

Copper biomineralization with banded structure at Dogamaru mine, Shimane Prefecture, Japan

著者	渡辺 弘明
著者別名	Watanabe, Hiroaki
journal or publication title	博士学位論文要旨 論文内容の要旨および論文審査 結果の要旨 / 金沢大学大学院自然科学研究科
volume	平成14年9月
page range	374-379
year	2002-09-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/16472

氏名	渡辺 弘明
生年月日	
本籍	東京都
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第493号
学位授与の日付	平成14年3月22日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	Copper biomineralization with banded structure at Dogamarumine, Shinema Prefecture, Japan (島根県銅ヶ丸鉱山における、縞状構造を形成する銅の生体鉱物化作用)
論文審査委員(主査)	田崎 和江(理学部・教授)
論文審査委員(副査)	加藤 道雄(自然科学研究科・教授) 奥野 正幸(自然科学研究科・教授) 神谷 隆宏(理学部・助教授) 赤坂 正秀(島根大学総合理工学部・教授)

学位論文要旨

Abstract

The drainage involves large amounts of copper (2.6-2.7 ppm) and zinc (28.1-29.5 ppm) ions flowing from the enclosed pits at Dogamaru mine, Shimane Prefecture, Japan. Vivid green and blue biomats containing copper and zinc as major elements are formed in the drainage. These biomats contain various microorganisms and copper minerals. Filamentous cyanobacteria is predominant in biomats. Most of microorganisms are encrusted with copper minerals. Woodwardite ($\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 2-4\text{H}_2\text{O}$) is identified in biomats with XRD and EPMA analyses. Minor amounts of diopside ($\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$) and shattuckite ($\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$) are also identified with optical microscopic observations and EPMA analyses. Stromatolite-like banded structures are recognized in biomats. Optical and electron microscopic observations of biomats reveal close relationships among the filamentous cyanobacteria, copper mineralization and stromatolite-like structure. FT-IR and EPMA carbon mapping analyses suggest copper mineralization in the extracellular sheath. Each cyanobacterial filament and cell becomes a nucleus for woodwardite mineralization and formation of stromatolite-like structure. Stromatolite-like structure is divided into the banded structures in mm order and banded textures in μm order. While banded structures are formed by the differences

such as cyanobacteria growth direction, distribution of cyanobacteria and mineral, and crystallinity, micro laminae are formed corresponding to cyanobacterial cell sizes. These results suggest copper-biomineralization and the formation of stromatolite-like banded structures regulated by the cyanobacterial cell.

人間社会にとって有用な元素が濃集した金属鉱山は世界各地に分布する。特に鉄だけでなく銅もまた古代から現代にかけて広く利用されてきた。金属の利用は20世紀の間に急速に増加した。同時に採掘や精錬の過程で排出される廃石、廃水、排煙によって、深刻な環境汚染問題が生じた。銅、亜鉛、マンガ、鉄などの重金属は金属鉱山廃水中に多量に含まれる。特に鉄と共に銅と亜鉛は電子移動反応を行うブルー銅タンパク質や、スーパーオキシドイオンの分解を行う Cu-Zn スーパーオキシドジムスターゼ、核酸の代謝に関わる DNA・RNA ポリメラーゼなどに含まれ、生物にとって重要な元素であるが、多過ぎる重金属イオンは生命にとって毒性を示す (Lippard and Berg, 1994 ; Mejáre and Bülow, 2001)。しかし、バイオマツは重金属で汚染された廃水中にも形成し、効果的に重金属イオンを沈殿・固定するため、環境浄化の点で注目されている。更にバイオマツは、多様なイオンを沈殿・固定することと、しばしばストロマトライト様縞状構造を示すことから、地質時代のストロマトライトや堆積性金属鉱床形成メカニズムの解明の点からも注目されている。ストロマトライトは微生物、特にシアノバクテリアの成長と代謝活動の結果生じた、縞状構造を持つ堆積物である (Walter, 1976) と定義されているが、従来ストロマトライトの縞のミクロンオーダーでの形成メカニズムは、季節・日変化や溶液の物理・化学的な環境変化などにより形成されると考えられてきた。様々な堆積性金属鉱床からストロマトライト様構造との密接な関係が報告されており、鉱床の形成とストロマトライト様縞状構造の形成について議論されている。ストロマトライト様構造と関連したいくつかの層状銅鉱床が知られており、それらの形成については無機的な過程だけでなく、微生物との関係も議論されている。

