

生体鉱物化作用によるパイライトの生成: ケイ藻中に生成したパイライト

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-07-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00061653

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



報 文

生体鉱物化作用によるパイライトの生成
—ケイ藻中に生成したパイライト—

堀坂明生^{†1}・田崎和江^{†2}・野田修司*

島根大学理学部地質学科

〒690 松江市西川津町1060

*島根県立工業技術センター

〒669-01 島根県八東郡東出雲町出雲郷

Formation of Microbial Pyrite in Diatom

Akio HORISAKA^{†1}, Kazue TAZAKI^{†2} and Shuji NODA*

Department of Geology, Shimane University,

Nishikawatsu, Matsue, Shimane 690, Japan

*Institute of Industrial Science and

Technology, Shimane, Adakae, Higashiizumo 699-01, Japan

Abstract

Biom mineralization of pyrite has been found inside of diatom cell in sludge (Hedoro) of Lake Nakaumi. Direct observations by using SEM equipped with BSI, and EDX revealed formation processes of microbial pyrite. In sludge (0-2.5cm depth) numerous diatoms (*Coscinodiscus nitidus*) form several framboidal pyrite (5µm diameter) inside cell. The framboidal pyrite are coated by thin film compose of Fe and S that is the almost same composition as pyrite. The BSI image shows slightly weak dense on the surface of film suggesting presence of organics. Chemical composition of normal diatom cell is almost pure Si. On the other hand, the diatom forming pyrite shows elementary differences between girdle and valve. Chemistry of the girdle shows Fe and S elements indicating substitution of Si. Quantity of Fe and S increases outside to inside of girdle. The formation process of framboidal pyrite inside cell is as follows: The first step is formation of spherical FeS mineral (pyrrhotite), next step is a mixture of pyrite and pyrrhotite by adding S and dehydration. Then the mixture makes a rough framboid. Hexahedron and pentagonal dodecahedron are the characteristic crystal habits of framboidal pyrite in diatom. Some framboidal pyrite coated by thin film of clays with organics. Dozens of framboid aggregate form a ball 50µm in diameter. Formation of framboidal pyrite in diatom should be initially controlled by organics of biofilm.

Key Words: biomineralization, framboidal pyrite, diatom, SEM, biofilm

1993年(平成5年)4月19日受付, 1993年(平成5年)4月28日受理

†1 現在 日研ビコー株式会社 〒550 大阪市西区南堀江1-15-22

†2 現在 金沢大学理学部

1. はじめに

フランボイダルパイライトの生成については、多くの研究がなされており、大別すると、無機説とバクテリア等の微生物説の二つに分かれる。前者は化学的な合成実験により飽和した H_2S 中でFeとSの反応による生成¹⁾や、非晶質の FeS に温度、圧力をかけて結晶性のパイライトに変化させての生成²⁾などが挙げられ、Sweeney et al.³⁾は、合成したパイライトと海底堆積物中のパイライトの化学組成と結晶形態を比較し、微生物によるコントロールは必要ないと結論している。後者の微生物説は、バクテリアにより SO_4^{2-} が還元され H_2S を発生し、一部の H_2S とFeが結びつき FeS ができると言われている。 H_2S はさらに遊離イオンになり FeS と結びつき FeS_2 が生成され、残りの遊離イオンはバクテリアにより酸化され再び SO_4^{2-} になると結論せられている^{4,6)}。このようなバクテリアによるイオウの循環の中でパイライトが生成すると言われているが、バクテリアの存在下でイオウと鉄が結びつき、結晶化するメカニズムやプロセスはいまだに明らかにされていない。堆積物中のパイライトの生成を制限する主な要因は、有機物の新陳代謝⁷⁾や、粘土鉱物や石英の比率⁸⁾、有機物と鉄の供給⁹⁾が考えられている。また、バクテリアによる硫酸塩の還元のために減少する有機物の量に比例してパイライトが増加¹⁰⁾、パイライトとイオウと有機炭素の量は互いに比例関係にある⁵⁾と言われている。鉄の起源には、酸化鉄や雲母類が考えられる¹¹⁾。微生物起源の根拠の一つとして形態的特長があげられる、Kato¹²⁾は、フランボイダルパイライトが置換したケイ藻(*Coscinodiscus sp.*)について、光学顕微鏡を用いパイライトはケイ藻内部で生成しており、バクテリアが触媒作用を持つと推測している。頁岩中のフランボイダルパイライトの集合形態から観察すると、数珠状につながり成長したもの、有孔虫の内部に生成したもの、ボール状に集合したもの、立方体に成長したもの、単体のまま存在するものの5種類に分類でき、これらの結果は微生物や有機物の関与によって生成したと考えられる¹³⁾。海底堆積物からは、立方体のパイライトの周辺に石英やパイライトが沈着している糸状バクテリアが認められている¹⁴⁾。本研究では、堆積性のパイライトの生成について、電子顕微鏡を用いたミクロンオーダーの直接観察と、化学組

