な2金属組成であることが明瞭にわかる。2つの金属元素のうちで鉄の方が含有量が常に大きい。すなわち大抵の場合、鉄が優勢であってマンガンは従属的である。

分析資料のある16のマンガン水盆のうち、5つの水盆で濃集物の平均マンガン係数 (Mn/Fe のこと) が1より大きい。すなわち Mn 含有量が Fe 含有量より大きい。しかしこの場合

\* Н. М. Страхов, Э. С. Залманзон, И. В. Белова, О. А. Дворецкая, Ю. И. Лубченко, Г. В. Мотузова & Е. В. Чекасова: Малые элементы в осадочном марганцеворудном процессе, Литология и полезные ископаемые, №. 3, p. 3-33, 1967.

注1) この論文では現世水盆堆積物を3つの相成因型に分類している。それぞれを湖成 (lacustrine)・沿海成 (marine あるいは shallow sea)・大洋成 (pelagic-oceanic) と訳した。marine はカラ海・バルト海などの沿海のほか黒海のような内海も含むが、単に“海成”とすると大洋成とまぎらわしい場合もあるので、ここでは上の訳語を用いることにする。(訳者)

注2) その詳しい記載は他の型の鉱石、すなわち漸新世鉱石および火山堆積性鉱石とともに、現在投稿中の論文「堆積性マンガン鉱石化過程の地球化学概論」に掲載する予定である。(原注)

第1表 現世鉱石質沈殿物中の Fe および Mn 含有量 (%)

水 盆	Fe	Mn	Mn : Fe	試 料 数
プヌス-ヤルビ湖	16.10	21.0	1.3	41
フィンランドの湖				
カルマーヤルビ	29.10	16.1	0.51	14
ネクローン	29.9	11.9	0.44	69
オンキネーズ	36.6	6.0	0.16	179
コイルスビェジィ	29.2	6.1	0.24	45
ポロビェジィ	36.0	3.8	0.15	57
バレンツ海	16.40	21.39	1.3	2
カラ海	9.1—16.8	8.91まで	0.54—0.91	—
バルト海	23.85	6.77	0.28	1
ボスニア湾	9.14	11.75	1.28	2
リージュ湾	19.9	9.57	0.48	12
フィンランド湾	12.33	23.53	1.91	1
黒海	26.52	6.79	0.25	15
インド洋	14.05	14.38	1.00	6
大西洋	16.4	13.12	0.80	21
太平洋	11.11	18.58	1.67	158

でもその優位性はそう大きくはない。Mn/Fe 比の値は大抵は 0.3~1.3 であるが、まれにそれより高くなり、太平洋のものだけは 1.67 に達してしかも大洋中央部では 3 以上になることがある。母底質のマンガン係数と鉱石のそれとを比較すると興味ある関係がみいだせる。どの水盆においても鉱石を胚胎している灰色軟泥のマンガン係数は非常に低く、0.015~0.020 の範囲にあることはすでに指摘したとおりである (ストラーホフ, 1965)。

団塊が含まれる酸化帯では軟泥のマンガン係数は 0.030~0.060 とやや高まる。ところが団塊そのものの係数の平均値は表示したとおり 0.15~1.91 の間にある。このような相関関係の意味をどのように解釈したらよいただろうか。

それにはただ一通りの考え方が可能であろう。すなわち、Fe と Mn は母軟泥から分離したのち団塊を生成するとき、まったく累進的に混合していくのだというふうにある。実際に、底質のマンガン係数が 0.015 のとき、つまりこれは Mn 15 が Fe 1000 に対応しており、両元素の混合 (集積) の度合は明らかに僅かであることを意味しているが、マンガン係数が 0.5~1.0~1.3 となると、鉄 1000 に対してマンガンの 500~1000~1300 が対応しており、もちろんこの場合は 2 つの鉱石元素が一層多く混合 (集積) することを示している。いずれの相成因型の現世 2 金属性鉄マンガン濃集物の生成も、鉄とマンガンが漸進的に分離するというのでなく、逆に明らかな両者の混合・集積によるものとみなすことができよう。その分化過程全体からいえば、両元素はまず軟泥の珪酸塩鉱物から分離して、その後に団塊の中で累進的に混合していくのである。

非常に興味ある相関関係が微量元素のグループにもあらわれる (第 2 表)。まず、湖成から沿海成そして大洋成の鉱石濃集体へと、微量元素の含有量が一定の増加傾向を示すのが目立っている。プヌス-ヤルビ湖の鉱石では鉄とマンガンの含有量は高くなる。この場合すなわちマンガン含有量が 21% のもので、鉱石の自生部分が鉱石の質量の約 60~70% をも占めているのに、V・Cr・Co・Ni・Cu・Ga・Ge の量は  $1 \times 10^{-4}$ % のオーダーでしかない。ただ W と Zn の量だけは少し高い。ところが、カラ海・白海・バルト海・バルト海縁辺の 2 つの湾・黒海などの沿海成鉱石では、同じ微量元素の含有量は湖成鉱石に較べてそのオーダーが 1 桁上にな

第2表 現世鉱石および母底質中の微量元素含有量 (10<sup>-4</sup>%)

水	盆	V	Cr	Co	Ni	Cu	Mo	W	Zn	Pb	Ga	Ge	Zr	備考
現世の鉱石														
I.	プヌスーヤルビ湖(14試料)	7.7	5	7	12	4.5	10	29	86	6	4	1	—	Mn 16.9 %
	カラ海 (1試料)	560	48	30	62	15	37	52	67—75	11	12	1	—	Mn 1 %
	白海 (1一括して)	224	31	30	35	16	20	44	51	8	11	1	—	Mn 1 %
II.	バルト海 (1試料)	146	19	60	53	14	107	42	110—115	25	11	4	—	Mn 6.77%
	フィンランド湾 (1試料)	67	20	60	150	38	221	34	160	11	8	1	—	Mn 6.7 %
	リージュ湾 (8試料)	88	22	58	84	20	69	31	126	18	8	1	—	Mn 9.57%
	黒海 (15試料)	186	20	83	283	37	18	40	—	—	—	—	48	Mn 6.79%
III.	大西洋 (21試料)	700	20	3460	3000	1080	740	—	630	1660	—	—	—	Mn 13.12%
	インド洋 (6試料)	—	—	1900	6300	5370	220	—	570	1400	—	—	—	Mn 14.38%
	太平洋 (158試料)	540	10	3000	6200	4200	350	—	760	1200	10	4—6	630	Mn 18.58%
母底質														
I.	プヌスーヤルビ湖(シルト)	49	21	6	12	15	なし	26.5	75	18	12	2	—	
II.	白海 (粘土質砂)	67	37	10	28	12	なし	31	62	8.5	15	2	—	
	黒海 (粘土質泥)	93.5	56.5	14	40	30	1.57	35	—	—	—	—	122.1	
III.	大西洋	140	86	38	140	130	9	—	130	45	—	—	130	
	太平洋	130	78	110	300	400	40	—	200	110	—	—	160	
母底質に対する鉱石の濃縮率														
I.	プヌスーヤルビ湖	0.32	0.36	0.8	0.9	0.38	非常に大	1.0	1.1	0.4	0.3	0.7	—	
II.	白海	3.3	0.85	3.0	1.3	1.33	非常に大	1.4	1.4	1.0	0.26	0.5	—	
	黒海	2.0	0.35	6.0	7.1	1.2	115	1.1	—	—	—	—	0.4	
III.	大西洋	5.0	0.25	91	21.5	83	82	—	—	—	—	—	—	
	太平洋	4.1	0.13	27.3	20.7	10.5	8.18	—	3.8	11	—	—	3.9	

り、数10ときには数  $100 \times 10^{-4}\%$  もある。その場合ガリウムとともにゲルマニウムだけはこの増加傾向からはずれている。しかしながら、沿海成鉱石の自生部分の量は湖成鉱石の場合とあまり変化がないのに、そのマンガン含有量の方は低くなり、1~9.57% の水準でプヌス-ヤルビ湖のものより低下している。

大洋の鉄マンガン団塊では、微量元素の多くはその濃度が数  $1000 \times 10^{-4}\%$  のオーダーに及び、沿海成のものよりさらにオーダーが上がっている。ただしそのなかで、バナジンの含有量の数 100, また Cr にいたっては数  $10 \times 10^{-4}\%$  といった低い水準にとどまるものもある。微量元素が湖成鉱石から大洋成鉱石へと向う順に、一般に累進的な富化現象を示すことはまったく明確である。しかしその増加の度合は各元素によってさまざまである。

たとえば、V と Cr の急激な増加がみられるのは、プヌス-ヤルビ湖の淡水成鉱石から沿海成鉱石に移るときであるが、大洋成団塊では V 含有量の増加は比較的小さく、しかも Cr の場合はまったく増加しない。Co・Ni・Cu・Mo・W・Zn・Pb は、プヌス-ヤルビ湖の鉱石から沿海成鉱石に移る際すでに相当の増加をみるが、とくに急激な飛躍的な増加が起きるのは沿海成鉱石から大洋成鉱石に移る場合である。Ga と Ge は含有量の増加が一番小さく、それは淡水湖成鉱石から沿海成鉱石に移るときだけにあらわれ、沿海成鉱石から大洋成鉱石に移る際には欠けている。V・Cr・Ga・Ge が、Co・Ni・Cu・Mo・W・Pb・Zn のグループと比較して、地球化学的移動性にはるかに乏しいということを考慮すれば、一連の相系列の水盆において地球化学的移動性により富んだ元素が団塊中に濃集するのは、移動性に乏しい元素の場合よりも活発であることが容易に理解されるだろう。

ここで、団塊と母底質のなかの微量元素の濃度を比較してみよう。このことに関する資料が少ないのは残念であるが、注目に値する1つの指標であることには間違いない。

第2表の中程に、どの元素の含有量をとってみても沿海成堆積物がプヌス-ヤルビ湖の底質よりも高く、また大洋成底質が沿海成底質よりも高いことを示した。このように団塊中の微量元素含有量の増加と母軟泥中の含有量の増大が併行して起こるのは当然のことでもある。しかし資料をさらに詳しく検討すればもう1つの興味ある事実がみいだせる。すなわち、団塊中の元素含有量の増加が母軟泥中の含有量の増加と単に併行して起こるといわずに、むしろ増加のテンポが急激だということである。この事実は微量元素含有量を比較してみるだけでもわかるが、さらにその濃縮率を比較するととくに明白である(第2表参照)。たとえば、ニッケルの濃縮率は湖成鉱石における1から、沿海成鉱石の1.3~7.1, そして大洋成鉱石の20.7~21.5まで増大する。銅は湖成鉱石の0.38から、沿海成鉱石の1.2~1.33, そして大洋成鉱石の10.5~83まで増大する。同じ傾向が Co・Mo・W・Zn・Pb という地球化学的移動性のより大きい元素グループにみられる。プヌス-ヤルビ湖-沿海-大洋の順に、団塊中の元素の濃集が、軟泥中の含有量の増加に較べるとより急激であることは疑いない。

このような規則性の説明が次の問題となるので、若干検討してみよう。プヌス-ヤルビ湖の底質の微量元素含有量が低いのは、多分その底質が、これらの元素のおもな運搬子である微細分散粒を僅かしか含まぬシルトから成ることで規制されるのであろう。それに加えて団塊生成の急速なテンポはもちろん、微量元素が団塊のなかに移動していくのを妨げる。この場合、深底帯軟泥から沿岸帯砂へ向う物質の顕著な側方移動(ストラーホフ, 1965)は、なおさら進行を妨害される。

非常に細粒な母底質をもつ湖の場合には、底質の微量元素含有量がより高まることが十分考えられることであり、スエーデンとフィンランドの湖成鉱石の微量元素の濃度が高いのは(Ljunggren, 1955; Landergren, 1948)註3, おそらくこのような底質の微粒性によって説明されよう。

註3) 残念ながら、その測定はスペクトル分析によっているため、著者らの資料と十分に比較考査することができない。(原注)

堆積性マンガン鉱石化過程における微量元素の挙動 (盛谷智之訳)

沿海成堆積物の微量元素含有量が増加するのは、比較にならぬ程多量の Co・Ni・Cu・Mo などの微量元素を軟泥がその泥液中にゆずり渡すのを可能にする、沿海成軟泥の大きな微粒性によるものである。この事情こそ団塊中の微量元素含有量の増加も、その濃集のテンポの加速をも可能にし、そしてそれらが増大する程、元素の遠方への文字通りの移動は除かれてしまうのである。大洋成軟泥の微量元素含有量の急激な増大については、軟泥の微粒性が一層成長することが原因で、そのことによって必然的に、軟泥が微量元素でより富化される結果をまねくのである。

海底に搬入される懸濁物の粒径が細かいほど、それは Mn・Ni・Co・Cu・Mo・Pb・Zn に富んでいる (ストラーホフ, 1967)。この事情が大洋成団塊の微量元素含有量が高いことの第 1 の原因である。第 2 の原因は沿海成鉱石におけるよりも数倍も長い団塊生成作用の持続性である。このことが比較的移動性の小さい元素でさえ団塊のなかに凝集するのを可能にしている。

