

マンガクラスト, マンガン団塊に 海洋環境の変遷が記録されているか?

白井 朗¹⁾

1. はじめに

鉄およびマンガンは重金属元素の中では地球表層環境において非常に移動しやすい元素である。大陸物質の風化, 海底熱水活動などによって海洋水に供給された鉄およびマンガンは短い滞留時間を経て, 最終的に酸化物として海底に沈殿する。海水中の濃度は0.1~0.01ppb (1ppbは1トン中に1mg)のオーダーに過ぎず, 海洋の物質収支から見ると海水から速やかに除去される元素である。鉄・マンガン酸化物は海底堆積物の主要成分の一つであり, 例えば深海粘土には1%近く含まれている。鉄・マンガン酸化物が濃集したものはマンガクラスト, マンガン団塊と呼ばれて, 将来の有望な海洋鉱物資源として認識されている。一方で, これらは海洋における物質循環に大きな役割をもつ堆積物の一つとして, 海洋地質学・海洋化学・鉱物学・鉱床学等の分野における重要な研究対象である。本稿では中部・南部および北西太平洋の団塊・クラストに関する我々の船上調査データおよび試料の光学・電子顕微鏡観察, 化学, 鉱物分析の結果に基づいて, 鉄・マンガン酸化物による古海洋

環境復元の研究の一端を, 幾つかの例を挙げて紹介する。

2. 化学堆積岩としての鉄・マンガン酸化物

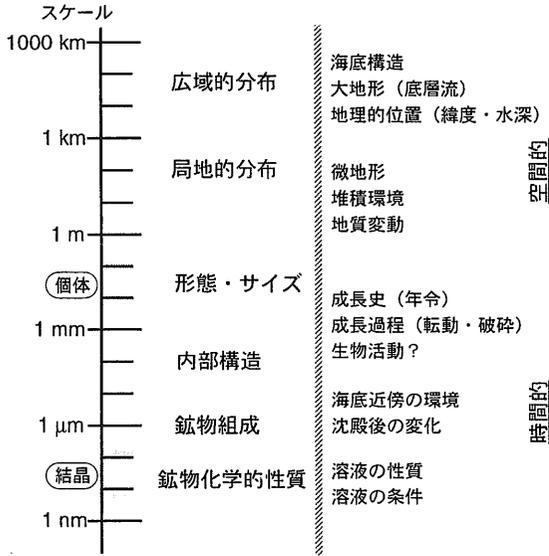
海水中のコロイド状または溶存態の鉄およびマンガンは酸化物として沈殿し, 海底の露岩域にはマンガクラストを形成し, 堆積物表面ではマンガン団塊を形成する。それらの主成分は結晶性の低い水を含んだ酸化鉱物であり, そのほか海底堆積物の成分と共通の構成物, 例えば粘土鉱物, 沸石類, 微化石などを含む。従って, これらは基本的には化学堆積岩であるが, 海底における産状, 組成, 組織は多様であり, その変化は数千kmスケールの広域分布から個体中における顕微鏡スケールの(またはそれ以下の)変化まで認められる。海底堆積物中にはしばしば0.1~0.01mmサイズの酸化物粒子(マイクロジュール)が含まれ, 堆積物中の重金属の大半を担っている。また熱水活動地域の近傍には, 塊状, 脈状, 碎屑状の酸化物が分布している。第1表に起源の異なるマンガン酸化物の特徴をまとめ, 第1図に上述の変動スケールとの関連

第1表 海洋で形成されるマンガン酸化物の起源と性質。

起源	海水起源 (hydrogenetic)	続成起源 (diagenetic)	熱水起源 (hydrothermal)
形態	クラスト・団塊	団塊	細脈, 均質層, 盤層など
形成環境	深海盆・海山	深海盆	火山, リフト
化学組成(主)	Mn及びFe	Mn	Mn
化学組成(副)	Co	Ni, Cu	Mg, Ba, Ca
鉱物組成	vernadite	buserite	todorokite & buserite
結晶サイズ	0.01-0.001 μm	0.01-0.001 μm	0.1-100 μm
光沢	無	無	亜金属

