生体鉱物の形成過程と堆積物への移行 —南極のバライトを例にして—

田崎和江*, Jenny WEBSTER** and W. S. FYFE***

Transformation Processes of Microbial Barite to Sediments in Antarctica

Kazue TAZAKI*, Jenny WEBSTER** and W. S. FYFE***

Abstract: Algal biomineralization prevails in low temperature environmental condition. Microbial mats taken from the Lake Vanda and Onyx river at Victoria Land, Antarctica, showed the presence of nanometer sized barite (BaSO_4) crystals with alga. The temperature measured at the surface of water was 3°C and at 70 m depth was 20°C . Acidity increased gradually with depth in Lake Vanda, with pH ranging from 8.0 at the surface to 6.0 at the bottom. The bottom sediments contains up to $11.2 \text{ mg, kg}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$. An Eh calculated from the redox couple $\text{SO}_4/\text{H}_2\text{S}$ at 70 m depth is -0.13V , suggesting that the measured Eh of -0.1 V is reasonable, assuming that there is sufficient algal reduction of SO_4 . TEM, SEM and EDX studies reveal the mechanisms of crystal growth of barite associated with alga. TEM photographs show the embryonic matter coated with hydrated thin films is essentially crystalline, having layer spacings characteristic of barite. These phenomena depend upon the low pH condition and the activities of alga. SO_4 transport from the solution into the algal cell walls are remarkable for their ability to produce barite. Microbial mats are an important agent in the algal biomineralization. The sedimentary distribution of barite following deposition was controlled by the presence of the mats at the sediment-water interface. The stimulation of algal activities causes preservation of the colonial forms as minerals. When the mats die, barite grains are released to the sediment pore waters. We can actually determine whether the mineral is biogenic or not, based on the chemistry, the mineralogical structure, the shape and the surface morphology, even where there is much less direct evidences that microorganisms are present.

1. はじめに

地球の地殻で生じるさまざまな現象や物質循環は、地殻の成分をたえず変化させている^{1),2)}。特に、海、河川、湖沼において、有機物を含む未固結の堆積物がやがて固結し、堆積岩や鉱物へと変化する。一方、地殻に生息する微生物は、高度に進化した生物ではとても生息不可能な苛酷な環境でも生息でき、地球のあらゆる場所で物質の移動や循環に関わっている³⁾。例えば、北極や南極の凍結温度の環境下でも *Pseudomonas fluorescens* などの好冷菌が生息し食物連鎖の一部を担っている⁴⁾。また、2400 mの深さの海底熱水活動域において、巨大な熱水ブルームに対応して球菌、かん菌、糸状菌も深海域に大きな生

息圏を獲得している。海嶺熱水噴出孔に生息するバクテリアは35億年前にバライトでできたストロマトライト様構造物を作った可能性が高い。しかし、それらの微生物の大半がUnculturableであることなどから、そこに生息する微生物の特徴や役割、規模などについては不明な点が多い⁴⁾。堆積物や堆積岩中では、これらの微生物や有機成分は特殊な環境下でごく一部が化石として残存するが、その大部分は微生物の形跡も止めず無機質、岩石、鉱物へと変化し地層の構成物となる⁵⁾。それらの構成物が直接的または間接的に生物の関与で生成したとしても、後日その生成プロセスを解明することはむずかしい¹⁾。カルサイト、アラゴナイト、グロコナイト、水酸化鉄鉱物など生物起源といわれている鉱物は種々あるが、これらは無機的、化学的に生成したものと堆積物中で区別が可能であろうか。微生物の死後、その関与の形跡は跡形もなく消え去るのであろうか。生体中の有機物は鉱物の結晶成長をコントロールし、結晶の大きさ、形、配列に影響をあたえたことが予想されるが⁶⁾、堆積物中へ移行した後でも、その痕跡が記録されているであろうか。

そこで本研究では、微生物と鉱物の共存関係と物質の収支に微生物がどのように関与しているのかを生体鉱物

1996年10月15日受付、1997年3月2日受理

* 金沢大学大学院自然科学研究科地球環境科学専攻
Division of Global Environmental Science and Engineering,
Graduate School of Natural Science and Engineering,
Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa 920-11, Japan

