



生命がつくる地球

スペリオル型縞状鉄鉱層とバイオミネラルゼーション

加藤 泰浩

かとう やすひろ

木村 進一

きむら しんいち

小宮 剛

こみや つよし

丸山 茂徳

まるやま しげのり

編集部

受理：1995年11月10日

筆者：山口大学理学部 助手

山口大学理学部

東京工業大学理学部

東京工業大学理学部 教授

スベリオル型縞状鉄鉱層は、V, Nbなどの特定の微量元素を濃集した特異な化学組成を示す。それはある種の“生物のフィルター”が介在したことの間接的な証拠であり、25億年前にバイオミネラリゼーションによって大規模な鉄鉱床が生成したことを暗示しているのかもしれない。

1. はじめに

縞状鉄鉱層 (Banded iron formations, BIF) は、およそ38億年前から18億年前の地球表層で生成した先カンブリア代を特徴づける堆積岩である。それは不可逆的な地球進化の過程で生成した特異な岩石であり、したがってその成因を解明することは、そのまま初期の地球像 (表層だけではなく、地球全体を含む) を明らかにすることになると言っても過言ではない。そのことが著者らを含めた多くの研究者の心を捕えてやまない、今なお謎の多い岩石なのである。

BIFは従来より、随伴岩石の種類や堆積場の特徴からアルゴマ型、スベリオル (湖) 型の2つに大別されてきた。アルゴマ型は主に太古代の緑色岩帯中に胚胎し、火山岩類を伴い岩相変化が激しく、規模が比較的小さい。これに対しスベリオル型は、碎屑岩類や化学的堆積岩類を主とする原生代の累層中に碎屑物を含まない鉄鉱層として発達し、大規模なもの (数百kmを超えて追跡できるものもある) が多く、主要な鉄鉱床はすべてこの型とされる。本小論で紹介する西オーストラリアのハマスレイ地域のBIFは、このスベリオル型の代表的なものである。しかし近年は、これら2つのタイプについて上述の相違点よりも構成鉱物や主要構成元素の類似性を重要視する研究者^[1]も多く、あらためて比較検討する必要がある。本小論では、ハマスレイのビーズリー・リバー地域 (2.5Ga) から採集されたスベリオル型BIFの微量、希土類元素が、すでに報告した西オーストラリアのクリーバビル地域 (3.3Ga) のアルゴマ型BIF^[2]や顕生代以降の鉄に富んだ堆積物とはかなり異なることを指摘し、その起源について言及する。

2. ビーズリー・リバー地域の地質

1991年以来の地質調査により、図1の7×7km²の地質図が一昨年に完成した。本地区は下位 (北東側) より、枕状溶岩とハイアロクラスタイト、2次移動性ハイアロクラスタイト、および岩脈からなる最下位ユニット (1800m以上の層厚)、それを覆う磁鉄鉱を主体にする下部BIF (600m)、リーベック閃石を含み青灰色を呈する上部BIF (180m)、8から9枚のBIF薄層と玄武岩質コマチアイトの互層ユニット (300m)、デイサイト溶岩流 (400m)、および最上位のBIFと白色の凝灰岩質頁岩の互層ユニット (100m) から構成されている。これらのユニットは一連整合で南へ50-60度傾斜し、各岩相の側方への連続性は極めてよい。また層理面に平行な断層はほとんど発達していない。

以上の層序は次のように解釈される。海洋地域内で海洋地殻が生成され、これが中央海嶺から遠ざかりつつある状況下で下部および上部BIFが沈殿した。さらに中央海嶺から離れた場所でバイモータルな火山活動が起こり、その活動の休止期に薄いBIFが堆積した。その後さらに陸に近づく海洋環境下でBIFと凝灰岩質頁岩の互層が堆積した。最終的にこれらがセットとなり大陸縁に付加したと考えられる。分析されたBIFは、図1の星印で示された最上位のBIFが分布する地点から、完全連続的に採集された層厚9mのものである。

この9mのBIFの岩相はその特徴的な色調から、黒色層 (磁鉄鉱, 石英, 赤鉄鉱, ドロマイト), 灰色層 (石英, 磁鉄鉱, リーベック閃石, ドロマイト), 白色層 (石英, 磁鉄鉱), 黄色層 (ドロマイト, 磁鉄鉱, 石英, 赤鉄鉱), 赤色層 (石英, 赤鉄鉱, 磁鉄鉱, ドロマイト) の5種類に分類されるが、それぞれの詳細については別に報告する。

