海洋に産する鉄-マンガン団塊の成長機構*

竹松 伸†

Mechanisms for Growth of Marine Ferromanganese Nodules

Noburu Takematsu‡

Abstract

Megascopically, nodules are composed of nuclei and concentric shell layers. The hard surface of nuclei is necessary for the start of nodule formation. The concentric shell layers are formed by cyclic embedding of nodules in the sediment. During their embedding, 10 Å manganates are precipitated diagenetically from interstitial water, which are rich in manganese. During their exposure in bottom water, vernadite is formed hydrogenetically, of which concentration of manganese is almost equal to that of iron. Microscopically, concentric shell layers have a zonal structure which is classified as columnar, laminated, mottled, massive and compact. The columnar and mottled zones are the most abundant, and the former is observed in the nodules of hydrogenetic origin and the latter is in those of diagenetic origin. The zonal structure is considered to be formed as follows. When manganese oxides are precipitated, the pH in the micro-environment is lowered and further oxidation of Mn^{2+} is inhibited. During the low pH, hydrated iron oxides and silica are precipitated. After restoration of the initial pH, manganese oxides can again precipitate. Whether ferromanganese concretions are of biological origin or of physicochemical origin is the crux of the problem. Further, there has been a debate on the origin of nodules between procaryotic (bacterial) and eucaryotic (foraminiferal) stromatolites. Although sessile benthic organisms such as foraminifera may prevent cracking of nodules and sediment feeders may move nodules, the direct involvement of these organisms in the growth of nodules is questionable. On the other hand, manganese oxidizing bacteria may contribute to the growth of nodules.

1. はじめに

深海底にはジャガ芋のような鉄-マンガン酸化物の団塊 (nodule) がごろごろ転がっているし、海山の山頂や山腹および熱水域には皮殻状の鉄-マンガン酸化物のクラスト (crust) が存在する。団塊の多くは堆積物表面に存在するが、堆積物中深く埋没して存在するものも稀ではない。また、海台や海山の山頂部には、団塊とクラストの合いの子のペーブメント (pavement; 敷き詰められ

た団塊の間隙をクラストが埋めているもの) がしばしば存在する。これらのことはよく知られているが、バルト海のような浅海底にもまた五大湖のような湖底にも団塊やクラストが豊富に存在することは余り知られていない (Winterhalter, 1980; Dean and Ghosh, 1980)。日本では、琵琶湖においてその存在が報告されている (Takamatsu *et al.*, 1985)。

陸地にも、海産の鉄-マンガン団塊およびクラストが、化石として存在する。マンガン鉱床として世界的に有名なウクライナのニコポリとチアツラ・マンガン鉱床 (Nikopol and Chiatura manganese ore deposits) は、漸新世 (24.6 百万年前) に、現在のスコットランドのファイン湾と同じような環境で生成したものと考えられている

* 1995 年 6 月 15 日受領 ; 1996 年 8 月 13 日受理

† 理化学研究所 ; 〒 351-01 和光市広沢 2-1

‡ The Institute of Physical and Chemical Research (RIKEN), Hirosawa 2-1, Wako, Saitama, 351-01 Japan

(Varentsov and Rakhmanov, 1980). 現在のファイン湾には、マンガンの酸化物と炭酸塩の団塊が共存している (Calvert and Price, 1970). オーストラリアのカーペンタリア湾にあるグルート・アイランド島には、白亜紀後期の海進 (transgression) の際に、浅海において沈殿したマンガン酸化物の鉱床が存在する (Ostwald, 1988). また、インドネシアのティモール島には、現在の深海産鉄-マンガン団塊に相当する白亜紀の化石の団塊が産する (Margolis *et al.*, 1978). 最古のものは、先カンブリア紀の沿岸産ストロマトライト (stromatolite) で、南アフリカのボツワナで見つかっている。マンガンの鉱物はパイロルーサイト (β - MnO_2) とエンスータイト (γ - MnO_2) である (Jenkyns, 1977).

このように鉄-マンガン団塊は太古から存在するが、現在の深海底堆積物の表面に存在する団塊が、成長を開始したのは化石の団塊に負けず劣らず遠い昔のことである。浅海産の団塊およびクラストの成長速度は $10\text{--}10^3 \text{ mm}/10^3 \text{ 年}$ と見積もられているが (Manheim, 1965), 深海産のそれは $1\text{--}10^3 \text{ mm}/10^6 \text{ 年}$ と報告されている (Finney *et al.*, 1984). したがって、例えば、成長速度が $1 \text{ mm}/10^6 \text{ 年}$ の直径 5 cm の団塊は、 2×10^5 百万歳ということになり、漸新世には成長を開始したことになる。今、団塊の成長は一定として単純に計算したが、団塊を真っ二つに割った断面には木の年輪に似た同心円状の模様が存在し、成長が一定でなかったことを示す。どのような沈殿環境の変化がこの模様を作ったのであろうか。また、同心円模様の中心には玄武岩の岩屑、固結した火山灰 (凝灰岩) の破片、古いマンガン団塊の破片などの核が存在する。これらの核は団塊の成長開始にどのような役割を果たしたのであろうか? 団塊の成長は純粋に無機的に進行したのであろうかそれとも微生物が関与したのであろうか?

2. 形態および内部構造

鉄-マンガン酸化物は、団塊、クラストおよびそれらの合いの子であるペープメントの形態で存在することは既に述べた。これは1番大きな形態の違いであるが、クラストは、地形的高まり (海山の山頂や山腹、海台、熱水域の小丘など) のように、平らな海底に比べて流れが速く、露岩や固結した堆積物のような広くて硬い表面が存在す

る場所に産する。ペープメントは、最初団塊が成長し、その場所が隆起するなど環境が変化して流速が速くなった場合に生成すると考えられる。

海洋に産する鉄-マンガン団塊およびクラストは、その起源により、海水起源 (hydrogenetic or hydrogenous), 酸化的続成起源 (oxic diagenetic), 亜酸化的続成起源 (sub-oxic diagenetic) および熱水起源 (hydrothermal) の4つの端成分に分類され、それぞれ特徴ある化学および鉱物組成を持っている。詳細については、Takematsu *et al.* (1989), 竹松 (1994), 竹松・佐藤 (1995) およびこれらに引用されている文献を参照されたい。団塊およびクラストの表面組織 (肌理) (surface texture) が滑らかであるか粗いかは、成因との関連において重要である。海水起源の団塊の表面は一般的に滑らか (smooth) である。しかし、海山の頂上や山腹に存在する海水起源の団塊やクラストのそれは大仏様の頭のようにでこぼこしている (mam-milated or botryoidal). 続成起源の団塊の表面は、内部構造を反映して、ざらざらして粗い (rough or gritty). ここでは、団塊の成長機構を考察するために、まず団塊の形態および内部構造について述べる。

2.1. 形態および表面組織

調査・研究の初期には、マンガン団塊の形態をジャガ芋、砲丸、ぶどう、キイチゴ、ハンバーガー、カリフラワーなど具体的なものを拠り所に記述したが、Meylan (1974) 以来、団塊の大きさ、形状および表面組織 (肌理) に基づき分類するのが一般的になった (Table 1). [] 内は形状を、接頭辞は大きさを、接尾辞は表面組織をそれぞれ表す。例えば、s-m[S,E,P]r は、大きさが小さいから中間の間 (s-m), 形状は球体と楕円体が合体した形 ([S,E,P]), 表面組織が粗い (r) 団塊であり、m-l[E]_{r-b} は、大きさは中間から大きい間 (m-l), 形状は楕円体 ([E]), 表面は頂面 (top) が滑らか (s) で底面 (bottom) が粗いからブドウの房状の間 (r-b) の団塊である。

この他に、湖や浅海には、コーヒー茶碗の受け皿の形 (saucer-shaped) をしたものとか岩石が鉢巻を巻いたりあるいはスカートを履いたような形 (girdle-shaped or skirted) をしたものが存在する。受け皿は堆積物の上に伏せた状態で、鉢巻あるいはスカートの位置は堆積物-海水の境界あるいはその少し上に相当する。

しかし、団塊の形を最終的に決める要因は複雑で、良

Table 1. Classification of nodules based on size, morphology and surface texture (Meylan, 1974).