** Institute of Environmental Science & Research Limited
Mt. Eden Science Centre, Auckland, New Zealand

*** Dept. of Earth Sciences, University of Western Ontario,
London, Ontario, Canada N6A 5B7

化作用の立場から明かにすることを目的とした。さらに、微生物の死後、生体鉱物が堆積物へと移行する過程を、南極の微生物被膜中で発見されたバライトを例にとり、その結晶の大きさ、形、配列から考察したので報告する。

2. 試料

南極の南部Victoria LandのWright Valleyに位置するオニックス川とパンダ湖に生成した微生物被膜および60–70mの表層堆積物の5試料を鉱物学的、化学的、形態学的に検討した。1965年から1987年にかけて20回に及ぶオニックス川の調査によれば、平均水温は3.7℃、平均pHは7.3、平均溶存酸素は9.6とここ約30年間ほとんど大きな変化は認められない⁷⁾。本研究に用いた試料は著者の一人Websterがパンダ湖とオニックス川から1996年に採取したものである。パンダ湖の水温は表層で3℃、60–70mでは20℃に上昇する。pHは表層で8、水深70mでは6を示す。Ehは表層で0.5V、60–70mでは–0.1Vに下がる。SO₄含有量は55m以深では33から630mg kg^{–1}へと急増する。また、Baも55mの0.13から70mでは0.74 mg kg^{–1}へと急増する⁸⁾。試料は2%のグルタルアルデヒドで固定し蛍光顕微鏡で微生物を観察した。微生物被膜の構成鉱物はX線粉末回折分析を行ない、懸濁液を透過型電子顕微鏡(JEOL2000EX)で観察し、電子線回折およびエネルギー分散分析で個々の粒子を分析し、これらのデータからバライトの存在を確認した。

3. 結果

3.1 蛍光顕微鏡観察

蛍光顕微鏡は紫外線などを試料の上から照射することにより、蛍光を発する物質を判別し、微生物のような透明なものでも形状が観察できる。また、染色液によってDNAやRNAを染色することができるので、微生物であるか、無蛍光の鉱物であるかを判断できる。本研究に用いたパンダ湖およびオニックス川の微生物被膜は肉眼では灰白色を呈し、その中には球状や繊維状の微生物が多数認められた。繊維状の微生物は蛍光顕微鏡下では淡緑色の自家蛍光を示し、また、底質の堆積物中にも蛍光顕微鏡下で球状–不定形の黄色の物質が多く観察され、自家蛍光する微生物と蛍光を発しない鉱物の両者の存在を示した。なお、赤色を呈するクロロフィルは認められなかった。

3.2 X線粉末回折分析

パンダ湖およびオニックス川の微生物被膜のX線粉末回折分析は長石類、カルサイト、明ばん石、石英、クリストバライト、ハライト、スメクタイト、イライト、カオ

Fig. 1 Transmission electron micrographs of colonial barite on the surface of algal cell wall in microbial mats (A) and when the alga die, barite is preserved in the sediments (B), taken from the Onyx river, Antarctica.

リナイト、Theophrasite Ni(OH)₂、Cyanochroite K₂Cu(SO₄)₂ · 6H₂O、Akaganeiteなどの存在を示した。また、底質の堆積物中には南極石 Antarcticite CaCl₂ · 6H₂O (6.8, 3.9, 2.16 Å) も認められた。さらに、定方位試料には、小さいが鋭い 8.45, 7.09 Å の反射が認められ、後で述べるバライトの単結晶の存在を示唆している。

3.3 透過型電子顕微鏡観察

パンダ湖およびオニックス川の微生物被膜の透過型電子顕微鏡による観察から、球菌、かん菌、繊維状の微生物が多数存在し、それらの細胞壁には微細で均一な粒子が付着していることが明かにされた。特に、藻類に付着している粒子の例を Fig. 1A に示した。その付着物は長さ100–700 nm、巾50–100 nmで、しばしばいかだ状に並び (Fig. 1A 矢印)、その長さは5μmにも及ぶ (Fig. 1B)。なお、4カ所のコロニーに見られた粒子 (黒丸、白丸、黒四角、星印) のそれぞれの長軸のサイズと数を Fig. 2 に示した。平均100 nmサイズの粒子はほぼ左右対称に分布するが、それより大きい粒子はコロニーごとに非対称の幅広い分布を描き、粒子とコロニーの成長パターンを示唆している。その粒子の表面には横軸方向にモワレパターンや等

Fig. 2 Statistical distribution of crystal size and numbers of microbial barite in each symbolized colonial form in microbial mats.