3. ビーズリー・リバー地域のBIFの地球化学的特徴

9mの連続サンプルから代表的な35試料を選び、東京大学海洋研究所において蛍光X線分析法によ

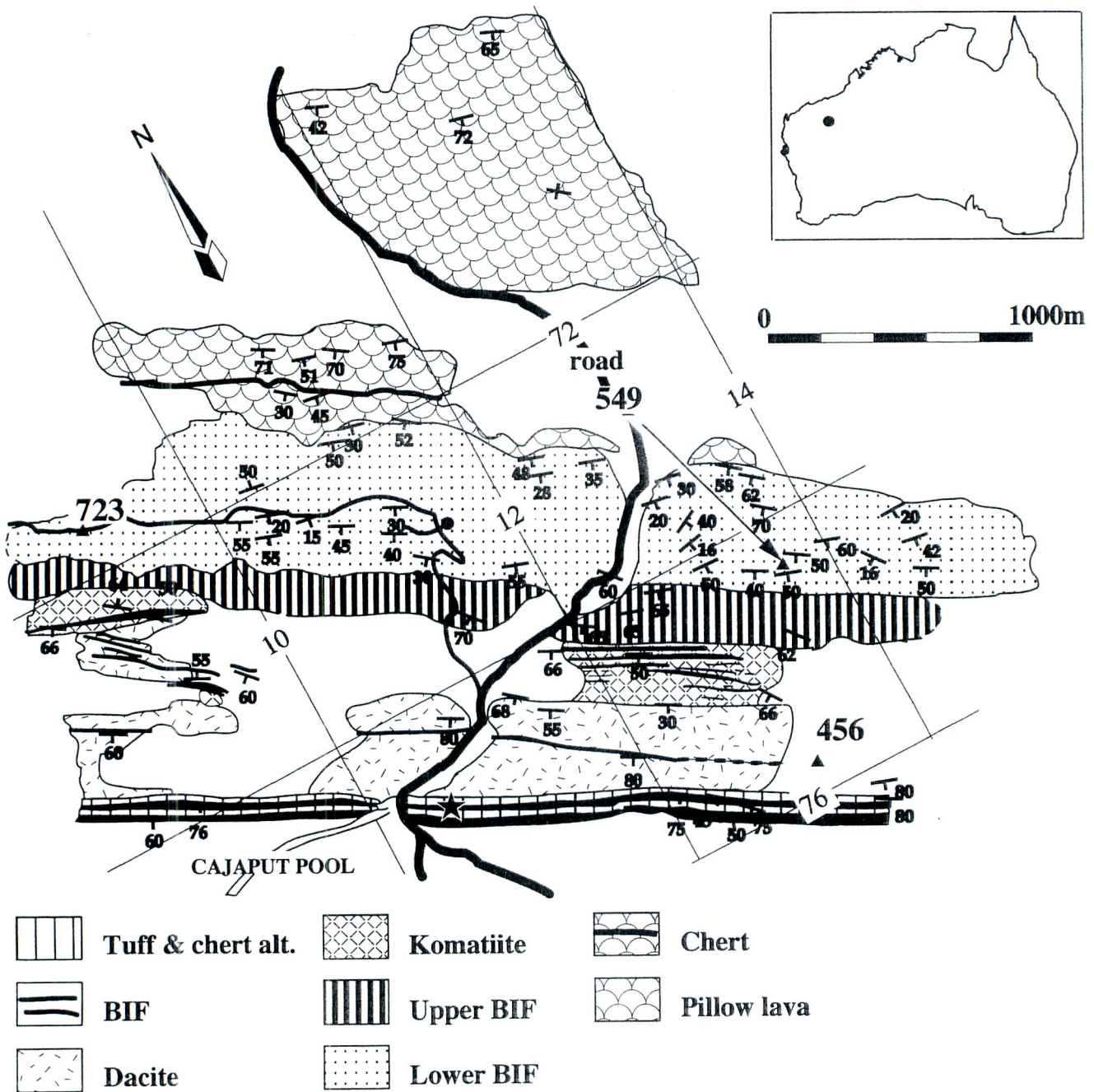


図1 西オーストラリア、ビーズリー・リバー地域の位置と地質図。星印は分析試料の採集地点。

り10の主成分元素、地質調査所においてICP-MSにより18の微量元素、14の希土類元素(REE)の分析を行なった。ここでは紙数の都合上、ごく一部の結果について簡単に報告する。