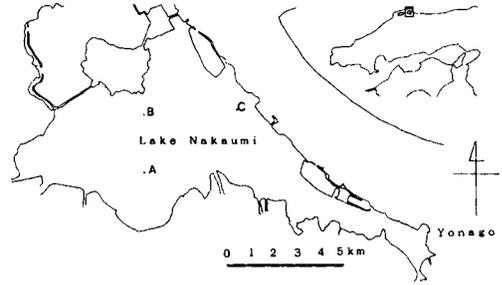


Fig.1 Location of sampling sights.

成から生成環境について研究するため、中海湖底のヘドロを走査型電子顕微鏡(SEM),反射電子像(BSI),エネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用い、ケイ藻中のフランボイダルパイライトの形成過程をとらえた。フランボイダルパイライトの生成過程におけるケイ藻との相互作用や、粘土鉱物中のフランボイダルパイライトの形成、フランボイダルパイライトを構成する結晶の晶相について報告する。

2. 試料及び研究方法

中海は宍道湖と日本海を結ぶ汽水湖であり、水深は、数メートルから十数メートルで緩やかに流れている。湖底は冬季を除き還元的な環境となる。湖底のヘドロ中では、 FeS 、 FeS_2 が0~2.5 cmですでに生成が認められ、下位に向かって粒径が増大する傾向がある。有機炭素と FeS 、 FeS_2 の含有量と深度とに一定の関係が認められないことから、 FeS_2 が形成される場所はもともと鉄の存在している場所である。ここで硫酸還元バクテリアの利用する有機物は酢酸塩、乳酸円筒の低分子有機物であるとされている(三瓶他, 1992)。ヘドロの試料は、中海中央部の3地点(Fig. 1)より、1991年3月13日に採取した。試料Aは暗赤色~明赤色で水深5m、試料BはpH8.0 緑~黒色で水深6.45m、試料CはpH8.2 緑~黒色で水深14mから採取した。それらの試料は塗布スライドによる偏光顕微鏡で観察した。一方、乾燥させX線粉末回折分析を行い、その一部は、金蒸着の後、走査型電子顕微鏡により観察した。X線粉末回折分析は、理学電機(株)製ガイガーフレックスD-1形2013X線粉末回折装置を使用し、カウンターモノクロメーターによる $CuK\alpha$ 線を用い、電圧30kV、電流10 mAで測

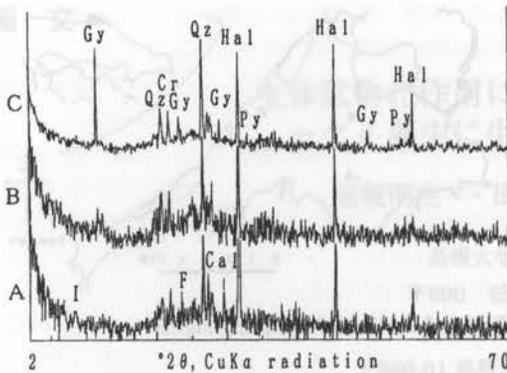


Fig.2 X-ray powder diffraction patterns of sludge-bulk samples. I:illite, Gy: gypsum, Qz: quartz, Cr: cristobalite, F: feldspar, Hal: halite, Py: pyrite.