Fig. 3 Transmission electron micrograph of colonial barite and its electron diffraction pattern and EDX analysis.

傾角干渉縞が一般的に認められ、電子線を通さない厚い粒子も存在する。Fig. 3に示したように、一つの粒子は角ばったり、球形や楕円、不定形のものも認められ、それぞれリング状、モザイク状、数珠状に繋がったり畳状に並んだりしている。これらの付着している粒子は、電子線回折では、4.3, 3.55, 3.13, 2.84 Åに反射が認められ、バライトの結晶である。エネルギー分散分析ではBaとSのピークが顕著であり、そのBaとSの元素のK α 強度比(cps)はほぼ1:1である(Fig. 3)。また、バライト結晶の短軸方向には0.7nm (002)の格子像が顕著に認められ、縁の部分には0.7nmの格子の間に0.3nm (004)の細かい格子も見られる(Fig. 4)。隣接する粒子の境界部分は鏡あわせのモワレパターンや等傾角干渉縞で見かけ上繋がっており、かつ、薄い被膜状物質で連結している。この粒子

Fig. 4 High resolution transmission electron micrograph of colonial barite and its electron diffraction pattern (in set) showing 0.71nm (002) and 0.35nm (004) spacings.

は電子顕微鏡による短期間の電子線照射でも容易に脱水し、孔があちこちに空くなどの損傷が見られる。この孔の中にも格子像が観察される。また、隣接する結晶の境界も脱水により、より鮮明になることなどから、これらの粒子の表面全体が、薄い何らかの水溶液または非晶質物質の被膜で覆われているように見える(Fig. 5, 矢印)。この格子の面間隔と結晶のつながりは、Fig. 6に示したようにc軸の7.14 Åに対応しており、ほぼ中央には劈開が存在する¹¹⁾。なお、Fig. 6の結晶構造図の数字は、各原子のb軸方向の座標値を示している。それぞれの粒子の多くは、c軸を平行にしc軸に垂直な方向にならんでいる。さらに、結晶の繋がりを示したスケッチの横縞は7.1 Å (002)に、また、結晶の縁の部分には細かい3.5 Å (004)の格子が見えることをあらわし、数個の結晶がほぼ二次元的に繋がって成長している様子を示した。同一のマイクログリッド上で観察された透過型電子顕微鏡写真を基にして多様な粒子の繋がりの様子をFig. 7にまとめた。透過型電子顕微鏡用試料の調整時における変化や変形ではなく、似た形と似た大きさが集合してリング状、モザイク状、数珠状、畳状に繋がりをもっている。これらの粒子の大きさと数について統計処理したものがFig. 2である。

Fig. 5 Electron beam makes numerous holes on barite crystal surface because of dehydration of hydrated thin films (arrows).

Fig. 6 Schematic summary of lattice images of microbial barite compared with crystal structure, showing 0.71 nm (002) and 0.35 nm (004) spacings.

Fig. 7 Schematic summary of crystal growth patterns of microbial barite, showing various patterns of division and colonial forms.