大洋域の団塊についてわれわれはいまのところ、母軟泥を微量元素で富化する沈積作用の段階や、同じ微量元素をもって団塊を富化する続成作用の段階などの、それぞれの影響を大体算定することができる (第 3 表)。第 3 表左半分に沿海成軟泥と大洋成軟泥中の元素の濃集を比較して示した。これは沈積作用の現象とみなすべきであるが、一方では物質の運搬過程における大洋水塊中での堆積分化作用の強さの尺度でもある。表の右半分には団塊と母軟泥中の含有量を比較した元素の濃縮率を示す。この数値は団塊生成作用における物質の続成再配分作用の役割を表わしている。

第 3 表 大洋成軟泥および団塊における元素の濃縮の進行

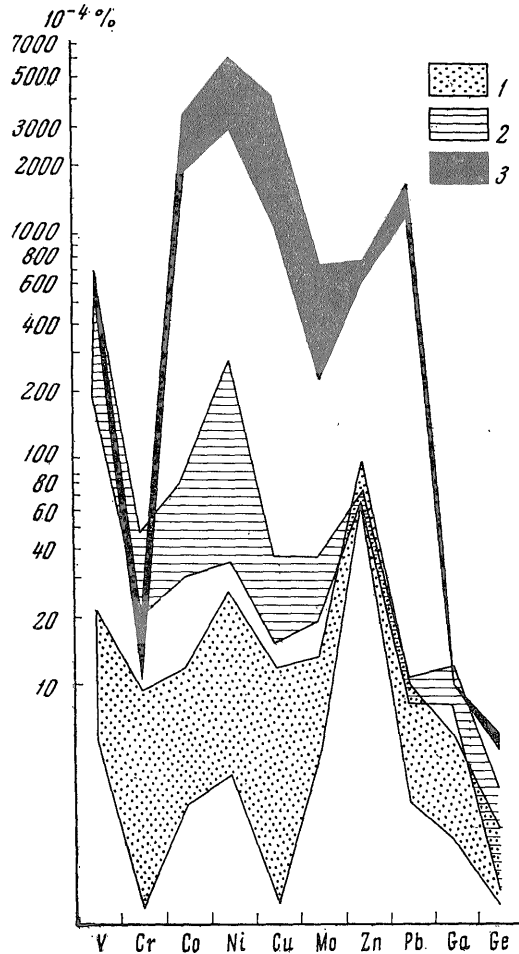
元 素	沿海成軟泥中 の濃縮*	沈積作用にお ける大洋成軟 泥中の濃縮	続成作用における団塊中の濃縮		備 考
			大洋成軟泥に 対して	沿海成軟泥に 対して	
I. Mn と関連するもの					
Mn	1	8	32	256	
Mo	1	46	8.78	404	
Ni	1	6	20.7	124	
Cu	1	8.3	10.5	87.1	
Zn	1	2	3.5	7.0	
II. Fe と関連するもの					
Fe	1	1.7	2.1	2.45	
Co	1	7	27.3	191	
Pb	1	5.5	11.0	60.5	V, Cr, Zn はこ のグループに偶然 的に含まれる
Sr	1	1	4.3	4.3	
V	1	1	4.1	4.1	
Zn	1	1	3.9	3.9	
Ti	1	1	1.43	1.43	
Cr	1	0.78	1.25	1?	
III. Mn とも Fe とも関連しないもの					
Ba	1	5.3	0.8?	4.2(?)	
Y	1	5.5	1.06	5.8	
Sc	1	2	0.4	0.8	
La	1	1.7	1.06	1.8	
平 均		6.1	8.0		

\* 陸棚と陸棚斜面始端部の底質

この2つの欄を比較検討すると、続成作用の役割は全体としてみると、沈積作用段階での物質の堆積分化作用のそれより、わずかに大きいだけだということが容易に認められる。

このことは、各段階における、個々の元素の濃縮率の比較、またはそれぞれの計算された濃縮率を総和したものの平均値についての比較からいえるだろう。沈積作用段階での沿海成軟泥に対する大洋成軟泥中の濃縮平均値は6.1であり、続成作用段階の場合はこれが8.0である。しかし各元素の挙動はこの2つの段階で異なっている。Mn・Mo・Ni・Co・Cu・Zn・Fe・Pbは沈積作用、続成作用の過程を通じて濃縮するため、これらの元素は団塊中では、沿海成軟泥に固有な濃縮量の数10倍・数100倍も濃集することが可能になる。Ba・Y・Sc・Laはおもに沈積作用段階で濃縮し、実際には続成作用段階においては移動性を失う。これに対して、Ti・V・Cr・Znは沈積作用では濃縮しないが、続成作用で移動性をあらわし始める。ところで後で詳しく述べるように、Mo・Ni・Cu・Znは明らかにマンガんに、またCo・Pb・Sr・Tiは鉄にそれぞれ結び付くという性質がある。そしてV・Zn・Crが後者のグループに入ることは、古期マンガン鉱石におけるその挙動から類推される。

大洋成および沿海成の団塊における微量元素の相関関係、換言すれば団塊の地球化学的スペ



第1図 現世マンガン濃集体の地球化学的容相

1—プヌス—ヤルビ湖のもの、2—カラ海・白海・黒海のもの、3—太平洋のもの

クトルの比較は非常に興味深い結果を与える。各水盆の鉱石のスペクトルの外観はまったくそっくりである(第1図)。沿海成団塊でも大洋成団塊でも、1番目のピークはVのところに現われ、2番目はCo・Ni・Cuに、3番目は沿海成団塊ではZnにそして大洋成団塊ではPbにそれぞれあらわれ、その後はGaとGeのところで数値は急減していく。いま指摘した類似性はおそらく深い成因の意味があろう。すなわち、図にとりあげた沿海盆はいずれも、まさに陸地から運搬される外来物質だけを供給されている。だから、その地球化学的スペクトルが沿海成のものと同様に似た大洋成団塊もまた、それが陸地から搬入される外来陸源物質によって同様に生じたことは確実であろう。一部にいわれるような火山性供給作用の役割はまったく二義的なもので、火山にごく近い場所に局所的にみられるだけである。このような仮説は1965年に筆者の1人が提示し、そして1967年度の研究で詳細に検討した。現世の大洋深海成鉱石・沿海成鉱石および湖成鉱石のそれぞれのスペクトルを比較した図(第1図参照)は、まえに発展させた概念の明確な裏付けである。

このように、現世マンガン濃集物中の微量元素を測定することにより、第1に、湖成・沿海成・大洋成の各濃集物の型をそれぞれに固有の元素濃縮率によって明瞭に区分することができ、第2に、3つの相成型鉱石の地球化学的スペクトルの近似性を確め、そのことから各鉱石の供給源が共通して外来陸源であることを明瞭に示すことができる。

さて次は古期マンガン鉱石の説明に入るが、まずソ連邦南部の漸新世の典型的な正規堆積性鉱石について述べることにしよう。

## 2. ソ連邦南部の漸新世鉱石中のMn・Feおよび微量元素

この研究はI.M.パレンツォフ・V.V.カリネンコ・E.S.チーホミローバ・L.E.シュトレンベルグらによって収集された、ニコポル・チアトゥリ・ラビン・マングウィシユラクの各鉱床の数多くの岩石試料について実施したものである。V・Cr・Cu・Niの測定結果はすでに上記の研究者(1967)によって公表されたが、Pb・Zn・Mo・W・Ga・Geの資料の報告は初めてである。

### 2.1 漸新世鉱石中のマンガンおよび微量元素の含有量についての資料

第4表に示す鉱石の平均組成は、南ウクライナ鉱盆の鉱床から127個、チアトゥリ鉱床から58個、マングウィシユラク鉱床から31個、そしてラビン鉱床から25個の各試料から得られたものである。表の下欄には比較のため同じ鉱床の試掘試料による平均マンガン含有量を挙げた。

第1にこの表で目に付くのは、鉱石のマンガン含有量が非常に高いことで、それは母底質の含有量よりもはるかに卓越している。鉱石のマンガン平均含有量は、鉱石以外のふつうの岩石のそれが百分の数%でしかないのに、南ウクライナとチアトゥリ鉱石の35%から、マングウィシユラク鉱石の22%、およびラビン鉱石の25%までの間という高水準にある。ところが実際はいくつかの試料が実証しているように、鉱床によってはマンガン平均含有量が低い(ときには相当に)ことがある。しかしそれですらも母岩で測定されるよりも何倍も勝っている。鉄はマンガンと異なり、漸新世鉱石中では濃縮していないだけでなく、母岩とくに泥岩中ではクラーク含有量より減少しており、1~3%の水準にある。だから漸新世鉱石のマンガン係数は当然高く、鉱石の型によって10~12から60~70までの値を示し、その振れの幅はかなり大きい。このように、現世の典型的2金属性の鉄マンガン濃集物とちがって、漸新世鉱石は単金属性鉱石とくにマンガン質鉱石と呼んでしかるべきであろう。

漸新世鉱石は、現世鉱石と同じく11個の元素の全部を含んでいる。鉱石の微量元素に対する富化度は、個々の元素の含有百分率だけでなく、おのおのの元素について鉱石と母岩中の含有量を比較した濃縮率で判断するのが好都合である(第5表)。第5表に示すようにマンガンの濃縮率は数100のオーダーで異常に高い。これに較べると、どの微量元素の濃縮率もまったく小さく、数10から数オーダーの間にある。これは鉄についても同じことがいえる。このように

第4表 漸新世鉱石の諸元素平均含有量

鉱床	Mn	Fe	P	Ba	Ni	Cu	Co	V	Cr	Mo	W	Pb	Zn	Ga	Ge	備考
	10 <sup>-4</sup> %															
南ウクライナ (127試料)	35.09	1.28	0.125	0.14	195	30	30.4	79.6	11	15.1	35.5	23	87.7	5.7	2	ニコポール鉱床では V. I. グリヤズノフ (1964), チアトゥリ鉱床では A. G. ベテフチン他 による資料を含む (1964)
チアトゥリ (58試料)	35.23	0.88	0.028	0.8	812	22	94	93	9	24.4	53	15	101	5	1.4	
マンガウィシュラク (31試料)	22.21	2.63	0.115	—	118	43	55	72	21	—	—	—	—	—	—	
ラビン (菱マンガン鉱質 鉱石; 25試料)	24.95	2.75	0.020	—	151	22	13	37	19	15.0	25	14	53	4.0	0.6	
試掘資料による Mn の平均含有量																
南ウクライナ鉱盆																
a) 西側帯	22.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
b) グルセフスク-バクサン スク帯	22.45	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
c) ポリシエータクマクスク	18.53	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
チアトゥリ	26.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
マンガウィシュラク																
a) サルタガン	2.63	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
b) チャクルガン	6.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
c) 洗 鉱	12.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

第5表 漸新世鉱石中の元素の濃縮率

鉱床	Mn	Fe	P	Ni	Cu	Co	V	Cr	Mo	W	Pb	Zn	Ga
南ウクライナ鉱盆 (粘土質岩石に対して)	585 (374)	0.31	3.0	4.4	1.0	1.7	0.52	0.14	2.6	1	1	1.8	0.31
チアトゥリ (砂+シルト+粘土の平均に対して)	704 (526)	0.42	—	3.5	0.5	6.7	0.58	0.17	1.3	1	—	—	0.3
マンガウィシュラク (シルトに対して)	505 (58; 151; 266)	1.15	1.82	3.4	2.3	4.6	0.84	0.36	—	—	—	—	—
ラビン (狭義の炭酸塩マンガン鉱)	608.5	2.90	0.46	4.29	2.0	1.86	1.27	0.79	—	—	—	—	—

備考: 括弧内には試掘資料のマンガン平均含有量に関する濃縮率を示した。



第6表 酸化鉱石および炭酸塩鉱石中の微量元素平均含有量

鉱石	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	V	Cr	Mo	W	Pb	Zn	Ga	Ge
	%		10 <sup>-4</sup> %										
I. 南ウラル鉱盆													
ニコボル鉱床													
酸化鉱石	35.13	—	214.5	32	35.1	80	9.3	21.6	32.7	23	93	5	1.9
炭酸塩鉱石	23.91	—	49.2	7	13.3	30.6	10	3.7	19.4	16	65	3.1	2
ポリシュータクマクスグ鉱床													
炭酸塩鉱石	22.47	—	102.6	28.7	18.3	16.5	7.3	—	—	—	—	—	—
II. チアトウリ鉱床													
酸化鉱石	34.12	0.89	1114 (608)*	31 (42)	139	135	13	46 [48]**	70	15.2	131	4.9	1.6
炭酸塩鉱石	22.50	0.72	260	19	30	76	9	1.9 [5.2]	39	9	52	4.1	1.2
III. マングウィシュラク鉱床													
酸化鉱石	23.57	3.10	159	69	58	90	21	55	31	227	51	5	2.6
炭酸塩鉱石	19.4	1.90	38	3.2	14.7	48.7	20	なし	10	16	37	10	2.4
IV. ラビン鉱床													
Ca-菱マンガン鉱石	24.95	2.75	151	13	22	37	19	15	25	14	53	4	0.6
オリゴナイト鉱石	8.22	7.44	51	9	16	61	48	2	28	13	37	9	0.7

\* 丸括弧内にはチアトウリ試験試料2400箇の分析値の平均含有量を示す。

\*\* 角括弧内にはひどく外れた分析値も計算に入れた平均値を示す。括弧なしはその分析値を除いてある。

漸新世マンガン鉱石化過程でのマンガンの濃集は、付随するいずれの元素の場合よりも勝っており、また現世マンガン鉱石化過程におけるよりも著しい。微量元素のなかでは、Ni-Mo-Co-Cu-Zn がより濃縮しているのに対して、V・Cr・Ga・Pb・Geは濃縮しないだけでなく、むしろ鉱石中で分散してしまっている。このことは、濃縮は地球化学的移動性の大きい元素に特有であり、分散は移動性の小さい元素に特有であることを明瞭に示している。

