生物が関与して生成した鉄鉱石： 群馬鉄山産鉄鉱石(goethite)のTEM観察

赤井純治*・川本光基**・赤井くるみ***

Biogenic Iron Ore : TEM Observation of Iron Ore Mineral
(Goethite) from Gumma Iron Mine

Junji AKAI*, Kohki KAWAMOTO** and Kurumi AKAI***

Abstract : Iron ores and mineral spring water from Gumma Iron Mine were examined mainly by TEM. Biomineralization was found on diatom and bacteria in the spring water, and also on living moss. Aggregates of cyanobacteria-like fossils were found in some iron ore which is composed of goethite and jarosite. They were examined by EPMA and TEM (lattice imaging). The formation mechanism of iron ore was discussed and biogenic contribution to the ore formation was suggested.

1. はじめに

鉄は地殻で4番目に多い元素であり、固溶体鉱物中で広い固溶範囲をもち、また鉄鉱物は幅広い温度、圧力範囲で存在する。青い地球の色彩豊かな地表面での赤色系の色は酸化鉄の色に対応している場合が多い。鉄資源的には縞状鉄鉱(BIFs : Banded Iron Formations)が重要であり、これは地球史的な意義とも関連して、その成因には多くの関心がもたれている。また最近、生物活動とのかかわりで生成する様々な生体鉱物とそれらの生成過程には強い関心がはらわれている。鉄のバイオミネラリゼーションもその関心の一つである。これは、鉱物だけでなく鉄石の生成、地球化学的サイクルにも関与し、地球史上の意味がある。

生物とのかかわりで生成される生体鉱物は、Biologicalな形成過程で生成され、微小なもの、結晶度の低いものも多く、また微生物等を同時に解像することが必要と

いう点で、電顕法が特別の重要性をもっている。電顕法は、微小鉱物、低結晶度～非晶質物質、不均質性、微生物そのものへの鉱物沈着の観察、バイオインターフェースの直接観察等には欠かすことができない。つまり、一般的に電顕鉱物学の応用的課題に関連しては、X線的手法で解析困難な鉱物の結晶構造の決定(推定)や鉱物そのものの微細組織・構造などの鉱物学の独自課題とともに、いわば開かれた鉱物学の課題として境界領域、関連科学にも目を向けた開放型の科学にnm~ μ mの認識レベルで寄与しう。

本小論では、この後者に力点をおいて生物活動がかかわってできる鉄鉱物、バイオミネラリゼーションによる鉄鉱物生成過程を電子顕微鏡で追跡した一例を示したい。つまり、生物が関与してできる鉄鉱石・鉄鉱の例を群馬鉄山について示そうと考える。

バイオミネラリゼーションには一般に次の2つのタイプがある。つまり、BIM過程：Biologically Induced Mineralization(生物活動のby-productとして生成する誘導型バイオミネラリゼーション)とBCM過程：Biologically Controlled Mineralization(生物がその形態・サイズ・機能制御型のバイオミネラリゼーション)である²⁾。今回あつかうのは、BIMの一種に区別されるものである。

日本の火山地帯には沼鉄鉱“bog iron ore”と従来よばれてきた鉄鉱が分布する。群馬鉄山他のこの種の鉄鉱床は、戦後まもないころ盛んに嫁行され、また研究され、主要には無機的沈殿と考えられてきた³⁻⁵⁾。群馬鉄山の鉄鉱

1996年10月18日受付、1996年12月6日受理

* 新潟大学理学部地質科学教室
Faculty of Science, Niigata University, Ikarashi-2nocho,
8050, Niigata 950-21, Japan

** 燕市役所
Tsubame City Office, Hakusan-cho, Tsubame 959-12,
Japan

*** 加茂晩星高校
Kamo Gyosei High School, Gakkocho, Kamo 959-13,
Japan

および類似の鉄鉱床は生物活動の関わりがあって沈澱したものか、無機的な過程で生成したものか、あるいは両過程ともにかかわったものなのか、その生物関与の実態を特に明らかにするという目的のもと、群馬鉄山を対象に、検討を行った。この中で、シアノバクテリア様の化石が密集している鉱石を今回発見し、この試料を中心にX線分析、EPMAの面分析、TEM観察、AEM分析などを行いデータを得た。この小論では、その結果を簡潔に記載するとともに、これらデータにもとづいて、鉱床生成への生物関与について考察した結果を示す。