Prefix: nodule size	
s = small	= < 3 cm
m = medium	= 3-6 cm
l = large	= > 6 cm
Primary morphology	
[S]	= Spheroidal
[E]	= Ellipsoidal
[D]	= Discoidal (or tabular-discoidal form)
[P]	= "Poly" (coalespheroidal or botryoidal form)
[B]	= Biological (shape determined by tooth, vertebra or bone nucleus)
[T]	= Tabular
[F]	= Faceted (polygonal due to angular nucleus or fracturing)
Suffix: surface texture	
s = smooth	(smooth or microgranular)
r = rough	(granular or microbotryoidal)
b = botryoidal	
Examples:	
l[D]b	= large discoidal nodule with botryoidal surface
m-l[E] ^s _{r-b}	= medium to large ellipsoidal nodules with smooth tops and rough to botryoidal bottoms

く分かっていないことが多い。団塊の形態は、1) 鉄-マンガン酸化物が付着する基質 (核: 岩石の碎屑片, 古い団塊の破片, 固結した火山灰, 化石など), 2) 物理的環境 (堆積物との相対的位置: 堆積物中に埋没しているか, 半没の状態か, その上に乗っているかなど, 地形的位置, 底層流の速さ, 堆積物の種類と供給速度, 底棲動物の活動など), 3) 化学的環境 (元素の供給源と供給速度, 酸化-還元電位, 微生物の活動など) によって支配される。

2.2. 巨視的な内部構造: 核 (nucleus) と“年輪” (concentric shell structure)

ほとんど全ての団塊には核が存在する。団塊は、核を中心として、不規則ではあるが断面が木の年輪のような同心円状の成長を示す。したがって、団塊は、核となる物質の硬い表面で成長を始める。Burns and Burns (1975) は、核と鉄-マンガン酸化物層との境界をマイクロプローブ・アナライザーで調べ、鉄-マンガン酸化物の周期的な沈殿の開始前に、しばしば水和鉄酸化物が核を覆っている、と報告している。この鉄酸化物は、 Mn^{2+} の酸化を促進すると考えられている。

核となる物質は、玄武岩や火山性の岩屑, 固結した火山

灰 (凝灰岩) や堆積物の破片, 古いマンガン団塊の破片などである。生物起源の化石 (サメの歯, クジラの骨や耳石など) が核となる場合は少なく、高々数パーセントである (Halbach *et al.*, 1988)。明確な核が存在しない場合にも“年輪”から中心は明らかで、最初の核が化学的に不安定で、鉄-マンガン酸化物によって置換された可能性がある。球体状や楕円体状のように形が単純な場合には、核が1つのことが多い。しかし、合体状 (P-type) の場合には、核が2つまたはそれ以上存在することが多い。その場合には、最初それぞれの核を中心にして“年輪”が成長し、ある時期からそれらを包むような“年輪”が成長する。

“年輪”の幅は広くなったり狭くなったりするが、大部分は閉じている。しかし、中には“年輪”が中断しているものがある (Fig. 1)。これは団塊が何回か回転した証拠とされている (この図の場合には、相対的に黒く見える層は、Fe 濃度が高く、海水起源である (vernadite) ので、少なくとも4回団塊が海水に曝されたことを示している)。木の年輪は主に冬期と夏期の成長速度の相違に基づくが、団塊の“年輪”はそれと同時に元素組成が異なる。数倍の反射顕微鏡下で、白く見える部分は Mn の濃

Fig. 1. A discoidal nodule from Valdivia site VA-13/2, centered at 9°25' N, 146°00'W, which is located within the manganese nodule belt between the Clarion and Clipperton fracture zones. White arrows with numbers 1 to 4 point to hydrogenetically grown dark layers of different age indicating a repeated turnover of the nodule (von Stackelberg, 1988).

度が高く (10 Å manganate), 灰色の部分は Fe の濃度が高い (vernadite). 前者は続成起源の要因が強く, 後者は海水起源の要因が強い. 黒い部分はマンガンおよび鉄の濃度が低く, ケイ酸塩を主体とする部分である. ただし, 年輪状層構造が顕著ではなく, 比較的均質な団塊もかなり存在する.

2.3. 微視的な内部構造: 累帯構造 (zonal structure)

巨視的には一見均一に見える“年輪”の1つ1つの層は, 百倍前後の反射顕微鏡下では, 反射率を反映して複雑なコロフォーム (colloform) 様累帯構造を持ち, 化学組成も鉱物組成も不均一である. 百倍前後の顕微鏡下で均一に見える層の厚さは 0.1 mm を超えることは稀で, 普通 0.001 mm あるいはそれ以下である. しかも, 累帯模様は複雑である. しかし, かなりの規則性あるいは周期性が存在する. それはまたマンガン団塊の成因, 鉱物および化学組成と関連性を持つ. Foster (1970) はこれらの累帯模様を円柱状 (columnar), 積層状 (laminated), 圧縮状

(compact), 斑紋状 (mottled) および等質塊状 (massive) の五つの形態に分類した. 出現頻度は円柱状と斑紋状が大半を占めている.

円柱状 (columnar) および丸みを帯びた累帯模様は, 海水起源の団塊に特徴的で, 全体的には灰色を呈し, 鉱物は vernadite ($\delta\text{-MnO}_2$) である (Fig. 2a). 累帯模様の相対的に黒い部分は, 非晶質の $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ やケイ酸塩が濃縮しているところである. 同様の模様は海山上に存在するクラスト中にも見られる. なお, 断面は団塊の中心を通る団塊の成長方向の面を取るのが普通である.

積層状 (laminated) 累帯層に分類される層が, 海水起源の団塊中に存在する (Fig. 2b). この層は, 鉱物組成や化学組成は円柱状累帯層と同じであるが, 円柱状の累帯があまり発達せず短く, 横方向の層の発達が比較的顕著である. この層はストロマトライト様 (stromatolitic) 層とも呼ばれる. ストロマトライトはラン藻類の周期的活動により生じたラミナ状の構造を持つ石灰岩の塊であるが, この形態の類似からマンガン団塊の生成に微生物が関与していると主張している研究者もいる (Thiel and Schneider, 1988).

斑紋状 (mottled) 累帯模様あるいは樹木状 (dendritic) 累帯模様は, 続成起源の団塊に共通の微細構造である (Fig. 2c). 反射率が高く白く見える部分は 10 Å manganate で, より灰色の部分は非晶質の鉄酸化物およびケイ酸塩に富んだ基質であり, 暗く見える部分は空隙か透明な鉱物である. 成長方向に垂直な断面には不規則な同心円状模様が疎に分布しているパターンが見える (Fig. 2d).

等質塊状 (massive) 層は Mn 濃度の高い 10 Å manganate で構成され, 主に亜酸化的続成起源の団塊中に出現する (Fig. 2e および 2f; 真ん中の部分). 等質塊状層には生物の破片が点在し, 堆積物中で生成したことを示唆する. この層を多く含む団塊の成長は速く, ペルー海盆産の団塊では $160 \text{ mm}/10^6 \text{ 年}$ の成長速度が報告されている (Reyss *et al.*, 1982). このことは間隙水からの Mn の供給速度が速かったことを示す. 一般的な成長速度は, 海山上の海水起源のクラストでは $\sim 1 \text{ mm}/10^6 \text{ 年}$, 深海産の海水起源の団塊では $5 \text{ mm}/10^6 \text{ 年}$ 以下, 続成起源の団塊では $5\text{--}50 \text{ mm}/10^6 \text{ 年}$ とされている. 酸化的続成起源の団塊は亜酸化的続成起源のものより成長速度は遅い.

海水起源の団塊は, 圧縮状 (compact) 層と呼ばれる介

Fig. 2. Microscopic internal textures at magnifications about 100X. (a) columnar (Sorem and Fewkes, 1977); (b) laminated (stromatolitic) (Sorem and Fewkes, 1977); (c) mottled (dentritic): a cross-section parallel to the growth direction (Halbach and Puteanus, 1988); (d) mottled (dentritic): a cross-section nearly perpendicular to the growth direction (Halbach and Puteanus, 1988); (e) massive (Halbach and Puteanus, 1988); (f) massive (Sorem and Fewkes, 1977); (g) compact (Sorem and Fewkes, 1977); (h) layered (Usui and Nishimura, 1992).