1) 地質調査所 海洋地質部

キーワード: 古海洋環境, マンガン団塊, マンガクラスト, 年代測定, 成長速度

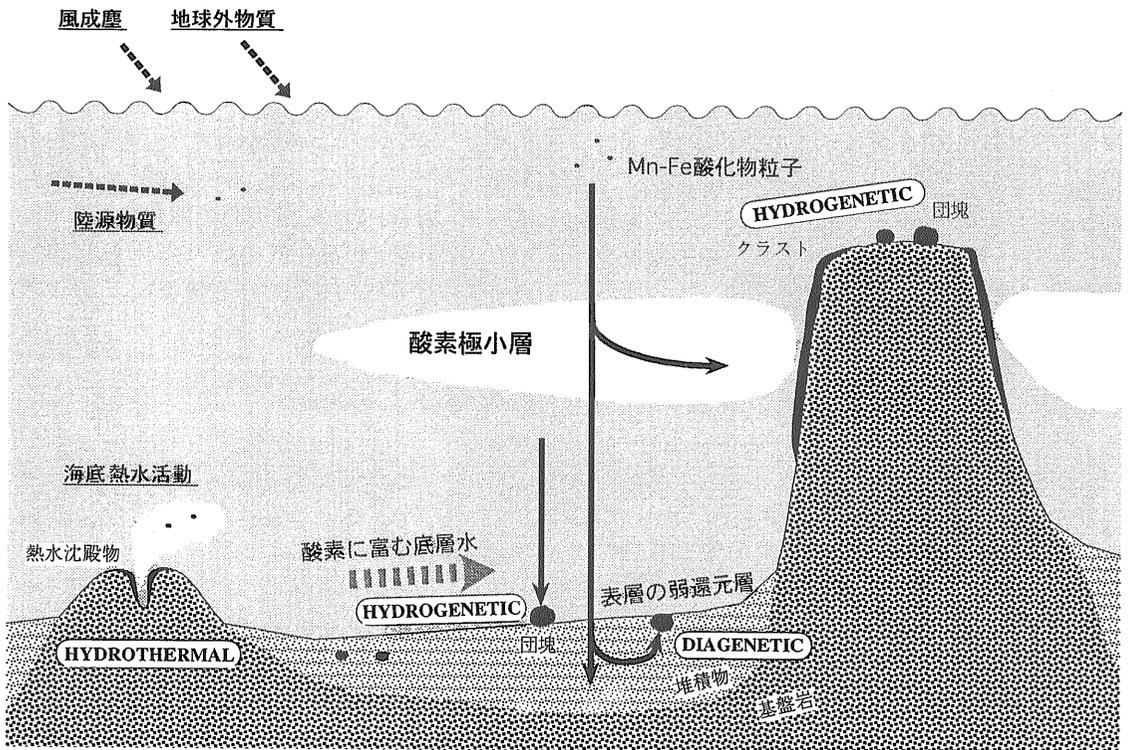


第1図 団塊・クラストの組成変動のスケールと関連する環境因子(白井, 1995より).

が予想される環境因子等を挙げた。概略の生成モデル(第2図)を参照されたい。

クラスト, 団塊の成長速度は堆積物に比べ桁違

いに小さい。深海堆積物が千年に数mm程度で堆積するのに対して, 百万年に数mmから数cmの速度で成長するので, 一般に百万年オーダーの成長の歴史を持つ。従って, これら酸化物の形成, 成長の過程において, 海水あるいは海底近傍の物理化学的条件, 海水の動き, 堆積環境, 生物活動等から, 化学平衡論的および速度論的な影響を受けることが想像される。その内部での微細スケールの組成, 微細構造に長いレンジの海洋環境の変遷やイベントの記録が何らかの形で記録されている可能性があることは以前から指摘されてきた(Sorem and Foster, 1972; 西村, 1993; 白井・西村, 1995)。また, 鉄あるいはマンガン酸化物が沈殿すること自体が海洋環境の指標ともなる。クラスト, 団塊の内部の微細構造・組成変化等と海洋環境の変遷との対応関係が明らかになれば, 逆に, 海底堆積物における同様の手法で, 団塊・クラスト中に記録された微細スケールの性状変化から過去の環境変化をひもとくことができるにちがいない。しかし具体的な対応関係が明らかにされた例はまだ数少なく, 今後の研究の発展が期待される。



第2図 海洋におけるマンガン酸化物の生成モデル(白井, 1995より).

3. 組成、組織変化の環境指標としての意義

通常の海水を起源とする海底のマンガンクラスト、団塊の成長速度や形成年代は Be^{10} (Ku, 1979; Segl *et al.*, 1984), $Sr^{87/86}$ (Ingram *et al.*, 1990), Th^{230} (Mangini *et al.*, 1990)等の同位体や微化石 (Cowen *et al.*, 1993)により推定されている。しかし、mm単位の各薄層の年代を与える信頼性の高い測定法はまだ開発されていない。最近の細かいスケールでの年代データによると、成長速度そのものも変化している可能性が指摘されている。また形成過程での成長の中断も認められている。

マンガン団塊の成長速度が直下の深海堆積物の堆積速度(千年に数mm程度)に比べ桁違いに遅いことは、団塊が成長する過程では堆積物に埋没することなく常に堆積物表面に、時に転動しながら (Usui, 1979), 保持されていることを意味する。一つの例として、第四紀の堆積物表面に横たわる団塊の核として中新世～白亜紀の化石や堆積岩の礫が存在する事実 (Usui *et al.*, 1993)などから堆積過程で団塊が埋没せずに海底面に保持される現象があることは間違いないであろう。一方、海山の頂部や斜面には露岩を覆ってマンガンクラストが発達するが、生成過程と成長速度は団塊と同様である。成長過程で移動することは稀であり、初期続成作用の影響が無いため、本研究の対象としてはクラストのほうがふさわしい。

4. 海洋環境と鉄・マンガン酸化物の形成との関連

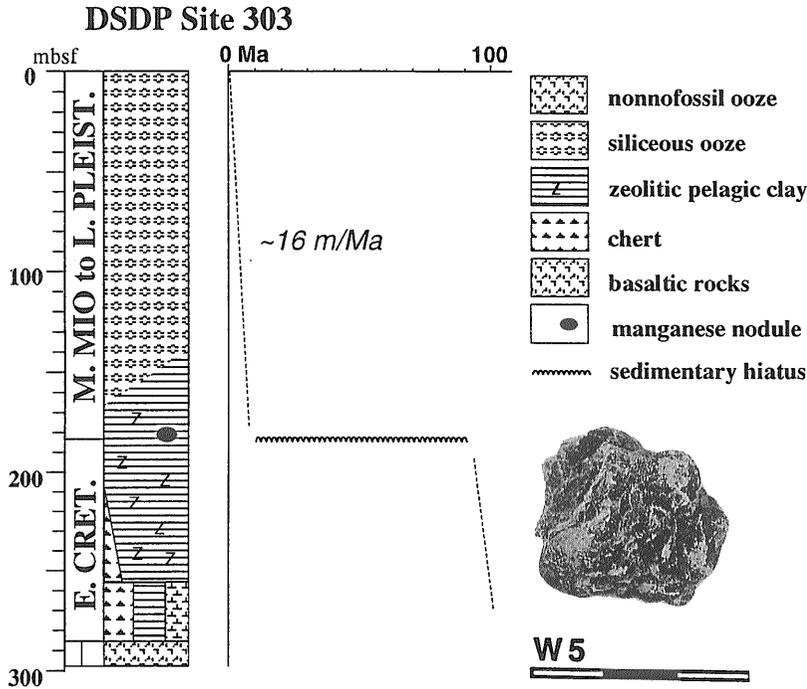
ここでは我々の調査結果を中心に、海洋環境と鉄・マンガン酸化物の関係が具体的に関連する事例、あるいは可能性が指摘できる事例を挙げて、今後の研究進展の参考としたい。海底のマンガン酸化物にみられる様々なスケールの地域的偏在性、産状・組成・組織の変化の中から明確な海洋古環境の記録を見いだす研究の一助となれば幸いである。