2. 試料(産地と地質)

群馬鉄山は本邦火山地帯に分布する“bog iron ore”と従来よばれてきた鉄鉱床のうちの本邦最大のものである。この地域は草津白根山の安山岩質の火山岩類が分布し、そして鉱床はこの谷筋をうめる形で最大20m~10mの厚みをもって延長約2 kmにわたり分布する²⁾。草津白根山は最近の噴火の記録もあり、この鉱床はごく薄い火山性堆積物のみに覆われることから鉱床生成は数万年のオーダーの極めて新しい、ほとんど現在までひき続いて生成したものと考えられる。また周辺地域には草津温泉をはじめ多くの温泉・鉱泉がありその多くは硫酸イオンに富む。

3. 結果

3.1 鉱泉水とそこでのバイオミネラリゼーション

鉱泉水はその湧出口付近で、pH=2.6、主要な成分の組成的は、Cl⁻, 379(ppm以下も同じ); SO₄²⁻, 896; Na⁺, 49.5; K⁺, 8.0; Mg²⁺, 45.6; Ca²⁺, 119; total Fe as Fe²⁺, 28.4; As, 0.0082 などである(PO₄³⁻は分析していない)。

この鉱泉水の湧き出し口付近の水と堆積物を光学および電子顕微鏡でしらべると、Fig. 1, 2に示すように、珪藻とバクテリアが多くみられた。そして、両者とも生物体の内外に非晶質の鉱物を沈着している。詳細は別に報告の予定であるが、分析電顕観察の結果からは鉄と磷が確認でき鉄の磷酸塩と考えられる。さらに湧水のやや流れ下ったすこし淀んだ水の中に苔(チャツボミゴケ)が生育し、この苔の根元から赤褐色の鉄の水酸化物と考えられる非晶質の鉱物が沈着して硬化している。その電顕写真では放射状、ボール状の非晶質鉄鉱物がみられた(Fig. 3)。またここでもバクテリアが見られ鉄の非晶質水酸化物に砒素がわずかにふくまれている例が観察された。現在の水系ではシアノバクテリア類はほとんどみられない。

3.2 鉱石中に含まれるシアノバクテリア様化石集合体

群馬鉄山の鉄鉱石は、低結晶度のゲーサイト(針鉄鉱, goethite: α -FeOOH)でジャロサイト(鉄明礬石, jarosite:

Fig. 1 Photomicrographs of living diatoms at the outlet of mineral spring. Diatoms are coated fully or partly with amorphous Fe-P minerals.

Fig. 2 a, b TEM images of bacteria in the mineral spring. Bacteria are coated with amorphous Fe-P mineral in and around the bodies.

Fig. 3 TEM image of amorphous iron hydroxides around the moss roots. Radial ball-like shape is characteristic. Bacterial (indicated by arrow) biomineralization (Fe, P, As) was also found.

$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)をよく伴う。この鉱石は、細い縞状鉄鉱、亜金属光沢をもつもの、土状のもの、軽石質のもの、様々な割合でジャロサイトと混合しているもの等、多様な組織とみかけを示す。一部の鉱石はみかけ上、植物(苔類、植物の葉など)化石の集合体そのものである。こ

Fig. 4 Optical micrograph of aggregates of cyanobacteria-like fossils in characteristic iron ore. Enlarged photograph is shown in b.

Fig. 5 Area analysis of elemental distribution of P by EPMA on the specimen containing cyanobacteria-like fossils. Cyanobacterial cells are found (arrow).

の鉱石の中で厚い縞状の、特徴的光沢をしめす鉱石の中からシアノバクテリア様化石集合体が見いだされた。つまり、Fig. 4に示すように、薄片下での観察で、「シアノバクテリア」と推定される化石を多量に含む鉱石のタイプを見いだした。(シアノバクテリアのLyngbya(サヤユレモ属)またはOscillatoria(ユレモ属)の可能性が推定された)。「シアノバクテリア」を含む部分についてEPMA組成面分析を、主だった元素についてマッピングにより行った。つまり、鉄の沈着はほぼ「シアノバクテリア」の形態に沿っている。また他の元素についてもそれは同様

Fig. 6 One dimensional lattice image of {110} planes of goethite in the ore. Ring ED pattern corresponds to very fine-grained granular goethite crystals.