BIFの最大の特徴は、鉄に富む層とシリカに富むチャート質の層が数mmから数cmの互層をなすことである。したがって一般的に、主成分元素

は鉄とシリカの2成分である。図2にビーズリー・リバーのBIFのSiO₂含有量とFe₂O₃含有量の関係をクリーバシルのものと同わせて示す。クリーバシルのBIFは2つの成分の合計がほぼ100%の直線に近い。これに対しビーズリー・リバーのBIFは、最大で15%程度他の成分を含むことがわかる(これは主にAl₂O₃とMgOである)。またビ

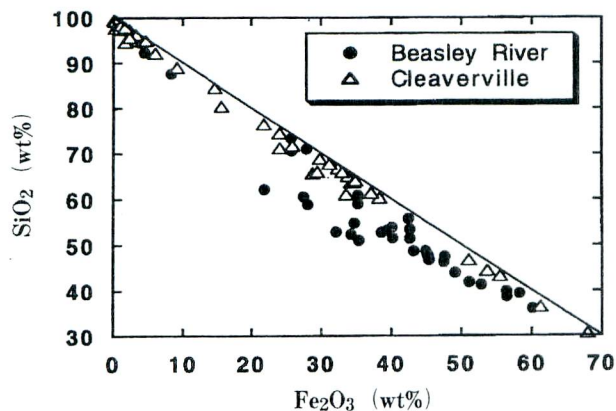


図2 SiO₂ - Fe₂O₃図.

ーズリー・リバーのBIFの方が鉄に富む傾向が認められ、ビーズリー・リバー、クリーバビルのFe₂O₃含有量の平均値はそれぞれ38%、20%である。この平均値はほぼ岩相のモードが反映されているものであり、採集された連続サンプルの全体的な傾向を示している。

表1には各元素間の相関係数が示されている。Fe₂O₃はどの元素とも高い相関を示さない(SiO₂との相関係数は-0.96である)が、TiO₂、V、Nbと比較的良好な正相関を示す。磁鉄鉱の卓越するBIFでは、TiO₂はしばしばFe₂O₃と高い正の相関を示す。この傾向は、グリーンランドやインドから採集され、著者らによって検討された磁鉄鉱の卓越するアルゴマ型BIFでも認められ、mineralogical effectと考えられる。これに対しV、Nbに関しては、本検討地域のBIFのみが濃度が1桁程度高く、Fe₂O₃と比較的良好な正相関を示している。したがって、V、Nbについては磁鉄鉱に結晶構造的に取り込まれ易いことによるmineralogical effectによるとは考えづらく、初生的な特徴である可能性が高い。

Al₂O₃は様々な元素と高い正の相関を示す。特にZr、Hf、Taとは0.9程度の高い相関を示し、これらの元素が同一の起源物質に由来することが示唆される。いずれも陸源砕屑物に多い元素であり、BIFはある程度の量の陸源砕屑物を含むと言える(図4のAl₂O₃含有量を参照)。またCoやNiなどの微量元素もAl₂O₃と高い正相関を示し、その大部