4.1 深海掘削 (DSDP, ODP) コアに産するマンガン団塊

一般に海水起源または初期続成起源の団塊・ク

ラストは、以下の3つの条件が地質学的に長い期間保持された海底で形成される: 1) 堆積物の供給が少ないかまたは無堆積、2) 溶存酸素に富む底層水の供給、3) 地質学的に安定な基盤または堆積物の存在。従って多量の堆積物が供給量される環境、例えば現在の陸の周辺、高生物生産帯、プレート境界などの活動域、閉鎖的な縁辺海などにはほとんど認められない。一方で、南極底層水などの経路や消長は鉄・マンガン酸化物の分布を強く支配しており、特に新生代におけるインド洋・太平洋に向かう北向きの底層流の流路と団塊の濃集地帯との間には現在の海底でも対応関係が認められる (Kennet and Watkins, 1975)。従って団塊またはクラストの存在自体が海洋環境の指標となり得る。深海掘削などによって、世界の海洋底の年代、構造発達史、堆積史の概略が明らかになった現在、マンガン団塊・クラストの広域的な分布もそれらに関連づけて解釈されるようになった。

過去の海底にも団塊・クラストが分布していたのだろうか? もしあったとすれば、過去の堆積物のなかにそのような記録は残されていないだろうか? この疑問に答えるために最も適した試料は堆積環境の変遷が詳しく解析されている深海掘削コアである。我々は1990年以前に世界の海底で掘削されたDSDP/ODPコア (Leg 1から126まで)の全てを対象とし、堆積物に埋没する団塊・クラストを検索した後、収集、分析した (Usui and Ito, 1994)。ODP事務局の協力によって約800本のコアを検索した結果、そのなかで堆積物に埋没したマンガン酸化物が明確に記載されているコアは50本を超える。しかし、現場記載の間違いや掘削中の落下等の可能性があるため、産状により確実にその場で形成された (in-situ) と判断される団塊・クラスト (24本のコア)のみを選定し、疑問がある試料は全て除外した。従ってこれは統計的にはかなり少ない見取りである。分析は11本のコア22試料について実施した。 $Sr^{87/86}$ 同位対比の測定結果 (Ito, 1993)によれば分析したマンガン酸化物は周囲の堆積物年代の同位対比と良い一致をすることから、改めてin-situと判断される。22試料のうち産状が不明瞭な2個を除くとその形態は全て団塊である。化学分析、鉱物分析、顕微鏡観察等の結果によると、いずれの団塊も現世の海底の団塊の組成、構



第3図
 深海掘削 (DSDP Site 303)
 コア中の埋没マンガン団塊
 の層準と堆積環境 (Usui
 and Ito, 1994).