第4・5表から漸新世鉱石のさらにもう1つの興味深い特徴がよみとられる。それは多くの第三紀鉱床の場合、鉱石の微量元素の平均含有量は一般に変化が少なく、近似していることである。とくにこの傾向は南ウクライナ・ラビン・マンガウィシュラクの各鉱石にあらわれている。ただ1つ、チアトッリ鉱床だけはV・Ni・Cu および Mo の含有量が高まっているのが他とちがっている。それにこのチアトッリ鉱床では母岩も V と Ni に富むことが目立っている。これは、鉱石の地球化学的容相 (スペクトル) が地域的なちがいをもちという、漸新世鉱石グループのなかのただ1つの例である。この状況はことに興味深い。なぜならどの鉱床も地域的には完全に離れており、おのおのが特別な鉱石物質供給地をもっているからである。

ここで、酸化鉱石 (鉱石組成による細分をせず全体として) ・菱マンガン鉱およびオリゴナイト (Oligonite, Mn Fe CO<sub>3</sub>) の3つに分類される鉱石の各鉱物学的タイプごとに、微量元素がどのように分布しているかを検討してみよう。

第6表から明らかなように、どの鉱床の場合でも、炭酸塩鉱石ことに菱マンガン鉱質のそれと較べると、酸化鉱石は常に全元素について著しく富んでいる。しかしその富化の度合はさまざまである。それぞれの元素について炭酸塩鉱石中の含有量を1とすれば、次のような各元素の酸化鉱石中での一連の富化度が得られる (第7表)。

第7表 酸化鉱石の炭酸塩鉱石に対する富化の程度

鉱 床	Mn	Ni	Co	Cu	V	Cr	Mo	W	Pb	Zn	Ga	Ge
南ウクライナ	1.5	4.3	4.5	2.3	2.8	0.93	5.83	1.6	1.4	1.4	1.6	0.9
チアトッリ	1.5	4.3	1.63	4.6	1.8	1.3	24.2	1.8	1.7	2.5	1.2	1.3
マンガウィシュラク	1.2	4.3	20	4.0	1.4	1.05	非常に大	3.1	?	1.4	0.5	1.2

すなわち、マンガンの富化度は1.2から1.5の間にある。ニッケルの富化度は大体2番目の大きさ (4.3) で、しかも非常に一定に保たれている。モリブデンはさらに高い富化度をもつ。コバルトは1.63から2.0まで変化するが、全体としてマンガンの場合よりも高い。銅の富化度には同じような (2.3~4.0) 変化がみられるがマンガンの場合よりかなり高い。バナジウム・タングステン・亜鉛の富化度はマンガンのそれに近い。クロム・ガリウム・ゲルマニウムの富化はみられぬかあるいは非常に低い。

マンガンの酸化鉱石も炭酸塩鉱石も、通常、より微粒な母岩中に魚卵状鉱・豆状鉱・団塊状鉱が包有された斑紋構造をもっている。このことから分泌体とそれを膠結する基質塊のそれぞれにおける Mn・Fe および微量元素の含有量の比較は興味深いものとなる。研究した南ウクライナの鉱石は、分泌体の性質・その大きさ・分泌度に関する問題を解決するためには最適とわかった。その結果を第8表に示す。

この数値を検討すればまったく特徴的な状況が明らかになる。あらゆる酸化鉱石、すなわち初生水マンガン鉱 (II) ・2次の硬マンガン鉱 (III) あるいは軟マンガン鉱 (IV) のいずれの場合にも、基質塊と斑紋とにおける微量元素分布の様相はまったく同じ図式となる (第8表)。

すなわち、Ni・Co・Cu・Pb・Mo・Zn・Ge という地球化学的移動性の大きい元素は、基質膠結塊に比較して魚卵状鉱・豆状鉱・団塊状鉱の方をある程度富化している。反対に、V・Cr・Ga・W という地球化学的移動性の小さい元素は膠結塊に引き付けられる。団塊の各微量元素についての富化度は酸化鉱石の鉱物学的タイプによって変化するが、その場合にも各元素の富

第8表 南ウラル鉱盆の鉱石における基質塊と分泌体相互間の元素の分布 (10<sup>-4</sup>%)

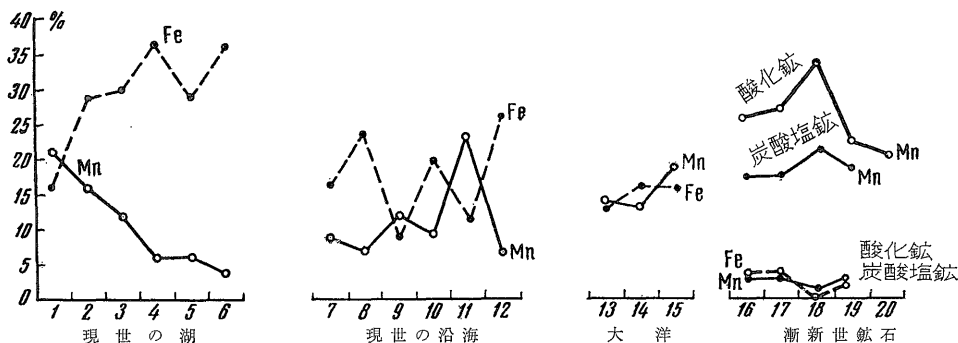
元 素	炭酸塩塊中の水マンガン鉱質分泌体(I)		初生水マンガン鉱(II)		2次的硬マンガン鉱(III)		2次的軟マンガン鉱(IV)	
	基質炭酸塩塊	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> Oの分泌体	基質塊	分泌体	基質塊	分泌体	基質塊	分泌体
Mn	18.26	44.42	26.60	49.83	27.35	35.32	24.31	47.53
Fe	1.53	1.07	2.29	0.81	1.91	1.43	2.28	0.92
Ni	67	334	190	225	143	191	204	306
Co	9	16	16	33	46	71	20	20
Cu	16	37	16	40	43	48	28	38
V	37	118	89	74	98	81	126	91
Cr	8	16	23	12	11	11	19	7
Mo	0.33	15	20.25	20.38	15	28.1	10	28
W	27	65	37.9	39.75	34	28.9	44	39
Pb	14.7	25.8	14	19	37	37	16	23
Zn	77	79.7	93.8	93.5	84	86.4	90	100.4
Ga	5.3	3.17	8	4.75	6.3	4.6	8	3.7
Ge	2.2	3.17	2	2.38	1.9	1.4	2	2.4
試料数	6	6	5	10	7	11	11	14

化度の順序や、指摘した2つの元素グループの区別は良く保たれる。また、この酸化鉱石の場合、マンガンは斑紋包有物を富化するが、鉄の方は膠結部を富化している。

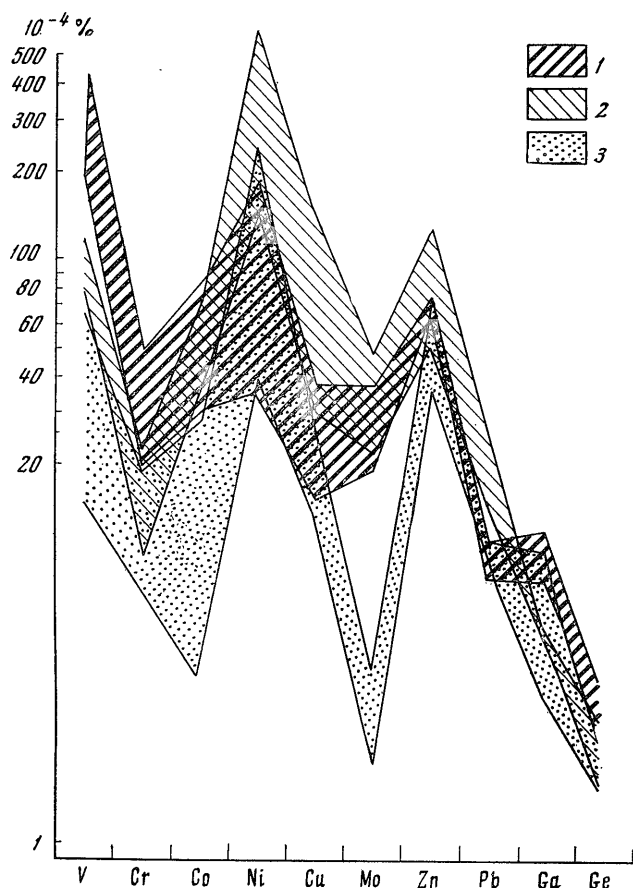
酸化-1酸化鉱石は、水マンガン鉱が分泌体を構成しCa-菱マンガン鉱が膠結部を構成するというタイプであるが、この場合は様子が異なっている。すなわち、元素の大部分は分泌体を明らかに富化しているが、一方膠結部では貧化している。例外はGaで、その平均含有量は膠結部でやや高い。しかしこれは、分析値の数が少ないことに原因していると思われる。もしこれが実際にそのようであったとしても、炭酸塩-水マンガン鉱石における団塊と膠結部の間の微量元素分布の図式は、酸化鉱石と炭酸塩鉱石との間の微量元素分布図式の一般型の部分的現象にすぎないだろう。

漸新世鉱石の特性をさらに明白にするため、その組成を現世の沿海成・大洋成のマンガン濃集物のそれと比較してみよう。

主要成分のMnとFeについては第2図に示した。この図から漸新世酸化鉱石は現世の湖成・沿海成・大洋成の各鉱石よりもマンガンを富むことが明らかである。一方、漸新世のものでも炭酸塩鉱石では、マンガンの平均含有量は現世の湖成・沿海成・大洋成の各鉱石の場合と同じ範囲内にある。鉄の挙動はまったく異なっている。鉄はすでに述べたように漸新世鉱石では顕著に低下する。現世鉱石は明瞭な2金属性であったが、漸新世鉱石は非常に明瞭な単金属性



第2図 現世鉱石と漸新世鉱石におけるMnとFe含有量の比較



第3図 現世沿海成鈳石および漸新世鈳石における微量元素の地球化学的スペクトルの比較 (垂直尺度は対数目盛である)  
 1—現世鈳石の領域, 2—漸新世酸化鈳石の領域, 3—漸新世炭酸塩鈳石の領域

とくにマンガン質鈳石である。第3図に微量元素の比較を示す。ここで明らかなように、漸新世鈳石の微量元素含有量は現世沿海成鈳石のそれに対応している。この場合、炭酸塩鈳石中の微量元素の濃度は現世鈳石の低領域に寄っており、ややその値の小さい側にはみ出している。これは、漸新世酸化鈳石の微量元素濃度が現世沿海成鈳石と比較すると、その値の大きい側にやや寄っているのと逆である。漸新世鈳石の地球化学的スペクトルは現世沿海成鈳石のものにきわめて似ており、これは鈳石そのものの類似性を補足的に強調する。

漸新世鈳石と現世大洋成鈳石との地球化学的相関は複雑である。漸新世鈳石の微量元素含有量は大洋成 Fe-Mn 団塊中の濃度より明らかに劣っている。しかし両者の地球化学的スペクトルはまったく近似し、実際には同一とみなされる。漸新世鈳石が陸地の風化殻<sup>注4)</sup>から供給された物質によって生じた正規堆積性濃集物の典型例<sup>注5)</sup>であることからみて、その地球化学的スペクトルと大洋成鈳石のスペクトルとが類似することは、大洋成 Fe-Mn 団塊もまた正規堆積性起源であるということをも補足的に裏づけるものであろう。

上述のことは2つの基本的な問題を提起する。すなわち、漸新世鈳石が単金属性であって、

注4) 風化殻とは、母材岩石が物理的・化学的・生物学的などの風化作用をうけることによって、その場所に形成された岩圈表層の岩石の総体をいう。(訳者)

注5) この見解にこれまでソ連の地質学者達の考えは一致していた。しかし最近、代表的な正規堆積性鈳床の1つとみなされてきたチアトリ鈳床については、ザツェニーゼが火山堆積性起源説を提起して、ストラホフとの間で論争も行なわれている (Internat. Geology Rev., vol. 8, no. 5, 1966 に英訳紹介がある)。(訳者)

現世鉱石に較べて鉄に乏しいのは何が原因かということ、微量元素は炭酸塩鉱石に較べて酸化鉱石の方に多く濃縮するのは何に起因するかということの2点である。

## 2.2 漸新世鉱石の単金属性を規制する機構およびその酸化相の微量元素による富化について

最初の問題はすでに検討したので(ストラーホフ・バレンツォフ・カリネンコ・チーホミローバ・シュトレンベルク, 1967), ここでは簡単にふれておく。

漸新世堆積盆(とくにその沿岸帯)に莫大な量のマンガンが存在するのに対し, どのような鉄の濃集物を欠いていることからみて, Mn と Fe の分離は, それらが共に移動する途中で進行するようなものではなく, すでに風化殻の過程で行なわれた現象であると考えざるを得ない。すなわち鉄は風化殻に保持されるが, マンガンは岩石から運び出され, 沿海の沿岸帯に沈積したのである。しかしこの溶脱過程での Mn と Fe の分離, 堆積盆における Mn の濃集は2つの条件が結合した場合だけに実現できる。すなわち, 1) ある程度マンガんに富む母材岩石が集水域に存在する。2) 集水域に発達した風化殻が  $Mn^{2+}$  の運び出しを容易にし鉄を難溶性にする, アルカリ性段階<sup>注6)</sup>に長く保たれるということである。