定を行った。走査型電子顕微鏡は、日立製作所製S-2100型及び日本電子製JSM-T220Aを用い、加速電圧15~20kVで観察した。エネルギー分散分析は、走査型電子顕微鏡に備えつけられた堀場製作所製EMAX3000エネルギー分散型X線分析装置により加速電圧20kVで分析した。

3. 結果

3.1 光学顕微鏡観察

採取した3種類のヘドロをスライドガラスに塗布し乾燥前にヘドロ中の有機物やケイ藻の観察を行い、鉱物の同定は試料乾燥後に行った。いずれの試料も均一で細粒な鉱物と、オープンニコルで無色透明で多色性が弱く干渉色の弱い粘土鉱物、オープンニコルで茶色半透明、クロスニコルでは不透明で干渉色の無い有機物よりなり、オープンニコルで淡緑色透明でクロスニコルで干渉色の無い50 μ mケイ藻が認められた。ケイ藻には、球形の不透明鉱物が充填しているものが認められる。ケイ藻は後述のようにSEMを使用して同定した。粒径10 μ m以下の石英と100 μ m以上のハライトが認められた。上述の鉱物以外の構成鉱物、ケイ藻はいずれも微細なため同定が困難であるため後述のXRD, SEMを併用して同定を行った。

3.2 X線粉末回折分析

採取した3種のヘドロをスライドガラス上に塗布し

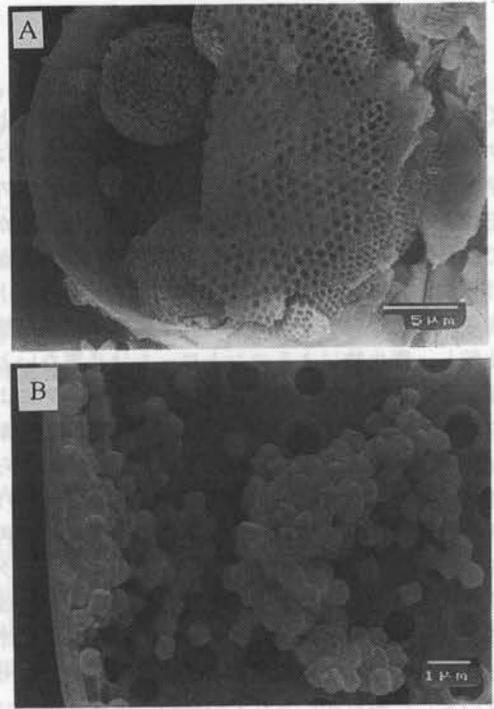


Fig.3 Scanning electron micrographs of the diatom filled with framboidal pyrite (A), and hexahedral pyrite (B) in Sample C.

乾燥させ、定方位試料を作成しX線粉末回折を行いその結果をFig.2に示した。試料A(水深5m)では7.65Åに反射の弱いシャープなジプサム(Gy)のピーク、4.07Åに反射の弱いシャープなクリストバライト(Cr)のピーク、3.35Åに反射の非常に強いシャープな石英(Qz)のピーク、3.25Åに反射の弱いブロードな長石(F)のピーク、1.63Åに反射の非常に弱いわずかにパイライト(Py)のピークが認められた。試料B(水深6.45m)では、7.54Åに反射の弱いジプサム、4.05Åに反射の強いブロードなクリストバライトのピーク、3.34Åに反射の非常に強いシャープな石英のピーク、3.19Åに反射の強いシャープな長石のピーク、2.82Åに反射の非常に強いシャープなハライト(Hal)のピークが認められ、パイライトのピークは認められなかった。試料C(水深14m)では、9.82Åに反射の非常に弱いブロードなイライト(I)のピーク、3.34に反射の非常に強いシャープな石英のピーク、3.19Åに反射の弱いシャープな長石のピーク、3.02Åに反射の強い

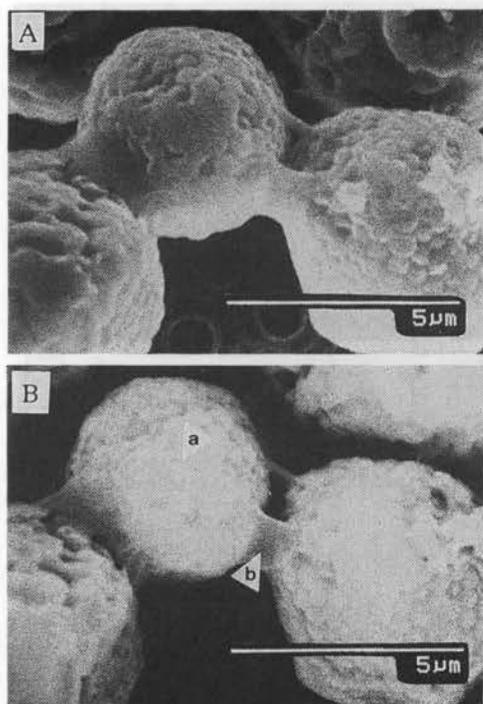


Fig.4 Scanning electron micrographs of chaining framboidal pyrite(A), and its backscattered electron image of A(B) in sample C showing presence of light element in the film. a: framboid, b: film.

