琉球大学学術リポジトリ

琉球諸島の亜熱帯風化土壌に産するマンガンノジュールの研究

メタデータ	言語: 出版者: 琉球大学理工学部 公開日: 2012-02-14 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 兼島, 清, 伊礼, 宗信, Kaneshima, Kiyoshi, Irei, Soshi メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/20.500.12000/23209

Geochemical, Study on the Manganese Nodules in the Lateritic Soil of the Ryukyu Islands.

Kiyoshi KANESHIMA, Soshin IREI

Summary

The purpose of the work reported here is to describe the chemical characters of the manganese nodules produced within the lateritic soil of the Ryukyu Islands. The major and minor components of the manganese nodules, such as manganese, iron, silica, aluminum, calcium, magnesium, copper and nickel were analyzed, and also crystal structure were observed by mean of X-ray diffraction method.

The following results were obtained. The characteristics of manganese nodules in the lateritic soil is that they contain 11.6~24.9 % of manganese dioxide 18.2% on the average, which is smaller than in other manganese ore. Copper and nickel content in the manganese nodules of lateritic soil is 0.009% on the average and it has a remarkable linear relation to the content of manganese dioxide, and also there exists inverse proportion between the amounts of copper or nickel and silica or iron. In order to see why manganese dioxide content were almost proportional to copper or nickel contents, copper solution (0.8mg/100ml) were treated with manganese dioxide. It was found that copper ion was remarkably absorbed by manganese dioxide, and it was inferred that copper and nickel were concentrated into manganese nodule by absorption from the subtropical lateritic soil. X-ray diffraction suggests that the manganese nodules of lateritic soil consist of amorphous manganese dioxide.

琉球諸島の亜熱帯風化土壌中に産するマンガンノジュールの研究

兼島　清*　伊礼宗信**

Geochemical Study on the Manganese Nodules in the Lateritic soil of the Ryukyu Islands

Kiyoshi KANESHIMA and Soshin IREI

1. 緒　言

南洋方面や其の他熱帯風化土壌中に芋マンガン鉱として二酸化マンガン鉱が産出することは知られている[1)]。琉球諸島でも隆起サンゴ礁で出来た島で表面が石灰岩の風化によって生じたと見られる赤色の土壌俗に島尻マーヂと称される亜熱帯性赤色風化土壌で覆はれているところがあり，このような土壌の中に，二酸化マンガンを主成分とするノジュールを産する。マンガン鉱は一般に複雑であるといわれマンガン鉱を構成するマンガン鉱物は非常に多種にわたり，その数はおよそ120～130種類に達し，それらの主成分鉱物として重要なものは酸化鉱物，二酸化鉱物，含水酸化鉱物，珪酸塩鉱物，含水珪酸塩鉱物，および炭酸塩鉱物等である[2)]。

沖縄の本部半島には二酸化マンガンを主成分とするマンガン鉱が広く分布し，戦前は採堀したことがあり，現在試堀しているところもあるがこのような鉱物はさておき，石灰岩で出来た地域の赤色風化土壌中のマンガン瘤すなわちマンガンノジュールは風化土壌の生成風化等を考える上に非常に興味あるものである。今回はこのマンガンノジュールについて沖縄北部，中部，南部，久米島，宮古島ならびに伊良部島などから試料30種を集めその主成分および微量成分として銅とニッケルを分析し，他のマンガン鉱と比較して色々と特長のあることを見出し，微量成分中特に銅とニッケルについて他の成分と関連の深いことや，そのことについて考察の一手段として鋼の二酸化マンガンによる濃集のモデル実験等を行い，またX線回折法で結晶構造について検討を行い色々と興味のある事実を見出したのでこれらのことについて報告する。

2. 試　料

マンガンノジュールの試料はその産出地に特長があり，必ず石灰岩地帯で石灰岩の上に厚くかぶさった非常に鮮かな赤褐色をした亜熱帯風化土壌いわゆるラテライト化した土壌の中に図1に見るようなその大きさ1～2cm程度の結核状をなして入って居り，風雨によってこの赤色土壌が洗い流されると図2に見るように黒色の瘤状のものとして土壌表面に散在するのがよく見られる。その産地は表1に示したように沖縄本島の北部では本部半島今帰仁村崎山，金武村金武や中部で読谷村，宜野湾村で南部では佐敷村親慶原などによく見られ，久米島具志川村や宮古島また伊良部島等にもよく見られる。しかし黒色二酸化マンガン性のものは必ずしもこのような結核状になったものばかりでなく，なかには土の塊のような瘤状でないものもあり，これらについても試料として採集分析した。

またマンガンノジュールの色々な特質を比較検討するために今帰仁村仲宗根に戦前採堀を行っ

* 琉球大学理工学部化学科
** 読谷中学校

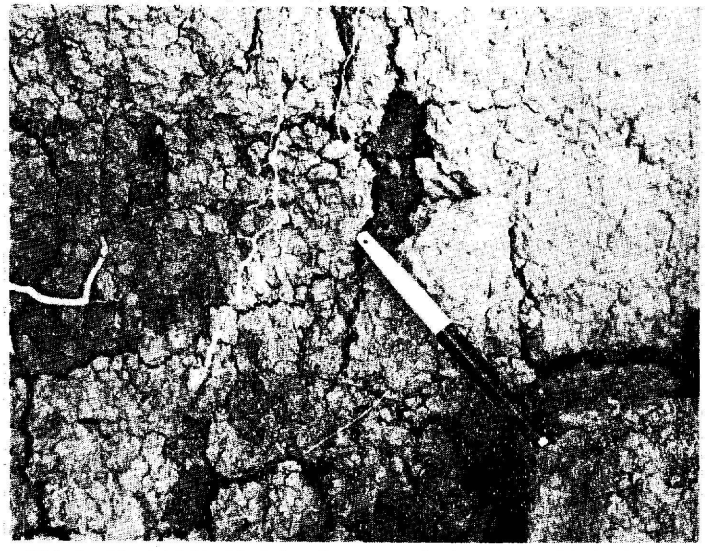

Fig. 1. Manganese Nodules Produced in the Lateritic Soil. This exposure is in a roadcut of Oyakebaru

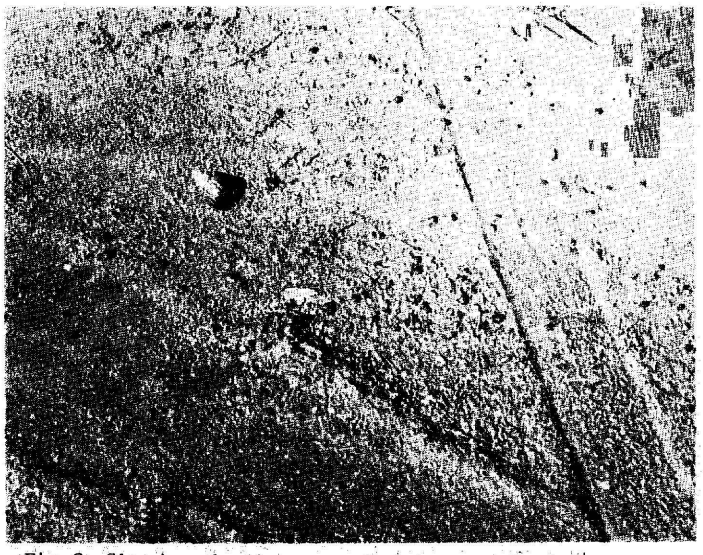

Fig. 2. Showing the Manganese Nodules near Oyakebaru

ていた軟マンガン鉱（Pyrolusite）の3試料についても分析を行った，この試料は図3に示すように非常に見事な結核状をなし比重も割合に大きく破面は灰黒色を呈する。