本研究では、銅の生体鉱物化作用とそれに伴うストロマトライト様縞状構造の形成について、島根県銅ヶ丸鉱山廃水中に産するバイオマツを用いて、マクロからミクロスケールでの形態学的、鉱物学的、生物学的、化学的記載と検討を行った。

銅ヶ丸鉱山は 1890 年代には山陰地方屈指の銅鉱山であったが、1909 年に閉山した。しかし、多くの坑道、露天掘り跡、廃石捨て場が残されており、その様な場所では重金属イオンに富む廃水が流れている。塞がれた坑口からも廃水が流れ出てきており、廃水は多量の Cu イオン (2.6-2.7 ppm) と Zn イオン (28.1-29.5 ppm) を含む。これらは世界の一般河川中での Cu と Zn の量、 $10 \mu\text{g/l}$, $30 \mu\text{g/l}$ (Martine and Meybeck, 1979) に対して、それぞれ約 380 倍と 1000 倍にあたる。その様な重金属に富む廃水の中で、様々

な微生物が繁殖し、銅と亜鉛を多量に含む鮮やかな緑と青色のバイオマットを形成している。バイオマットは主に Cu, Zn, Al, Si, S を含む。特に、多量の Cu, Zn と微量の Fe, Pb といった重金属を含むことが特徴である。肉眼での観察と顕微鏡観察で、バイオマットにはストロマトライト様の縞状構造が認められる。

顕微鏡観察から、銅ヶ丸鉱山のバイオマットは様々な微生物を含み、特にシアノバクテリアが卓越していることが明らかとなった。銅鉱物は、XRD 分析と EPMA 分析によって、ウッドワード石 ($\text{Cu}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 2-4\text{H}_2\text{O}$) が同定された。更に光学顕微鏡観察と EPMA 分析によって、少量の翠銅鉱 ($\text{CuSiO}_2(\text{OH})_2$) と シャタカイト ($\text{Cu}_5(\text{SiO}_3)_4(\text{OH})_2$) が同定された。これらの銅鉱物はシアノバクテリアの糸状体や糸状体を構成する個々の細胞から結晶化しており、それらを中心とした同心円状の縞状組織を示す銅鉱物の鞘を形成している。微生物の重金属濃集について、外膜タンパクの金属結合アミノ酸 (主にヒスチジンとシステイン) から成る様々なペプチドが研究されている (Kotrba et al., 1999; Gadd, 2000; Mejáre and Bülow, 2001) ほか、Humble et al. (1997) はシアノバクテリアに広く検出されるヘプタペプチドの一つであるミクロシスチンへの銅と亜鉛の結合について報告している。また、バイオフィームと微生物の表面や夾膜は、溶液中のイオンや粒子の固定に有効な場である (Ferris et al., 1987; Renaut et al., 1998; Konhauser and Urrutia, 1999)。多くのシアノバクテリアは細胞の外側に、鞘と呼ばれる多糖類を主成分とする粘質層をもっている。銅ヶ丸鉱山のバイオマットの FT-IR 分析と EPMA 炭素マッピング分析から、鉱物質の鞘はシアノバクテリアの有機皮膜に由来すると考えられる炭素やペプチド結合を含む。更に TEM 観察は、形態的、鉱物学的にシアノバクテリア細胞表面と粘着鞘でのウッドワード石の形成を明らかにした (Fig. 1)。これらはシアノバクテリアの細胞表面や粘質鞘での、Cu イオンの生体鉱物化作用を示す。

銅ヶ丸鉱山のバイオマットには、ストロマトライト様の微細な縞が発達しており、顕微鏡観察から、mm オーダーの縞状構造と μm オーダーのマикроラミナに分けられる。

銅ヶ丸鉱山のバイオマットの縞状構造は、シアノバクテリアの成長方向の違い、シアノバクテリアと鉱物の分布密度違い、および鉱物の結晶度違いに関連している。この様な構造的な縞の形成は、Monty (1976)でも報告されている。

一方、マイクロラミナの形成は微生物の細胞の成長とサイズに関係する。微生物の細胞や細胞糸が直接関与したストロマトライトの形成について、Walter et al. (1976) はイエローストーン国立公園の珪質ストロマトライトで、シリカで覆われた一本一本のシアノバクテリアがストロマトライトの縞の一本一本を形成すると報告し、これをもっとも薄いラミナとした。銅ヶ丸鉱山のバイオマットの顕微鏡観察では、Walter et al. (1976) の報告と同様に、水平方向に成長した糸状シアノバクテリアが一本一本の縞を形成しているのが認められた。更に本研究では、