シャープなカルサイト(cal)のピーク、 2.82\AA に反射の非常に強いシャープなハライトのピーク、 1.633\AA にわずかに反射の弱いシャープなパイライトのピークが認められた。すべての試料は $5\sim 2.5\text{\AA}$ 付近でバックグラウンドがブロードになる。試料A, Cについてもパイライトは少量しか含まれていない。

3.3 走査型電子顕微鏡 (SEM)観察とエネルギー分散分析

SEMを用いて微細形態の観察と鉱物の同定および元素分析を行った。光学顕微鏡でも認められたケイ藻は、直径 $30\sim 60\mu\text{m}$ で *Coscinodiscus nitidus* と同定される。試料A, B, C中のパイライトの多くはケイ藻の内部を充填しており(Fig.3A), フランボイドの形態を示している。一方、フランボイドを形成していない約 $1\mu\text{m}$ のパイライトの結晶がケイ藻の殻環に

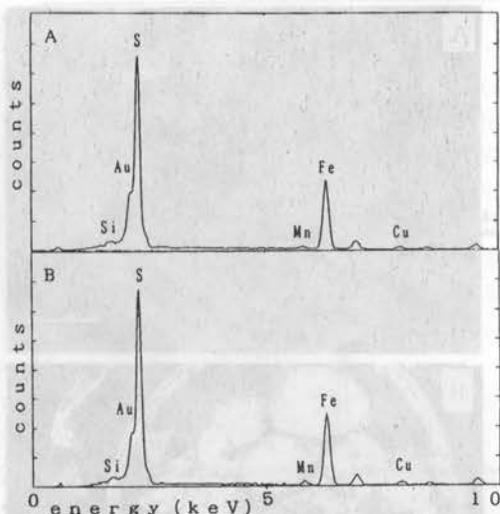


Fig.5 Energy dispersive X-ray patterns of point analyses at framboidal pyrite(a) and film(b) in Fig.4B showing no elemental differences between framboid(A) and film(B).

付着して認められる(Fig.3B)。フランボイダルパイライトは直径 $5\sim 10\mu\text{m}$ で、殻環より離れて殻に付着して見られる傾向がある。それらは互いに膜状物質で覆われている。膜に覆われたフランボイダルパイライトを反射電子像で観察すると、連結部の膜の部分の反射は弱いことが認められる(Fig.4)。これらのフランボイダルパイライトと連結部の膜状の部分の点分析すると両者ともS, Feを主成分とし、Si, Cu, Mnが含まれており構成元素に大きな違いは認められないが連結部でわずかにSが少ない(Fig.5)。ケイ藻全体を反射電子像で観察すると、Feなどの重元素を含む部分の反射が強く、フランボイドとケイ藻の殻の両者がパイライト成分であることを示している(Fig.6)。パイライトが充填しているケイ藻の殻環を点分析したところ、周囲にパイライトの付着している部分はS, Fe, Siを主成分とし、Cuが微量に認められた(Fig.7)。殻環の内側、内部、外側ではSの量が外側から内側に向かい増加し、反対にSiが減少しているのが明らかであり、FeとCuの量は一定である(Fig.7A)。パイライトが充填していないケイ藻の殻環を点分析すると、Siを主成分とし、SとFeは微量にしか存在せず、明らかにパイライトに充填されたケイ藻殻環の組成との違いが認められる(Fig.7B)。周