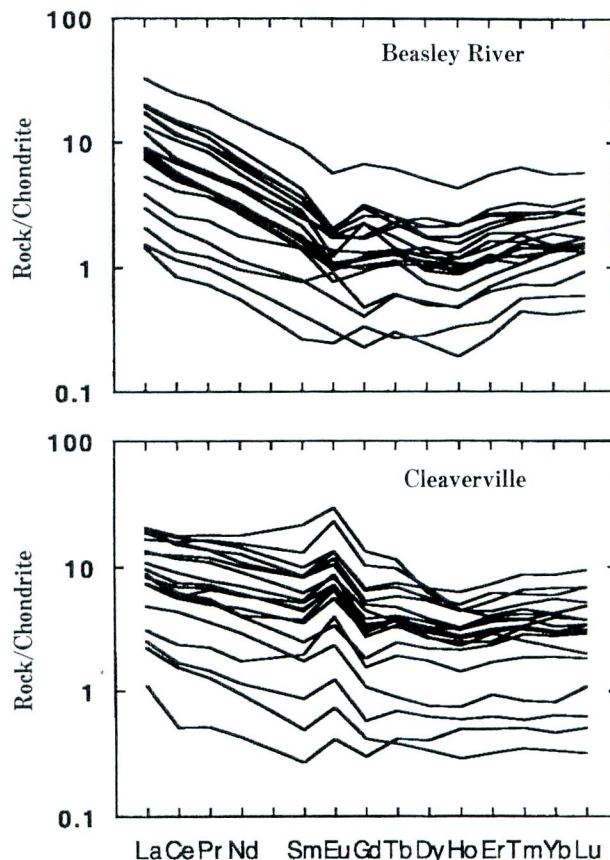


図3 コンドライト規格化REEパターン.

分が陸源砕屑物に由来するものと推論できる。この点が本地域のBIFが、アルゴマ型BIFや顕生代の鉄に富む海底堆積物と比較した場合に特異と思われる点である。一般的にCoやNiなどの微量元素は、鉄やマンガン(水)酸化物などに特に吸着されやすく、鉄に富む堆積物中にはかなりの濃集が認められる。ビーズリー・リバーのBIFは極めて鉄に富む海底堆積物であるにも関わらず、CoやNiなどの濃集が認められない。顕生代や現世の鉄に富む海底堆積物とは、全く違った成因を考える必要があるであろう。

希土類元素(REE)については、La、Ndなどの軽いREE(LREE)はAl₂O₃と0.8以上の高い正相関を示す。これに対し、Yb、Dyなどの重いREE(HREE)は良い相関を示さない。これは、LREEの大部分が陸源砕屑物に由来しているのに対して、HREEは複数の起源物質があることを示している。図3には、コンドライトで規格化した

表1 各元素間の相関係数.