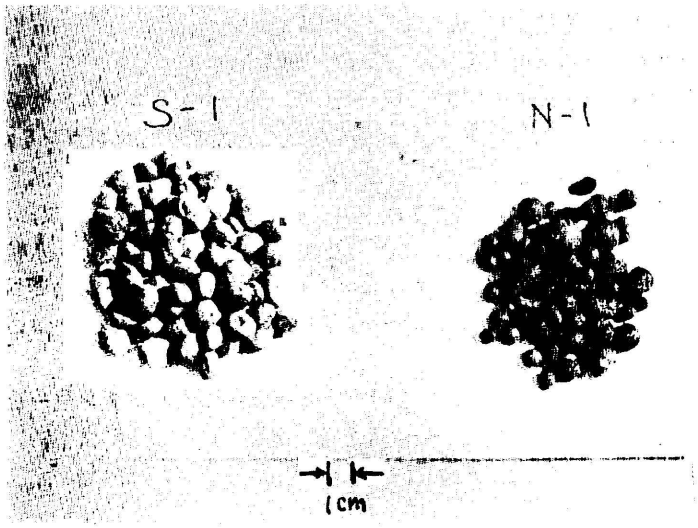

Fig. 3. Samples of Manganese Nodules
N-1 : pyrolusite produced in Nakijin son Nakasone
S-1 : Manganese Nodule produced in Sashikison Oyakebaru

また本部半島に現在試掘を行っているマンガン鉱山産のマンガン鉱や石垣島崎枝で採集されたマンガン鉱についても分析を行った。

試料の数は風化土壌中に産するもの30種でこのうちノジュール状をなすものは17種であと13種は土の塊のような塊状のものである。

今帰仁村仲宗根産の Pyrolusite は3種でこのうち1種は結核状でない塊である。

石垣島や本部半島産のマンガン鉱にはマンガン鉱と称するには少し疑わしいものもあった。その数は12種である。

3. 実　験　の　部

分　析　方　法

主成分や微量成分について次の方法によって分析を行った。

3－(1)　王水不溶解残渣（SiO_2）

試料 2.5g を取り王水で処理して蒸発乾固せしめ，再び塩酸少量を加え加熱し，不溶解分を濾別して洗滌し，濾液は250ml メスフラスコに取り標線まで水を加え次の各成分の分析試料とし，残渣は乾燥強熱して秤量した。

3－(2)　鉄分（Fe_2O_3）

上記の濾液の一定量を分取し蒸発濃縮して，蒸留水を加えて約 100 ml に希釈する。緩衝溶液（PH2.2～2.5）5 mlを加え，バリアミンブルーB粉末約 0.2g を加えてよくかきまぜると液は赤紫色となる，ただちに EDTA（0.01M）標準溶液で無色（Feの濃度の高いときは黄色）となるまで滴定する。[3] なおこの滴定値は過マンガン酸カリウムによるZimmermann-Reinhard法とよく一致した。

3－(3)　アルミニウム（Al_2O_3）

上記の試料溶液の一定量を分取し蒸発濃縮して約100mlに希釈したのち緩衝溶液（PH 3）5 mlを加え，Cu—PAN指示薬溶液0.5mlを加え，0.01M—EDTAを前記鉄分に要した量より少し多く加える。これをほとんど沸騰するまで加熱して赤紫色の指示薬が黄色になるまで滴定してFe_2O_3の合量を求め，前記鉄の滴定値を差引いてAl_2O_3の量を求めた。[3]

3—(4) カルシウムおよびマグネシウム（CaOとMgO）

上記の試料溶液の一定量を分取してアンモニア水で，鉄，アルミニウムを沈殿させ除去し，濾液に酢酸ナトリウムを加え加熱しながら，臭素水を加えて含水二酸化マンガンを沈殿させる。[4]この濾液を一定量にし，これから一定量を分取して塩化アンモニアーアンモニア水緩衝溶液を加えPH10となし，KCNとトリエタノールアミンを加えて，EBTを指示薬として0.01M—EDTA液で滴定しCaO＋MgOの合量を求め，さらに先の濾液の一定量を取り，8 N水酸化カリウム液を加えPHを約13となし，KCNとトリエタノールアミンを加えて，ドータイトNN粉末指示薬を加え0.01M—EDTA液で滴定し，CaOの量を求め前記の合量から差引いてMgOの量を求めた。

3—(5) マンガン（Mn）

前記の試料溶液の一定量を分取し300mlの円すいビーカーに入れ，リン酸—過塩素酸（1：1）の混酸20ml を加え，おだやかに加熱し続けると過塩素酸の白煙を生じはじめ，なお数分間加熱を続けると，白煙は液からはなれはじめる，このとき加熱を止め，放冷し，水200ml を加え，ただちに0.1NFe^{2+}溶液で滴定する。[5][6]

3—(6) 二酸化マンガン（MnO_2）

風乾後粉砕した試料約0.2 g ～0.5 g を精秤し，円すいビーカーに入れ，0.1N$Na_2C_2O_4$ 標準溶液の25ml(又は50ml)及び4 N—H_2SO_4を25ml（又は50ml）加えたのち小漏斗を円すいビーカーの口に置く，除々に加熱し沸騰させて試料を溶解し，次に放冷し残存する過剰の蓚酸を0.1N 過マンガン酸カリウム標準溶液で滴定する。[7]

3—(7) 銅（Cu）

前記の試料溶液の一定量を分取し，ほとんど蒸発乾涸するまで濃縮して，3 N—H_2SO_4液5 mlで溶解し分液漏斗に移し，50ml の0.3 N硫酸々性溶液とし，10ml のジチゾン四塩化炭素溶液（1.5×10^{4} M）を加え，10分間ふりまぜ器でふりまぜて抽出を行う，分液漏斗の脚の水分を口紙片を用いて除いた後抽出したジチゾンの液を1 cmのセルにとり吸光度をジチゾン試薬溶液を対照として測定した。波長532mμのフイルターを用い銅の標準液について同様に処理してつくった検量線を求めて計算を行った。[8]

3—(8) ニッケル（Ni）

前記の試料溶液の一定量を分取し，これに10％クエン酸アンモニウム液10ml を加え3 Nアンモニア水で中和し，これを分液漏斗に移し，1％ジメチルグリオキシム液2 mlとクロロホルム液2～3 ml で30秒よく振りまぜ抽出し，クロロホルム層を分離する。この操作を3回くり返してニッケルを完全に抽出し，クロロホルム層に0.3N塩酸5 mlを加え，ふりまぜてニッケルを塩酸層に抽出し，これに臭素水を加えて酸化し，後1％ジメチルグリオキシム溶液0.5mlを加えて発色させ5分後に波長420mμのフイルターを用いて吸光度を測定してニッケルの定量を行った。[9]

4. 結　　果

4—(1) 分析結果を表1に示す。

Table I The major and minor components of the various Kinds of the manganese ores