在層を含んでいることがある (Fig. 2g; 白く見える部分). 圧縮状層の特徴は, 等質塊状 (massive) 層と同じように反射率が高いが, 等質塊状層との相違は非晶質であり, Fe の濃度が高いことである. 普通, 反射率の高い層は Mn 濃度が高く Fe 濃度が低い, 圧縮状層の場合には空隙率が低く密度が高いために反射率が高くなっている (マンガン団塊の空隙率は非常に高く, 平均的には 58% 前後である). 圧縮状層は, 底層流が弱くなり, 団塊の成長が穏やかな時期に生成したと考えられている (Halbach and Puteanus, 1988).

最後に, 熱水起源のクラストは層状 (layered) の構造を持つ (Fig. 2h). これは, 熱水の供給が周期的に繰り返したことを示している. Usui and Nishimura (1992) は, この層を laminated structure と呼んでいるが, Foster (1970) の命名と重複するので, ここでは試みに layered (層状) とした.

纏めると, 大まかに言って, 円柱状, 積層状および圧縮状は海水起源の団塊に, 斑紋状 (樹木状) および等質塊状は熱成起源の団塊に特徴的である. しかし, これらの模様は典型的なものであって, 変種やいろいろな組み合わせが存在する.

3. 鉄-マンガン団塊の成長機構

ある狭い範囲を見たとき, 団塊のサイズが小さいものから大きいものまで連続的に変化している場合は少なく, サイズは意外に揃っている場合が多い (Sorem *et al.*, 1979; Finney *et al.*, 1984). 団塊のサイズが揃っている海域は, 無堆積域かあるいは新しい団塊が連続的に成長する機構を欠いた場所という説があるが (Heath, 1979), サイズが揃っているということは, 団塊の核となる物質がある一時期に供給あるいは準備されたことを示唆している.

von Stackelberg *et al.* (1988) によれば, クラリオンとクリッパートンの両断裂帯に挟まれたマンガン団塊の豊富な, 所謂マンガン団塊ベルト (manganese nodule belt) では, 中新世の約 12 百万年前に南極底層水 (Antarctic bottom water) の活発な流入により細かい堆積物が洗い流され, 残った粗い粒子や固結した堆積物の破片が核となって団塊の成長が始まったという. 火山性の岩屑が核となっている場合には, 火山の爆発に伴って団塊の成長

が始まった可能性がある. 海丘や断裂帯のような地形的高まりにおいて露出している火山性岩石が, 浸食および風化によって細粒化され, 海盆に運ばれ, 団塊の核となる. 火山性岩石を覆って存在する鉄-マンガンおよび燐灰石のクラストが, 剥げ落ちてばらばらになり, 核となる可能性もある. 古い団塊の破片が核となっている場合には, 海水起源 (hydrogenetic) のものが圧倒的に多い. その場合には, 地形的高まりにおいて生成した団塊に脱水による収縮の結果割れ目が生じ, それらが乱泥流などにより海盆にばら蒔かれ, マンガン団塊が成長を開始する (Rehm and Puteanus, 1988). また, 団塊のサイズ分布に 2 つの山がある場合には, 異なる 2 つの時期に海底に核となる物質がばら蒔かれた可能性がある.

核の重要性に関して, 大変興味深い説が存在する (von Stackelberg, 1988). 堆積物中には微細マンガン団塊 (manganese micronodules: ~ 1 mm) が存在するが, 所謂マンガン団塊 (macronodules: > 5 mm) との間にサイズの不連続 (gap) がある. 所謂マンガン団塊は, 比較的大きい核を持って成長を開始するので, 底棲生物によって堆積物表層に持ち上げられ, 成長を続ける. 一方, 微細マンガン団塊は小さすぎて底棲生物の標的にはならず, 堆積物表面に持ち上げられることなくその場に置き去りにされ, それ以上成長しない.

団塊の“年輪”は団塊の成長環境の変化を示している. 団塊の成長速度を $2.5 \text{ mm}/10^6$ 年とすると, 直径 5 cm の団塊は, 成長に 1 千万年掛かる. この間にどのような環境の変化が起こったのであろうか. また, 年輪の間隔を $0.1 \sim 1 \text{ mm}$ とすると, 成長速度を $2.5 \text{ mm}/10^6$ 年として, それは 4 $\sim$ 40 万年に相当する.

まず考えられるのは, プレート・テクトニクスによるプレートの移動である. 太平洋の場合, 東太平洋海膨で出来たプレートは北西の方向に移動する. 移動速度を $10 \text{ cm}/\text{年}$ とすると, 1 千万年の間にプレートは 1 千 km 移動する. 移動する間に, 元素を海底に運ぶ沈降粒子の原料となる海洋表層の植物プランクトンの種類も量も変化する. 底質が石灰質軟泥の場合には, マンガン団塊は生成し難い (Boyle, 1983; Thomson *et al.*, 1986). また, プレートの湧きだし口から離れるに従って, プレートが冷却・収縮し, 水深が深くなる. その結果, 生物起源の炭酸塩は溶解し, 団塊の成長環境が変わる. この他, 火山活動や熱水活動が考えられる.

しかしながら、“年輪”の周期性を考えると、団塊が堆積物で覆われていたか海水に曝されていたかが、その形成の主因であろう。すなわち、“年輪”形成は、続成起源の要因と海水起源の要因が周期的に支配したことに起因する。気候変動に伴う海洋表層の生物生産や底層流の変動も、“年輪”形成の要因の可能性がある。海洋表層の植物プランクトンの種類と量の変化は、沈降粒子を原料とする続成起源の団塊の“年輪”に影響すると考えられる。団塊を覆っている堆積物を除く過程としては、底層流の強化および底棲生物の活動が考えられる。底棲生物による団塊の“回転 (turnover)”あるいは“持ち上げ (lifting)”は、団塊の堆積物表面への生き残り機構のみならず (Menard, 1964; Piper and Fowler, 1980; von Stackelberg, 1984)、年輪の形成にも重要な役割を果たしている、と考えられる。

続成起源の団塊は、準液体 (peneliquid or sediment water boundary layer) と呼ばれる堆積物に覆われている。海流が強くなれば、準液体層は運び去られて、団塊の生成環境は続成起源から海水起源の方向に変化し、団塊中の Fe の濃度は Mn に比べて高くなり、団塊の成長速度は遅くなる。Sorensen and Fewkes (1979) は、団塊の成長が遅くなった層をハイエイトス (hiatus; 堆積間隙または堆積中断) として、団塊の深さ方向のハイエイトスの頻度分布を報告した。Glasby (1986) は、このハイエイトスは気候変動の結果起こった底層流の変化に起因すると主張した。主な気候上の事象は、37, 26, 15.5, 5.5-3, 4.7-4.3, 4.25-3.95 (海面水温の著しい上昇), 3.95-3.35 (長くて顕著な寒冷化), 3.35-0.7 (17 万年周期の海面水温の変動) および 0.7 (11 万年周期の海面水温の変動) 百万年前に起こった。この他に、約 12 百万年前の中新世の地質的不整合に対応する南極東部における氷帽の著しい発達、約 3.5 百万年前の南極西部の氷冠の形成や最近の氷期と間氷期の気候変動が存在する。

Mangini *et al.* (1990) も、“年輪”形成は気候変動に伴う底層流の強化に起因すると述べている。海底堆積物のボーリング・コアを調べると、ハイエイトスと呼ばれる境界がしばしば存在する。これは流れが強くなり堆積が中断した時期を示している。太平洋では、中新世から鮮新世へかけてのハイエイトスがよく知られている。これは南極底層水 (Antarctic bottom water) の活発な流入に起因すると推定されている。また、堆積物中には、再食

(reworking) のあった証拠が残されている。再食は、堆積物の再分布や混合を意味するが、その原因は底棲生物の活動と共に底層流が強くなったためと考えられている。