	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Ba	Hf	Ta	Th	U	La	Nd	Eu	Dy	Yb	
TiO2	1.00																																
Al2O3	0.30	1.00																															
Fe2O3	0.59	0.04	1.00																														
MnO	-0.10	0.46	-0.17	1.00																													
MgO	0.10	0.85	-0.14	0.56	1.00																												
CaO	-0.03	0.29	-0.15	0.75	0.50	1.00																											
Na2O	-0.13	0.14	0.05	0.40	0.14	0.54	1.00																										
K2O	0.34	0.57	0.00	0.38	0.22	0.25	0.42	1.00																									
P2O5	0.41	-0.04	0.35	-0.02	0.04	0.27	-0.19	-0.20	1.00																								
Sc	0.68	0.47	0.46	0.05	0.12	-0.12	0.04	0.59	0.23	1.00																							
V	0.54	-0.18	0.58	-0.34	-0.44	-0.33	-0.16	0.14	0.37	0.66	1.00																						
Cr	0.63	0.56	0.48	0.03	0.19	-0.15	-0.02	0.58	0.19	0.96	0.63	1.00																					
Co	0.49	0.78	0.28	0.31	0.52	0.03	0.06	0.61	0.12	0.83	0.28	0.86	1.00																				
Ni	0.37	0.80	0.17	0.64	0.64	0.51	0.31	0.67	0.20	0.65	0.11	0.68	0.83	1.00																			
Cu	0.34	-0.42	0.36	-0.42	-0.49	-0.41	-0.23	-0.16	0.10	0.14	0.59	0.09	-0.15	-0.36	1.00																		
Zn	0.70	0.60	0.39	0.08	0.39	-0.13	-0.22	0.42	0.27	0.80	0.48	0.81	0.80	0.64	0.19	1.00																	
Rb	0.38	0.44	0.12	0.29	0.09	0.12	0.41	0.90	-0.13	0.66	0.33	0.62	0.59	0.59	-0.03	0.46	1.00																
Sr	-0.16	0.17	-0.18	0.69	0.33	0.92	0.62	0.28	0.21	-0.08	-0.24	-0.10	0.02	0.48	-0.42	-0.19	0.18	1.00															
Y	0.43	0.03	0.43	-0.03	-0.02	0.05	-0.28	-0.08	0.83	0.42	0.48	0.42	0.33	0.31	0.13	0.43	0.04	0.11	1.00														
Zr	0.44	0.89	0.15	0.30	0.61	0.03	0.02	0.65	-0.05	0.73	0.11	0.80	0.90	0.78	-0.23	0.73	0.58	0.00	0.15	1.00													
Nb	0.71	-0.30	0.63	-0.47	-0.47	-0.35	-0.21	-0.04	0.35	0.46	0.78	0.40	0.05	-0.13	0.76	0.34	0.12	-0.35	0.42	-0.03	1.00												
Mo	0.21	0.35	0.33	-0.09	0.25	-0.20	-0.16	0.02	0.09	0.20	0.07	0.30	0.43	0.26	-0.19	0.33	0.11	-0.26	0.21	0.36	-0.02	1.00											
Ba	-0.16	0.30	-0.28	0.37	0.25	0.43	0.55	0.54	-0.26	0.18	-0.14	0.17	0.26	0.40	-0.35	-0.11	0.43	0.55	-0.23	0.28	-0.33	-0.11	1.00										
Hf	0.21	0.94	-0.11	0.37	0.84	0.18	0.03	0.45	-0.09	0.36	-0.26	0.46	0.71	0.67	-0.42	0.54	0.34	0.07	0.01	0.87	-0.33	0.34	0.18	1.00									
Ta	0.78	0.53	0.23	0.03	0.29	-0.01	-0.08	0.54	0.12	0.64	0.18	0.62	0.50	0.01	0.68	0.49	-0.08	0.26	0.65	0.65	0.34	0.18	0.03	0.47	1.00								
Th	0.24	0.92	-0.11	0.45	0.86	0.33	0.11	0.44	-0.05	0.25	-0.35	0.34	0.80	0.66	-0.45	0.48	0.33	0.19	0.02	0.77	-0.34	0.35	0.10	-0.26	0.29	0.56	0.33	1.00					
U	0.69	0.23	0.40	-0.03	0.21	0.02	-0.15	0.01	0.33	0.28	0.13	0.25	0.25	0.14	0.28	0.37	0.01	-0.12	0.37	0.31	0.55	0.10	-0.26	0.29	0.56	0.33	1.00						
La	0.39	0.84	0.08	0.39	0.71	0.23	-0.01	0.44	0.23	0.50	-0.05	0.56	0.78	0.78	-0.30	0.67	0.36	0.15	0.41	0.77	-0.13	0.33	0.14	0.79	0.56	0.83	0.38	0.99	1.00				
Nd	0.41	0.82	0.08	0.37	0.73	0.22	-0.04	0.38	0.23	0.44	-0.08	0.50	0.74	0.73	-0.26	0.64	0.31	0.10	0.39	0.73	-0.10	0.37	0.08	0.78	0.56	0.83	0.38	0.99	1.00				
Eu	0.37	0.57	0.09	0.35	0.59	0.31	-0.09	0.18	0.47	0.34	0.00	0.36	0.59	0.62	-0.17	0.49	0.14	0.19	0.59	0.48	-0.01	0.33	0.06	0.54	0.38	0.60	0.40	0.86	0.90	1.00			
Dy	0.41	0.42	0.18	0.23	0.45	0.23	-0.14	0.04	0.59	0.31	0.06	0.32	0.49	0.51	-0.07	0.48	0.05	0.15	0.74	0.36	0.12	0.28	-0.13	0.41	0.40	0.49	0.48	0.80	0.83	0.95	1.00		
Yb	0.40	0.50	0.20	0.30	0.51	0.27	-0.10	0.12	0.59	0.35	0.05	0.37	0.56	0.60	-0.14	0.54	0.12	0.21	0.74	0.44	0.05	0.31	-0.09	0.48	0.43	0.55	0.42	0.85	0.86	0.93	0.97	1.00	

BIFのREEパターンが示されている。ビーズリー・リバーのBIFの特徴は、クリーバピルのものと比較した場合、次の2点であろう。

- 1) LREEの濃度が高く、La/Yb比が大きい。
- 2) 負のEu異常が認められる。

1) の原因は、上述した通りLREEの大部分が陸源碎屑物に由来していることを示している。一般的に大陸地殻の平均化学組成を頁岩（たとえばNorth American Shale Composite, NASC）で代表するとすれば、それはLREEの濃度が高く（Laのコンドライト規格化値が100程度）、La/Yb比が大きいという特徴をもつ¹³⁾。これらの物質がBIF中に少量でも混入すれば、濃度が高いために海水や熱水などの他の起源由来のREEをマスクし、堆積物のREEパターンは大陸地殻からの陸源碎屑物のREEパターンに大きく左右されることになる。特にLREEほど濃度が高いためにその傾向が強い。また2) の原因も主にこの陸源碎屑物の影響と考えられる。上述したNASCのもうひとつの特徴は、負のEu異常を示すことである。これは、分化した大陸地殻上部（地殻下部での斜長石の晶出のために負のEu異常をもつ）からもたらされた碎屑物が負のEu異常をもつことによる。