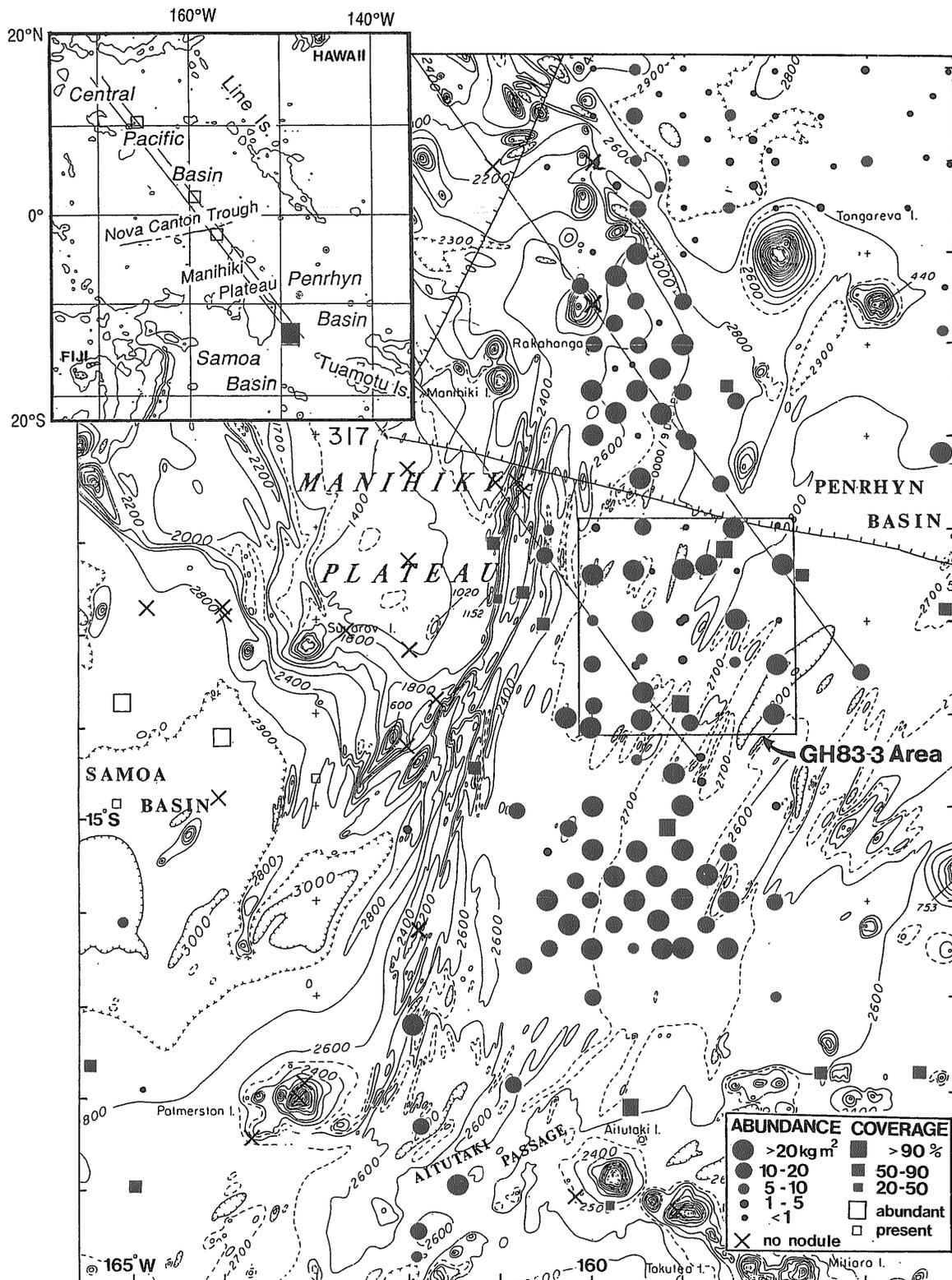
造の変化の範囲を越えない。また団塊内部には現世のものと全く同様の鉱物、化学組成変化が顕微鏡スケールで認められることから、埋没後の続成的、二次的変化の影響は無視できる。

11本のコアにおける産出の層準を検討した結果、埋没層準はいずれもハイアタスまたは極めて遅い堆積速度の堆積物(深海粘土、時に珪質または沸石質)の直上にあり、その直後に早い堆積を伴っていることが分かる。早い堆積の原因は北西太平洋の3本のコアでは太平洋プレートの活動的島弧への西進に伴い、陸源物質の供給量が増加したこと(Site 303, 578, 464)であり、ほかにはパナマ海峡の閉鎖による底層流の停止(Site 150)、北米東岸における乱泥流の堆積(Site 603)、ギニア沖大陸棚におけるCCDの変化による炭酸塩堆積物の増加(Site 661)などが原因である。またアルゼンチン沖では南極大陸と南米大陸との分離による活発な南極底層流と南極環流によって成長した団塊が、その後の珪藻の大量の堆積によって埋没したもの(Site 328, 699)もある。第3図にSite 303のコアの記載と団塊の産出層準を示した。

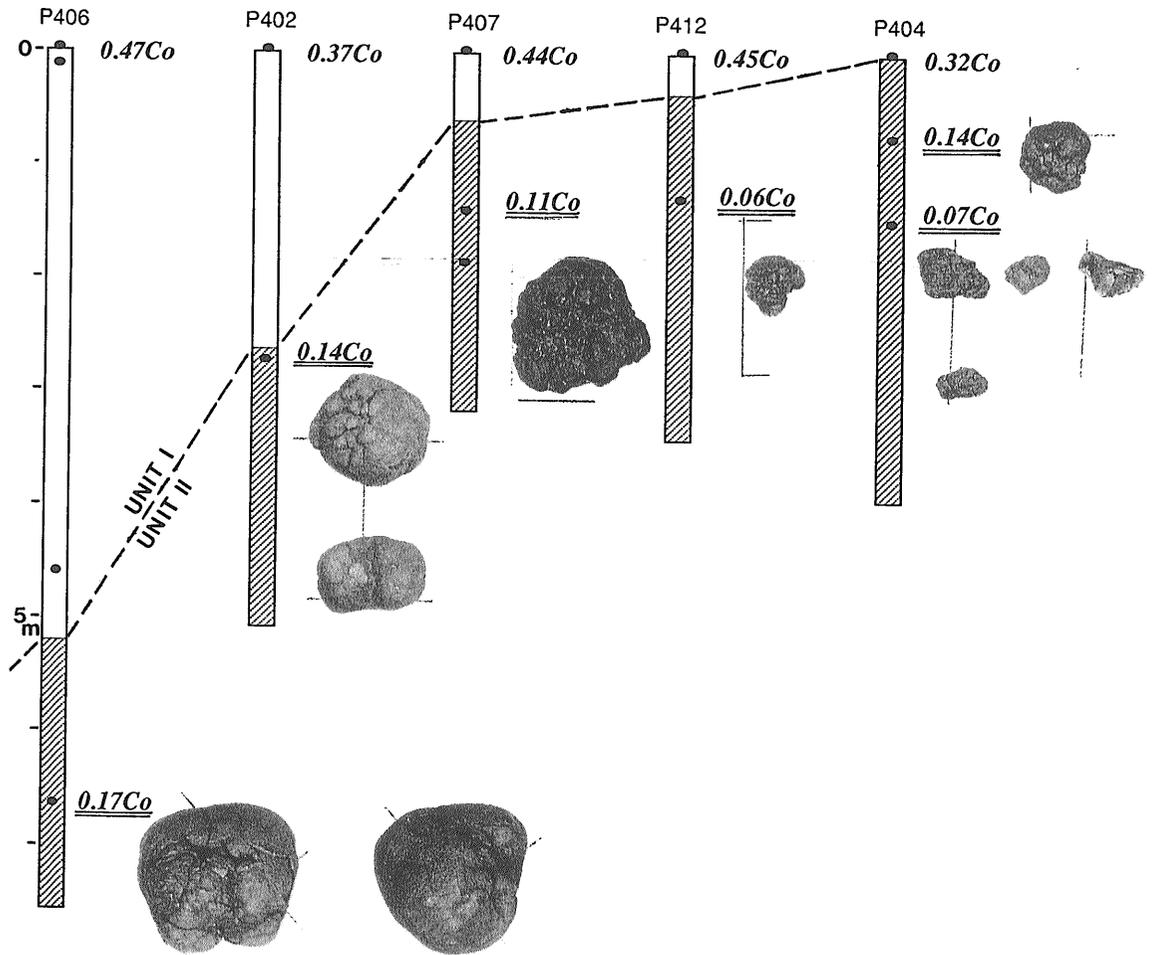
以上の例はいずれもマンガン酸化物の沈殿が地球規模の海洋水の環境変化や海底構造の発達と密接に関連することを語っている。