鉱床付近の先カンブリア系・古生層・中生層の岩石組成に関する文献にみられる分析資料を概観すると, これらの岩石はしばしば2~10 クラーク数の Mn を含み, 個々の場合にはもっと含有量が大いことがわかる。このように鉱床の集水域はマンガんに富む母材岩石の存在によって, 漸新世の堆積盆へ Mn を盛んに運び出した供給源となり得たのである。その当時全般の, ことに鉱床に近い集水域の岩石風化がアルカリ性段階にあったことは, 鉱床の陸源・粘土質岩石の組成から明らかにされる。チアトゥリでは典型的ポリミクト型<sup>注7)</sup>砂岩とシルト岩であり, これは風化殻の初期したがってアルカリ性の段階を物語っている。マングウィシュラクではメソミクト型砂岩とシルト岩であり, これも同様にアルカリ性殻を証拠づけている。南ウクライナ鉱盆では概してオリゴミクト型砂岩であるが, 始新世のものと比較すると風化に対して安定性の小さいざくろ石・緑簾石に富み, そのうえ, 長石や黒雲母のように不安定な小混入物をも含んでいる。このことは漸新世の時期の洗い出しが始新世の風化殻に較べて, より高い pH をもつ深部溶脱層に働いたと考えざるを得ない。漸新世の風化殻がアルカリ性段階にあったことは, 下部漸新統岩石全般, ことに鉱床の岩石に含まれる粘土鉱物組成に一層ははっきりとあらわれる。加水雲母とモンモリロナイトは普遍的に発達し, カオリナイトはまれに産し, これらは鉱床外にも存在する。V. I. グリヤズノフ(1964)は, 南ウクライナ鉱床では鉄モンモリロナイトが結合したモンモリロナイトを確認した。チアトゥリでは加水雲母の混入したモンモリロナイトだけが存在する。マングウィシュラクではパリゴルスカイトの混入した加水雲母とモンモリロナイトがある。これらすべての鉱物は風化殻のアルカリ性段階に典型的である。

このように Mn と Fe の分離に不可欠の2条件は, 漸新世の時期にもともとマンガんにやや

注6) 風化殻における母岩の化学的風化の進行状態の一方を示し, 通常 pH の高いアルカリ性環境下で形成され, 初期の低度にとどまる段階をいう。これに対して酸性環境下で母岩の風化・分解の完了まで進行するような後期的・高度の状態を酸性段階とよぶ。各段階にはそれぞれの条件に適合する分解物・2次鉱物が存在し, 酸性段階では, 安定性の大きい鉱物(石英・カオリン・アルミナ[ボーキサイト]・水酸化鉄・水酸化マンガンなど)が, アルカリ性段階では安定性のあまり大きくない鉱物(モンモリロナイト・加水雲母・パリゴルスカイトなど)が代表的である。化学的風化の進行の重要な因子は気候条件であることから, 風化殻はそれが低温なほどアルカリ性段階にとどまり, 高温多湿なほど酸性段階にいたる。また, 風化殻断面では, 上部層準が酸性段階であっても, 下部の風化の発達の悪い層準ではアルカリ性段階に移行する。(訳者)

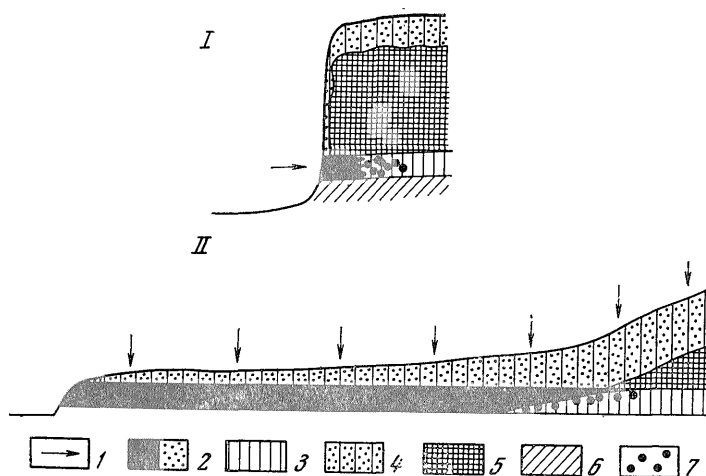
注7) 砂岩はその構成碎屑片や鉱物粒の岩石鉱物種の多寡によって多い方から, ポリミクト型・メソミクト型・オリゴミクト型(この極端な場合がモノミネラル型)に分類されているが, 著者はその発生の原因を集水域の造構条件・風化様式の相違にもとめる。機械的風化が卓越する条件では砂岩の組成は多様で, ポリミクト型となり, 基本的には集水域の岩石種によって規定される。例えば花崗岩ならアルコーズ砂岩を, 火山岩・塩基性岩・変成岩ならグレイワックを生ずるが, とくに安定な石英のほか長石などの不安定な鉱物が含まれるのがその本質であるとする。これに対して集水域の地形が低平で化学的風化が進行する条件では, 岩石・岩片が化学的に分解されるため鉱物種が少なくなり, すなわちオリゴミクト型砂岩を生じ, 石英やその他の安定な鉱物が濃集する。詳しくは, ストラーホフ「堆積岩の生成」1巻(ラティス刊) p. 137 を参照。(訳者)

富んだ(2~10クラーク数)岩石殻において実現したのである。このことこそ単金属性マンガン鉱石をつくる原因であった。

だが、周知のように始新世の時期に南部ソ連は温暖湿潤気候条件下にあり、風化殻は酸性(カオリンおよびアルミナの生成がみられるほどの)段階にあったのに、漸新世風化殻のアルカリ性段階がどのようにして生じ、また長期間その状態を維持できたのだろうか。このように溶脱層がより低位の段階に移行するためには、2つの地史的過程の結合が必要となる。第1は始新世末における隆起で、これが海退、風化殻の上部酸化層の急速な洗い出し、そしてより低位のアルカリ性層準の地表への露出をみちびいた。第2は気候がやや冷化し、場所によっては(マンガウィシユラク・チアトッリ)乾燥化がみられたことである。これは化学的風化作用を遅らせ、風化殻を長期間アルカリ性段階に保持することを可能にする。以上のように、ソ連邦南部における具体的な地史的状況は、マンガン鉱石を生じさせただけでなく、それをマンガに富み鉄に乏しいという単金属性のものにしたのである。

ここで、酸化鉱石が炭酸塩鉱石に較べてなぜ微量元素に富むようになったかを検討してみよう。最初に酸化鉱石の生成について簡単に述べる。

鉱床の地質・構造および鉱石組成に関する資料を比較岩相学的に解析してみると、すべての漸新世鉱床に表成酸化鉱石が存在するが、鉱石の表成酸化作用は互いに異なる過程と、2つの本質的に異なる様式とによって進行することがわかる(第4図)。第1は、開析地形域にお



第4図 側方および平面的風化の発達する、鉱層の表成的変質の2つの型

I—側方型風化, II—平面的風化, 1—酸素が鉱層に入っていく方向, 2—風化(酸化)された鉱石, 3—非風化炭酸塩鉱石, 4—上盤層の風化した部分, 5—上盤層の非風化部分, 6—下盤層, 7—初生炭酸塩鉱石のなかの酸化鉱石の鉱巢

る鉱層の側方風化である。この場合、鉱層は深い河谷に現われ、そして鉱層の上には厚い泥岩やその他の非風化岩石が存在する。大気中の酸素の鉱層への浸透は分水地塊の露頭面から内部に、すなわち側方に向かって行なわれる。この作用はゆっくりと進行し、その風化帯は非常に小さく数メートルから数10メートルの拡がりしかない。第2の様式は削剝平坦化鉱盆に特徴的である。そこでは水系網による鉱層の分断は比較的弱く、しかも上部被覆層の厚さの薄い場所ではそれは地表水によって洗い出されている。このような状況のもとでは上部層は著しく風化され軟弱となり、この場合酸素はその層準を貫いて鉱層水準にまで通過していく。この結果、鉱石は河谷だけでなく分水地塊内においても風化され、広い範囲にわたって表成的変質を受けることになる。この型の風化を、それが影響する地域的な広さから平面的、あるいはおもに酸素の浸透様式から垂直的風化と呼ぶことができる。

南ウクライナ鉱床の資料(グリヤズノフ他, 1964; グリヤズノフ・セリン, 1959)によると、この地域の風化が典型的な平面的風化作用に属することは明らかである。酸化鉱石帯は多くの場合初生炭酸塩鉱石の酸化されたものであって、その何処かに炭酸塩鉱石も初生酸化鉱石の水マンガン鉱も残存鉱物として残っている。したがってここでは、現在の自生鉱物帯状配列は後生的であって、鉱石質沈殿物の続成作用末期に形成された異なる型の帯状配列を基にしてその上に生じたものである。この続成作用による帯状配列は仮説的に復元できるだけである。西部鉱床およびグリセフスク-バサンスク鉱床では、主要鉱石の多くは炭酸塩鉱石からなるが、沿岸帯では炭酸塩鉱石のなかに水マンガン鉱の薄層やレンズが多少存在している。ポリシェートクマノフスク鉱床は続成作用の完了後に完全に炭酸塩鉱石となっている。このようなタイプの初生的(続成的)帯状配列から現在のものへの転移は、おもに中新世、一部は鮮新世の時期に進行した。その後、第三紀末期における侵食基準面の高まりに関連して、南ウクライナの鉱床は被覆堆積物の外皮によって覆われ、実際上は潜頭鉱床になってしまった。

チアトッリでは状況はかなり異なっている。この鉱床はクビリル河と連丘状にあるその支流の河谷とによって分断されており、丘陵縁辺には側方風化を受けた鉱層が露出する。軟マンガン鉱-過水マンガン鉱-ベルナダイト鉱からなる2次的酸化鉱石帯は各丘陵を幅狭い縁をな



第5図 チアトッリ鉱床における酸化鉱石の配列

帯: I—平面型風化が作用するところ, II—おもに側方型風化が作用するところ, 1—平面型風化によって生じた酸化鉱石(軟マンガン鉱-硬マンガン鉱-ベルナダイト), 2—側方型風化によって生じた酸化鉱石(軟マンガン鉱-硬マンガン鉱-ベルナダイト), 3—残存初生酸化鉱石(水マンガン鉱), 4—残存初生炭酸塩鉱石, 5—風化帯の境界, 6—断層

してとり巻いている。ところが丘陵内部はとくに面積が広い場合、表成酸化作用をこうむらずにあるか、あるいは鉱層が非風化のマイコブ層の厚層によって被覆されている。換言すれば、チアトウリ鉱床の風化ははっきりした側方型とみなされる。ただ、被覆層がまったく薄い（8～15m）グラブ断層に接した幅狭い南西の地帯だけは、平面的風化による副次的な影響がみられる（第5図）。チアトウリ鉱床の鉱石分布図を、表成酸化鉱石の部分をあらかじめ除いて示すと、丘陵内側に表成的変質をうけない鉱石からなる相当大きい領域が得られ、そこではすでに続成作用段階で生じていた初生の鉱物帯状配列が顕著である。鉱層が薄化する地帯、すなわち南西部では鉱石は続成的水マンガン鉱からなる。東部に向うにつれてマンガン濃集物は炭酸塩マンガン鉱に富むようになり、最後にはカルシウム菱マンガン鉱に移り変わる。この帯状配列はすでに1930年代にA. G. ベテフチン（1937）によって経験的に正しく認識されたが、しかしその当時考えられたような初生沈積起源ではなく続成段階で生成したものである。

このようにして一寸見たところ、逆説的状況が起きる。すなわち、南ウクライナの西部鉱床やグルセフスクーバサンスク鉱床のように、侵食開析作用が弱く現在は被覆されている鉱床が2次的酸化・後生的鉱石からなり表成的酸化作用を強く受けているのに反して、強く侵食開析されたチアトウリ鉱床は、続成作用で生成した鉱石を主としている。この矛盾はここで比較した鉱床が、南ウクライナ鉱床に非常に明白にみられる平面型とチアトウリ鉱床に明瞭に現われる側方型という、鉱石の表成的変質の相異なる型に属することによっている。

マングウィシュラク鉱床が現在激しい開析作用と風化作用を受けていることは、すでにA. G. ベテフチン（1946）が明らかにしている。続成型炭酸塩鉱石は、若干の分水地塊（とくにサルタガンにおいて）内の小範囲に保たれているにすぎない。続成作用で形成された初生的鉱物帯状配列はこの場合類推によって仮定的に復元できるだけである。

ラビン鉱床では鉱石の大部分は炭酸塩・続成型である。鉱床の南縁に沿って河谷断面に露出する鉱石レンズの表面だけに、酸化鉱石の幅狭い縁が存在する。この場合の鉱石は表成過程でしかも側方型風化を受けている。