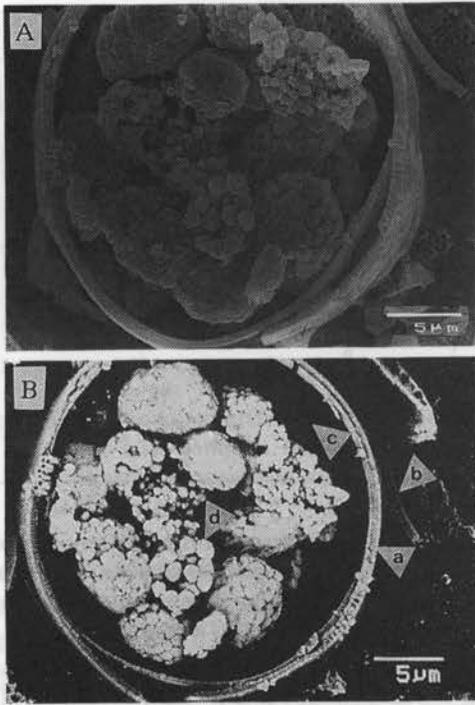


Fig.6 Scanning electron micrographs of diatom filled with framboid(A), and its backscattered electron image of A(B) showing presence of heavy element in the girdle(a), no pyrite in the diatom(b), valve(c) and rough framboid(d). (Sample C).

囲にパイライトが付着していない部分と編目部分では、両者ともSiが主成分で、S, Fe, Cuは微量成分として認められる(Fig.7C)。また、Fig.6B-dのような結晶の集合が十分密でないフランボイドを点分析すると、Feが多くSが少なく、Cl, Cu, Znが認められ、パイライトの化学組成とは異なっている(Fig.7D)。ケイソウ内部のフランボイダルパイライトは、正六面体、五角十二面体の結晶の集合が多く認められるが、Fig.3に示したようなフランボイドを形成していない正六面体の晶相も認められる。

ケイ藻の殻以外の場所に生成しているパイライトも少量ヘドロ中に認められる。試料Aには、粘土の膜に覆われているボール状のフランボイダルパイライトの集合体が認められた(Fig.8A)。粘土の被膜の部分を点分析するとSi, Al, S, Fe, Cu, Mg, Kが認められ(Fig.9A)スメクタイトまたはイライト等の粘土鉱物が

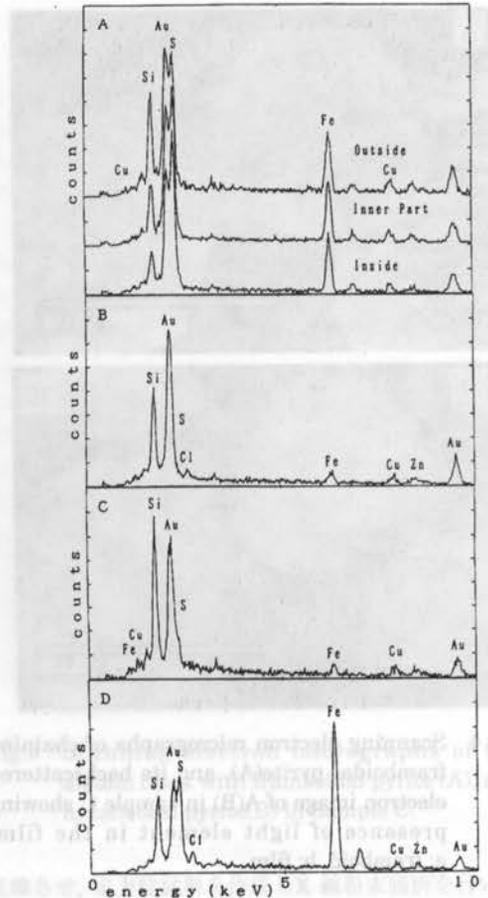


Fig.7 Energy-dispersive X-ray patterns of point analyses of Fig.6B at girdle(diatom filled with pyrite) (A) indicating S increase and Si decrease outside to inside, girdle (no pyrite in the diatom) (B) showing little S and Fe, valve part(diatom filled with pyrite) (C) showing major element of Si with trace of Fe and S, rough framboid (D) showing rich in Fe with S suggest that pyrrhotite.

示唆される。ケイソウを充填していたフランボイドと同様に、0.5~1μmのパイライトの結晶が直径5~10μmのフランボイドを形成したり、数十個のフランボイダルパイライトが直径60μm程度のボール状に集合している。また、FeS 鉱物及びFeS₂鉱物の混合体が認められた(Fig.8B)。FeS 鉱物は、直径2~5μmのほぼ球形で点分析の結果、FeとSが1:1であり、微量にSiを含み、電子線を当てると瞬時にひび割れ