このことは、陸源碎屑物の量をAl₂O₃含有量で代表させたものと、Eu異常の程度との関係を示した図4からも明らかである。陸源碎屑物の混入量が増える、つまりAl₂O₃含有量が多くなるほど負のEu異常の値は大きくなる。Al₂O₃含有量が0のときのEu異常値は、BIFを沈殿した水溶液のEu異常値を示すと考えられる。この値はほぼ0程度、つまりEu異常がないことを表している。これに対してクリーバピルのアルゴマ型BIFは顕著な正のEu異常を示し、海嶺熱水と海水が混合した水溶液から沈殿したものであることがわかる。一般に海嶺熱水は極めて顕著な正のEu異常をもち、海水に対してその濃度が3-4桁程度高い¹⁴⁾ので、わずかな混入も痕跡として残りうる。これらのことから、ビーズリー・リバーのBIFの生成には直接的な熱水の関与はそれほどなかったと言える。低温熱水から沈殿したために正のEu異常

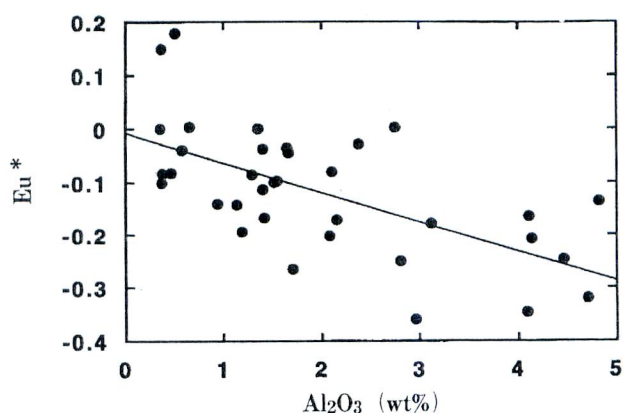


図4 Eu* - Al₂O₃図. Eu異常は、 $Eu^* = \log(Eu/Eu_{cn}) - 1/2 \times (\log(Sm/Sm_{cn}) + \log(Gd/Gd_{cn}))$ (Eu, Sm, Gdは試料のppm濃度を表わし、Eu_{cn}などはコンドライトのそれを表わす) によって計算され、0のとき異常がないことを表わし、プラスのとき正の異常、マイナスのとき負の異常があることをそれぞれ表わす。

をもたなかったとする説¹⁵⁾も提唱されているが、一般的に鉄は高温熱水ほど多く含まれるという観察事実¹⁶⁾から類推すると、スペリオール型BIFの膨大な量の鉄を低温熱水によって海洋地殻から抽出することは困難と考えられる。

以上のことから、ビーズリー・リバーのBIFは海水から沈殿したと結論できるだろう。それではどのような作用で海水から沈殿したのであるか？このことに対する確かな解答はまだ全く得られていない。しかし可能性のありそうなシナリオとして、次のようなものが考えられるかも知れない。前述したように、顕生代や現世の鉄に富む海底堆積物は多くの微量元素を含む。これは、海水中で生成した鉄に富む懸濁物質（海嶺熱水と海水が混合して生成した懸濁物質や海水からの自生の生成物）が海水中を漂う間や、海底に沈殿した後には海水中にさらされている間に様々な微量元素を吸着するためである。これらの過程はその一部に、懸濁物質の核生成に生物が関与したもの¹⁷⁾はあっても、大部分は無機的に沈殿して海水中の様々な微量元素を吸着したものと考えられている。これに対して、ビーズリー・リバーのBIFには特殊な微量元素のみの濃集が認められ、一般的な鉄に富む海底堆積物とは大きく異なる。特殊な微量元素の濃集は、ある種の“生物のフィルター”が介在し