4.2 団塊の内部構造と堆積物コアの対比：南太平洋のペンリン海盆

南極底層水の太平洋への流入は始新世に始まり、消長を伴いながら現在も持続していると考えられている。この底層水の流れは深海における堆積を妨げるとともに溶存酸素を供給するため、鉄・マンガン酸化物の形成を促進する。当海域はサモア海盆を経て太平洋に流入する南極底層水の流路にあたる海域である。従って、この付近では一般に始新世以降の堆積物がこの海域全体で薄く、局地的には古い堆積物が窓のように海底に露出している。同時に大型の球状の団塊が多量に(賦存率 20kg/m²以上)広い範囲に分布する(Usui, 1992)。巨大なマニヒキ海台の東方はこの様な無堆積・侵食の場であり、団塊の分布と概ね一致する(第4図)。地質調査所が実施した白嶺丸調査航海の結果によると、本海域のいくつかの堆積物コアには海底表層および堆積物中の両方に団塊が存在し、両者の化学組成、内部構造が明らかに異なることが分かった(Usui *et al.*, 1993)。表層の大型の団塊の内部には明らかな二層構造が認められ、一方、埋没した団塊は単純な構造を示す(第5図)。表層の団塊では、外周2cm層とその内部で化学組成、微細組織が明らかに異なる。内部ではCoの含有量



第4図 南太平洋ペンリン海盆周辺のマンガン団塊の分布 (Usui et al., 1993).



第5図 南太平洋ベンリン海盆の堆積物中に埋没するマンガン団塊 (Usui et al., 1993).

が低く碎屑物としてスメクタイトが多いが、外周では Co 含有量が高く沸石に富む。注目すべき事実は、この表層団塊の内側の古い部分の組成・組織がコアに埋没する団塊と非常に良く一致することであり、さらに団塊中の堆積物成分の変化と柱状コアの鉱物組成変化とが良く一致することである。これは明らかにある時期（白亜紀以降おそらく漸新世まで）の海底で生成した団塊が当時の堆積物を取り込みながら、その後の堆積物に埋没されずに上昇したきたものと解釈される。しかし当時の団塊の一部は埋没されてしまった。本海域の堆積物試料や深海掘削コアによると、始新世から漸新世に長い堆積間隙が認められており、埋没団塊の産出層準とも一致している。またこの関係は数十kmに及ぶ範囲の団塊に共通して一般的にあてはまる。本海域の団塊の平均成長速度は百万年に1.1mmであ

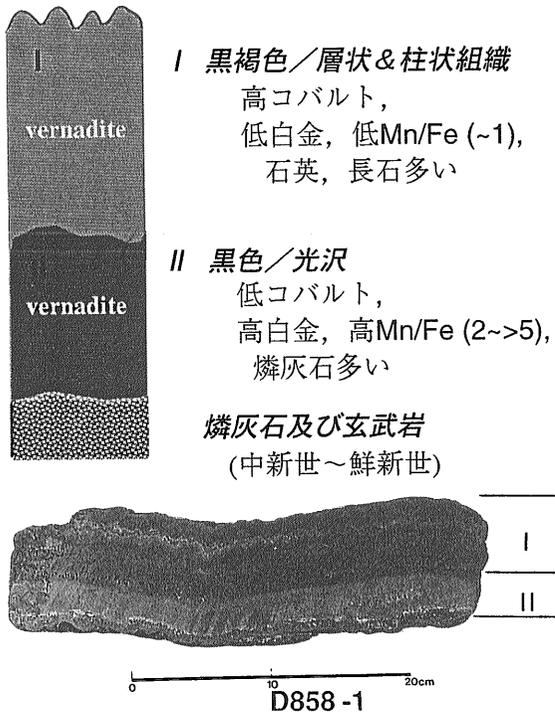
るから、単純計算では数千万年の年令を持つ。

また数個の団塊の核には Mn/Fe 比が異常に高い (15.0) 熱水起源のマンガン鉱物が認められ、その中には白亜紀の珪質化石が多数含まれている。この海域における熱水活動は現在マニヒキ海台として高まりを形成する白亜紀の海底拡大系に由来すると思われる。