である。鉱物の分布でいえば、鉄鉱物のほかに、ジャロサイト、Fe-P鉱物等が全体に混在して含まれる。そしてFeとAsは正に相関した分布パターンを示し、Sはこれらと逆に相関した。紙面の都合でこれらのデータは別に報告の予定であるが、Pの分布だけFig.5に示す。これは最も生物体に関連したパターンにみえる。つまりPの分布は「シアノバクテリア」の外形・組織と最もよく対応し、生物体由来のPかもしれない。

3.3 TEM 観察、特にゲーサイトの格子像解像および組織観察

この試料のゲーサイト部分を電顕観察した結果、微小グレインおよびランダムな配向に対応するゲーサイトのリング状EDパターンがえられる。Fig. 6にはそのリング状EDパターンに対応した一次元格子像が解像されている。これからグレインがわずかに10nm程度の粒径の微小粒子であり、またランダムな結晶方位で並んでいることがわかる。またFig. 7も、シアノバクテリア様化石を含む鉱石を電顕観察した結果であるが、図のように複雑な組織がみられ、これはゲーサイトとジャロサイトの混合物の鉱物でつくられている組織であることがわかる。つまり、これはなお詳細な検討が必要であるが、植物の組織と対応した組織であろうと推定している。またこれらのなかに、これら鉱物と入り組んだ形でFe-P鉱物(stren-

Fig. 7 TEM image of complicated textures composed of goethite and jarosite found in the iron ore containing cyanobacteria-like fossils..

Fig. 8 TEM image of contained Fe-P mineral containing As in the ore. ED pattern can be interpreted to be strengite. As is contained.

gite?)がみいだされた(Fig. 8). このなかには図中のスペクトルにみられるようにAsがふくまれている.

4. 考察とまとめ

この鉄鉱石生成にあたっての生物の関与は以下のように考察できる.

1. 鉱石そのものがマクロな植物化石集合体の場合があり, これは生物との緊密な関連をあらわす. 少なくとも植物が大きく関与して生成した事はまちがいない.
2. 現在もバクテリア・珪藻によるバイオミネラリゼーションが進行中である事が観察され, これらを起源の一部と推定される鉄磷酸塩鉱物が鉄鉱石中にみいだされたことは, 量的には多くないとしても生物関与が示されている. さらに現在ではほとんど見られないが, 鉄

バクテリアの関与による沈殿も過去には広くあった可能性があり検討中である.

3. 現在, 局所的に植物の根に鉄質の沈殿がみられる. 生物の細胞膜は, 生物種と周囲のpH に依存するが陰イオンの性質をもつことも多いとされる(6-8). このことにより, 鉄質鉱物の沈着を促進している可能性が推定される.
4. $[\text{Fe}^{3+}]$ は他のイオンがあまり含まれない単純な系を仮定すると, pH のわずかのちがいで飽和濃度が大きくちがう. つまり $[\text{Fe}^{3+}] + 3 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3$ の反応で, これ以外に他のイオンがふくまれない系を仮定して, この溶解度積として $K_{\text{sp}} = 10^{-39}$ の値をとると, $[\text{Fe}^{3+}]$ の飽和濃度は

pH = 3では $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/l}$ であるが,

pH = 2では $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ となり, pH により飽和濃度が大きくちがう.

シアノバクテリアなどでは生物活動がわずかに細胞表面をアルカリ化すること9が指摘されており, 飽和に近い条件の溶液では, 細胞表面で, 生物体表面にゲーサイト等を沈着させた可能性が十分推定される.