たことの間接的な証拠と考えられるのではないだろうか？

バナジウムという元素も熱水プルーム中で鉄に富む懸濁物質に吸着される傾向を示す^[8]が、アゾトバクター属のバクテリアの酵素としてモリブデンが不足の環境では重要な役割を果たしたり^[9]、また生体が死んだ後にポルフィリンの有機錯体中心に取り込まれることが知られており^[10]、生物との関係が深い元素と言える。ビーズリー・リバーのBIFがバナジウムなどの特定元素のみを濃集していることは、こうした何らかの生体関与の名残であると考えられることは可能であろう。その生体の特定は全くなされていないが、地球史上のある時点で活動し、その後死滅してしまった生物が関与した可能性も否定できない^[11]。いずれにせよ、本小論で紹介したビーズリー・リバーのBIFの特異な微量元素組成は、スペリオール型BIFがバイオミネラリゼーション（生物活動に誘発されて生体外に鉱化作用が起こる場合と生体内に鉱物が生成する場合を含む）によって生成した可能性を示唆しているのではないだろうか？

4. 今後の展望

先カンブリア代の地質体の海底堆積物は、沈殿した後に様々な地質学的イベントを被っている。したがってその初生的な情報、特に生物関与の情報を抽出することは容易なことではない。本小論で紹介した地球化学的な特徴も、変成作用により再構成されたもの、つまり後から獲得されたものであるという可能性を完全には否定しきれていない。また岩石中の微量元素濃度などは堆積速度や堆積環境の局所的な違いなどの様々な因子に影響されるので、スペリオール型とアルゴマ型BIFの本質的な特徴を明らかにするには、今後多くの事例を検証する必要がある。しかしながら現時点までの研究により、スペリオール型とアルゴマ型とはその成因が本質的に違うことがおぼろげながら見えてきた。

また従来より、BIFの生成をバイオミネラリゼーションと関連づけることが、“化石のような”

物体の発見から行われてきた^[11]。しかしそれは、生体が単に共存していただけなのか、あるいは真に鉱化作用に関与していたのかを特定するまでには、当然のことながらいたってはいない。BIFの成因という地球科学上の重要な問題を解くためには、生体と様々な金属元素との相互作用や関係を生物科学の領域から深く探求していくことが是非とも必要と考えられるのである。

参考文献

- [1] Gole, M. J. and Klein, C. : Banded iron-formations through much of Precambrian time. *Jour. Geol.*, **89**, 169 – 183 (1981).
- [2] 加藤泰浩・大田泉・恒松知樹 : 太古代付加体の構成堆積岩の地球化学—海水—大陸の進化を読む試み—。月刊地球, **17**, 173 – 179 (1995).
- [3] Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A. and Wildeman, T. R. : Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. In : *Origin and Distribution of the Elements*. Pergamon, Oxford, 889 – 912 (1968).
- [4] Michard, A., Albarède, F., Michard, G., Minster, J. F. and Charlou, J. L. : Rare-earth elements and uranium in high temperature solutions from East Pacific Rise hydrothermal vent field (13°N). *Nature*, **303**, 795 – 797 (1983).
- [5] Danielson, A., Möller, P. and Dulski, P. : The europium anomalies in banded iron formations and the thermal history of the oceanic crust. *Chem. Geol.*, **97**, 89 – 100 (1992).
- [6] Campbell, A. C., Bowers, T. S., Measures, C. I., Falkner, K. K., Khadem, M. and Edmond, J. M. : A time series of vent fluid compositions from 21°N, East Pacific Rise (1979, 1981, 1985), and the Guaymas Basin, Gulf of California (1982, 1985). *J. Geophys. Res.*, **93**, 4537 – 4549 (1988).
- [7] Cowen, J. P., Massoth, G. J. and Baker, E. T. : Bacterial scavenging of Mn and Fe in a mid- to far-field hydrothermal particle plume. *Nature*, **322**, 169 – 171 (1986).
- [8] Trefry, J. H. and Metz, S. : Role of hydrothermal precipitates in the geochemical cycling of vanadium. *Nature*, **342**, 531 – 533 (1989).
- [9] Robson, R. L., Eady, R. R., Richardson, T. H., Miller, R. W., Hawkins, M. and Postgate, J. R. : The alternative nitrogenase of *Azotobacter chroococcum* in a vanadium enzyme. *Nature*, **322**, 388 – 390 (1986).
- [10] Levan, M. D. and Maynard, J. B. : Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2547 – 2560 (1982).
- [11] LaBerge, G. L. : Possible biological origin of Precambrian iron-formations. *Econ. Geol.*, **68**, 1098 – 1109 (1973).