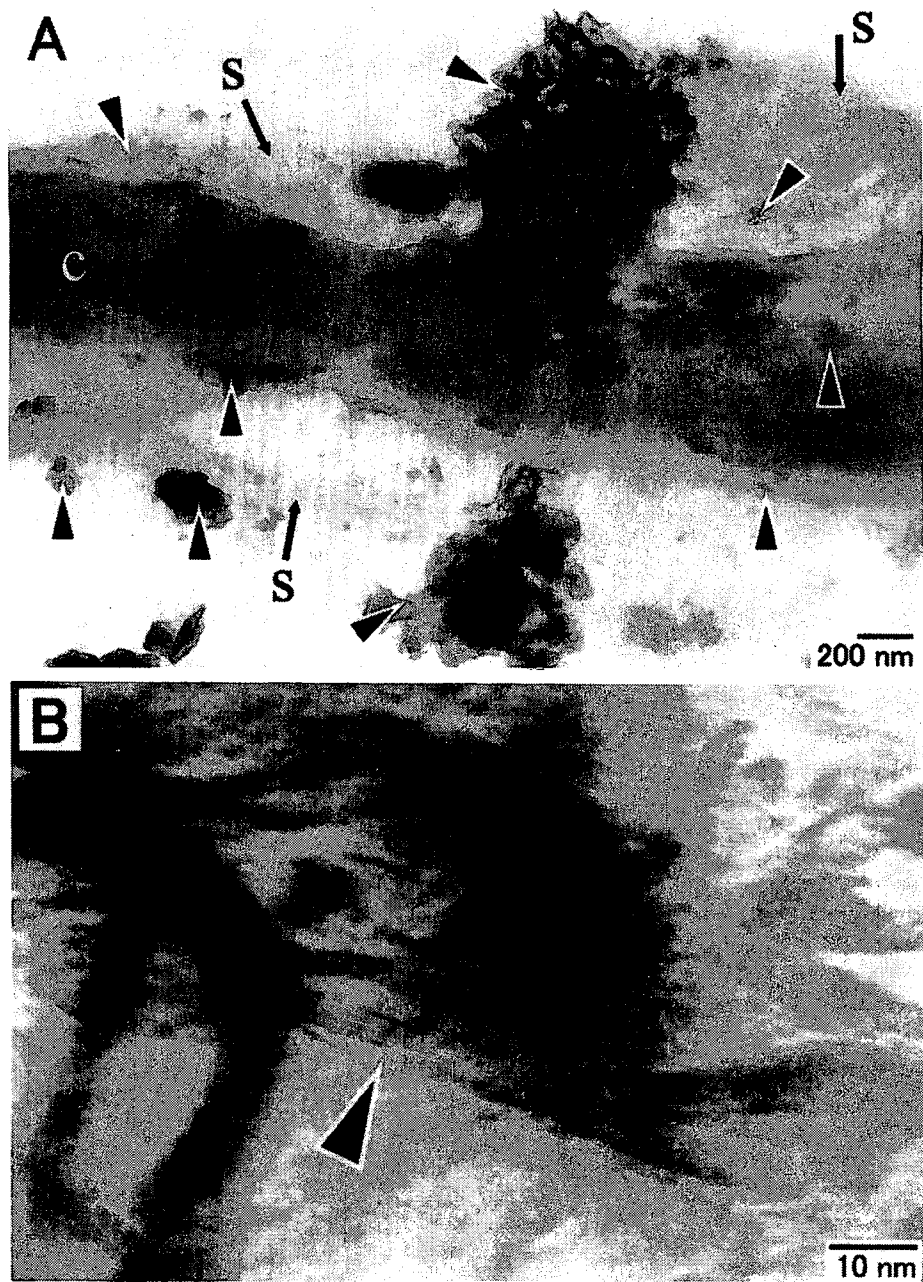


Fig. 1 TEM images of biomats.

Flaky materials and fine particles (arrows) are recognized on the cellular surface and extracellular sheath (s) of cyanobacteria (c) (A). The lattice image is found in flaky material (B: arrow). The lattice dimension is 10.4 Å. This value almost corresponds to basal spacing of woodwardite in green biomats.