微細な累帯構造の形成機構については、上記の“年輪”の形成要因のより周期の短い変動として説明できないことはない。例えば、底棲生物によって、団塊を覆っている堆積物が時々ま除かれる (Paul, 1976)。しかし、次のような興味深い説が Halbach *et al.* (1988) によって提案されている。

マンガン酸化物の沈殿生成は、次式によって表わされる:

しかし、Diem and Stumm (1984) によれば、 Mn^{2+} は実際には、酸化を促進する固体表面が存在しなければ何年間も酸化されず、次のような吸着反応が必須である:

いずれにしろ、マンガン酸化物が沈殿すると、溶液は酸性になり、マンガン酸化物のさらなる生成は阻害される。一方、鉄酸化物やケイ酸塩は pH が低くても沈殿する。マンガン酸化物は溶液の混合・拡散により pH が高くなるまで沈殿しない。このようにして、Mn 濃度の高い層と Fe およびケイ酸塩濃度の高い層との互層が形成される。

これは無機起源説であるが、生物起源説でも同様に、Mn 濃度の高い層と Fe および Si 濃度の高い層の互層の形成を説明できる。マンガン酸化バクテリアについては後に述べるが、海洋環境にはかなり普遍的に存在する。東海大学海洋科学博物館の地下海水給水系に棲息するマンガン酸化バクテリアにマンガン酸化物を作らせると、10 Å manganate が生成するが、pH 6.3 で Mn^{2+} の酸化が止まる (Takematsu *et al.*, 1988)。マンガン酸化バクテリアは、マンガンの酸化を触媒し、反応速度を高めるが、反応は上記の無機的反応と全く同じである。したがって、無機起源説が主張する Mn に富む層と Fe に富む層との互層の形成は、生物起源説でも説明可能である。

マンガン団塊の存在は、堆積物の堆積速度によって左右される。臼井ら (1987) によれば、中央太平洋海盆北部・中部では、海水起源の団塊の存在は堆積速度が $2 \text{ mm}/10^3$ 年以下の海域に限られる。また、続成起源の団塊は堆積速度が $2-5 \text{ mm}/10^3$ 年の海域に存在し、堆積速度が $5 \text{ mm}/10^3$ 年以上のところには存在しない。同様な現象

は、DOMES Sites A, B および C でも観測されている (Piper *et al.*, 1979). この現象は、次のように説明されている。もし、堆積速度が非常に高ければ、核となり得る物質は、それらが団塊になる前に埋没してしまう。もし、堆積速度が遅過ぎれば、それは底棲生物の餌となる物質の供給が少ないことを意味し、団塊は彼らによって持ち上げられることなく埋まってしまう (Menard, 1976)。

4. 鉄-マンガン団塊およびクラストの生成に生物は関与しているか?

4.1. 有孔虫・ストロマトライトとバクテリア・ストロマトライト

既に述べたように、鉄-マンガン団塊の成因には、生物起源説と無機起源説があり、論争が繰り返されてきた。また、一口に生物起源説といっても単純ではなく、団塊の生成に対する寄与も千差万別のものが含まれている。例えば、団塊には多くの有孔虫が棲息していて、膠着性の物質を分泌し、いろいろな生物起源の粒子を集め、外殻 (tests) を作り、団塊の割れ目を埋めている。この事実を、ある研究者は、有孔虫は団塊の崩壊を防いで団塊の成長に寄与していると解釈し、またある人は、単に自分を外敵から守るため割れ目を利用しているだけと考える、といった具合である。

鉄-マンガン団塊に対する生物の役割としては、1) 団塊の成長への寄与、2) 元素の濃集・沈殿への関与、3) 団塊が堆積物に埋没しないように持ち上げることなどが考えられる。1) および 2) に対しては、バクテリア、菌類、原生動物などが、3) に対しては、ベントス (底棲無脊椎動物) や魚類の関与が考えられる。そうすると、生物起源説の支持者は、大雑把に、真核生物 (原生動物など) 派 (Graham, 1959; Graham and Cooper, 1959; Greenslate, 1974; Dugolinsky *et al.*, 1977; von Stackelberg, 1984) と原核生物 (バクテリアなど) 派 (Ehrlich, 1963, 1966, 1968, 1971; Trimble and Ehrlich, 1968, 1970; Burnett and Nealson, 1981) に分けることができる。

Graham (1959) はマンガン団塊が有機物を 1% 程度含んでいることに注目し、海底に棲んでいる生物 (bottom dwelling organisms) が、金属と錯体を形成している有機物を摂取し、有機物部分を代謝し、遊離した金属イオンを

生物の中あるいは近傍に沈殿させる、という説を提出した。次いで、Graham and Cooper (1959) は、微細マンガン団塊中の有孔虫に注目し、有孔虫が出す蛋白質に富む分泌液が海水から微量元素を抽出できる生物群 (a colony of organisms; バクテリアなど原核生物を想定か?) の成長を促進する、という仮説を提案した。しかし、団塊上に定着している生物が、微量元素を濃集するという直接的証拠はない。

Greenslate (1974) は、光学および走査型電子顕微鏡で団塊を調べ、団塊には底棲有孔虫、避難所を作る生物などが数多く棲み、団塊の物理的構築に活躍していると主張した。例えば、底棲有孔虫が作ったチューブやドーム、団塊に棲んでいた生物の死骸などは、団塊の成長 (鉄-マンガン酸化物の沈殿) に従って埋没し、生物由来の構造が団塊の中に保存される。そして、団塊の互層をなす内部構造は、成長と衰退 (生と死) の期間が交互にきた有孔虫のストロマトライトであると示唆している。それ以来、底棲原生動物 (benthic protozoans) は、生きている時も死んだ後も、マンガン団塊の形態や化学に重要な役割を果たしていることが指摘されてきた (Dugolinsky *et al.*, 1977; Margolis *et al.*, 1979; von Stackelberg, 1984)。

団塊上あるいは割れ目中の原生動物は、膠着性の蛋白様物質を分泌し、海綿の針骨、放散虫の殻、有孔虫の骨格や同様な生物起源の粒子を集めて外殻 (tests) を作る。彼らは、死んだ後、マンガン酸化物で充填され、ついにはチューブ (外殻) 自体もマンガン酸化物で置換される。置換された原生動物のチューブは、Mn, Cu および Ni の濃度が高く、Fe および Co のそれが低い (この化学組成は、続成起源の団塊の特徴であるから、原生動物とは無関係である)。しかし、変質や置換前は、原生動物の死骸を多く含んでいる層は、シリカ、Fe, Al, Mg および堆積物由来の元素の濃度が高い。多量の生物と生物由来の物質を組み込んだ層は、マンガン酸化物の鉱物を選択的に沈殿させる場所として機能する (Margolis *et al.*, 1979)。このように、底棲の有孔虫など原生動物は、団塊の構造や組成あるいは成長速度に影響を与えているように見える。しかし、底棲の有孔虫など原生動物は、マンガン団塊の生成に必須であろうか? 彼らは、団塊を住処とする単なる利用者としてあるいは鉄-マンガン酸化物の希釈者として、受動的役割を果たしているに過ぎないのはいか、という疑いは依然として残されている。

次は、団塊の生成への原核生物（バクテリアなど）の寄与である。Monty (1973) は、Margolis and Glasby (1973) が報告した団塊中の微細層構造はバクテリアの周期的成長がもたらしたストロマトライト (bacterial stromatolite) である、と主張した。その後、Burnett and Nealson (1981) は、微生物を考慮して注意深く採取・保存した団塊の表面を光学および電子顕微鏡を用いて調べ、団塊のぶどうの房状 (botryoidal) 部分の表面を覆っている有機物フィルムに伴って、多様なフィラメント状や球状のバクテリアの構造様式が存在することを見出した。

更に、Burnett and Nealson (1983) は、団塊のぶどうの房状部分の表層の断面と横断面をエネルギー分散型 X-ray 検出器で分析し、Al, Si, Mn および Fe の濃度分布図を作成した。その結果、Mn および Fe の表面濃度の分布は、微生物の大きさと形のそれと一致した。また、団塊表面を覆う沢山の微生物のような物体と Mn および Fe の濃度の一致は、微生物がこれらの金属の選択的な添加あるいは除去に関与していることを示唆した。もし、金属の添加が無機機であれば、ぶどうの房状部分の表面の Mn および Fe の分布はもう少し均一であることが期待される、と言う。ここまでは、有孔虫・ストロマトライトとバクテリア・ストロマトライトの信憑性の優劣はつけがたい。しかしながら、マンガン酸化バクテリアに関する研究はかなり進んでいる。