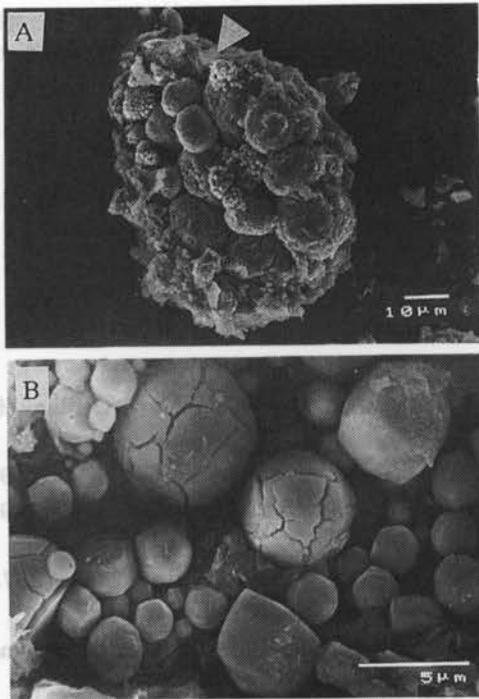


Fig.8 Scanning electron micrographs of framboidal pyrite ball coated by clays (arrow), composed of pyrite and pyrrhotite (B). (Sample A).

る特徴が認められた(Fig.9B)。FeS₂鉱物は1~2μmで丸みを持った正六面体の晶相で、FeとSの比よりパイライトと同定できる。FeS 鉱物は微量のためXRDでは同定はできなかったがFeS 及び FeS₂の集合体は、Fig.6B-d, Fig.7Dの結果と共に、二種類の硫酸塩鉱物の共存を示している。

4. 考 察

本研究で認められたケイ藻 (*Coscinodiscus nitidus*)は汽水湖である中海に広く棲息しており、そのケイ藻の殻環の組成は、パイライトが充填していないケイ藻はSiで構成されているのに対し、パイライトが充填しているケイ藻の殻環はFeとSに富んでいることが明らかになった。後者の殻環の内部ほどFe, Sの濃度が高く、ケイ藻は、FeとSを殻環を通して外から取り込んだと考えられる。フランボイドを

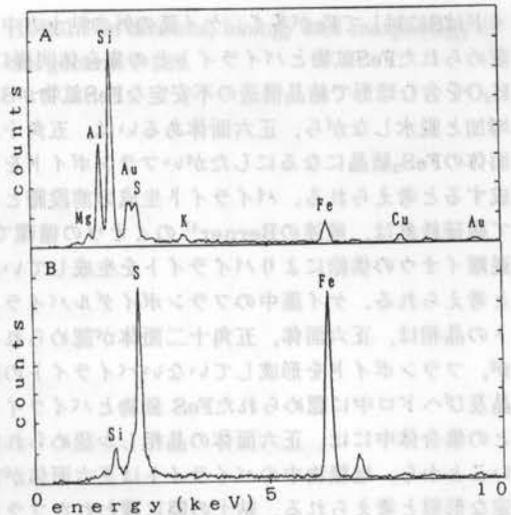


Fig.9 Energy dispersive X-ray patterns of point analyses at clays Fig.8A suggesting presence of illite or smectite, pyrite(A), and pyrrhotite(B).

覆う膜は、エネルギー分散による元素分析ではフランボイドとの差が認められなかったが、反射電子像は、膜の部分にC, H, Oなどの軽元素の存在を示しており、ケイ藻内部の有機物に由来すると考えられる。この有機被膜は、鉄やアルミなどと錯化合物を作り、ケイ質部を保護する働きがあると言われており¹⁶⁾、ケイ藻はその膜により、鉄はイオンの状態で、イオウはSO₄²⁻あるいはH₂Sの状態で取り込みパイライトを生成したと考えられる。Kato¹²⁾はパイライトで置換されたケイ藻について、外部にパイライトの沈着がないことからパイライトはケイ藻内部で生成したと結論しているが、本研究でもパイライトはケイ藻内部にのみ認められ外部には沈着しておらず、殻環の元素分析からもパイライトはケイ藻内部で生成させたといえる。Fig.3Aに示したような上下の殻にはさまれたパイライトの充填状態からも、明らかにこれらのパイライトはケイ藻内部で生成したと考えられる。殻環のSiが内部のパイライトの影響でFeやSに置換されたとしたら、殻の組成は殻環だけでなく編み目部分にも影響を与えるはずであるが編み目部分はSiのままであるので、殻環の部分で、元素の移動が行われる機能があることを示唆している。ケイ藻内部のパイライトの集合が十分密でないフランボ