酸化鉱石が大抵2次的であり、炭酸塩鉱石の風化によって生じたものであるから、今度はその過程での微量元素の濃縮という点にふれてみよう。炭酸塩鉱石が風化すると、その中から次第に $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ が運び出され、 $\text{FeCO}_3$ からは $\text{CO}_2$ が逃げ出す。これらの成分を失っていくと当然、その場に残るMnと微量元素の含有パーセントは、もとの炭酸塩鉱石の場合よりも高まる。計算によると酸化鉱石中のMnはもとの組成の1.26から3倍まで増大する。いずれの微量元素もMnの増加に相応した富化をうける。しかしこれはいわば酸化鉱石のマンガンと微量元素による受動的富化であって、問題はこれだけで終わったわけではない。問題となるのは鉱層が常にある程度多孔質であり、その孔隙は多かれ少なかれ地下水によって飽和していることである。炭酸塩帯の地下水の組成には $\text{Mn}^{2+}$ が常に存在するが、酸化マンガン鉱石帯では欠如するか極端に少ない。このような状況下では、溶解した $\text{Mn}^{2+}$ の炭酸塩帯から酸化鉱石帯への拡散的滲透、そこでの $\text{Mn}^{2+}$ の酸化と析出、が必然的に現われるはずである。このことが、一酸化炭酸塩鉱石に較べると酸化鉱石の方がよりMnに富んでいることの原因であろう。

炭酸塩鉱石から酸化鉱石へと、マンガンとともにそれと対応関係のある一連の微量元素Ni・Cu・Co・Mo・Znも移動していく。その場合、各元素は一樣な活発さで移動するのではなく、それぞれの地球化学的移動性に応じて動く。風化による鉱石の受動的富化と、炭酸塩帯から酸化帯への若干の元素の能動的流れとがともに働いて、結局は酸化鉱石が実際にすべての微量元素、ことに上述した地球化学的移動性の大きい元素に富むようになるのである。

これと同様な過程が、続成作用段階の水盆におけるマンガン鉱石の生成の際にも、少し形をかえて起きる。水中から沈殿したマンガンの初生形態はおそらく多過水マンガン鉱である。これはその大きな吸収性によって、多かれ少なかれかなりの量の微量元素、とくにNi・Cu・Mo・Znをとり込んでいる。マンガン鉱層の岸に近い部分は還元作用によって水マンガン鉱までに



還元されるが、この場合の Mn と微量元素含有量の変化は少ない。しかし、岸からはるかに遠ざかった部分の鉱層では Mn は  $Mn^{2+}$  まで還元されて  $MnCO_3$  をつくる。その際マンガン炭酸塩は軟泥水から多量の  $CaCO_3 \cdot MgCO_3$  をとり込んで、Ca-菱マンガン鉱かあるいはマンガン方解石を形成する<sup>注8)</sup>。このような変化がある場合、マンガン含有量は、 $CaCO_3$  と  $MgCO_3$  が鉱石鉱物に入っていく程度に応じて、Ca-菱マンガン鉱が酸化鉱石へと酸化される際高まる(すなわち1.26から3.0倍)のと丁度同じ割合だけ逆に低下する。微量元素についてもまた炭酸塩鉱石中で同様の濃度減少がみられる。しかし、続成作用で炭酸塩鉱石が元素について受動的に富化するというこの主要過程は、また、能動的富化を伴っている。炭酸塩帯の軟泥水中に濃集した  $Mn^{2+}$  は、軟泥水中にマンガンが事実上は欠如する酸化沈殿物の領域へとある程度移行していき、そこで沈殿して鉱石質沈殿物中の Mn の濃度を補足的に高める。マンガンとともに若干の微量元素、とくに Ni・Co・Cu・Mo・Zn も、おのおのの地球化学的移動性に応じて酸化帯に移行していく。多過水マンガン鉱から Ca-菱マンガン鉱への転移の際のマンガンおよび微量元素の受動的富化と、炭酸塩相から酸化相への  $Mn^{2+}$  と微量元素の能動的流れとがともに働く結果、酸化鉱石は炭酸塩鉱石よりもこれらの全成分に富むことになる。

これは、水マンガン鉱質の魚卵状鉱・豆状鉱の斑紋が、Ca-菱マンガン鉱質の基質塊中に包有されるような混在帯において、とくに顕著にあらわれることが第8表からよみとれる。ここで取り扱ったのは、還元作用の進行が基質部だけに限られ、水マンガン鉱の斑紋にはほとんど及ばないという、ちょうど含水針鉄鉱-チャモサイト-菱鉄鉱の斑紋状鉱石の多くの場合に起きると同様に、その作用が最終段階までは達しないような還元過程のことである。

### 3. 火山堆積性マンガン鉱石における Fe・Mn および微量元素

火山堆積性鉱石と呼ぶのは、熔岩-火砕岩複合体にともない、その内部(まれである)・上部境界・周縁部のいずれかに存在し、珪質-ジャスパー・石灰岩・ときには砕屑源岩などと互層するような鉱石のことである。

よく知られているように、この種の Mn 鉱石は後リフェー界<sup>注9)</sup>の間に広く分布している。火山堆積性鉱床・鉱石として次のようなものが挙げられる。ベルギーのリンネ区およびイギリスのメリオネシャル区のカンプリア紀鉱石。クズネツ-アルタイの上部カンプリア紀マズリスク鉱床。南部ウラル(サクマルスク帯)のオールドビス紀鉱石、およびザラフシャン山脈(タフターカラチなど)のオールドビス紀鉱石。ウラル東斜面のブグリギルス層のデボン紀エイフェルスク世鉱石とムカソフスクのジャスパー層の Mn 濃集体。中央カザフスタンのデボン紀ファメニスク・アタスイスク世鉱石、およびフランスの多くの地点とピレネー山脈にあるそれと同時期の鉱石。ドイツおよびウラルの一連の  $C_1$ (石炭系下部)地域のクルム層の鉱石。北アメリカのシェラネバダ山脈の二疊紀層中の鉱石。アメリカ合衆国のフランシスカンとノクスビルの上部ジュラ紀層ジャスパー岩中の数多くの鉱床。イタリア・日本・ニューカレドニア・バルカン半島(ブルガリアの  $Cr_2$  白亜系上部)・コーカサス(小コーカサスの  $Cr_2$ )・キューバ島など多くの場所の中生層あるいは第三紀層中の類似した鉱床、などである。このように、ここで取り扱うのはその存在が現世からカンプリア紀まで、また実際には先カンプリア紀のはるかにふるい時期までもたどれるような、驚く程恒常的な鉱石化過程である。この時代的分布の点からみれば、火山堆積性マンガン鉱石は年代コラムのうえで、先に扱った正規堆積性鉱石の多くのものの、下側に継ぎ足されるかのようである。実際、現世堆積性マンガン鉱石化の過程は後氷期だけに認められる。“漸新世型”鉱石濃集作用は上部二疊紀(ウルテリヤーク)まで

注8) 軟泥水から消費される Ca と Mg は、一部は底質のなかにある石灰質貝殻で、一部は底層水からの拡散によって補償される。(原注)

注9) リフェー代はソ連における先カンプリア紀の年代大区分の1単元で、先カンプリア紀の最上部に当り、従来の原生代の上部に対比されている。したがって後リフェー代は古生代以降現世までを含む。(訳者)

第9表 火山堆積性鉱石の Mn・Fe・P および微量元素の平均含有量

鉱 床	Mn	Fe	Mn:Fe	P	V	Cr	Co	Ni	Cu	Mo	W	Pb	Zn	Ga	Ge	Ba	過分に濃集し ているもの
	%			%	10 <sup>-4</sup> %												
カラジャー	35.87	3.10	3.14	—	19.8	14.2	9	42.9 (103)	15.5	3.2	26.8	24.5 (171)	<u>1216</u>	5	3.9	—	Zn, SiO <sub>2</sub>
タフターカラチ	17.31	5.12	3.38	0.04	16	20	20	55	26	<u>26</u>	23	19.6	45.3	4	2.0	—	Mo, SiO <sub>2</sub>
テトリツカロイスク	25.57	12.42	2.03	0.045	95	12 (21)	21	19 (84)	19 (91)	<u>65</u>	45	3 (17)	89	<u>16</u>	<u>13.4</u>	—	Cu, Mo, Ge
コスーイステクスク	23.25	1.3	18.0	<u>0.95</u>	37 (94)	11.5	3.4	51.4	<u>530</u>	1.5	32 (44)	23.3	70	1.8	1.5	<sup>300</sup> (1000)	Cu, P, SiO <sub>2</sub>
ウラル東斜面デボン紀鉱床	24.51	1.39	18.0	0.05	20	なし	なし	10.1	10	なし	—	0.5	30	10.3	—	216	SiO <sub>2</sub>
ブルガリア	24.95	2.71	9.58	なし	122	6	4	41	<u>592</u>	<u>36</u>	61	12.5	64.5	<u>13</u>	<u>12.5</u>	—	Cu, Mo, Ge
小コーカサス	12.31	8.1	1.52	0.03	24	11	0.7	21	11.3	16.3	28	9.3	45	2.7	<u>8.3</u>	—	SiO <sub>2</sub>
ソ連邦南部漸新世鉱石																	
南ウクライナ	35.09	1.28	27.2	0.125	79.6	11	30.4	195	30	15.1	35.5	?	87.7	5.7	—	0.14	
チアトッリ	35.23	0.88	40.2	0.028	93.0	9	94	812	22	24.4	53.0	15	101	5	1.4	0.8	
マングウィシュラク	22.21	2.63	8.38	0.115	72.0	21	55	118	43	—	—	—	—	—	—	—	
ラビン	24.95	2.75	9.07	0.020	37.0	19	13	151	22	15.0	25.0	14	53	4	0.6	—	
現世大洋成鉄-マンガン団塊																	
太平洋	18.58	11.1	1.67	—	540	10	3000	6200	4200	350	—	1200	760	10	4.6	—	
大西洋	13.12	16.40	0.80	—	700	20	3460	3000	1080	740	—	1660	630	—	—	—	
インド洋	14.38	14.05	1.00	—	—	—	1900	6300	5370	220	—	1400	570	—	—	—	

備考：括弧内には著しく外れた値も計算に入れた元素の平均含有量を示す。括弧なしはこれらの外れた値は除いた平均含有量である。  
アンダーラインした元素は鉱石中に顕著に濃集したもので、とくに強く濃集したものは2重線を引いてある。

追跡される。これよりふるくなるとその確実な徴候は、少なくともソ連邦領内においては見失われる。これに対して火山堆積性 Mn 鉱石化の過程はカンブリア紀まで追跡されるだけでなく、さらに遠い昔のリフュー代そして原生代の時期までもたどれる。その際この過程はかならず地向斜に結びついている。

火山堆積性鉱石を代表するものが、地質時代の上で恒在すること、空間的分布が広範で数が豊富であることからすれば、マンガン鉱石のうちで火山源マンガンの埋蔵量が巨大で、そしてこの金属の総埋蔵量のなかで占める役割は第1級だろうと考えられよう。しかし実情はまったくそのようにはならない。後リフュー界全体の火山源マンガン(金属)の総埋蔵量は確実なところ数億トンと計算されるが、一方、“漸新世型”鉱石の埋蔵量は数10億トンであり、前者よりオーダーが1桁上なのである。このように火山周辺の火山堆積性マンガン鉱石化過程は、その時間的恒常性と空間的分布の広範さにもかかわらず、正規堆積性マンガン濃集作用と比較すれば、まったく効果の少ない過程といわざるを得ない。その過程による鉱石生成物はあたかも時間的空間的にちりちりとなって、無数の点として散らばっているようなものにすぎない。その1つ1つにおける鉱石質マンガンの量は実に微々たるもので、ときにはまったく貧弱なものである。

火山周辺における火山堆積性過程が今日研究者達の大きな注目を惹いているにもかかわらず、その化学現象の特異性の研究はほんの近年になって始められたにすぎない(Hewett 他, 1960~1963; Hewett, 1966; ソ連科学アカデミー地質研究所地球化学グループの諸報告)。この項では既存の微量元素に関する資料をもとに、火山堆積性鉱石の特性を、すでに述べた正規堆積性マンガン濃集体のそれと比較することによって明らかにしてみよう。

第9表に火山堆積鉱石の平均含有量を集め、堆積性(漸新世および現世)鉱石の平均組成との比較を示した。

ここで明らかのように、コス-イステクスのオルドビス紀鉱石は低い鉄含有量(1.3%)と高いマンガン係数(18.0)をもった典型的単金属性であって、一方、燐の分離結核をともない燐鉱質でもある。これらの鉱石は著しく銅に富むが、コバルト・モリブデン・ゲルマニウムはごく少なく、ニッケルは少量が存在する。ブルガリアの上部白亜紀鉱石は同様に著しい単金属性であるが、その鉄含有量は前者の例のちょうど2倍(2.7%)で、マンガン係数は半分になっている(9.58)。この鉱石には燐を含まず、コバルトが少ないのにモリブデン・ゲルマニウム・ガリウムは著しく富んでいる。ウラル東斜面のデボン紀鉱石は高いマンガン係数(18.0)の単金属性であるが、微量元素含有量は些少であって、そのうちのあるものはまったく欠如し(Cr・Co・Mo)、他は0.5~10、まれに $20\sim 30\times 10^{-4}\%$ 量となっている。以上に述べた3つの鉱石とちがって、他の火山堆積性鉱石は2金属性であって、平均マンガン係数は低い(1.52から3.38)。すなわちマンガンの方が卓越してはいるものの、なお鉄マンガン鉱石の部類に入るのである。このようにこの種の鉱石は、その他のどんな点からみても非常に多種多様である。例えば、カラジャールの鉱石は、亜鉛だけは逆に異常に高いというのを除いて、他の微量元素(とくにCo, Mo)はいずれも含有量は低い。小コーカサスの暁新世鉱石もまた微量元素の濃度は小さいが、MoとGeは例外であって前者は $16.3\times 10^{-4}\%$ 、後者は $8.3\times 10^{-4}\%$ まで高まる。さらにこの鉱石はジャスパー、すなわち珪酸濃集体をとまなわない。テトリツカロイスクの上部白亜紀鉱石は若干微量元素に富み、他と較べるとNi・CuとくにMoとGeの含有量が高まっている。これらの鉱石もまた珪酸濃集体をとまなわない。最後に、タフターカラチの鉱石では、微量元素含有量が一般に低いがMoとCoの濃度が著しく高まっているのが目立つ。この鉱石は珪酸濃集体をとまなっている。