4.2. マンガン酸化バクテリア

4.2.1. 鉄-マンガン団塊中のマンガン酸化バクテリア

マンガン団塊中のバクテリアが、 Mn^{2+} を酸化する能力があるかどうかを科学的に最初に調べたのは、Ehrlich (1963) であろう。彼は、団塊には Mn^{2+} を酸化するバクテリアのみならず、 MnO_2 を還元するバクテリアも存在することを見出した。また、酸化物に吸着された状態の Mn^{2+} が酸化され易いことを見つけた。その後、彼は、団塊からマンガン酸化バクテリア (Arthrobacter No. 37) を単離し、 Mn^{2+} の酸化は酵素が関与する酸化であることを証明した (Ehrlich, 1968)。

マンガン団塊中に棲息するバクテリアの数も調べられている。Ehrlich *et al.* (1972) によれば、彼らは約 70 個の団塊を調べたが、東太平洋、中部太平洋および大西洋の団塊中のバクテリアの総数は、それぞれ、約 10^5 , 10^4

および 5×10^3 /g であった。また、太平洋の団塊中のマンガン酸化バクテリアのバクテリア総数に対する割合は約 15% であり、マンガン酸化物を還元するバクテリアの割合はマンガン酸化バクテリアのその 3~4 倍であった。ただし、これは用いた培地で生育したバクテリアの場合で、その培地が団塊中のすべてのバクテリアの検出に万能ではない (と言うよりむしろ、ごく一部のバクテリアしか検出できない) ことを考慮する必要がある。また、高压が必要なバクテリアは生育しないことも念頭に置く必要がある。

Schüt and Ottow (1978) は、汚染を排除して中部太平洋から採取した 6 個の団塊中のマンガン酸化バクテリアを、試料採取後 4 週間以内に調べた。バクテリア総数は団塊の上部、下部および中心部で余り変わらず、 $1 \times 10^5 \sim 3 \times 10^7$ /g の範囲にあり、マンガン酸化バクテリアの数は $10^3 \sim 10^6$ /g の範囲であった。分離・調査された 67 個のマンガン酸化バクテリアは、グラム陰性、好氣的、酸化酵素やカタラーゼを産生する桿菌で、*Pseudomonas* と *Aeromonas* に分類された。団塊の中心部までマンガン酸化バクテリアが存在したことは、団塊の空隙率が高いこと (平均 58%) を考慮すれば不思議ではない。Ehrlich *et al.* (1972) の調べた採取直後の団塊でも、団塊の中心部までマンガン酸化バクテリアが棲息しているものが存在した。ただし、彼らは、団塊を保存中に、バクテリアが団塊の中心部に侵入することも報告している。Ghiorse and Hirsch (1982) は、バルト海産の鉄-マンガン団塊から Fe と Mn を沈殿させる菌糸出芽バクテリア (hyphal budding bacteria) を分離し、その性質を調べ、このバクテリアが団塊の生成に関係している、と主張している。

4.2.2. 海洋環境におけるマンガン酸化バクテリアの分布

マンガン酸化バクテリアは、深海の熱水噴出口から砂漠の岩石の表面まで、至る所に存在する。身近な所では、土壌は云うまでもなく、水田 (Wada *et al.*, 1978)、温泉 (Hariya and Kikuchi, 1964) などに棲息する。ここでは、海洋環境で観測されたマンガン酸化バクテリアについて述べる。マンガンバクテリア全般については、優れた総説や単行本が出版されているので、それらを参照されたい (Ehrlich, 1981; Ghiorse, 1984; Nealson, 1983)。

Emerson *et al.* (1979) は、ブリティッシュ・コロンビア

のサーニッチ入江の水深 130 m に発達する O_2 - H_2S 境界層において、 Mn^{2+} の酸化速度定数を測定した。観測値が実験室で測定される無機的な酸化定数の値より 5 桁大きいことを見つければ、それはバクテリアの触媒作用に起因すると推定した。その後、Emerson *et al.* (1982) は、サーニッチ入江において、放射性トレーサー ^{54}Mn を用いてマンガンの酸化を調べ、バクテリアに対する毒を加えるとそれが阻害されることを示した。また、境界層の粒子を電子顕微鏡を用いて調べ、バクテリアが作るマンガン酸化物に特徴的な構造を持つことを明らかにした。Tebo *et al.* (1984) も、同様な実験を、サーニッチ入江に加えてノルウェーのフラムバレン・フィヨルドにおいて行い、バクテリアによる Mn^{2+} の酸化は前者より後において顕著であることおよび $Co(II)$ の沈殿もバクテリアの触媒作用によることを報告している。Edenborn *et al.* (1985) は、セントローレンス河口のローレンシア海溝 (水深 335 m) において、間隙水からの $Mn(II)$ の沈殿に対するバクテリアの寄与を明らかにするため、堆積物中のマンガン酸化バクテリアの鉛直分布を調べた。マンガン酸化バクテリアの数は、深さと共に堆積物が還元になるに従って減少したが、酸化的な堆積物表層では 2.2×10^3 /g であった。Ehrlich *et al.* (1972) によれば、深海堆積物中のマンガン酸化バクテリアの数は $10^3 - 10^5$ /g であるから、ローレンシア海溝の表層堆積物中のマンガン酸化バクテリアの数は、深海堆積物中のその少ない方に相当する。

沿岸ばかりでなく、外洋や熱水域においても、マンガン酸化バクテリアの媒介による Mn の海水からの除去が観測されている。Balistreri *et al.* (1981) や Hunter (1983) は、微量元素の海水からの除去は沈降粒子の表面を覆っている有機物に支配されていると結論した。しかし、Cowen and Silver (1984) および Cowen and Bruland (1985) は、東部太平洋において、沈降粒子、懸濁粒子および極表層堆積物を採取し、電子顕微鏡を用いてカプセルに入ったバクテリア (capsulated bacteria) とカプセルに伴って存在する Mn - Fe 酸化物の分布と除去速度 (flux) を調べた。そして、カプセルに入ったバクテリアが Mn 、 Fe および微量元素の海水からの選択的除去に重要な役割を果たしていることを明らかにした。また、Cowen *et al.* (1986, 1990) は、ファン・デ・フカ海嶺の熱水ブリューム (熱水がその密度が釣り合うまで、周りの海水を巻き

込んで上昇し、水平方向に棚引く) を追跡して採水し、全バクテリア数と金属を沈殿させるバクテリア数、粒子状 Mn と Fe の濃度を測定し、同時に粒状物質を透過型電子顕微鏡とエネルギー分散 X 線分光分析で調べた。その結果、バクテリアのカプセルの数の鉛直分布は粒子状 Mn のそれにほぼ一致した。また、 Mn と Fe の大きな沈殿はバクテリアのカプセルを伴っていることが、電子顕微鏡で観察された。放射性トレーサー ^{54}Mn を用いたマンガンの酸化実験において、バクテリアにとって毒であるナトリウムアジドを加えると、マンガンの酸化が阻害される。したがって、カプセルに入ったバクテリアが熱水起源の Mn を効率的にスクベンジし、熱水ブリューム中の Mn の分布に影響を与えていることが明らかになった。

Ehrlich (1983) は、ガラパゴス・リフトの熱水噴出口に 10 カ月間設置したガラス・スライド上に沈殿した Mn - Fe 酸化物 (Jannasch and Wirsen, 1981) と同じ場所から採取したムラサキガイの外殻から、グラム陰性のマンガン酸化バクテリアを分離した。このバクテリアは、 Mn^{2+} を誘導酵素系で酸化し、マンガン酸化物に吸着されていない遊離の Mn^{2+} をも酸化する。 Mn^{2+} の酸化と ATP の合成が連結しているが、バクテリアは混合栄養 (mixotrophs) のようである。