NO	SiO_2 (%)	Mn (%)	MnO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	Al_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	Cu (%)	Ni (%)	Location
N—1	2.02	57.80	90.39	1.84	0.29	0.96	0.34	0.059	0.005	NaKijin Son, NaKasone; Pyrolusite
N—1—2	10.49	35.38	52.98	6.41	1.70	4.09	3.03	0.044	0.082	〃 〃 〃 〃 (soft)
N—2	5.34	47.88	75.21	3.03	1.34	4.07	0.20	0.114	0.018	〃 〃 〃 ;Pyrolusite
N—3	36.27	13.40	19.87	15.34	2.00	0.25	0.34	0.012	0.008	NaKijinson, SaKiyama; Nodule
N—5	29.07	14.17	20.73	17.45	11.06	0.40	0.37	0.014	0.017	Haneji Son, NaKaoji; Nodule
KI—1	25.25	16.99	24.90	16.55	10.41	0.23	0.29	0.012	0.015	Kin Son, Kin ;Nodule
KI—2	28.19	15.60	22.95	16.70	9.98	0.85	0.63	0.011	0.015	〃 〃 〃 〃
Y—1	28.13	15.91	23.37	15.71	4.49	1.10	0.41	0.012	0.015	Yomitan Son, Sobe; Nodule
Y—2	29.84	15.50	23.31	13.55	7.12	1.23	0.51	0.014	0.013	〃 〃 OoKi 〃
Y—3	29.96	14.61	21.47	18.88	6.18	0.43	0.30	0.009	0.009	〃 〃 Kina 〃
Y—4	28.89	15.32	22.82	15.15	6.78	1.00	0.44	0.014	0.013	〃 〃 〃 〃
Gi—1	68.65	2.00	2.09	9.53	7.63	0.25	0.21	0.002	0.003	Ginowan Shi Clod
Gi—2	46.36	3.28	3.90	23.56	8.72	0.32	0.23	0.003	0.005	〃 〃 〃
Gi—3	23.20	12.92	19.69	18.24	10.01	0.45	0.24	0.010	0.009	〃 〃 Nodule
Gi—4	27.85	13.20	10.63	16.95	11.02	0.14	0.19	0.007	0.009	Ginowan Shi, GaniKu; Nodule
Gi—5	47.55	7.56	11.67	9.01	12.91	0.29	0.32	0.005	0.006	〃 〃 〃 ;Clod
S—1	26.66	12.34	19.32	21.69	10.00	0.21	0.28	0.009	0.009	SashiKi Son, OyaKebaru; Nodule
S—2	49.60	7.48	11.16	8.92	12.35	0.15	0.34	0.005	0.001	〃 〃 〃 ;Clod
S—3	50.93	1.47	2.18	10.80	16.03	0.22	0.52	0.005	0.008	〃 〃 〃 〃
S—4	29.91	14.01	21.13	11.95	15.25	0.41	0.47	0.006	0.012	〃 〃 〃 〃
S—5	24.40	13.18	19.84	22.28	9.42	0.26	0.21	0.008	0.010	〃 〃 〃 ;Nodule
T—1	30.58	13.46	20.35	17.45	10.45	0.55	0.40	0.070	0.014	Tamagusuku Son, Hiyakuna; Nodule
K—1	30.71	14.73	21.73	17.93	7.86	0.69	0.61	0.019	0.022	Kume jima, Gushikawa Son; Nodule
M—1	47.08	5.99	9.04	22.31	5.31	0.12	0.16	0.003	0.003	Miyako jima, Irabu Son; Clod
M—2	47.62	8.64	12.77	15.42	5.89	0.26	0.36	0.005	0.005	〃 〃 〃 〃 〃
M—3	34.17	7.85	11.62	24.75	8.66	0.08	0.18	0.010	0.005	MiyaKo jima, Gusukube Cho; Nodule
M—4	32.88	7.67	11.36	27.18	7.89	0.40	0.19	0.008	0.006	〃 〃 〃 〃 ;Clod
M—5	41.82	6.92	10.72	18.15	8.67	0.32	0.15	0.004	0.004	〃 〃 〃 〃 〃
M—6	34.86	9.12	13.22	21.68	8.23	0.61	0.29	0.007	0.006	〃 〃 Ueno Son, Nobaru; Clod
M—7	61.48	3.24	4.70	10.62	6.53	0.04	0.12	0.003	0.003	〃 〃 Taira Shi, Nishibe; Clod
M—8	36.62	11.66	17.55	14.60	8.64	0.70	0.23	0.010	0.005	〃 〃 〃 〃, Kagamihara; Nodule
M—9	34.44	11.88	18.28	8.66	15.34	0.38	0.18	0.006	0.005	〃 〃 Shimo ji Cho, Sugama 〃
M—10	57.91	5.01	6.68	9.68	7.49	0.06	0.15	0.003	0.003	〃 〃 Taira Shi, Shirakawa; Clod
YA—1	73.47	3.87	5.66	7.85	4.71	0.15	0.20	0.005	0.010	Ish·gaki jima, Sakieda; Manganese Ore
YA—3	62.90	3.85	5.67	15.87	5.12	0.11	0.23	0.009	0.009	〃 〃 〃 〃 〃
YA—4	18.70	37.36	57.08	5.95	1.18	1.02	0.49	0.002	0.005	〃 〃 〃 〃 〃
YA—5	76.83	2.97	2.91	6.55	0.98	2.27	0.47	0.001	0.008	〃 〃 〃 〃 〃
MO-1-1	48.14	4.40	2.49	44.54	0.13	0.04	0.05	0.001	0.006	Motobu Cho, Yakimata 〃 〃
MO-1-2	69.61	6.15	7.41	19.76	0.34	0.08	0.06	0.001	0.003	Motobu Cho, Yakimata 〃 〃
MO-1-3	2.39	13.95	18.18	71.71	0.54	0.13	0.04	0.009	0.011	〃 〃 〃 ;Magnetite
MO-1-4	15.64	28.74	40.87	22.14	2.26	0.02	0.96	0.013	0.035	〃 〃 〃 ;Manganese Ore
MO-2-1	27.74	7.27	4.84	59.61	0.46	0.10	0.14	0.001	0.020	〃 〃 ,Manna 〃 〃
MO-2-2	54.23	1.86	1.61	43.06	0.27	0.02	0.07	0.001	0.016	〃 〃 〃 〃 〃
N—4—1	4.65	52.43	75.87	3.21	1.84	0.01	0.57	0.006	0.033	Nakijin Son, Yonamine; Manganese Ore
N—4—2	68.26	4.64	6.78	4.10	8.83	0.10	0.53	0.006	0.053	〃 〃 〃 〃 〃

5. 結果に対する考察

5—(1) マンガンノジュールの特長

表1をまとめてマンガンノジュールと比較しやすいために他のマンガン鉱もまとめて平均値を示したのが表2である。表2のマンガンノジュールとして示したものは亜熱帯風化土壌中に産するマンガンノジュールとノジュールをなさないマンガンの含有された土塊のうちMnO_2含有量が10%以下のものを除いた24個の試料についての平均値である。

Table 2. Average Value of Cu, Ni and MnO_2 Content

	Nodule	Nakijin Son Pyrolusite	Motobu Cho Manganese Ore	Ishigaki jima Manganese Ore
Number of Sample	24	3	6	4
Copper (%)	0.009	0.072	0.004	0.004
Nickel (%)	0.009	0.035	0.001	0.008
MnO_2 (%)	18.20	72.86	12.56	17.83