以上の簡単な記述のなかで火山堆積性鉱石の地球化学的性格の次のような特徴が目につく。1つの特徴は、マンガンと鉄との比率が変わり易いことである。すなわち、7つの鉱石のうち3つは低い鉄含有量と高いマンガン係数をもった単金属性であって、他の4つはマンガン係数

第10表 諸外国の火山堆積性鉱床の微量元素 (Hewett, 1966) (10<sup>-4</sup>%)

鉱床	V		Cr		Co		Ni		Cu		Mo		W	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
アメリカ合衆国, 西部諸州(9試料)	—	307	—	14	—	102	—	31	—	92	—	160	—	30
メキシコ ルシフェール区 (4)	—	—	—	—	500—300	350	30—7	15	3000—2000	2700	—	—	0	0
アウトラン区 (2)	—	—	—	—	30—15	22	15—0	7	3000—150	1600	—	—	0	0
キューバ, カルコ・レドンド層(5)	—	—	—	—	1500—70	470	300—50	130	10000—15	2050	—	—	100—70	140
チリー, コグィンボ (2)	—	—	—	—	15	15	15—7	10	30000—700	15300	—	—	0	0
モロッコ, アウルザザテ (5)	—	—	—	—	700—10	210	30—7	60	3000—20	1300	—	—	0	0
ユーゴスラビア, ポレゾン・カル(2)	—	—	—	—	30—10	20	70—30	50	70	70	—	—	1000—0	500
トルコ, エレグリ (2)	—	—	—	—	50—10	25	500—200	54	100—50	87	—	—	300—0	310
トルコ, その他 (2)	—	—	—	—	200—50	120	70—15	350	700—70	380	—	—	0	0
日本 (20)	—	—	—	—	1000—7	290	700—20	380	2000—30	540	—	—	700—50	172

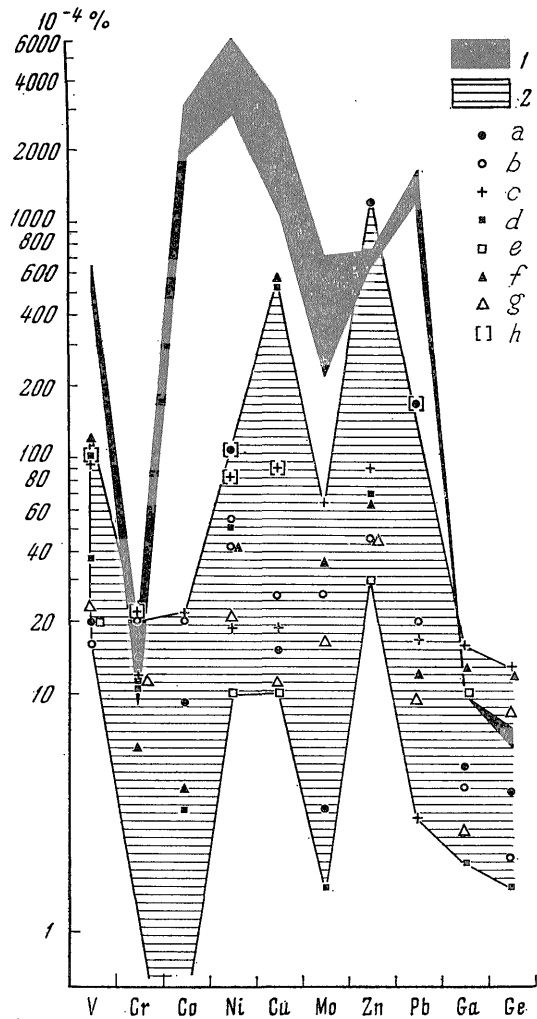
鉱床	Pb		Zn		Ga		Ge		Ba		特徴的要素
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
アメリカ合衆国, 西部諸州(9試料)	—	11520	—	466	—	—	—	—	—	—	Mo, Pb, Zn
メキシコ ルシフェール区 (4)	15000—1500	6400	1500—700	1200	—	—	—	—	10000—7000	7700	Co(?), Cu, Pb
アウトラン区 (2)	700—150	420	0	0	—	—	—	—	70000—7000	36000	Zn, Ba
キューバ, カルコ・レドンド層(5)	0	0	0	0	—	—	—	—	15000—15	3700	Co, Cu, W
チリー, コグィンボ (2)	150	150	0	0	—	—	—	—	7000—3000	5000	Cu
モロッコ, アウルザザテ (5)	500—10	?	1500—300	900	—	—	—	—	70000—7000	29700	Cu, W, Pb, Zn, Ba
ユーゴスラビア, ポレゾン・カル(2)	0	0	0	0	—	—	—	—	100000—200	50100	Ba
トルコ, エレグリ (2)	0	0	0	0	—	—	—	—	10000—1000	5300	Cu, Pb, Zn, Ba, W
トルコ, その他 (2)	700—0	350	700—0	350	—	—	—	—	300—200	250	
日本 (20)	15000—300	820	5000—500	780	—	—	—	—	50000—20	9640	Co(?), Cu, Pb, Zn, Ba

a-数値の振れの範囲, b-平均

の低い2金属性濃集体である。とはいえ、2金属性鉱石グループでも、同一の鉱床内でさえも、ときとして2金属性濃集体が単金属性のもとと交替したり、またその逆も(たとえば、カラジャール鉱床)もあることを考慮に入れておく必要がある。さらに広範な数の火山堆積性鉱床を比較対照のために挙げてみると(第10表参照)、Mn/Fe比の変動の幅が大きいこと、そしてそれらのうちでなおかつ2金属性鉱石が優越するという結論が確められる。

他の特徴的な地球化学的特質として火山堆積性 Mn 鉱石の場合は、Mn と Fe が珪酸(SiO<sub>2</sub>)とほとんどかならず結びついていることが指摘される。それに珪酸の濃度はしばしば相当に強い。例外も存在するが、まれである。火山堆積性鉱石のこの特異性は非常に典型的で、この種の鉱石を直接判定するための指標とみなし得る程である。この指標を使えば、火山堆積性型に属する Mn 鉱石はほとんど間違いなく判定できる。

微量元素の分布も火山堆積性鉱石では独得である。大多数の場合は、その含有量は低く、しかも非常に低い水準にあって、大洋成鉱石はいうまでもなく、他の正規堆積性鉱石の水準より



第6図 現世大洋成濃集体および古期火山堆積性鉱石における微量元素平均含有量の領域

1—現世大洋成, 2—火山堆積性, a—カラジャールの鉱石, b—タフター-カラチ, c—ネトリツカロイスク, d—コス-イステクスク, e—ブリギルスク, f—ブルガリア, g—小コーカサス, h—平均値

もはるかに劣っている。それと同時にほとんどすべての鉱床に、逆に正規堆積性鉱石におけるよりもずっと高い水準まで富化する微量元素が1~2, まれには3つ程度存在している。たとえば、カラジャール鉱床では亜鉛, タフターカラチ鉱床ではモリブデン, テトリツカロイスク鉱石では銅・モリブデン・ゲルマニウム, コス・イステクスク鉱石では銅・燐, ブルガリアの鉱石では銅・モリブデン・ゲルマニウム, 小コーカサスの鉱石ではモリブデン・ゲルマニウム, などである。このように微量元素含有量の一般水準が低いことと, 個別的には高濃集でしかも各鉱床によってその種類が異なる微量元素の存在とが組み合わさっているのが, 火山堆積性鉱石の非常に特異な性質である。だが, 鉱石の分析で微量元素がほとんどかからない事例(ウラルのデボン紀鉱石)もまた存在する。正規堆積性鉱石の場合は, 微量元素含有量の平均水準ははるかに高く, しかもその含有量自体もより平均化している。

また, 本来の堆積性鉱石において高濃集を示す微量元素の組合わせは, 火山堆積性鉱石の場合とは異なっており, このことは第10表と第6図から十分読みとれる。両者の相違が, 微量元素含有量の水準だけでなく, 鉱石の地球化学的スペクトル, すなわち微量元素の相関関係においても現われることは重要である。沿海成鉄マンガン団塊でも大洋成団塊でも Co-Ni-Cu の著しい濃集が目立っており, それらは常に第1級のピークを形成する。これが火山堆積性鉱石の場合は, Co-Ni のピークの発達は弱く第1級の部分にはまったくかからない。正規堆積性鉱石では Cu・Pb・Zn の含有量が高まることはまったくないのに, 一方火山堆積性鉱石ではこれらは高い含有量を示すことがしばしばある。ジャイルミンスク盆地のいくつかの鉱床では Mn は多金属性鉱化物を伴っている。バリウムとゲルマニウム, ときには, 正規堆積性の沿海成鉱石や大洋性鉱石中にはごく僅かしか存在しないタングステン, などが著しく高い含有量となるのも特徴的である。大洋成 Mn 鉱石あるいは堆積性沿海成鉱石には, 火山堆積性鉱石に特徴的な, 珪酸との緊密な結び付きがまったく無いことも付記しておこう。

これまで述べたと同様な特異性が外国の火山堆積性鉱床における微量元素分布の様相にも現われることが, Hewett (1966) によって報告されている(第10表)。

このなかで, Cu-Pb-Zn の富化傾向はその全部あるいは個別的にみても, われわれの資料のものよりむしろ強く現われている。そのうえ, メキシコでもアメリカ合衆国西部でも多くの場合, Mn 鉱石は多金属性鉱石と随伴するか, あるいは走向に沿ってそれに移行したりする。

このように, 火山堆積性 Mn 鉱石はたしかに, 堆積性の沿海成鉱石または大洋成鉱石と比較して独自で明瞭な地球化学的特異性を備えている。微量元素含有量の一般水準が非常に低いことだけでなく, 鉱石の地球化学的スペクトルのちがいがからも, 堆積性鉱石とは明瞭に区別される。この点で火山堆積性鉱石が大洋成鉱石あるいはその他の正規堆積性鉱石とは非常に異なっていることは, たしかにその鉱石成分の供給源が異質であることを示している。

火山堆積性 Mn 鉱石の微量元素含有量の水準の低さ, また個別的な微量元素, たいていは Cu・Mo・Ge・Zn (そして Pb)・W などの昂揚は何によって規制されるかが次の問題となる。

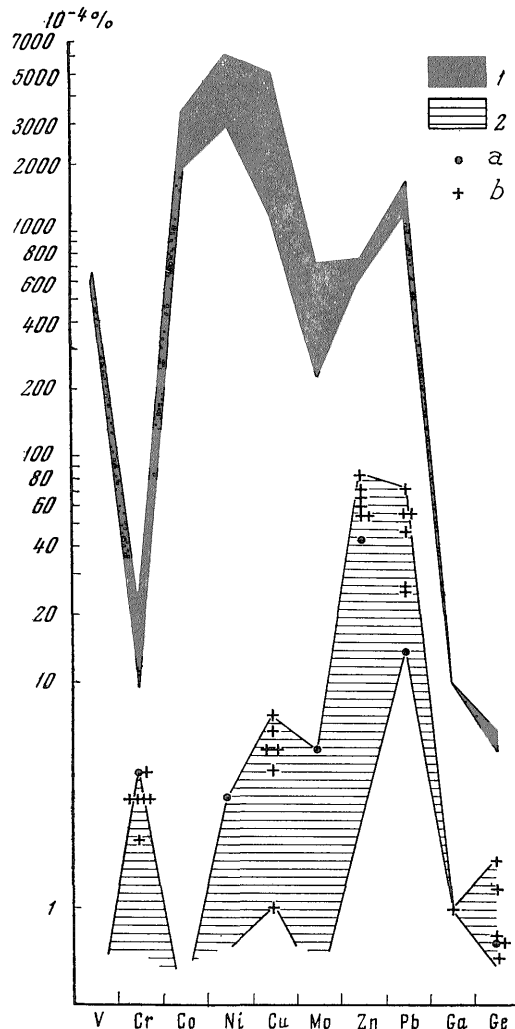
火山堆積性鉱石の場合, その微量元素含有量は一般には低い水準にあるが, ときに1部の元素の濃度が跳躍的増大を示すということの原因は主として熱水や噴気の温度条件によると思われる。最近, Harder (1964) は次のように述べている。火山における微量元素の移動は, まず最初は高温の場合だけにその揮発性をもつ塩化物の形で進行する。したがってこの時期の熱水は塩化物型・高温性(100~130°C以上)の性質をもっている。これより温度が低下すると, 溶液としての Fe・Mn・珪酸および痕跡の微量元素の重碳酸塩だけが移動する。この時期の熱水は低温(30~40°C)炭酸泉型である。それと同時に, 火山の噴気孔-熱水活動は時間の経過とともに急速に変化することはよく知られている。すなわち, Cl と H<sub>2</sub>S をもつ高温噴気孔段階は, 短期間しか存在せず, これは急速に, 高温塩化物-硫化水素段階よりも数倍も長い持続期間の CO<sub>2</sub> 発散-酸性熱水の段階にとつてかわる。火山堆積性マンガン鉱石の微量元素含有量