本海域で検討した団塊の化学組成、鉱物組成、微細組織に基づく顕微鏡スケールの“層序学”的研究はほかの地域についても適用することが可能であろう。

4.3 太平洋の海山産マンガンクラスト中の高 Mn 均質層

太平洋の海山、海台にはコバルト、ニッケルなどを含むマンガンクラストが広く分布することが知ら



第6図 小笠原海台のマンガンクラストに見られる古期の高Mn/Feクラスト(下部の写真は断面図)。

れている。マンガンクラストは火山岩や堆積岩などの硬い露岩を被覆する産状を呈し、一般に堆積物を伴わない。地質学的に長期にわたり無堆積または侵食の条件下で成長する。従って鉄・マンガン酸化物の中では、海底環境の記録者として最も適している。その大きな理由は、海底の鉄・マンガン酸化物の三つの主要形成プロセス(第1表, 第2図), すなわち、海水起源(hydrogenetic), 初期続成起源(early-diagenetic), 熱水起源(hydrothermal)のうち、クラストの形成プロセスは海水起源に限定されるからである。海水起源の場合、海水中の鉄・マンガン酸化物コロイドとして沈着・成長するため、海水の環境を反映する可能性がある。しかし、初期続成起源の場合は堆積物表層の弱還元層における溶解・再沈殿のため組成が二次的に変化するので、局地的な影響を受けやすい。

マンガンクラストは単一の鉄・マンガン酸化鉱物(vernadite)からなっているため、化学組成変動は比較的小さい。例えば中部太平洋の海山では、一般的にはMn/Fe比は1~2, Co, Niなどの副成分は0.1%から1%の範囲内で数倍程度の変化がある

(Hein *et al.*, 1987)。筆者らは白嶺丸航海における小笠原海台周辺(白井ほか, 1987), Farnella号によるハワイ南西方海山群, 第二白嶺丸による中部・南部太平洋のSOPAC調査航海などにおいて採取されたマンガンクラストの組成分析を行った結果、比較的厚いクラスト(おおむね5cm以上)の内部に、通常のクラストの化学組成範囲から大きくはずれた組成を持つものが多数発見された。例えば、そのMn/Fe比は通常のクラストを大きく上回り5を超えるものがある。Si, Alも通常の4分の1以下であり、さらに白金に富む特徴がある。石英, 長石はXRDによってほとんど検出されず、しばしば燐灰石を含む(第6図)。しかし構成鉱物は通常のクラストと同様vernaditeである。肉眼的には均質であり顕著な層構造が見られない。産状として注目すべきことは、厚い(概ね酸化物層が5cm以上)クラストの内部(=下位)にのみ存在し、クラスト表面つまり現在の海水と接しては産出しないことである。またこの特徴をもつクラストは小笠原海台域から中央太平洋海山群, 南太平洋の海山にわたって広く分布している。残念ながら各層の年代データは得られていないので形成時期は特定できない。また生成環境も明らかになっていない。時間的にまた空間的に対比できるか否かも不明である。

この特徴的なクラストが常に新しいクラストの下位にあることは生成時期が古いことを意味している。北西~中部~南太平洋の広い範囲に認められることは、過去のある時期に現在と異なったマンガン酸化物を沈殿させ得る海底環境が広く存在していたことを示しているのかもしれない。解釈の一つは熱水活動による海水への大量のMnの供給であるが、現世の海底熱水起源Mn酸化物とは化学組成、鉱物組成が異なっている。また白亜紀以降に本海域において広範囲の火山活動があったとは考えにくい。ほかの有力な可能性は海洋大循環の地球規模での変動、海水構造の変化によって引き起こされたとする解釈である。現在そのクラストの年代測定も含めて検討している。

5. 海洋環境の指標となり得るそのほかの要素

団塊, クラストの特徴は海底堆積物と同じく、複数の起源の構成物から成ることである。主成分の

鉄・マンガン鉱物のほかに、沈降粒子または表層堆積物を碎屑物としてとりこんでいる。海底堆積物の構成物質である粘土鉱物、沸石類、そのほかの造岩鉱物およびその風化物のほか、自生鉱物、微化石、大型化石、生痕、宇宙塵なども顕微鏡下で認められる(第7図)。また変化に富む成長構造(成層、突起、瘤状、葉理組織、破片化等)の各々が堆積環境、海底の物理化学的環境などの指標となる可能性がある(Hein *et al.*, 1992など)。

そのほかの構成物質として、海底熱水起源の鉄・マンガン酸化物が認められることがある。その生成現象は地質学的には極めて短時間しか持続しないため、長いレンジの記録としては適さないが、特に中央海嶺系、島弧海溝系、ホットスポット火山における火山活動・熱水活動の記録として残される。ほかの熱水起源鉱物に比べて海底下の条件で安定なためよく保存される。クラスト、団塊一個体の中に海水起源vernaditeとともに共存することが多い。