Nealson (1978) は、いろいろな海洋環境 (南カルフォルニアの沖合いからサン・ジエゴ近くの水深 30 m までの堆積物、中間的深さの沖合い堆積物、深海堆積物、マンガン団塊、海水など) の約 70 個の試料から、増菌培養あるいは直接平板法により、約 45 株のマンガン酸化バクテリアを単離した。バクテリアを、 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ を 0.2 g/l 含む K 培地で培養し、Feigl のベンジジン試薬でコロニーが濃い青色になったもの (生成したマンガン酸化物とベンジジンが反応して青色を呈する) をマンガン酸化バクテリアとした。堆積物の場合には、14 カ月の増菌培養で、全ての試料がマンガン酸化バクテリアに対して陽性となった。単離した 45 株の同定の結果、*Pseudomonas* 属 20 株、*Flavobacterium* 属 11 株、*Aeromonas* 属 2 株などであった。

このように、マンガン酸化バクテリアはかなり普遍的に存在するが、その生理については余りよく分かっていない。考えられる Mn^{2+} 酸化の生理的役割は、 O_2 の毒性に対する防御、呼吸機構 (電子輸送機構) などに関連し

ている (Ghiorse, 1984). 酵素的 Mn^{2+} の酸化の全てが、生物に有効なエネルギーを作り出すわけではない。例えば、カタラーゼが次の反応を媒介し、バクテリアが好氣的成長の間に作った H_2O_2 を分解する: $\text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}^+$. この反応は、細胞に有効なエネルギーを生産しないけれども、有毒な H_2O_2 を除く。また、呼吸系においては、原形質膜に付随する Mn の酸化機能は、内因的な O_2 の取り込みと同様に、シアン化合物、アジ化物、*o*-フェナントロリンによって阻害される。これは、 Mn^{2+} の酵素的酸化系が、エネルギーを作り出す呼吸系のチトクロームあるいは他の金属酵素と Mn^{2+} の直接的相互作用を含むことを示唆する。

Ehrlich (1983) は、ガラパゴス噴気孔で採取したバクテリアの細胞抽出物中の酵素的 Mn 酸化系を調べた。原形質膜小嚢によって Mn^{2+} が酸化される間に、ADP と Pi から ATP が合成された。これはバクテリアが Mn の酸化と ATP の合成を連結できることを示唆する。すなわち、ある種のバクテリアは、Mn の酸化から有効なエネルギーを引き出すことができる。最近、Kepkay and Nealson (1987) は、 CO_2 固定に必要なエネルギーを Mn^{2+} の酸化から得ることが出来る独立栄養の海産 *Pseudomonas* sp. を発見したと報告している。

4.2.3. マンガン酸化バクテリアが作るマンガン酸化物の鉱物

多くの研究者が、実験室でバクテリアにマンガン酸化物を作らせているが (Tyler and Marshall, 1967; Bromfield and David, 1978; Rosson and Nealson, 1982; Hastings and Emerson, 1986; Takematsu *et al.*, 1988), 生成したマンガン酸化物の鉱物まで調べた例は少ない。Hastings and Emerson (1986) は、海産の *Bacillus* の休眠胞子を Mn^{2+} 溶液中に懸濁させて生成するマンガン酸化物を調べた。胞子は表面に Mn(II) と錯体を作る蛋白質を持ち、一旦錯体を形成した Mn(II) は速やかに酸化される、と考えられている (Rosson and Nealson, 1982). 胞子の触媒によって最初に作られる酸化物は hausmannite (Mn_3O_4) であり、何週間という時間スケールで Mn_3O_4 の不均化反応によって MnO_2 が生成する: $\text{Mn}_3\text{O}_4 + 4\text{H}^+ = \text{MnO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$. 生成した MnO_2 は無定形であった。一方、de Vrind *et al.* (1986) は、上記と同じ胞子によって作られるマンガン酸化物は、 Mn^{2+} の濃度が $100 \mu\text{M}$

の時、pH 7.5 で MnO_2 である、と報告している。残念ながら、酸化物の X 線回折は行われていない。Adams and Ghiorse (1988) によれば、*Leptothrix discophora* SS-1 は、 Mn^{2+} を酸化する少なくとも 1 つの蛋白質を分泌し、酸性の外部ポリマーと連係して Mn^{2+} の速やかな酸化を触媒する。Mn の酸化状態は、時間と共に高くなるが、11 時間後の試料で 3.32, 30 日後の試料で 3.62, そして 90 日後の試料は Mn(IV) 酸化物の存在を示す微かな幅の広い電子回折パターンを示した。この結果は、*Leptothrix discophora* SS-1 は、最初平均酸化状態が Mn(III) に近い酸化物を作り、時間と共に酸化状態を高め、Mn(III,IV) の混合酸化物を作ること、を示唆する。

このように、バクテリアが作るマンガン酸化物は結晶度が低いか無定形の場合が多いが、Takematsu *et al.* (1988) は、東海大学海洋科学博物館で使用している地下海水中のバクテリアの増菌培養 (enrichment culture) によって、マンガン酸化バクテリアに結晶度のよい $10 \text{ \AA}$ manganate を作らせた。この地下海水中に棲息しているマンガン酸化バクテリアは、*Pseudomonas* 属である (小野信一, 1993). 沈殿した $10 \text{ \AA}$ manganate は、シリカゲルのデシケーター中で乾燥しても 105°C で 2 時間乾燥しても、崩壊はするが $7 \text{ \AA}$ manganate に変化しない (Fig. 3). Takematsu *et al.* (1988) はこの $10 \text{ \AA}$ manganate を todorokite としているが、トンネル構造を持つ todorokite であるかどうかは明らかではない。しかし、乾燥によって、 $10 \text{ \AA}$ の基底反射が $7 \text{ \AA}$ に変化しないので、少なくとも典型的な busserite (層構造を持つ $10 \text{ \AA}$ manganate) ではない。

5. おわりに

これまでに、1) 団塊は、巨視的には、核と Fe-Mn 酸化物の“年輪”から構成されており、団塊の成長開始には核が必要である; 2) “年輪”は、大雑把に言えば、Fe 濃度の高い層と Mn 濃度の高い層の互層から成っており、前者は団塊が海水に曝された時、後者は団塊が堆積物で覆われた時形成される。また、それを引き起こした要因としては海流の強化・変動および底棲生物の活動が考えられる; 3) “年輪”より微視的な Fe-Mn 酸化物の累帯構造は、海水起源と続成起源の団塊では異なるが、 Mn^{2+} の酸化に伴う pH の変動に起因する。即ち、 Mn^{2+} の酸化は沈

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of 10 Å manganate formed in seawater by microbial mediation (Takematsu *et al.*, 1988).

殿環境の pH の低下をもたらすが, pH が低い間に Fe 酸化物やケイ酸塩が沈殿し, pH が回復した時再び Mn 酸化物が沈殿する; 4) 団塊に付着・棲息している有孔虫は, 団塊の崩壊を防ぐかもしれないが, 団塊の成長への直接的関与は疑わしい; 5) マンガン酸化バクテリアは, 海洋環境における物質循環に重要な役割を果たしており, 団塊の成長にも直接関与している可能性があることなどについて述べた。

しかし, これらの結論は, 証拠に乏しく, 仮説あるいはスペキュレーションの域にあるものが多い。鉄-マンガン団塊を含めた Fe-Mn 酸化物が海洋環境における元素の循環に重要な役割を果たしていることは確かであるし, バクテリアを含めた微生物が物質循環に関与していることは疑いない。注意深く採取した典型的試料をいろいろな方法で調べると共に, 適当なモデル系を探して調査・研究し, これらの仮説を検証する必要がある。なお, 成長速度が数 mm/10⁶ 年の団塊が, 堆積速度数 mm/10³ 年

の深海堆積物表面になぜ存在できるかは大きな謎であるが, これについては紙面の関係で稿を改めて述べる。

謝 辞

東海大学の佐藤義夫博士には, いろいろ有益な情報を提供して頂きました。また, 査読者の方からは適切な助言を頂きました。ここに, 感謝の意を表します。

References

- Adams, L.F. and W. C. Ghiorse (1988): Oxidation state of Mn in the Mn oxide produced by *Leptothrix discophora* SS-1. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2073-2076.
- Balistrieri, L., P.G. Brewer and J.M. Murray (1981): Scavenging residence times of trace metals and surface chemistry of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, **28A**, 101-121.
- Boyle, E.A. (1983): Manganese carbonate overgrowths on foraminifera tests. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1815-1819.