細胞糸を形成する細胞の一つ一つに対応する縞の形成を観察した。銅ヶ丸鉍山のバイオマットでは、多くのシアノバクテリアがバイオマット表層に向かって伸びており、縞状組織を示す鉍物質の鞘を形成している。SEM 観察から、しばしば鉍物質の鞘やドーム状構造物の断面にシアノバクテリアが認められた。シアノバクテリアは径 $2 \mu\text{m}$ 前後で、長さ $1\sim 2 \mu\text{m}$ 、または $3\sim 4 \mu\text{m}$ の細胞から成る細胞糸を形成している。鉍物質の鞘やドーム状構造物の断面には、シアノバクテリアの一つ一つの細胞の長さに対応した縞ができています (Fig. 2)。このシアノバクテリアの細胞サイズを反映した縞状組織は、ストロマトライト様構造の最小基本単位と言える。

従来、ストロマトライトの縞のミクロンオーダーでの形成メカニズムは、季節・日変化や溶液の物理・化学的な環境変化などにより形成されると考えられてきたが、本研究により、シアノバクテリアの生体鉍物化作用の結果として縞状組織の最小単位が形成されることが明らかとなった。

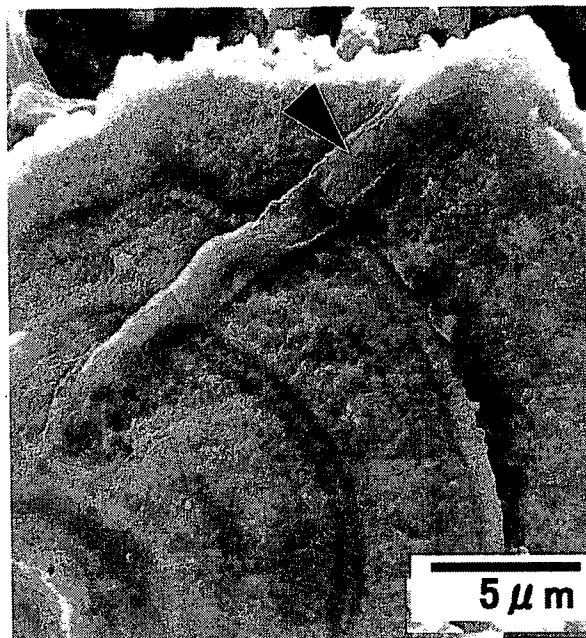


Fig. 2 SEM image of biomats.

In observations of vertically cut sample, cyanobacterial filament (arrow) is found in the sections of teardrop-shaped sheath. Cyanobacterial filament is consisted of cell that are about $2 \mu\text{m}$ diameter and 1 to 2 or 3 to 4 μm length. On the section, the concentric lines which are about $0.4 \mu\text{m}$ width, are recognized in the intervals same as the joints of cells. Lamination span corresponding to the length of the cell forming cyanobacterial filament is found in the sheath.

学位論文審査結果の要旨

平成 14 年 1 月 19 日に第 1 回学位論文審査委員会を行い、1 月 30 日に口頭発表と第 2 回学位論文審査委員会を開催し以下の通り判定した。

本論文は、銅鉱山廃水中に形成したバイオマットにおける、シアノバクテリアによる銅の生体鉱物化作用とストロマトライト様縞状構造の形成に関する研究である。多量の重金属は生体にとって毒であるが、研究地域の島根県銅ヶ丸鉱山の銅と亜鉛を多量に含む廃水中にはシアノバクテリアを主とする微生物が繁殖し、ウッドワード石、翠銅鉱、シャタカイトといった銅鉱物を含むバイオマットが形成している。バイオマットの化学分析と、光学顕微鏡レベルから透過型電子顕微鏡による nm レベルでの観察により、シアノバクテリア細胞表面とシアノバクテリアがもつ粘着鞘を核形成の場として銅鉱物が形成することを明らかにした。更に本研究は、ストロマトライト様縞状構造の最小単位といえるマイクロミナとシアノバクテリアの細胞サイズとの一致を明らかにした。これまでマイクロミナの形成は、季節・日変化や溶液の物理化学的な環境変化により形成されると考えられてきたが、本研究により、シアノバクテリアの生体鉱物化作用の結果としてマイクロミナが形成されることが明らかとなった。

以上の結果は、金属汚染環境のバイオレメディエーション、体積性金属鉱床やストロマトライトの形成について重要な知見を示しており、本論文が博士（理学）の学位を受けるに値すると判定される。