表2に見るようにマンガンノジュール24個の MnO_2 平均含有量は18.20%で今帰仁村仲宗根で採集される「軟マンガン鉱」(Pyrolusite) に比較して非常に低品位である。本部町や石垣島で採集されたマンガン鉱のMnO_2含有量も非常に低いがこれはマンガン鉱として疑わしいような低品位鉱について分析した結果と考える。このマンガンノジュールと軟マンガン鉱とを比較するためにシリカ (Sio_2) と鉄，アルミニウム ($Fe_2O_3+Al_2O_3$) と二酸化マンガン (MnO_2) の三成分について三角図表にまとめてみると図4の通りである。

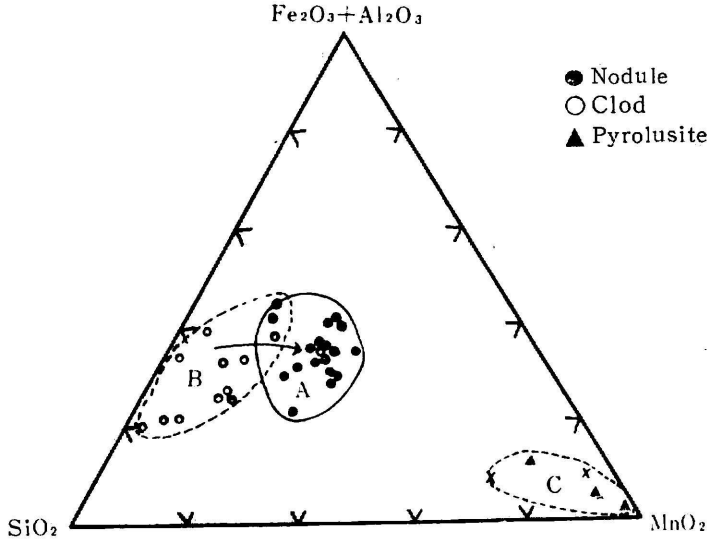

Fig. 4. $(Sio_2) - (Fe_2O_3+AI_2O_3) - (MnO_2)$ triangle diagram of manganese Ores in the Ryukyu Islands

図4に見るように軟マンガン鉱に於ける三成分系は MnO_2 の近くのCのグループにまとまるが表土の中で採集されたマンガンノジュールのうちノジュールをなしているものは三角図表のほゞ中央にあたるAのグループにまとまり，ノジュールをなさない土塊のようなかたまりのマンガン含有物はBのグループ即ちシリカと鉄よりにかたよったところに集まっている。このことはノジュールを形成するにはMnO_2が或る程度以上に濃縮されなければ形成されないことを示す。
そしてこれは微量成分である銅やニッケルの含量とも密接な関連があるようでノジュール24個の銅とニッケル含量0.035%に比較すれば1/8～1/4と少ない。

以上のことと関連して銅やニッケルと他の成分元素との関係について検討する。

5—(2) 銅と他の元素との関係

銅と二酸化マンガン含量との関係を図5に示す。図5に見るようにマンガンノジュールやマン

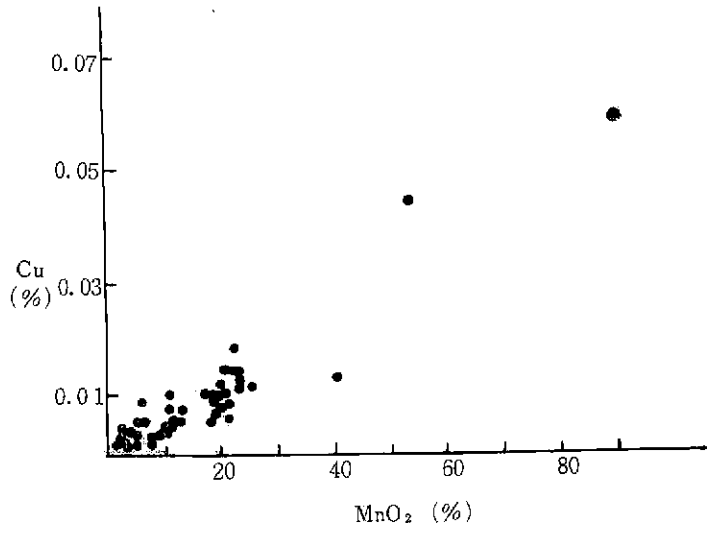

Fig. 5. Relation between cu and MnO_2 in the Manganese Nodules.

ガン鉱の中に於ける銅と二酸化マンガンの間には明瞭な正の相関々係があり，これは銅の挙動に二酸化マンガンが大きな影響のあることを示すものである。またこれとは対照的に銅とシリカおよび銅と鉄含量との間には図6と図7に示すように負の相関々係が見られる。このことはシリカや鉄は銅の濃集に於てそれが増加する方向には寄与しないことを示している。これらのことはマンガンを含んだ土塊からマンガンノジュールが生成されるときシリカや鉄，アルミニウムが次第に減少しマンガンが濃集されていく過程と銅の挙動が密接に関係することを示すもので興味深い。