4. 考 察

本研究において、南極のバンダ湖およびオニックス川の微生物被膜中や堆積物中に、微生物関与で生成した長さ $5\mu\text{m}$ サイズのパライトの集合体と粒子の形態を明らかにした。このパライトの形成は、55 m 以深の海水中の SO_4 含有量やBaの含有量の増加とも関連している。最近、海洋微生物の分野では、 $2\mu\text{m}$ 以下のピコプランクトン藻類の普遍的な分布や、微細藻類とバクテリアとの相互関係が明かにされてきた⁹⁾。両者は互いに利益を得る“共生”関係や、負の関係にある“競合”や“拮抗”の関係があることも指摘されている⁹⁾。また、その微細藻類からは、タンパク質、糖、脂質などの体外排出有機物(Extracellular released organic carbon)が排出され、これを通じて細菌類は微細藻類から、ビタミンなど発育に必要な栄養物質を得て増殖している⁹⁾。本研究のFigs. 1-8の電子顕微鏡観察の結果は、藻類が栄養物や温度などを感知する環境認識能力(走性)と生体鉱物形成の機能を持つことを示唆している。藻類の走性は光、電場、温度、化学物質、重力、静水圧などに対して協調機構が働く結果と考えられる¹⁰⁾。また、細菌による無機栄養塩利用が注目されているが、細菌はリン酸の取り込みが藻類より早く、“共生”関係から次第に、“競合”や“拮抗”関係へと移行し藻類を溶菌させ、生体鉱物のみが残存すると考えられる。下記にパライトの結晶の存在様式、結晶表面の水の被膜、堆積物への移行について考察する。

4.1 パライトの結晶の形と並び方

パライトの結晶は $5\mu\text{m}$ サイズの細長い竿状、短い竿状、四面体、球状、不定形の集合形態をとり繊維状細菌や藻類の細胞壁に付着している(Figs. 1-8)。その化学成分はSとBaからなり(Fig. 3)、藻類の細胞を取り囲む様に

存在し(Fig. 1A), 結晶化し c 軸方向に伸長した形態をとるようになる. これが 0.7 nm の格子像として観察される(Fig. 4). バライトの結晶構造の(001)面の劈開において¹¹⁾, Fig. 6 右上の例では見かけ上二つの結晶が一部では接合し, 一部が分離している形態もとやすい. また, バライトの結晶は, a 軸と c 軸の方向に成長し, b 軸方向(厚さ)には成長しにくく, 従って, 結晶は板状になる. a 軸方向に結晶成長した粒子が集合して筏状になり, c 軸方向に結晶成長すると数珠状になると考えられる.

4.2 結晶を取り囲む水の被膜の存在について

透過型電子顕微鏡観察により明らかになったバライトの結晶に孔が形成されることは, バライトの結晶表面に何らかの水溶液被膜または非晶質の物質が存在することを示唆した(Fig. 5). この水溶液の被膜の存在は, コンクリートの微生物腐食で生じたジャロサイトやジプサム¹⁷⁾, 珪藻の殻の中に生じたフランボイダルバライト¹⁸⁾, 9 K 培地中でチオバシラスによって生成したジャロサイト¹⁹⁾のすべての結晶の表面を水の被膜が取り囲んでいたことから, 生物の関与で生成した生体鉱物の特徴といえる. なお, 植菌しないコントロールで生成した結晶にはこのような被膜は認められないことから, この被膜は生体鉱物の生成を促進する役割を担っていると考えられる. 例えば, 藻類からの体外排出有機物⁹⁾は, 生体鉱物を取り囲む水の被膜を通して伝達を行い, 生体鉱物の成長をコントロールしていると考えられる. 本研究の蛍光顕微鏡観察の結果から, 繊維状の微生物が淡緑色の自家蛍光を示すことや堆積物中にも自家蛍光する物質が多く認められたことから, バライトの結晶の表面を覆う水の中には多糖類をはじめとする体外排出有機物が含まれ, 隣接する結晶を連結する働きもあると考えられる. 従って, 溶菌後もしばらくは堆積物と水の界面でその集合状態を保つが, 水の被膜が破れ剥離すると鉱物はコントロールされるものがなくなり, 物理化学的な結晶成長を行う. すなわち, 生体(有機物)の制御なしで, イオン濃度の高い水溶液からイオンを取り込み無機的な結晶成長を始めるであろう. 堆積環境がおだやかで外力が少ない状態ではしばしば結晶内に有機物を含んだままの形態とコロニーの状態を保持する. その生体鉱物の結晶の大きさや形, 表面形態, 配列, 残存炭化水素などから微生物の痕跡を隕石や堆積岩中に読み取ることも試みられている²⁰⁾. Fredorickson and Onstot (1996)²¹⁾によれば, 深さ2800m, 75°C から得た深層ボーリングコア中にバクテリアが認められた. そのバクテリアは, 本研究に見られたバライトの結晶とよく似たいかだ状の構造をとっている. こうした生態系の微生物は長い飢餓にも耐えられるように, きわめ