- Bromfield, S.M. and D.J. David (1978): Properties of biologically formed manganese oxide in relation to soil manganese. *Aust. J. Soil Res.*, **16**, 79-89.
- Burnett, B.R. and K.H. Nealson (1981): Organic films and microorganisms associated with manganese nodules. *Deep-Sea Res.*, **28A**, 637-645.
- Burnett, B.R. and K.H. Nealson (1983): Energy dispersive X-ray analysis of the surface of a deep-sea ferromanganese nodule. *Mar. Geol.*, **53**, 313-329.
- Burns, R.G. and V.M. Burns (1975): Mechanism for nucleation and growth of manganese nodules. *Nature*, **255**, 130-131.
- Calvert, S.E. and N.B. Price (1970): Composition of manganese nodules and manganese carbonates from Loch Fyne, Scotland. *Contrib. Miner. Petrol.*, **29**, 215-233.
- Cowen, J.P. and K.W. Bruland (1985): Metal deposits associated with bacteria: implications for Fe and Mn marine biogeochemistry. *Deep-Sea Res.*, **32**, 253-272.
- Cowen, J.P. and M.W. Silver (1984): The association of iron and manganese with bacteria on marine macroparticulate material. *Science*, **224**, 1340-1342.
- Cowen, J.P., G.J. Massoth and E.T. Baker (1986): Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid- to far-field hydrothermal particle plume. *Nature*, **322**, 169-171.
- Cowen, J.P., G.J. Massoth and R.A. Feely (1990): Scavenging rates of dissolved manganese in a hydrothermal vent plume. *Deep-Sea Res.*, **37**, 1619-1637.
- Dean, W.E. and S.K. Ghosh (1980): Geochemistry of freshwater ferromanganese deposits in North America, p.255-277. *In: Geology and Geochemistry of Manganese*, Vol. 3, ed. by I.M. Varentsov and G.Y. Grasselly, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- de Vrind, J.P.M., E.W. de Vrind-de Jong, J.-W.H. de Voogt, P. Westbroek, F.C. Boogerd and R.A. Rosson (1986): Manganese oxidation by spores and spore coats of a marine *Bacillus* species. *Appl. Environ. Microbiol.*, **52**, 1096-1100.
- Diem, D. and W. Stumm (1984): Is dissolved Mn^{2+} being oxidized by O_2 in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 1571-1573.
- Dugolinsky, B.K., S.V. Margolis and W.C. Dudley (1977): Biogenic influence on growth of manganese nodules. *J. Sed. Petrol.*, **47**, 428-445.
- Edenborn, H.M., Y. Paquin and G. Chateaufneuf (1985): Bacterial contribution to manganese oxidation in a deep coastal sediment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **21**, 801-815.
- Ehrlich, H.L. (1963): Bacteriology of manganese nodules. I. Bacterial action on manganese in nodule enrichments. *Appl. Microbiol.*, **11**, 15-19.
- Ehrlich, H.L. (1966): Reactions with manganese by bacteria from marine ferromanganese nodules. *Develop. Ind. Microbiol.*, **7**, 279-286.
- Ehrlich, H.L. (1968): Bacteriology of manganese nodules. II. Manganese oxidation by cell-free extract from a manganese nodule bacterium. *Appl. Microbiol.*, **16**, 197-202.
- Ehrlich, H.L. (1971): Bacteriology of manganese nodules. V. Effect of hydrostatic pressure on bacterial oxidation of Mn^{II} and reduction of MnO_2 . *Appl. Microbiol.*, **21**, 306-310.
- Ehrlich, H.L. (1981): *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, Inc., New York, 393pp.
- Ehrlich, H.L. (1983): Manganese-oxidizing bacteria from a hydrothermally active area on the Galapagos Rift. *Environ. Biogeochem. Ecol. Bull. (Stockholm)*, **35**, 357-366.
- Ehrlich, H.L., W.C. Ghiorse and G.L. Johnson II (1972): Distribution of microbes in manganese nodules from the Atlantic and Pacific Oceans. *Develop. Ind. Microbiol.*, **13**, 57-65.
- Emerson, S., R.E. Cranston and P.S. Liss (1979): Redox species in a reducing fjord: equilibrium and kinetic considerations. *Deep-Sea Res.*, **26A**, 859-878.
- Emerson, S., S. Kalthorn, L. Jacobs, B.M. Tebo, K.H. Nealson and R.A. Rosson (1982): Environmental oxidation rate of manganese(II): bacterial catalysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1073-1079.
- Finney, B., G.R. Heath and M. Lyle (1984): Growth rates of manganese-rich nodules at MANOP Site H (Eastern North Pacific). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 911-919.
- Foster, A.R. (1970): Marine manganese nodules: nature and origin of internal features. M.S. Thesis, Washington State Univ., Pullman, Wash., 131pp.
- Ghiorse, W.C. (1984): Biology of iron- and manganese-depositing bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.*, **38**, 515-550.
- Ghiorse, W.C. and P. Hirsch (1982): Isolation and properties of ferromanganese-depositing budding bacteria from Baltic Sea ferromanganese concretions. *Appl. Environ. Microbiol.*, **43**, 1464-1472.
- Glasby, G.P. (1986): Hiatuses in manganese nodule growth: Relation to bottom current activity? *Geo-Marine Letters*, **5**, 247-252.
- Graham, J.W. (1959): Metabolically induced precipitation of trace elements from seawater. *Science*, **129**, 1428-1429.