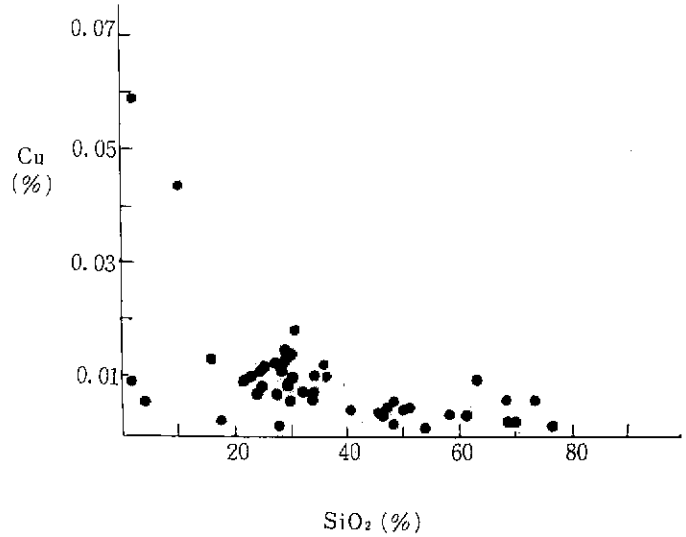

Fig. 6. Relation between Cu and Sio_2 in the Manganese Nodules

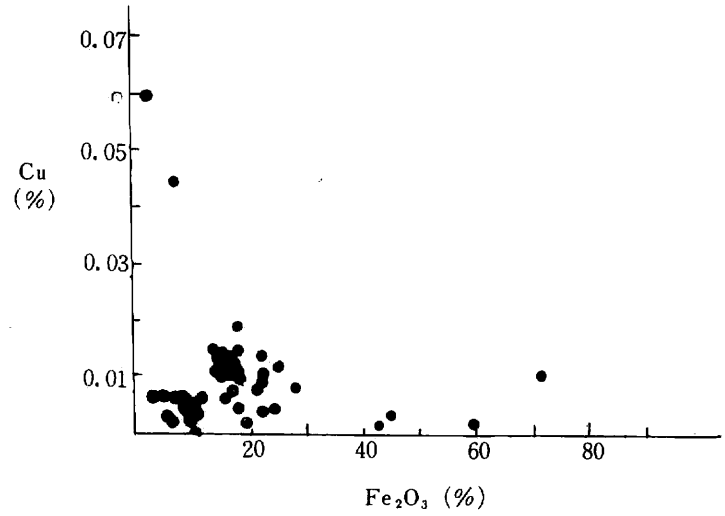

Fig. 7. Relation between Cu and Fe_2O_3 in the Manganese Nodules

マンガンノジュールの中に於ける銅含量の頻度分布は図8に示すように正規分布をなしこれは確率紙を用いて検定してもほとんど正規分布に近い。

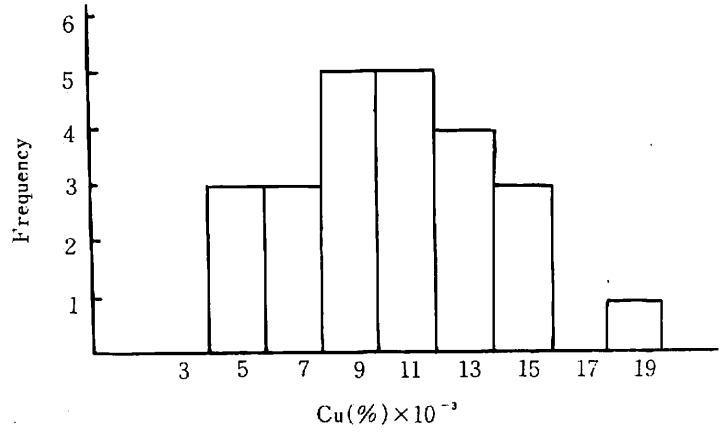

Fig. 8. Histogram of Cu content

5—(3) ニッケルと他の元素との関係

ニッケルと二酸化マンガンとの関係を図9に示す。図9に見るようにニッケルと二酸化マンガンとの間にもほゞ正の相関々係が見られる。またニッケルとシリカおよびニッケルと鉄との間に

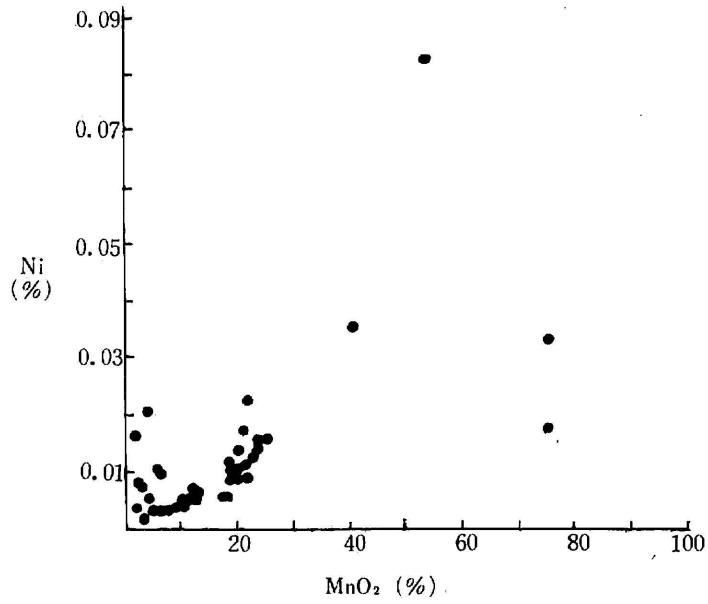

Fig. 9. Relation between Ni and MnO_2 in the Manganese Nodules

は図10と図11に示すように負の相関々係が見られる。これらのことはニッケルが銅とほとんど同一挙動をとっていることを示すものである。これはまた図12に示す銅とニッケルの関係に見られるようにこの間に明瞭な正の相関があることでもうなづけることでありニッケルも銅と同様二酸化マンガンによって濃縮されることがうかがえる。