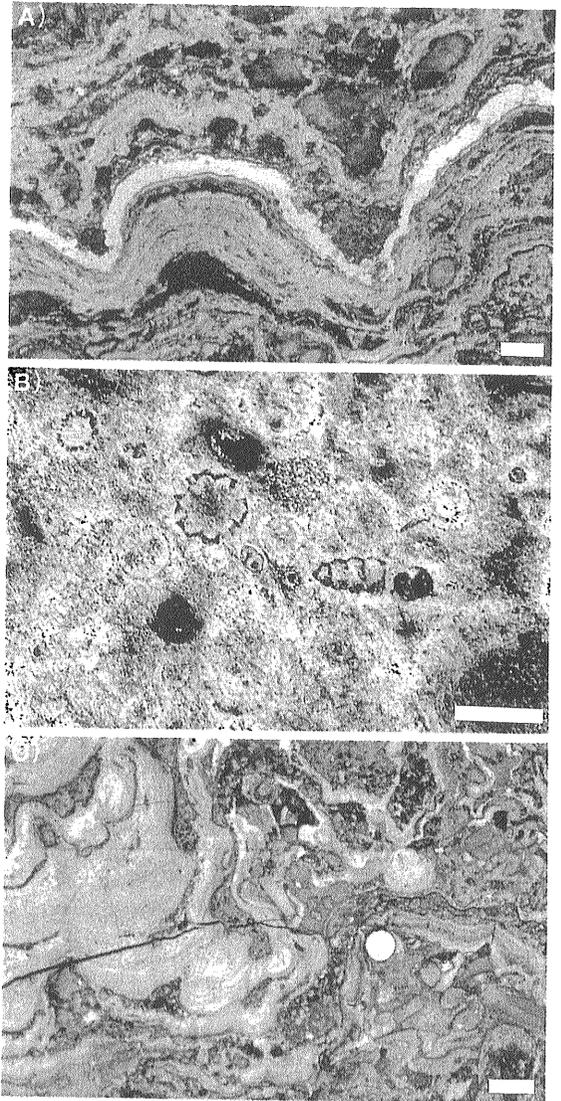
マイクロジュールは堆積物の重金属成分の多くを担うものであり、光学顕微鏡下でも観察される。海底堆積物、特に深海粘土などに多く認められる。団塊やクラストに比べてサイズが小さいことを除くと、組成、微細組織は類似する。酸化的な底層流が卓越し、堆積間隙が形成される条件下で多産する例が報告されている(von Stackelberg, 1982; 1984)。

6. まとめ

近年、マンガングラスト、マンガン団塊は海洋古環境のインディケータとして再認識されるようになった(Segl *et al.*, 1984)。例えば、微細組織・組成・成長速度の変化と第四紀の海水準変動(Hein *et al.*, 1992; Eisenhauer *et al.*, 1992)、中新世の深層流の変化と組織・化学組成(Hartmann, *et al.*, 1989; Banakar *et al.*, 1993)、酸素極小層の発達と化学組成(Dickens and Owen, 1994)の間の関係が具体的に議論されるようになっていく。

いくつかの例を挙げたように、我々が扱っている試料の中にも海底の鉄・マンガン酸化物、特にマンガングラストや団塊には海底環境の変化が記録されている可能性がある。しかしながら、海底堆積物

から様々な方法で読みとれる情報に比べるとはるかに曖昧である。現在研究に必要とされるもの、言い換えれば研究進展の大きなネックとなっているものの一つは精度の良い年代測定法である。マンガングラスト、マンガン団塊の成長速度に一致する適当な半減期を持つ放射性核種は Be^{10} に限られており、その測定には特殊な化学処理と大がかりな施設が必要なため、データが非常に少ない。特に国内で得られているデータは数えるほどである



第7図 団塊・クラスト中の様々な微細構造と微化石、宇宙塵(右下スケールは0.1mm)。A) 海水起源酸化物中の初期続成起源酸化物の薄層、B) 熱水起源酸化物に膠結された白亜紀の珪質微化石、C) 海水起源酸化物中に取り込まれた宇宙塵。

(Inoue *et al.*, 1983 など).

最近, クラストに対する微細スケールの年代測定の努力がなされるようになってきた. 古生物学的な方法, 放射性および安定同位体を併用するなどして, 微細スケールでの信頼性の高い成長速度, 年代を得る試みが米国・ドイツを中心に続けられている (Mangini *et al.*, 1990 など). クラストに記録された残留磁化の反転から年代目盛りを入れる試みもある (Chan *et al.*, 1985) が一般化されていない. 筆者らはやや成長速度の速いクラストに対して古地磁気測定の予備実験を行った結果, 約4Maまでの地磁気の反転を読みとることに成功した (Joshima and Usui, 1997). しかしクロスチェックのための共存データがないこと, 2~3mm/百万年程度の通常の成長速度に対しては測定法の限界があることから一般的に適用するには至っていない. 現在更に精度を上げる方法を検討している.

7. おわりに

マンガンクラスト, マンガン団塊の性状の概略, 世界の海洋底での概略の分布が明らかになった現在, 次の重要な課題は, 過去の堆積環境, 地質学的条件, 海水大循環, 熱水活動などの海底環境の変遷やイベントと, マンガン酸化物に認められる様々なスケールの化学・鉱物組成・構造の変化との対応を具体的に明らかにすることである. 海洋環境の変遷, 海洋における物質循環を議論する上での大きな課題の一つである. 目指すところは, 一個のクラストまたは団塊試料における顕微鏡スケール(またはそれ以下)の組織・化学・鉱物組成の記載データから過去数百万年の長いレンジの海水・海底環境の変遷, イベントを解説することであり, 海底堆積物になぞらえてクラスト・団塊の“層序学”または“縞縞学”とも言える. 今後, 解析手法の開発を伴う研究の飛躍と進展が望まれる.

なお, 本稿をまとめるにあたり, 当所海洋地質部の川幡徳高博士, 西村 昭海洋資源環境研究室長からの助言と激励を頂き心から感謝いたします.