堆積性マンガン鉱石化過程における微量元素の挙動(盛谷智之訳)

が一般に低いことは、鉱石質熱水溶液の大部分が低温性であって、炭酸泉の性質であったことを示すものである。しかし、ときには引きつづいて起きた溶岩流出あるいは爆発の後に、HClとH<sub>2</sub>Sをもった高温性噴気作用と熱水作用とが再び起きる。その際に若干量のCu・Pb・Zn・Mo・Geが運び込まれ、鉱体の個々の部分や層準が硫化物の形をしたこれらの元素のうちの1~2あるいは3つの成員によって富化される。ある場合にはこの多金属性鉱化作用は興味深く、例えばジャイル鉱床(ジャイルミンスク盆地)、メキシコやアメリカ合衆国西部の鉱床におけるように多種多様な現われ方をする。ここで、CoとNiはこの多金属性鉱化作用においても、少なくともこれまで見てきた鉱床では実際には関係しないということを、あらためて強調しておこう。

火山堆積性鉱石と、菱マンガン鉱質の鉱石とくに熱水性鉱脈鉱床のそれについての地球化学的性格を比較することはきわめて興味深い。

それを比較した資料は第11表に提示した。材料はおもにザバイカリアのジディンスク鉱床



第7図 現世大洋成団塊および菱マンガン鉱質熱水性鉱石の微量元素平均含有量の比較

1—現世大洋成 Fe-Mn 団塊 2—菱マンガン鉱脈

a—中央カザフスタン b—ザバイカリア

第11表 熱水性菱マンガン鉱中の微量元素

試料番号とその鉱床	Fe	Mn	P	Co <sub>2</sub>	Corg	V	Cr	Cu	Ni	Co	Ga	Ge	W	Mo	Zn	Pb
	%					10 <sup>-4</sup> %										
試料. A. 中央カザフスタン, 北カウンランド鉱床	1.78	43.90	なし	36.60	なし	なし	4	5	3	なし	なし	0.7	57	5	42	14
試料. 14/62. ザバイカリア, ジェディンスク鉱床, 花崗岩質岩中の鉱脈産	0.43	45.28	〃	37.50	〃	〃	2	4	2	〃	〃	1.6	16	なし	60	25
試料. 297/48. 〃	1.44	44.12	〃	37.50	〃	〃	3	1	1	〃	〃	0.7	10	〃	82	26
試料. 7. ザバイカリア, ジェディンスク鉱床, 超塩基性岩中に胚胎する鉱脈産	1.04	43.11	〃	37.90	〃	〃	3	5	3	〃	〃	なし	26	〃	55	56
試料. 3. 〃	1.34	42.54	〃	37.85	〃	〃	4	7	4	〃	1	0.8	10	〃	71	72
収集試料. B. 〃	1.21	42.59	〃	37.85	〃	〃	3	6	3	〃	なし	1.2	10	〃	66	56
収集試料. C. 〃	1.28	41.94	〃	37.35	〃	〃	3	5	2	〃	〃	0.2	10	〃	55	46

第12表 現世鉱石および漸新世鉱石における相関係数

元素	鉱石					元素	鉱石				
	現世大洋成	南ウクライナ	チアトゥリ	マングワイ シュラク	ラビン		現世大洋成	南ウクライナ	チアトゥリ	マングワイ シュラク	ラビン
Mn-Ni	+0.366	+0.598	+0.537	+0.530	+0.466	Fe-Ni	-0.334	-0.126	+0.13	+0.19	-0.429
Mn-Cu	+0.344	+0.233	+0.660	+0.430	-0.002	Fe-Cu	-0.120	+0.012	+0.27	+0.06	+0.256
Mn-Mo	+0.506	+0.318	+0.460	—	+0.233	Fe-Mo	-0.138	+0.01	—	—	-0.261
Mn-Zn	+0.190	+0.163	+0.230	—	+0.120	Fe-Zn	-0.170	+0.015	—	—	-0.661
Mn-Co	0	+0.046	+0.354	0	+0.349	Fe-Co	+0.118	+0.346	+0.320	-0.58	-0.380
Mn-Pb	-0.261	+0.061	+0.06	—	+0.295	Fe-Pb	+0.336	-0.068	—	—	-0.483
Mn-Cr	—	-0.375	-0.06	-0.500	-0.770	Fe-Cr	—	+0.548	+0.14	+0.12	+0.529
Mn-V	—	-0.116	+0.08	-0.10	-0.663	Fe-V	—	+0.469	+0.150	-0.22	+0.504
Mn-Fe	-0.517	-0.487	-0.22	-0.28	-0.735						

備考：横線は資料不足から計算されなかったもの、アンダーラインしたのは相関係数が不確実なもの。



の塩基性岩中に賦存する熱水性鉱脈のものである。パラ菱マンガン鉱は、試料を分析に供する前に入念に選り出される、鉄マンガン重石・閃亜鉛鉱・方鉛鉱の斑紋を含んでいる。不純物の除去を非常に入念に行なうにもかかわらず、列挙した元素の顕微鏡的包有物はなお菱マンガン鉱塊のなかに残存することが、分析値にも反映している。

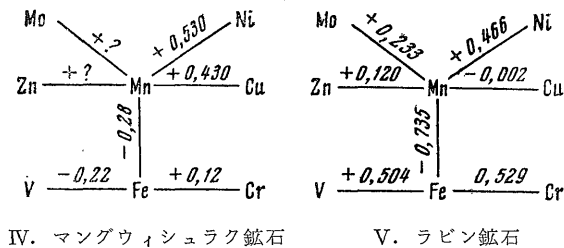
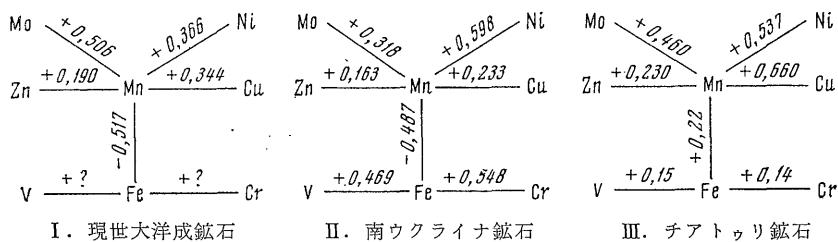
V・Cr・Co・Ni・Cu・Mo・Gaの含有量がまったく低く、ときにはそれらが完全に欠如すること、そしてその地球化学的スペクトル(第7図)の2点からみて、熱水性Mn濃集体は火山堆積性鉱石にはるかに近似しており、正規堆積性の沿海成鉱石あるいは大洋成鉱石には似ていない。この理由からみて、この報告に引用した火山堆積性鉱石と熱水性菱マンガン濃集体の地球化学に関する資料は、大洋成鉄マンガン団塊が熱水性起源であるという説には強く反しており、むしろ以前に著者の1人によって展開された概念(ストラッホフ, 1965, 1967)に合致するものだといえるだろう。大洋成Fe-Mn鉱石が、化学的風化の結果集水域から搬入された懸濁および溶解物質の、非常に長く続いた分別作用(あるいは堆積分化作用)によって生じたことは確実である。熱水性物質は大洋成鉱石の成因にとっては二義的な意味しかもたず、海底火山の近くで局所的に関係するだけである。

#### 4. 堆積性マンガン鉱石中の微量元素の相関関係について

マンガンと若干の微量元素との間に多少とも明白な相関関係が存在することはすでに述べた。このためこの問題をさらに詳しく検討して、微量元素とマンガン、マンガンと鉄、鉄と微量元素、といったそれぞれの相互間における相関関係の有無を明らかにすることは重要であろう。

問題を解決するために2つの方法、すなわち比較される元素の間の相関図の対照と、相関係数の算定とがとられた。ここではスペースの関係から対照図表注10)の1部さえも載せることができないので、単に相関係数の表(第12表)とおおのこの研究された鉱床についての総括図式(第13表)だけを利用することにしよう。この場合は、分析資料の豊富な現世堆積性鉱石、または漸新世鉱石だけに対象を限定する。火山堆積性鉱石は計算のために必要な鉱床ごとの資料が少ないため、検討の外に残す。第12表に計算された相関係数の全部72個をまとめて示した。ここで、係数が0.4より大きい相関を確実、0.4~0.15までを中度および弱、0.15(これは通

第13表 主要元素および微量元素間の相関関係



注10) このうちの最も特徴的なものは前に紹介した論文に発表してある。(原注)

常乗数誤差に相当するかあるいはそれをやや上まわっているにすぎない) より小さいものを不確実とそれぞれ呼ぶことにすれば、確実相関は22, 中度および弱相関は26, そして不確実相関は 24 の場合があることになる。換言すれば、大多数の場合 (48) に相関は確実性をあらわし、 $\frac{1}{3}$  の場合だけが不確実なことを示す。しかし、確実相関、中度および弱相関とみなされるような場合でさえも、相関係数は大体において驚くほど低い値である。この値の低さを規制する原因については後で示すことにして、いまは微量元素と 2 主要鉱石元素の Fe および Mn との間の相関がどのようにになっているかを検討しよう。

第12表からわかるように、鉄とマンガンの相関はいずれの場合も負である。つまりこの 2 つの元素は、母底質から結核へと凝集して、母底質から分離・分別しながらも、なお団塊中で結合するとかあるいは何らかの鉱物中で (炭酸塩鉱石の場合) 部分的にのみ結合するとかはせず、いずれの鉱石でも特徴的にみられるように、粒・細葉層・皮膜・斑紋として個別化したおのおの本来の鉱物を実際につくることを意味している。

団塊の内部で Mn と Fe とが多かれ少なかれ個別化することは、一方では微量元素のグループにも特異な分離を起こさせる。例えばニッケルは常にマンガンと正の関係があり、しかも 5 つのうち 3 つの場合は完全な確実相関である。すなわち、相関係数は 0.4 以上が 3 例、0.366 が 1 例となっている。鉄に対してはニッケルは反対に挙動する。すなわち 2 例が負の確実相関、1 例が非常に弱い正の相関 (+0.19), そして他の 2 例が不確実である。このような相関性全体からみて、ニッケルはマンガンの結合の方に強く引っ張られ、鉄からは突きはなされるといえるだろう。銅も同じようにマンガンの強く引きつけられるが、その程度はやや減少する。すなわち、相関係数は 5 つのうち 2 つだけがマンガンの十分確実な関係 (相関係数が 0.4 以上) を示し、2 つは弱相関 (0.344 と 0.233), そして 1 つが不確実 (ほとんど 0) である。この銅とマンガンの弱まった関係は、今度は鉄との関係にも同じように現われる。すなわち、2 つが正の弱相関 (相関係数は 0.256~0.270), 3 つが不確実相関である。換言すれば、銅とマンガンの弱まった正の相関が、銅と鉄との弱い正の相関の発生を伴うのである。

モリブデンとマンガンの相関係数は計算した 4 例全部が正であることがわかった。そのうち 2 つが完全な確実相関を、他の 2 つが弱相関 (+3.18 と +0.233) を示す。これに対してモリブデンと鉄との相関係数は 3 つのうち 1 つが負の弱相関 (-0.261), 2 つが不確実相関である。亜鉛の場合は、マンガンの関係はさらに弱くなる。計算値の 4 つのうち 3 つが正ではあるが非常に小さくて、+0.190, +0.166 および +0.230 であり、1 つが不確実である。Fe-Zn 対では、2 つが負の相関を示し、そのうち 1 つが低く (-0.170 より小さい), 他の 1 つだけが高い (-0.661)。Ni-Co-Mo-Zn の 4 つの元素全体として、これが Ni から Zn へ向う順に相関関係の強さが減少するような、マンガンの鉱石における特徴的な親マンガンの性元素と見なすべきである。

Co-Mn 対はかなりちがった挙動をする。Co-Mn について計算した係数は、5 つのうち 2 つだけが正でしかも弱相関 (+0.354 と +0.349), 3 つが不確実相関である。Fe-Co 対では、相関係数は 2 つが正 (+0.32 と +0.34), 2 つが負 (-0.58 と -0.38), 1 つが不確実な範囲にある。この場合、チアトゥリ鉱石で Mn-Co の正相関と Fe-Co の正相関とが結び付きしかも値が等しいのに対し、ラビン鉱石では +0.349 の Mn-Co の正相関が -0.38 の Fe-Co の負相関と結び付いていることは非常に興味深い。この場合は、コバルトと 2 つの主要鉱石元素との関係は規則性がなく、偶然的であることはまったく明白である。さらに明白な同じ現象が Pb と Mn・Fe との相関関係にもみられる。これは第 13 表から直接読みとれる。このように Co-Pb の組元素は、2 つの主要鉱石元素とは偶然的、不規則な関係をもつ微量元素グループをつくる。

Cr と V の場合の相関も非常に特徴的である。Mn-Cr 対の係数は、4 つのうち 3 つが負、1 つが不確実である。負の相関のうち、2 つが十分に確実 (-0.550 と -0.770) で、1 つが