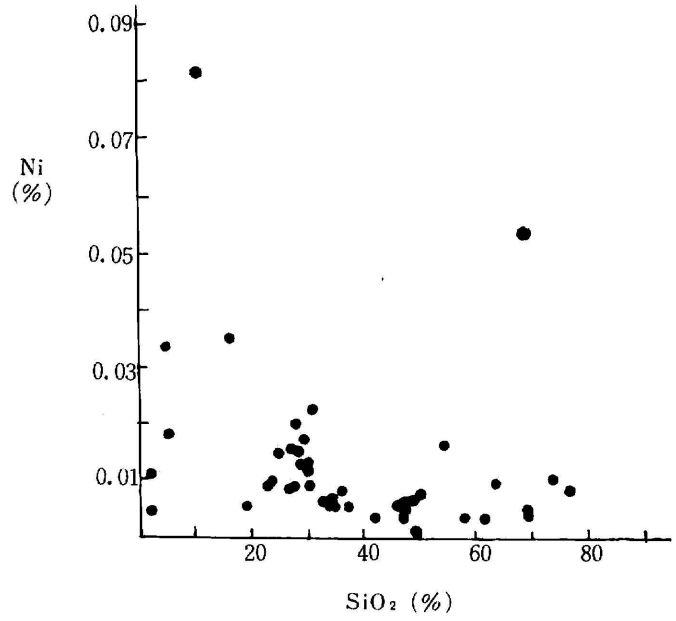

Fig. 10. Relation between Ni and SiO_2 in the Manganese Nodules

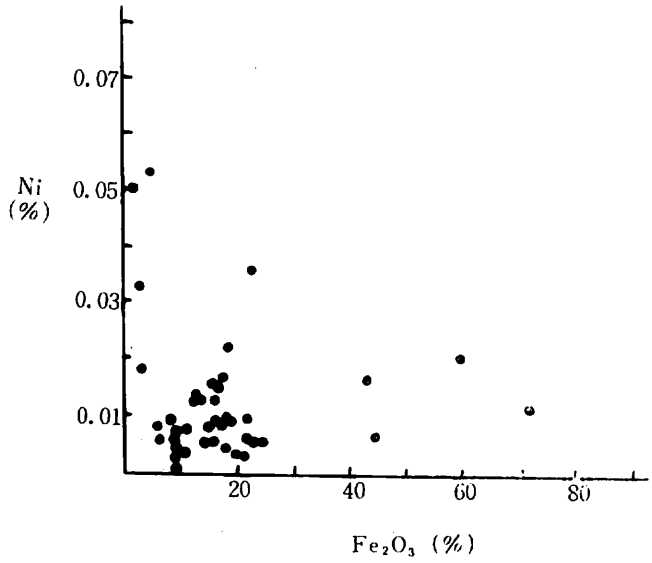

Fig. 11. Relation between Ni and Fe_2O_3 in the Manganese Nodules

マンガンノジュール中に於けるニッケルの含有量の頻度分布を図13のヒストグラムによって示す。図に見るようにニッケルの分布状態は正規分布に近い。

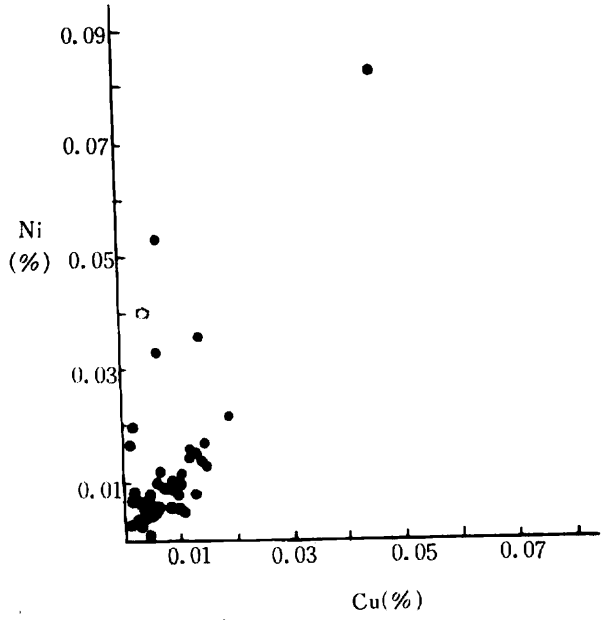

Fig. 12. Relation between Ni and Cu in the Manganese Nodules

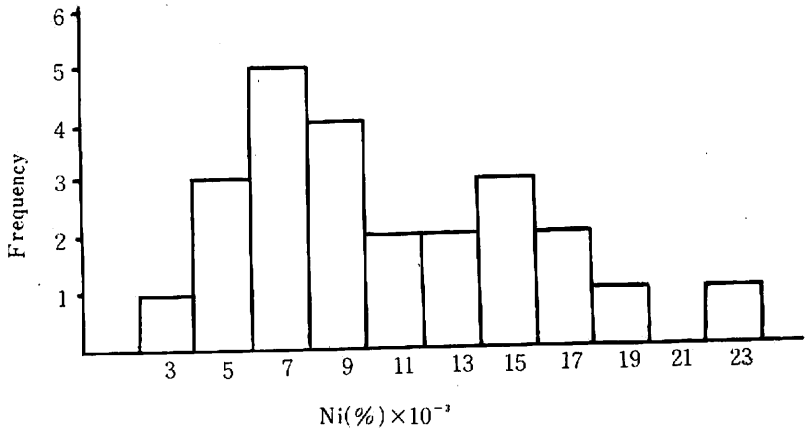

Fig. 13. Histogram of Ni Content

5—(4) 銅イオンの含水二酸化マンガン沈殿に対する共同沈殿の実験

マンガンノジュール中の微量成分である銅とニッケル含有量がノジュール中のマンガンと明瞭な正の相関をなすことはノジュール中への銅やニッケル濃集に二酸化マンガンの吸着作用が大きく影響していると考えられるので，このことを確めるために新しくつくった二酸化マンガン沈殿物による吸着，共同沈殿現象の実験を試みた。水酸化物に対する吸着および共沈現象については石橋[10]等の海洋に関する化学的研究の中の一連の研究，米窪[11]の水酸化アルミニウムによる銅イオンの捕集に関する研究，吉村等[12]のスカンジウムイオンの吸着および共同沈殿に関する研究等がある。

今回はマンガンイオン一定量を含む液にアンモニア水と過酸化水素を加えて含水二酸化マンガンの沈殿を新しく調製してこの沈殿を銅イオン溶液中に添加して色々な条件の下に吸着現象について実験を行った。

5—(4)—a 試　　薬

マンガン貯蔵溶液：

1級硫酸マンガンを使用した。この溶液のマンガンの濃度は EDTA 法[13]で定量した結果Mn 12.50mg/ml であった。

銅標準溶液：

1級硫酸銅を使用した。この溶液の銅の濃度はチオシアン～銅法による重量分析の結果 Cu 0.80mg/ml であった。

その他の試薬：

2 M塩化アンモニウム，2 M酢酸アンモニウム，3 Nアンモニア水，氷酢酸，6％過酸化水素水，等すべて特級試薬を使用した。

5—(4)—b 装　　置

ポーラログラフ装置は島津製ペン記録式自記ポーラログラフRP—2 型を使用した。

5—(4)—c 含水二酸化マンガン沈殿の調製

マンガン 12.5mg/ml を含む溶液 1 ml に 3 Nアンモニア水 2 ml，6％過酸化水素 2 mlを加え含水二酸化マンガンの沈殿をつくる，ただちに遠心分離し蒸溜水で洗浄する。同様にして遠心洗浄を3回くり返した後すみやかに実験に使用した。

5—(4)—d 共沈実験操作

100ml のビーカー中に銅標準溶液の一定量（たとえば1ml）をとり，2M塩化アンモニウム5mlを入れる。これに適量の水を加えて3N或は0.1Nのアンモニア水を加えて種々のPH値をもつ溶液をつくり75mlにする。これに上記の新しく調製した含水二酸化マンガンの沈殿を加えて全容を100mlにする。充分かきまぜた後 25°C の恒温槽中で24時間放置熟成する。東洋濾紙No5Cを用いて濾過し，その濾液を蒸発濃縮させ 25ml のメスフラスコに取り，0.1M 酒石酸，0.5N酢酸アンモニウム緩衝溶液PH5，0.01%ゼラチンの条件でポーラログラフを記録して，銅の残存量を求め，共沈率を計算する。実験結果は次の通りである。

5—(4)—e　熟成時間と共沈率との関係

PH, 4.9（酢酸，酢酸アンモニウム），PH7.9（塩化アンモニウム，水酸化アンモニウム）の緩衝溶液を用いて実験を行った結果を図14に示す図に見るように銅の共沈率は熟成時間の経過につれて増大するが或る時間経過して一定値に達する。そしてPHの値を問わず15～24時間の熟成

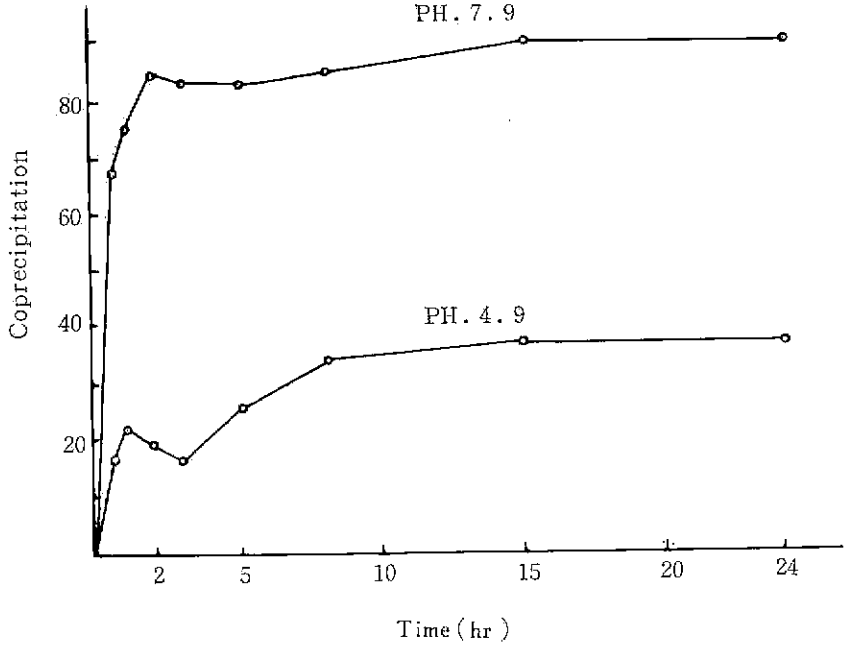

Fig. 14. Effect of aging time on the Coprecipitation
Temp 25°c Cu^{++} 0.8 mg/100ml Mn 12.5 mg