て代謝が遅く, 分裂までに100年くらいかかるかもしれないと彼らは述べている. 一方, 南極の氷床下では, 低温においても活発な微生物の代謝活動がみられるのは, 栄養分も一部冷凍保存されるので, 春から夏にかけては安定した栄養の供給が得られると考えられる. さらに, オニックス川とバンダ湖の地球化学的データ^{7,8)}は氷床下に熱水の供給源も考えられるので, 独立栄養細菌にとって必要なイオウの供給も豊富であり, 微生物の関与でバライトをはじめとする硫酸塩鉱物が活発に生成されると考えられる.

4.3 バライトの堆積物への移行

微生物被膜中の藻類が溶菌して, 堆積物と水の界面に沈積し, さらに, 生体鉱物のみが地層に移行した時, バライトの結晶は本研究地のように穏やかな環境下では, 藻類の形を保持したまま地層中に存在している可能性が高い. 本堆積物中では5 μ mサイズのバライトの集合体は, 分散している場合とフロックや顆粒などの構造体を形成している場合とがある. これは結晶の周囲の局所的な水素イオン濃度や水素分圧が異なるための接着性の違いが考えられる. また, バライトの結晶が並ぶ要因として湖や河川水におけるイオンの濃度勾配, 温度勾配, 流れの方向と力, 電気や磁場のアンバランス, 脱水などによる不均一性が考えられる¹²⁻¹⁵⁾. 藻類自体の溶菌後, 付着したバライトの結晶はしばらくの間お互いに接着しているが, 結晶表面の水を含んだ薄膜が溶解するとその集合

Fig. 8 Schematic deformation patterns of microbial barite due to energy direction and force strength in the sediments after microbial mats die.

状態がくずれ易くなると考えられる。この時バライトの結晶は外からの力(例えば熱水ブルーム、圧力、振動など)の影響を受け、その力の大きさによってゆっくりと状態を変化させ、しなり、伸び、ずれを生じるようになる(Fig. 8)。凍結などによる外力が急激でかつ強力である場合、それらの結合の隙間が拡がり結晶は分散する。

上述のバライトの結晶の並び方を立証するために、爪楊枝をバライトの結晶にたとえ、水に浮かべて振動や流れを起こし、その並び方を観察する実験を行なった。その結果、振動や水流が静止した後に生じる爪楊枝の配列パターンはバライトの結晶の並び方とよく似た集合形態を持つことが明かになった。結晶が水中に分散するとき、イオンが粒子に吸着し、粒子間には電気的な反発力が生じる。ファンデルワールス力の効果が大きくなると粒子は密着する。弱い凝集力では粒子は固まりにはならずひものようになる。また、粒子間に中途半端な引力がある場合、粒子が互いに接触しあって、塊状にはならずどちらかという一列に並ぶような連結の仕方をする。粒子の数を多くするとひものは長くなり、また、枝分かれして網目になる¹⁶⁾。

1965年から1987年にかけて20回に及ぶオニックス川の調査によれば⁷⁾、水温、pH、溶存酸素は約30年間ほぼ一定であり、大きな変化は認められないという。すなわち、このような変化の少ない穏やかな環境下でバライトの結晶は、ほとんど乱されることなく、堆積物へ移行し、藻類や繊維状細菌の形態を保ったままバライトのみが堆積物中に保存されている可能性が強い。事実、上で述べたように、堆積物中に認められたバライトの集合状態は、微生物被膜中の藻類に付着するバライトの集合形態とよく似ている。微生物被膜は生体鉱物の重要な差配者である。