弱相関 (0.347) である。Fe-Cr 対の係数は4つのうち2つが正の確実相関を示し、2つが負号をもち不確実域の界にある。

Mn-V 対は4つのうち1つが負の相関 (-0.663) を示し、残りは不確実域にある。Fe-V 対では4つの係数のうち、3つが正の相関、1つが負の相関を示す。V と Cr は全体としてみるとマンガン鉱石のなかで、明白に鉄に引き付けられており、“親鉄性共生” 元素グループを形成することを認めねばならない。

結局、漸新世鉱石と現世鉱石の多量の試料(全部で400個)で測定したところでは、10個の微量元素のうち Ni-Cu-Mo-Zn は明らかにマンガンに引き付けられ、鉄からは突き離されている。また、Co-Pb グループはマンガンとも鉄とも明瞭で一定した関係はもたない。厳密に言えば、このグループはときにはマンガン、ときには鉄へと結び付き、その相関関係は偶然的、かつ不規則である。だから、マンガン鉱石中の微量元素は2つの共生グループの親マンガン性 (Ni-Cu-Mo-Zn) と親鉄性 (V-Cr) のほかに、ときによって前者あるいは後者のグループに含まれるような無関係あるいは徘徊性 (Co-Pb) グループも形成する。

鉱石の場合の元素の相関関係と母岩あるいは母軟泥の場合のそれとが本質的に異なっていることは興味深い。現世鉱石では Fe-Mn の関係は常に確実な負の相関 (0.517) であるのに対し、母軟泥では正の相関 (+0.42 から +0.52まで、まれにはさらに低い) となっている。

漸新世鉱石では Fe と Mn の関係は同様に常に負であって、2つの場合は低く (-0.22 と -0.28)、他の2つの場合は十分に高い (-0.463, -0.731)。残念ながら母岩における相関係数の計算資料は不十分である。しかしそれでも、現在のところその計算がうまくいき、Mn と Fe に対する微量元素の相関は、鉱石の場合とは著しく異なることがわかっている。この事実はおそらく大きな根本的意義をもつものだろう。すなわち、沈積過程において主要鉱石元素と微量元素との間にある種の相関が生じ、その後続成作用による元素の再配分あるいは団塊生成の過程で別の相関が、ときには例えば Mn と Fe のように丁度逆、あるいは Mn と微量元素間のように著しく異なった形で、生じるのである。われわれはここで、軟泥の続成過程における変質という非常にデリケートな問題に出会うのである。それはこれまで見逃してきたが、将来詳細な分析をするに値し、あるいはこれが底質の続成的変質の機構に関するわれわれの概念を本質的に深めうるものであろう。

上に述べたことの全体から2つの基本的問題が提起される。すなわち、1) 微量元素と主要鉱石元素間の相関係数が 0.77~0.20 の範囲にあって、しかもほとんどが値の小さい側に集中することは何に起因するのか、2) Ni-Cu-Mo-Zn のマンガンへの親和性、V-Cr の鉄への親和性、そして Co-Pb の第1および第2グループ間での徘徊性は何が規制しているのかなどの2点である。

第1の問題に対する回答は現在でも多少明らかにできる。微量元素の相関係数が一般に大きくなく、むしろほとんどの場合に小さいことは、大体はその鉱石中における存在形態の多様さに起因している。そのような形態には少なくとも5つが考えられる。すなわち、a) マンガンの自生鉱石鉱物の構成成分となっているもの、b) 鉄の自生物質に含まれるもの、c) 陸源鉱物の格子のなかに存在するもの、d) 同様に粘土鉱物中にあるもの、e) コロイド質鉱物の吸収複合物として存在するもの、などである。列挙したグループのうちで a)・d) および e) のものが大きな意味をもっている。各微量元素と Mn および Fe との相関関係は、これらの各鉱物グループごとに特殊性があり個性的であって、多くの場合おそらくその相関係数の記号が異なってさえている。それぞれの微量元素と Mn あるいは Fe との相関関係は、各鉱石試料について計算したものを第12表に示したように、鉱石のなかに含まれる列挙した5つの鉱物グループのそれぞれにおける部分的相関係数を総和したあとの差のようなものである。その際これらの部分的係数はその値がちがうだけでなく、おそらくしばしばその記号が逆にもなる。このような事情が鉱石全体として計算された総和的相関係数が、一般には小さいという結果をもた

らしたにちがいない。各微量元素の分布が、底層水中においても、またことに軟泥水中でも非常に不均質(斑紋状)であることも、補足的に複雑化させる要素であり、このことが結成型鉱石鉱物における元素間の相関関係の非常な多様性を必然的に導くのであろう。

このように微量元素と主要鉱石元素 (Mn と Fe) 間の相関関係を弱めるように作用する多くの要因が自然条件のなかには存在している。だが本当に驚嘆すべきは、マンガン鉱石における元素の相関が通常弱く、そしてわずかの場合だけに十分確実であるということではなく、通常消滅するようなかたちでありながらもなおその相関が保たれていることである。すなわち、鉱石質底質を形成するさまざまな固相中での微量元素の存在形態のあまりの多様さ、そして元素が固相に入る前その中にあった底層水・軟泥水という媒質のあまりの複雑さ・場所的多様さにもかかわらずである。

Ni-Cu-Mo-Zn の Mn への親和性、V-Cr の Fe への親和性、および Co-Pb の一方の元素共生グループから他方への徘徊性といったことについては今のところこれを合理的には説明できない。ただ、地球化学的移動性のより大きい元素はマンガんに、その小さい元素は鉄にそれぞれ引きつけられるということに注意しておこう。しかし、これは単なる経験的観察であって、その機構はまだ明らかでない。その説明はマンガン鉱石の地球化学だけでなく、湿潤型鉱石のトリオ (Fe-Mn-Al) 全体の地球化学にとっても、将来の研究課題である。この場合は、それらに固有の微量元素に関して、現在われわれが所有するよりももっと多くの資料を集めることが必要である。また、鉱石を構成するさまざまな自生鉱物と碎屑源鉱物の分離や、分離された試料中の微量元素の検量の方法に関する研究も必要となる。

マンガン鉱石中の微量元素をその相関性によってグループ化したのは純粋に経験的なことであるにもかかわらず、そのグループが存在するという事実自体が興味があることのように思われる。マンガン鉱石には恒常的に現われる元素の共生関係、とくに親マンガン性および親鉄性の共生関係が存在するといえる。湿潤型鉱石トリオの他の成員の場合も同様の共生関係がおそらく現われることは疑いない。とくに、アルミニウムをその主要鉱石元素とするボーキサイトでは、一般に加水分解物のチタン・ジルコニウム・ハフニウム・ガリウム・ニオブウム・タングステウムが相関し、鉄の混入物は V・Cr・As・P、そしてときには集水域の組成によってはさらに Co・Ni・Cu が出現する原因となる。ボーキサイトには Al のほか鉄にも親和性のある特殊な“徘徊性”グループの Ti・Ga も存在する。主要鉱石元素をもつ鉄鉱石では、V・Cr・As・P・Pb・Ge が相関し、マンガンの混入物が Co・Ni・Cu をいくらか濃集させる原因となる。このように各鉱石は原則的には、おそらくいくつかの元素共同体あるいは共生体に分けられるだろう。湿潤型トリオの鉱石、あるいは他のどのような鉱石の場合でも、この観点から研究することはきわめて興味深い。なぜなら、より深く鉱石化過程の仕組みを洞察できるからである。

鉱石中の微量元素の共生関係の現われ方は興味深く、また研究者が主要鉱石元素分布図によって、それと相関する微量元素の分布の主特徴を判断できるためにも重要である。例えば、太平洋における Fe-Mn 団塊中の Ni・Cu・Zn・Mo の分布図が、N. S. スカルニヤコーバ(1964)が最近示したように、マンガンの分布図をかなり近似的に再現しているのは当然である。なぜなら、Mn と Ni-Cu-Mo-Zn の間には正の相関があるからである。同じ団塊中のものでも Mn と Fe の分布図はほとんど逆になる。なぜならその相関係数は負で十分大きいからである。チアトウリ鉱床では、L. E. シュトレンベルク (1967) の論文に示されたように、Mn・Ni・Co の平均含有量の平面分布図が互いによく似ているのは、その相関係数が正で、十分に確実性をあらわしているからである。主要鉱石元素とそれに結びついた微量元素間の相関係数が正で大きい程、鉱床の各元素平均含有量の分布図はよく似てくるのである。徘徊性グループの元素、すなわち 1 部では一方の主要鉱石元素に、また 1 部では他方のそれに親和性をもつような元素は、特別な個々の分布図によって特徴づけられる。これまでに述べてきたことから次のことが十分

に認識されただろう。すなわち、鉱石の微量元素をマンガン鉱床の研究全般のなかに引き込んでいくことが、実際には鉱石化過程の新しく本質的なことがらを明らかにし、それを今日認識しているものとは異なる局面において示し、その機構についての理解を深める、などの点に結びつくことである。しかし、この種の研究にとって必要な条件は、微量元素の測定が完全定量分析に基づくことで、半定量分析いわんや単なる定性分析であってはならない。

## 文 献

- Бетехтин А. Г. О генезисе Чиатурского марганцевого месторождения. В кн.: «Труды конференции по генезису руд железа, марганца и алюминия». Изд-во АН СССР, 1937.
- Бетехтин А. Г. Промышленные марганцевые руды СССР. Изд-во АН СССР, 1946.
- Варенцов И. М., Базелевская Е. С., Белова И. В., Семенова М. Г. Особенности распределения Cu, Co, Ni, Cr и V в рудах и вмещающих отложениях южноукраинского марганцеворудного бассейна.— В кн.: «Марганцевые месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
- Баранова Н. М., Басс Ю. Б., Богданович В. В. и др. Никопольский марганцеворудный бассейн. Изд-во «Недра», 1964.
- Грязнов В. И., Селин Ю. И. Основные черты геологии Больше-Токмакского марганцевого месторождения УССР. Геология руд. месторождений, № 1, 1959.
- Калиненко В. В., Шумихина И. В., Гусарова А. И. Марганценосные отложения Лабинского месторождения и распределения в них никеля, хрома, ванадия, кобальта, меди. В кн.: «Марганцевые месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
- Скорнякова Н. С., Андрущенко П. Ф. Железо-марганцевые конкреции Тихого океана. Литология и полезн. ископаемые, № 5, 1964.
- Страхов Н. М. Типы накоплений марганца в современных водоемах и их значение для познания марганцеворудного процесса. Литология и полезн. ископаемые, № 4, 1965.
- Страхов Н. М. О специфике осадочного геохимического процесса в гумидных зонах. В кн.: «Геохимия осадочных пород и руд». Изд-во «Наука», 1967.
- Страхов Н. М., Варенцов И. М., Калиненко В. В., Тихомирова Е. С., Штеренберг Л. Е. К познанию механизма марганцеворудного процесса на примере олигоценых руд юга СССР. В кн.: «Марганцевые месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
- Страхов Н. М., Штеренберг Л. Е. К вопросу о генетическом типе Чиатурского месторождения. Литология и полезн. ископаемые, № 1, 1965.
- Тихомирова Е. С., Черкасова Е. В. Распределение малых элементов в рудах Мангышлакского месторождения марганца. В кн.: «Марганцевые месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
- Штеренберг Л. Е. К вопросу о распределении Ni и Co по площади Чиатурского месторождения. Литология и полезн. ископаемые, № 3, 1967.
- Штеренберг Л. Е., Белова И. В., Мотузова Г. В., Черкасова Е. В. Ga, Ge, Pb, Zn, W и Mo в марганцевых рудах Чиатурского и других месторождений Грузинской ССР. Докл. АН СССР, т. 173, № 2, 1967.
- Штеренберг Л. Е., Нестерова И. Л., Карасева Г. И., Черкасова Е. В. Особенности распределения Ni, Co, Cu, Cr и V в рудах и вмещающих породах Чиатурского месторождения. В кн.: Марганцевые месторождения СССР». Изд-во «Наука», 1967.
- Harder H. Können Eisensäuerlinge die Genese der Lahn-Dill-Erze erklären? Beitr.— Min. u. Petrogr., 9, H. 5, 1964.
- Hewett D. F. Stratified deposits of the oxides and Carbonates of Manganese. Econ. Geol., v. 61, No. 3, 1966.
- Hewett D. F., Fleischer M. Deposits of the manganese oxides. Econ. Geol., v. 55, No 1, 1960.
- Hewett D. F., Fleischer M., Conklin N. Deposits of manganese oxides. Supplement. Econ. Geol., v. 58, No 1, 1963.
- Landergren S. On the geochemistry of Swedish iron ores and associated rocks. Sver. geol. undersökn. Arsbook 42, No 5, 1948.
- Landergren S. On the geochemistry of deep-sea sediments. In: Reports of the Swedish Deep-Sea Expedition. 1947—1948. V. 10, fasc. 4. Göteborg, 1964.
- Ljunggren P. Some data concerning the formation of manganiferous and ferriferous bog ores. Geol. Fören. I Stockholm Förhandl., B. 75, H. 2, 1953.
- Ljunggren P. Geochemistry and radioactivity of some Mn and Fe bog ores.— Geol. Fören. Stockholm Förhandl., B. 77, H. 1, 1955.