イドはSに対してFeが多く、ケイ藻の外の粘土の中で認められたFeS鉱物とパイライトとの集合体同様に、H₂Oを含む球形で結晶構造の不安定なFeS鉱物がSの増加と脱水しながら、正六面体あるいは、五角十二面体のFeS₂結晶になるにしたがいフランボイドを形成すると考えられる。パイライト生成の前段階として磁硫鉄鉱は、前述のBerner⁴⁾のイオウの循環で、遊離イオウの供給によりパイライトを生成していたと考えられる。ケイ藻中のフランボイダルパイライトの晶相は、正六面体、五角十二面体が認められるが、フランボイドを形成していないパイライトの結晶及びヘドロ中に認められたFeS 鉱物とパイライトとの集合体中には、正六面体の晶相しか認められないことから、堆積物中のパイライトは正六面体が安定な形態と考えられる。粘土の膜に覆われたフランボイダルパイライトの集合体は、ケイ藻同様にパイライトの生成に関与しボール状に成長するための規制をしていると考えられる。この場合にも、粘土、特にスメクタイトは層間にヘドロの有機物を吸収、保持する作用があるので、ケイ藻の殻環と同様の働きをしているのであろう。

5. ま と め

中海湖底のヘドロは有機物、粘土鉱物のほかに石英、長石、クリストパイライト、ジプサム、ケイ藻が含まれている。ケイ藻中にフランボイダルパイライトの生成が認められた。パイライトを含むケイ藻は編み目部分はSiのみからなるのに対し、殻環にはSiのほか高濃度のFe, S が含まれており、FeとSは殻環の外側から内側にかけてその含有量が増加している。内部のフランボイダルパイライトは互いに有機被膜に覆われてつながっている。ケイ藻は殻環を通しFe, Sをイオンの状態で取り込み有機被膜により蓄積、パイライトの生成を行っていると考えられる。このようにフランボイダルパイライトの生成と結晶成長はケイ藻の有機被膜により制限されており、ケイ藻によるパイライトの生体鉱物化作用といえる。ケイ藻内部のパイライトの集合の十分密でないフランボイドや粘土中に見られる磁硫鉄鉱はパイライト形成の前段階で生成し、Berner⁴⁾が報告しているイオウ循環のサイクルのうちFeS から FeS₂を生成する段階がケイ藻内部でも行われている。ケイ藻内部では有機

被膜がパイライト生成の重要な役割を果たしている。また粘土の膜もケイソウ同様にフランボイダルパイライトの生成と規制に関与している。

謝 辞

島根大学理学部の三瓶良和氏には有益なアドバイスをいただいた。お礼申し上げます。

参 考 文 献

- 1) Berner R. A. (1969) *Economic Geology*, **64**, 383-384.
- 2) Schoonen M. A. A. and Barnes H. L. (1991) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1495-1514.
- 3) Sweeney R. E. and Kaplan I. R. (1973) *Economic Geology*, **68**, 618-634.
- 4) Berner R. A. (1984) *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 605-615.
- 5) Berner R. A. and Raiswell R. (1984) *Geology*, **12**, 365-368.
- 6) Raiswell R. (1982) *American Journal of Science*, **282**, 1244-1263.
- 7) Berner R. A. (1970) *American Journal of Science*, **268**, 1-23.
- 8) Pandalai H. S. and Changkakoti A. and Krouse H. R. and Gunalan N. (1991) *Economic Geology*, **86**, 862-869.
- 9) Davis H. G. and Byers C. W. and Dean W. R. (1988) *American Journal of Science*, **288**, 873-890.
- 10) Berner R. A. (1982) *American Journal of Science*, **282**, 451-473.
- 11) White G. N. and Dixon J. B., Weaver R. M., Kunkle A.C. (1991) *Clay and Clay Minerals*, **39**, 70-76.
- 12) Kato G. (1967) *Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University*, **D, 18**, (2), 313-330.
- 13) 堀坂明生 (1992) 島根大学卒業論文(未発表).
- 14) Juniper S. K. and Fouquet Y. (1988) *Canadian Mineralogist*, **26**, 859-869.
- 15) 三瓶良和・高須晃・鈴木徳行・徳岡隆夫 (1992).

島根大学山陰地域研究センター. 山陰地域研究
(自然環境), **8**, 11-20.

(1990) The diatoms, biology and morphology of
the genera. 1-129.

16) Round F.E. and Crawford R.M. and Mann D.C.