- Graham, J.W. and S.C. Cooper (1959): Biological origin of manganese-rich deposits of the sea floor. *Nature*, **183**, 1050-1051.
- Greenslate, J.L. (1974): Microorganisms participate in the construction of manganese nodules. *Nature*, **249**, 181-183.
- Halbach, P. and D. Puteanus (1988): Morphology and composition of manganese nodules: Internal texture, p. 51-57. In: *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*, ed. by P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackelberg, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Halbach, P., D. Puteanus and R. Giovanoli (1988): Formation of nodules: Transport and accumulation processes. p.151-159. In: *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*, ed. by P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackelberg, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Hariya, Y. and T. Kikuchi (1964): Precipitation of manganese by bacteria in mineral springs. *Nature*, **202**, 416-417.
- Hastings, D. and S. Emerson (1986): Oxidation of manganese by spores of a marine bacillus: Kinetic and thermodynamic considerations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1819-1824.
- Heath, G.R. (1979): Burial rates, growth rates, and size distributions of deep-sea manganese nodules. *Science*, **205**, 903-904.
- Hunter, K.A. (1983): The adsorptive properties of sinking particles in the deep ocean. *Deep-Sea Res.*, **30**, 669-675.
- Jannasch, H.W. and C.O. Wirsen (1981): Morphological survey of microbial mats near deep-sea thermal vents. *Appl. Environ. Microbiol.*, **41**, 528-538.
- Jenkyns, H.C. (1977): Fossil nodules, p.87-108. In: *Marine Manganese Deposits*, ed. by G.P. Glasby, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Kepkay, P.E. and K.H. Nealson (1987): Growth of a manganese oxidizing *Pseudomonas* sp. in continuous culture. *Arch. Microbiol.*, **148**, 63-67.
- Mangini, A., A. Eisenhauer and P. Walter (1990): The Relevance of Manganese in the Ocean for the Climatic Cycles in the Quaternary. Springer-Verlag, Berlin, 31pp.
- Manheim, F.T. (1965): Manganese-iron accumulations in the shallow marine environment, p.217-276. In: *Symposium on Marine Geochemistry*, ed. by D.T. Schink and J.T. Corliss, Narragansett Mar. Lab., University of Rhode Island, Occas. Publ. No.3, Kingston.
- Margolis, S.V. and G.P. Glasby (1973): Microlaminations in marine manganese nodules as revealed by scanning electron microscopy. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **84**, 3601-3610.
- Margolis, S.V., T.L. Ku, G.P. Glasby, C.D. Fein and M.G. Audley-Charles (1978): Fossil manganese nodules from Timor: geochemical and radiochemical evidence for deep-sea origin. *Chem. Geol.*, **21**, 185-198.
- Margolis, S.V., B.K. Dugolinsky and W.C. Dudley (1979): Microchemistry and morphology of biogenic, detrital and authigenic phases in Pacific manganese nodules, p.179-209. In: *La Genèse des Nodules de Manganèse*, Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique, 289, Paris.
- Menard, H.W. (1964): *Marine Geology of the Pacific*. McGraw-Hill, New York, 271pp.
- Menard, H.W. (1976): Time, chance, and the origin of manganese nodules. *Am. Sci.*, **64**, 519-529.
- Meylan, M.A. (1974): Field description and classification of manganese nodules. *Hawaii Inst. Geophys. Rep.*, HIG-74-9, 158-168.
- Monty, C.L.V. (1973): Les nodules de manganèse sont des stromatolithes océaniques. *Compte Rendus Academie Science de Paris*, **276**, 3285-3288.
- Nealson, K.H. (1978): The isolation and characterization of marine bacteria which catalyze manganese oxidation, p.847-858. In: *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*, Vol. 3, ed. by W.E. Krumbein, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
- Nealson, K.H. (1983): The microbial manganese cycle, p.191-221. In: *Microbial Geochemistry*, ed. by W.E. Krumbein, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- 小野信一 (1993): 海洋環境中のマンガン酸化細菌の定量と同定, p.61-112. マンガン酸化バクテリアに関する研究, 佐藤義夫編, 平成4年度科学研究費補助金 (一般研究 C) 研究成果報告書.
- Ostwald, J. (1988): Mineralogy of the Groote Eylandt manganese oxides: a review. *Ore Geol. Rev.*, **4**, 3-45.
- Paul, A. (1976): Deep-sea bottom photographs show that benthic organisms remove sediment cover from manganese nodules. *Nature*, **263**, 50-51.
- Piper, D.Z. and B. Fowler (1980): New constraint on the maintenance of Mn nodules at the sediment surface. *Nature*, **286**, 880-883.
- Piper, D.Z., H.E. Cook and J.V. Gardner (1979): Lithic and acoustic stratigraphy of the equatorial North Pacific: DOMES Sites A, B, and C. p. 309-348. In: *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province*, ed. by J.L. Bischoff and D.Z. Piper, Plenum Press, New York.
- Rehm, E. and D. Puteanus (1988): Morphology and composition of manganese nodules: Nuclei, p.57-61. In: *The*

- Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean, ed. by P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackelberg, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Reyss, J.L., V. Marchig and T.L. Ku (1982): Rapid growth of a deep-sea manganese nodule. *Nature*, **295**, 401-403.
- Rosson, R.A. and K.H. Nealson (1982): Manganese binding and oxidation by spores of a marine bacillus. *J. Bacteriol.*, **151**, 1027-1034.
- Schüt, C. and J.C.G. Ottow (1978): Distribution and identification of manganese-precipitating bacteria from non-contaminated ferromanganese nodules, p.869-878. In: *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*, Vol. 3, ed. by W.E. Krumbein, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich.
- Sorem, R.K. and R.H. Fewkes (1977): Internal characteristics, p.147-183. In: *Marine Manganese Deposits*, ed. by G.P. Glasby, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam.
- Sorem, R.K. and R.H. Fewkes (1979): *Manganese Nodules Research Data and Methods of Investigation*. Plenum Press, New York, 723pp.
- Sorem, R.K., W.R. Reinhart, R.H. Fewkes and W.D. McFarland (1979): Occurrence and character of manganese nodules in DOMES Sites A, B, and C, east equatorial Pacific Ocean, p.475-527. In: *Marine Geology and Oceanography of the Pacific Manganese Nodule Province*, ed. by J.L. Bischoff and D.Z. Piper, Plenum Press, New York.
- Takamatsu, T., M. Kawashima and M. Koyama (1985): General distribution profiles of thirty-six elements in sediments and manganese concretions of Lake Biwa, p.1-18. In: *Limnological and Environmental Studies of Elements in the Sediment of Lake Biwa*, ed. by T. Takamatsu, Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No.75 (R-75-'85), Yatabe-machi.
- 竹松 伸 (1994): 海産の鉄-マンガン団塊およびクラストの化学組成. *海の研究*, **3**, 277-290.
- 竹松 伸, 佐藤義夫 (1995): 海洋に産するマンガン酸化物の鉱物学. *海の研究*, **4**, 269-286.
- Takematsu, N., H. Kusakabe, Y. Sato and S. Okabe (1988): Todorokite formation in seawater by microbial mediation. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, **44**, 235-243.
- Takematsu, N., Y. Sato and S. Okabe (1989): Factors controlling the chemical composition of marine manganese nodules and crusts: a review and synthesis. *Mar. Chem.*, **26**, 41-56.
- Tebo, B.M., K.H. Nealson, S. Emerson and L. Jacobs (1984): Microbial mediation of Mn(II) and Co(II) precipitation at the O₂/H₂S interfaces in two anoxic fjords. *Limnol. Oceanogr.*, **29**, 1247-1258.
- Thiel, H. and J. Schneider (1988): Manganese nodule-organism interactions, p.102-110. In: *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*, ed. by P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackelberg, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Thomson, J., N.C. Higgs, I. Jarvis, D.J. Hydes, S. Colley and T.R.S. Wilson (1986): The behaviour of manganese in Atlantic carbonate sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1807-1818.
- Trimble, R.B. and H.L. Ehrlich (1968): Bacteriology of manganese nodules. III. Reduction of MnO₂ by two strains of nodule bacteria. *Appl. Microbiol.*, **16**, 695-702.
- Trimble, R.B. and H.L. Ehrlich (1970): Bacteriology of manganese nodules. IV. Induction of an MnO₂-reductase system in a marine bacillus. *Appl. Microbiol.*, **19**, 966-972.
- Tyler, P.A. and K.C. Marshall (1967): Microbial oxidation of manganese in hydro-electric pipeline. *Antonie van Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol.*, **33**, 171-183.
- Usui, A. and A. Nishimura (1992): Submersible observations of hydrothermal manganese deposits on the Kaikata Seamount, Izu-Ogasawara (Bonin) Arc. *Mar. Geol.*, **106**, 203-216.
- 臼井 朗, 水野篤行, 盛谷智之, 中尾征三 (1987): 中央太平洋海盆北部・中部のマンガン団塊 - 「深海底鉱物資源探査に関する基礎的研究」の成果 - . *地質調査所月報*, 第38巻, 第10号, 539-585.
- Varentsov, I.M. and V.P. Rakhmanov (1980): Manganese deposits of the USSR (A review), p.319-391. In: *Geology and Geochemistry of Manganese*, Vol. 2, ed. by I.M. Varentsov and G.Y. Grasselly, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- von Stackelberg, U. (1984): Significance of benthic organisms for the growth and movement of manganese nodules, equatorial North Pacific. *Geo-Marine Letters*, **4**, 37-42.
- von Stackelberg, U. (1988): Environment of Manganese Nodules: Model site VA-13/2, p.118-126. In: *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*, ed. by P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackelberg, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- von Stackelberg, U., V. Marchig, P. Halbach and D. Puteanus (1988): Formation of nodules: Principles of nodule field formation, p.159-166. In: *The Manganese Nodule Belt of the Pacific Ocean*, ed. by P. Halbach, G. Friedrich and U. von Stackelberg, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart.
- Wada, H., A. Seirayosakol, M. Kimura and Y. Takai (1978): The process of manganese deposition in paddy soils. II. The microorganisms responsible for manganese deposition. *Soil Sci. Plant Nutr.*, **24**, 319-325.

Winterhalter, B. (1980): Ferromanganese concretions in the Baltic Sea, p.227-254. *In: Geology and Geochemistry of Manganese*, Vol. 3, ed. by I.M. Varentsov and G.Y. Grasselly, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.