5. また「シアノバクテリア」化石が産したということは, 現在のストロマトライト形成^{10,11)}に類似して, 碎屑物粒子を粘着・固定・固化する作用が加わっていた可能性が考えられる. 現在の水系で, これらシアノバクテリア等がほとんどみられないということは泉質の変化, 流域環境の変化も大きいと考えられる.
6. 電顕観察下で, みいだされた複雑な組織は植物, 生物組織が関係している可能性もある. 今後, その化石の組織的位置を確定した多くの観察, さらに植物そのものを使つての実験的研究などが必要だろう.
7. しかしすべてが, 生物関与ということではなく, 無機的な結晶核形成もあわさっていたであろうと考えられ, 植物細胞膜表面等でいったん結晶核ができればその後の成長過程には無機的過程の方が大きく働いたと推定できる.
8. またEPMA面分析, EMによる観察から, 組織が不均質な鉱物集合体であること等がわかり, これは無機沈着過程も併せ進行していたと解釈すべきであろう. つまりBIM (Biologically Induced Mineralization) というより沈殿形成に好適なBiologically Induced Micro-Environmentが形成され, そこで沈殿が促進されたということが推定される.
9. 以上を総合すると, この群馬鉄山, またひいてはこれと類似の "bog iron ore" タイプの鉄鉱床は, 無機過程も関与しながら, 生物学的過程が密接に関与して

生成した一種のBio-Ore, 生物関与鉱床であることにまちがいはなからう。

- 10) さらに, 現在の水系では, Feを20-30ppm程度含む鉱泉水でありながら, Feをほとんど沈澱させず, pH値もあまり高くなり下流している。今後, 室内実験とともに, この流域に鉄を沈澱する環境, 植物・バクテリアの生育・繁殖環境を人為的につくり沈澱の再現実験を行えばより明確にこれを実証できるであろう。

謝辞: 鉱泉水の分析は神奈川県温泉研究所, 石坂信之博士に行っていただいた。また新潟大学積雪地域災害研究センターの大木靖衛教授, 渡部直喜博士にも水の分析でお世話になった。無機沈澱生成の化学的条件については新潟大学沢田 清教授に助言をいただいた。また鉱石中の藻類化石の同定にあたって, 筑波大学井上 薫博士, 新潟大学白岩善博博士には助言を頂いた。鋼管開発(株)の星野 薫氏にはこの地域調査にあたっての許可と便宜をはかっていただいた。また原稿の査読者からは貴重な意見を頂いた。この特集号の世話人の金沢大学田崎和江教授にはとりわけお世話になった。これらの方々に心から御礼を申しあげる。

文 献

- 1) Frankel, R. B. and Blakemore, R. P. (eds.) (1991): *Iron Biomineral*. Plenum, New York, 235pp.
- 2) Lowenstam, H. A. (1981): Minerals formed by organisms. *Science*, **211**, 1126-1131.
- 3) 斎藤正次(1949): 群馬鉄山の鉄明礬石褐鉄鉱床調査報告。地質調査書報告第129号, 1-30.
- 4) 本多朔朗(1959): 蘇苔類を交代して生じた褐鉄鉱様物質。鉱山地質, **6**, 29-32.
- 5) 一国雅巳(1966): 秋田鉄山褐鉄鉱床の成因。鉱山地質, **17**, 12-15.
- 6) Crist, R. H., Oberholser, K., Shank, N. and Nguyen, M. (1981): Nature of bonding between metallic ions and algal cell walls. *Env. Sci. Tech.*, **15**, 1212-1217.
- 7) Mahan, C. A., Majjidi, V. and Holcombe, J. A. (1989): Evaluation of the metal uptake of several Algae strains in a multicomponent matrix utilizing inductively coupled plasma emission spectroscopy. *Anal. Chem.*, **61**, 624-627.
- 8) 田崎和江(1996): バクテリアによるイオンの濃度と実験生体鉱物学—環境鉱物学のすすめ。鉱物学雑誌, **25**, 29-48.
- 9) Shiraiwa, Y., Goyal, A. and Tolbert, N. E (1993): Alkalization of the medium by unicellular green algae during uptake of dissolved inorganic carbon. *Plant and Cell Physiol.*, **34**, 649-657.
- 10) Walter, M., Bauld, J. and Brock, T. D. (1976): Microbiology and morphogenesis of columnar stromatolites (Conophyton, Vacerrilla) from hot springs in Yellowstone National Park. In Walter, M. (ed.), *Development of Sedimentology*, **20**, Stromatolites, 273-310.
- 11) 赤井くるみ・黒川勝己・赤井純治(1995): 温泉中で生成しているストロマトライト。地球科学, **49**, 292-297.