で十分吸着平衡に達する。

5—(4)—f　含水二酸化マンガンの量と共沈率との関係

塩化アンモニウムと水酸化アンモニウム緩衝溶液（PH, 8）と熟成温度25°Cの中で銅イオンの量を一定0.80mg/100mlとして，含水二酸化マンガンの量を変化させたときの共沈率を求めた結果を図15に示す。図に見るように含水二酸化マンガンの添加量の増加するにつれて共沈率は次第に増加する。しかしその増加の割合は最初は急激に増加するが，次第にゆるやかになりついに一定値に達する。銅の量0.80mgでマンガンの量12.5mgを用いた場合90%の共沈率を示す。

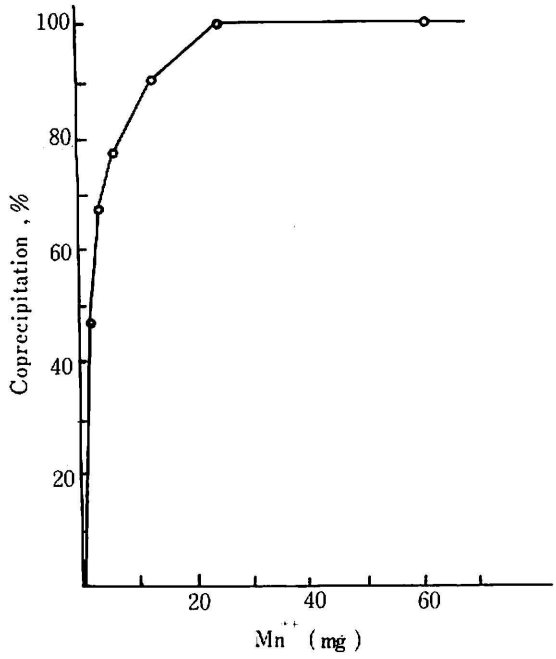

Fig. 15. Effect of MnO_2 adding
Aging time 24hr. Temp25° pH.8.0 Cu^{++} 0.8mg/100ml

5—(4)—g　銅の量と共沈率との関係

塩化アンモニウムと水酸化アンモニウム緩衝溶液（PH 8）と熟成温度25°Cの中で含水二酸化

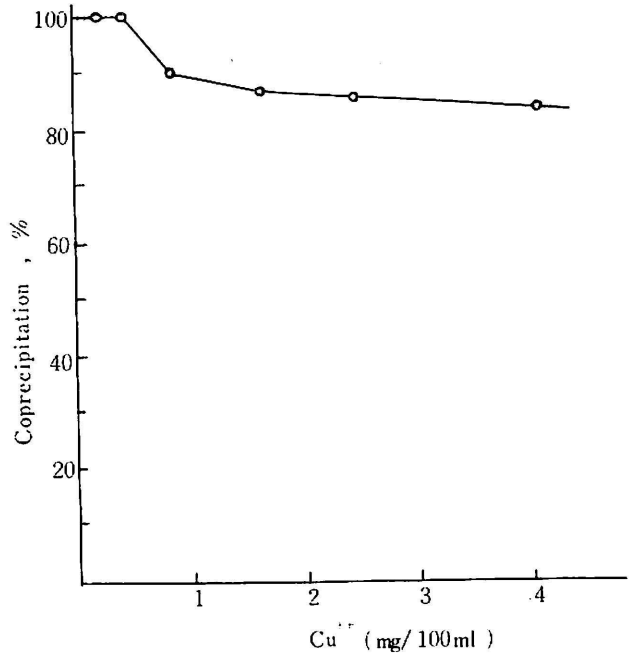

Fig. 16. Relation between Cu ion and Coprecipitation
Aging time 24hr. Temp 25°c pH. 8.0. Mn^{++}12.5 mg

マンガンの量を一定（Mn^{++}で 12.5 mg）として銅イオンの量だけを変化させたときの共沈率を測定した結果を図16に示す。図に見るように銅イオンの量が増加するにつれて除々に共沈率は低下するが，Mn^{++}12mgの含水二酸化マンガンは0,80mg の銅イオンを90%共沈する。

5—(4)—h　PHと共沈率との関係

共沈現象に溶液の PH の影響を見るため，酢酸，酢酸アンモニウム緩衝溶液や塩化アンモニウム，水酸化アンモニウム緩衝溶液を用いて各種の PH に於ける共沈率を求めた．その結果を図17に示す。図に見るように最大共沈率を示す PH 領域は 7 ～ 8 で PH がこの領域をはずれると共沈率は急激に減少する。すなわち最大共沈率はPH 7 ～ 8 の間に於て93%を示す。

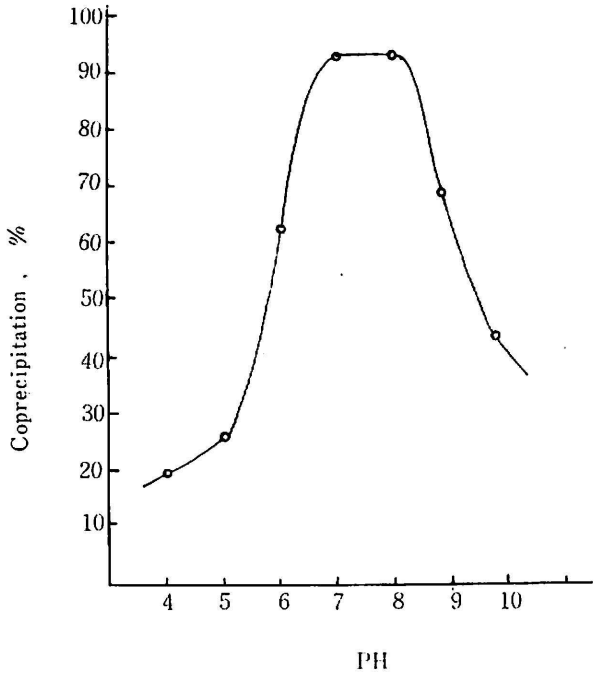

Fig. 17. Effec of pH
Aging time 24 hr. Temp 25°c Cu^{++}. 0.8mg/100ml Mn^{++} 12.5mg

以上の実験結果から新しく調製した含水二酸化マンガンで銅イオンを吸着沈殿せしめる実験に於て，15時間以上で吸着平衡に達し，温度25°Cに於て，Mn^{++}12mg を含む含水二酸化マンガンは0.8mg の銅イオンを90%共沈捕集し，最大共沈率を示すPH領域は 7 ～ 8 である。この以上のモデル実験の結果から，マンガン鉱中の銅或はニッケル等が二酸化マンガンと密接な正の相関を有することなどと考え合わせて，銅やニッケル等は二酸化マンガンのこのような吸着能によって風化の進行につれて二酸化マンガンの濃縮に並行してこれら微量成分も次第に土壌の中から濃集されていったものであろうと推定される。

6. マンガンノジュールのX線回折による観察

マンガンノジュールについて構造を検討するため，マンガンノジュール17試料，今帰仁村の軟マンガン鉱3 種，本部町産マンガン鉱2 種石垣島産マンガン鉱 1 種についてX線でしらべた。

6—(1) 方　　法

80メッシュ粉砕したマンガン鉱の試料を試料板につめ，理学電機社製ガイガー計数X線回折記録装置を用い，つぎのような条件でX線回折図をつくった。

対陰極板：Cr，フィルター：V，電圧:3.5KV，電流:10 mA，Count Full Scale 1000/0.8 C/sec Time Constant：4 sec，Scanning Speed 2°/min Chart Speed：2 cm/min。