5. まとめ

極低温環境の南極の河川や湖の堆積物や微生物被膜中の藻類や繊維状細菌は表面に0.7 nmの格子像を持ちc軸方向に伸長したバライトの集合体が付着している。そのバライトの表面は何らかの水溶液被膜または非晶質の薄膜で覆われ、結晶を隣接させたり、リング状、モザイク状、畳状、数珠状に結合させている。この水溶液の薄膜は、藻類表面の体外排出有機物とともに生体鉱物の生成をコントロールしていると考えられる。藻類や繊維状細菌の溶菌後も、バライトはしばらくの間堆積物中に藻類の形を保存している。微生物被膜はバライトなどの生体鉱物の差配者であり、その結晶の大きさ、形、分布、配列などから微生物関与の痕跡を堆積物中に読み取ることができる。

謝辞：本研究論文をまとめるにあたり、有益なご助言とご協力をいただいた金沢大学理学部地球学科の奥野正幸博士および真丸敦志博士、新潟大学理学部の赤井純治博士に深謝いたします。

文 献

- 1) 日本微生物生態学会(1994)：微生物の生態 19, 物質循環における微生物の役割。学会出版センター, p.181.
- 2) 河野完司(1996)：地殻表層の風化環境で生成される非晶質物質。鉱物学雑誌, **25**, 111-124.
- 3) 田崎和江(1996)：バクテリアによるイオンの濃集と実験生体鉱物学。鉱物学雑誌, **25**, 29-48.
- 4) 長沼 毅(1996)：深海生物学への招待。日本放送出版協会, p. 235.
- 5) 石神正浩(1995)：化学進化から生物進化へ。日本の科学者, **30**, 5-14.
- 6) 須藤俊男, 下坂康哉(1996)：球晶および関連問題の研究史。粘土科学, **35**, 192-207.
- 7) Torii, T. (1995) : Japanese Antarctic Research Expedition JARE data reports, No. 199 (Geochemistry 2), Japanese Geochemical Data in the McMurdo Dry Valleys and on Ross Island, Antarctica. 294pp.
- 8) Webster, J. G. (1994) : Trace-metal behaviour in oxic Ca-Cl brines of the Wright Valley drainage, Antarctica. Chemical Geology, **112**, 255-274.
- 9) 清水 潮(1995)：微生物の共生系, 微生物の生態 21. 学会出版センター, p.115.
- 10) Ueda, M. and Ogihara, S.(1994): Microtubules are required in amoebae chemotaxis for preferential stabilization of appropriate pseudopods. J. Cell Sci. **107**, 2071-2079.
- 11) Miyake M., Minato, I., Morikawa, H. and Iwai, S. (1978): Crystal structures and sulphate force constants of barite, celestite and anglesite. American Mineralogist. **63**, 506-510.
- 12) 高木隆司(1978)：かたちの探究。ダイヤモンド社, p. 244.
- 13) 高木隆司(1984)：かたちの不思議。講談社現代新書, p. 227.
- 14) 高木隆司(1994)：まぜこぜを科学する。裳華房, p.107.
- 15) 小川 泰(1983)：形の物理学。海鳴社, p.84.
- 16) 尾崎邦宏(1996)：キッチンで体験レオロジー。裳華房, p. 152.
- 17) Tazaki, K., Mori, T. and Nonaka, T.(1992): Microbial jarosite and gypsum from corrosion of portland cement concrete. Canadian Mineralogist, **30**, 431-444.
- 18) 堀坂明生, 田崎和江, 野田修司(1993)：生体鉱物化作用によるバライトの生成。粘土科学, **33**, 36-43.
- 19) 小岩崎浩一, 本坊好正, 田崎和江, 森 忠洋(1993) :Thiobacillus ferrooxidans によるジャロサイトおよびアンモニオジャロサイトの生成実験。地球科学, **47**, 493-506.
- 20) McKay, D.S., Everett, K. et al., (1996): Search for past life on Mars: Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. Science, **273**, 924-930.
- 21) Fredrickson, J. K. and Onstot, T.C. (1996): Microbes deep inside the Earth. Scientific American, Oct. 68-73