引用文献

- Banakar, V.K., Nair, R.R., Tarkian, M. and Haake, B. (1993): Neogene oceanographic variations recorded in manganese nodules from the Somali Basin. *Mar. Geol.*, 110, 393-402.
- Chan, L.S., Chu, C.L. and Ku, T.L. (1985): Magnetic stratigraphy observed in ferromanganese crust. *Geophys. J. R. astr. Soc.*, 80, 715-723.
- Cowen, J.P., Decarlo, E.H. and McGee, D.L. (1993): Calcareous nannofossil biostratigraphic dating of a ferromanganese crust from Schumann seamount. *Mar. Geol.*, 115, 289-306.
- Dickens, G.R. and Owen, R.M. (1994): Late Miocene-early Pliocene manganese redirection in the central Indian Ocean: Expansion of the intermediate water oxygen minimum zone. *Paleoceanography*, 9, 169-181.
- Eisenhauer, A., Gögen, K., Pernicka, E. and Mangini, A. (1992): Climatic influences on the growth rates of Mn crusts during Late Quaternary. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 109, 25-36.
- Hartmann, M., Segle, K.M., Mangini, B.A., Beer, J., Bonani, G., Suter, M. and Zürich, W.W. (1989): The manganese nodule of the Kane Gap (East Atlantic). Indicators of sedimentation - erosion changes. *Geol. Rund.*, 78, 943-958.
- Hein, J.R., Bohron, W.A., Schulz, M.S., Noble, M. and Clague, D.A. (1992): Variations in the fine-scale composition of a central Pacific ferromanganese crust: Paleocceanographic implications. *Paleoceanography*, 7, 63-77.
- Hein, J.R., Manheim, F. and Schwab, W.C. (1987): Cobalt-Rich Ferromanganese Crusts From the Central Pacific. *Offshore Technology Conference volume*, p. 119-126.
- Ingram, B.L., Hein, J.R. and Farmer, G.L. (1990): Age determinations and growth rates of Pacific ferromanganese deposits using strontium isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54, 1709-1721.
- Inoue, T., Huang, Z.Y., Imamura, M., Tanaka, S. and Usui, A. (1983): ^{10}Be and $^{10}\text{Be}/^9\text{Be}$ in manganese nodules. *Geochem. Jour.*, 17, 307-312.
- Ito, T. (1993): *Geochemical Study of Marine Manganese Deposits*. Ph. D. Thesis, University of Tsukuba, unpublished.
- Joshima, M. and Usui, A. (1997): Magnetostratigraphy of hydrogenetic manganese crusts from Northwestern Pacific seamounts. *Marine Geol.*, 146, 53-62.
- Kennet, J.P. and Watkins, N.D. (1975): Deep-sea erosion and manganese nodule development in southeast Indian Ocean. *Science*, 188, 1011-1013.
- Ku, T.L. (1979): Rates of accretion, In: G.P. Glasby (ed.) *Marine Manganese Deposits*. Elsevier, New York, 249-267.
- Mangini, A., Eisenhauer and Walter, P. (1990): The Relevance of Manganese in the Ocean for the Climatic Cycles in the Quaternary, Springer-Verlag, Berlin, 267-289.
- 西村 昭 (1993): マンガン団塊・クラストに記録された海洋のイベント. 月刊地球, 号外No.8, 60-64.
- Segl, A., Mangini, A., Bonani, G., Hoffmann, H.J., Nesi, M., Suter, M., Wolfli, W., Friedrich, G., Plüger, W.L., Wiechowski, A. and Beer, J. (1984): ^{10}Be -dating of a manganese crust from central north Pacific and implications for ocean palaeocirculation. *Nature*, 309, 540-543.
- Sorem, R.K. and Foster, A.R. (1972): Internal structure of manganese nodules and implications in beneficiation. In: D.R. Horn ed., *Ferromanganese deposits on the ocean floor*, NSF, Washington D.C., p. 167-182.
- 白井 朗・寺島 滋・湯浅真人 (1987): 小笠原海台周辺海域の含コバルト・マンガンクラスト. 海洋科学, 第19巻, p.215-220.
- 白井 朗・西村 昭 (1995): マンガン酸化物 (団塊・クラスト等) によ

- る古海洋環境復元の可能性. 1995年度日本地球化学会年会講演要旨集, p.233.
- 白井 朗(1995): 海底マンガニ鉱床の研究-その現状と展望, 地質ニュース, no.493, 30-41.
- Usui, A. (1979): Minerals, metal contents, and mechanism of formation of manganese nodules from the Central Pacific Basin (GH76-1 and GH77-1 Areas). In: J.L Bischoff and D.Z. Piper (eds.) Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province. Plenum Press, New York, p. 651-679.
- Usui, A. (1992): Editor, Marine Geology, Geophysics, and Manganese Deposits in the Penrhyn Basin, South Pacific. Geol. Surv. Japan Cruise Report, No. 23.
- Usui, A. and Ito, T. (1994): Fossil manganese deposits buried within DSDP/ODP cores. Legs 1-126. Marine Geology, vol. 119, p. 111-136.
- Usui, A., Nishimura, A. and Mita, N. (1993): Composition and growth history of surficial and buried manganese nodules in the Penrhyn Basin, Southwestern Pacific. Marine Geology, vol. 114, p. 133-153.
- von Stackelberg, U. (1982): Influence of hiatuses and volcanic ash rains on the origin of manganese nodules of the Equatorial North Pacific (Valdivia cruises VA-13/2 and VA-18), Marine Mining, 3, 297-313.
- von Stackelberg, U. (1984): Significance of benthic organisms for the growth and movement of manganese nodules, Equatorial North Pacific. Geo-Marine Lett., 4, 37-42.
-
- Usui Akira (1998): Are manganese nodules and crusts paleoceanographic indicators?
-

<受付: 1998年8月7日>