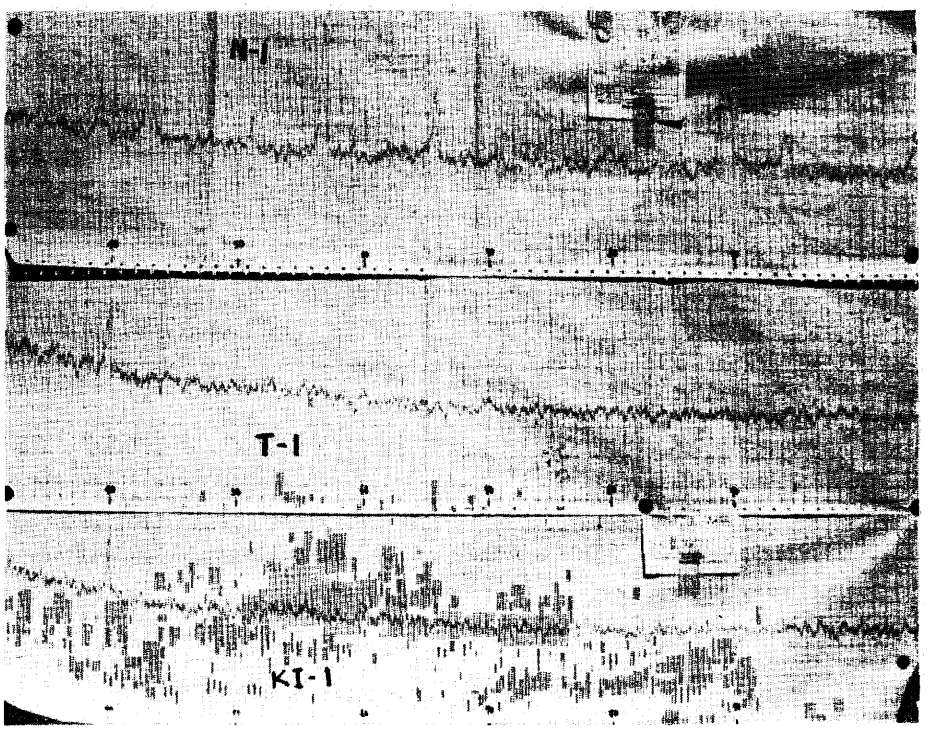

Fig. 18. X-ray diffraction patterns of pyrolusite and Manganese Nodule.

6—2　X線回折の記録

N—1，今帰仁村仲宗根産の軟マンガン鉱（図3に示す）とT—1，沖縄南部の玉城村百名に産するマンガンノジュールとKI—1，金武村金武に産するマンガンノジュール等代表的な試料について調べたチャートの図を図18に示す。図で見るように，N—1のチャートではd,=3.11のピークが最も大きく，d,=1.62　d=2.11，d=1.43とpyrolusiteのX線の特長のあるピークが皆明瞭に出て居り明らかにpyrolusiteの構造をなしていることがわかるが，T—1やKI—1のチャートではd=3.35のQuartzのピークのみが認められあとはそれらしいピークは認め難い，このことからマンガンノジュールは非晶質のものであることが明らかである。他のマンガンノジュールのX線チャートもほとんどこれらと同様Quartzのピーク以外には明瞭なものは認められなかった。

また本部町産のマンガン鉱として採集して来た試料でMO—2—1は鉄分（Fe_2O_3）59.61%もありX線によって観察の結果，d=2.53，d=1.48　d=2.97等のMagnetiteのピークが明瞭にありマンガンを含んだ磁鉄鉱であることもわかった。

7. 総　　括

(1) 琉球諸島に産するマンガン鉱（試料45個）の主成分 SiO_2，Total Mn，MnO_2，Fe_2O_3，Al_2O_3，CaO，MgOおよび微量成分 Cu，Ni 等を定量した。その結果亜熱帯風化土壌中に産す

るマンガンノジュールはマンガン鉱としてのマンガンの含有量は低品位であり，$MnO_2$18% 程度でシリカや鉄，アルミニウム等を多く含む。

このうちノジュールを形成したものとそうでない土塊状のものは三角図表で認められるように異ったグループをなしノジュールを成したものはよりマンガンに富んでいる。

(2) 微量成分として銅やニッケルを分析し，ノジュール中に平均0.009% 程度含有され銅とニッケルと他の成分との間には関連があり，銅やニッケルと二酸化マンガンとは正の相関が，また鉄やシリカとは負の相関が認められ，銅とニッケルとも正の相関があることを明らかにした。これらから銅やニッケルの濃集に二酸化マンガンの寄与が大きいことを考察した。

(3) 今帰仁村仲宗根産の軟マンガン鉱は二酸化マンガン含有量も高く，微量成分の銅やニッケル含量も高く明らかに風化土壌中に産するノジュールと性質が異る。

(4) 銅の二酸化マンガンとの関係を検討するため含水二酸化マンガンによる銅イオンの吸着共沈現象について実験を行った。その結果，新しく調製した含水二酸化マンガンは銅イオン0.8mgを15時間以上で吸着平衡に達し25°Cで Mn^{++}12mg の含水二酸化マンガンは0.8mgの銅を90%共沈捕集する。最大共沈率を示すPH領域は 7 ～ 8 である。

(5) 琉球諸島産マンガン鉱の構造を明らかにするためX線回折法によってマンガン鉱の構造を検討した結果，今帰仁村仲宗根産軟マンガン鉱は pyrolusite の構造であり，風化土壌中に産するマンガンノジュールは非晶質のものであることを明らかにした。

終りに臨みX線図作製に色々と御協力御援助をいただいた金沢大学理学部小西健二助教授ならびに同学部阪上正信教授に深く感謝を申し上げる。

（昭和42年11月10日，日本化学会，日本分析化学会，九州，中国四国支部合同熊本大会講演）

参 考 文 献

1）吉村豊文：日本のマンガン鉱床，マンガン研究会，P. 52 (1952)
2）広渡文利：マンガン鉱物と鉱石，地質ニュース118，PP. 1 ～10 (1964)
3）上野景平：キレート滴定法P. 263 (1960)
4）木村健次郎：無機定量分析，共立出版 P. 251 (昭和27)
5）長島弘三，Maurice Codell，藤原鎮男：リン酸一過塩素酸の酸化反応を利用するマンガンの容量分析法，分析化学13261 (1964)
6）K.Nagashima, N. Codell, S. Fujiwara : The Volumetric Determination of Manganese in Ores. Bull. Chem. Soc JaPan 3778 (1964)
7）石橋雅義：基礎容量分析法，中巻，冨山房 (昭和27)
8）芦沢峻：ジチゾンによる銅の定量法，分析化学 10 P. 688 (1961)
9）日本化学会編：実験化学講座15，分析化学 (下) P. 330 (1958)
10）石橋，藤永，桑本：日化 79 PP. 1496 (1958) 石橋，藤永，桑本，小山，杉林：日化 81 P. 392 (1960)
11）米窪達雄：日化 84 P. 502 (1963)
12）吉村，立田：日化 83 P. 1018 (1962)
13）上野景平：キレート滴定法，南江堂 P. 281 (1960)