

石川県金沢市の田畑におけるノジュールの形成

田崎和江¹・赤木三郎²・高村嘉子³・四ヶ浦 弘⁴

¹ 河北潟湖沼研究所, 〒 929-0342 石川県河北郡津幡町北中条ナ 9-9

〒 920-1108 石川県金沢市倭町ヲ甲 16 (自宅)

² 〒 680-0944 鳥取県鳥取市布勢 375 (鳥取大学名誉教授; 2014 年 2 月 5 日逝去)

³ 〒 920-1107 石川県金沢市小豆沢町ハ 53

⁴ 〒 921-8112 石川県金沢市長坂 1-12-4

* Corresponding person: Kazue Tazaki: Tawara, Kanazawa, Ishikawa 920-1108, Japan.

E-mail address: kazueta@cure.ocn.ne.jp

要約: 石川県金沢市中山町・倭町・小豆沢町の田畑に搬入された卯辰山層堆積物の中に涙滴形・ひょうたん形・球形・楕円形の砂質ノジュールが多数発見された。涙滴形ノジュールは、鉄が濃集した硬い赤褐色の殻皮をもち、内部は未固結の白い砂で構成されている。その殻皮部分には有機物・針鉄鉱・球菌が多数認められた。それらの形成過程を知るために自然培養実験を行い、形態・構造・化学組成・鉱物組成・微生物の有無などを検討した。中山町の水田土壌と水を用いた実験からノジュールの前駆体が、10 日間という短期間で形成されることを電子顕微鏡観察で明らかにした。そのノジュールの形成には鉄酸化細菌の関与が示唆された。大きい涙滴形ノジュールは、大きさに変異が大きく、形成生物の発生を確認できていないが、昆虫などの巣穴による生痕化石の可能性も示唆している。

Formation of Nodules at Paddy Fields in Kanazawa, Ishikawa, Japan

TAZAKI, K., AKAGI, S., TAKAMURA, Y. and SHIKAURA, H.

Abstract: Hundreds of nodule with diverse size and shape are found at paddy fields in Kanazawa, Ishikawa, Japan, which are considered to have been transferred from the Pleistocene Utatsuyama Formation. They consist of external iron crust and internal unconsolidated white sandstone composed of feldspars, quartz and goethite. Based on observation of cross sections with optical and electron microscopy and analyses by X-ray diffraction pattern and FT-IR, both inorganic factor and coccus-typed iron bacteria are suggested to have contributed to the nodule formation. A laboratory simulation experiment shows participation of microorganisms in Fe precipitation in fresh water, supporting the suggestion. It is a possibility that the various-shaped nodules are originally organism associated with microorganism, such as iron bacteria whereas the tear drop typed shape. These shapes are also probably trace fossil of puparium cases of insects.

Key Words: paddy field, nodules, iron crust, coccus-typed iron bacteria, trace fossil.

はじめに

石川県金沢市およびその周辺には大桑層・卯辰山層の堆積物が広く分布している(望月, 1930; 市原ほか, 1950; 楡井, 1969)。大桑層は、豊富な貝化石を含むことで古くから知られており、現在に至るまで

多くの研究者によって、精細な研究が行われてきた(鮎野, 1988)。大桑層と卯辰山層に関する地質学的・古生物学的知見は著しく増大したが、それらの地層中におけるノジュールの形成や微生物の働きに関する知見は乏しい。

一方、堆積物や淡水環境中の金属イオンの移動と

ともに形成された構造物に、木の根に形成される高師小僧をはじめ、鳴石、鈴石、饅頭石といった名で知られる鉄鉱物の殻皮を有するノジュールの存在はよく知られている（例えば山本, 1975）。これらの形成には（1）無機的な沈積によるものとする説と、（2）微生物が形成に関与した有機説がある（桜井, 1975）。いずれも同心円状の鉄鉱物を形成し、砂粒が鉄鉱物内に膠結されているのが特徴である。堆積物中には微生物が多数存在し、ノジュールの形成に関与しているのであれば、堆積構造中に微生物の存在や痕跡が認められるはずである。また、微生物の代謝活動はノジュールの形態に反映されているはずであるが、詳細な研究はされてこなかった。

2000 年から 2015 年にかけて、金沢市俵町・中山町・小豆沢町において採取したノジュールについて研究を行った。このノジュールは、筆者の田崎と高村の居住地周辺の田畑の土壌表面から容易に多量に採取できる。ノジュールには、硬くて小さい涙滴形・ひょうたん形・球形・楕円形のものがあるが、特に、中山町の水田に搬入した盛り土から採取した涙滴形ノジュールについて形態・構造・化学組成・鉱物組成・存在する微生物の有無などについて研究を行った。

さらに、これらのノジュール形成に土壌中の微生物が関与した可能性について、中山町の水田の水と土壌を用いて自然培養実験を行った。なお、赤木は 2014 年 2 月 5 日に逝去したが、生前に研究討論した内容を基にして、本論文を田崎がまとめた。

地質概要

石川県金沢市には第四系更新統の浅海成砂岩層である大桑層（165 万年から 80 万年前）が厚く堆積しており、特に、金沢市小豆沢町において、カガライト株式会社が採石をおこなっている（図 1）。カガライト株式会社は大桑層の白色砂岩のみを採石しており、最上部に存在する卯辰山層の黄褐色砂岩は、地元の業者・中山興業株式会社が 15-20 年前に小豆沢から搬出し、周辺の田畑に盛土を行った。搬入された地域は標高 200-300m の石川県金沢市中山町・俵町・小豆沢町の湧水が多い田畑の 3 箇所である。搬入した盛り土から採取した約 130 個の試料のうち、本研究では中山町の試料について形態・構造・

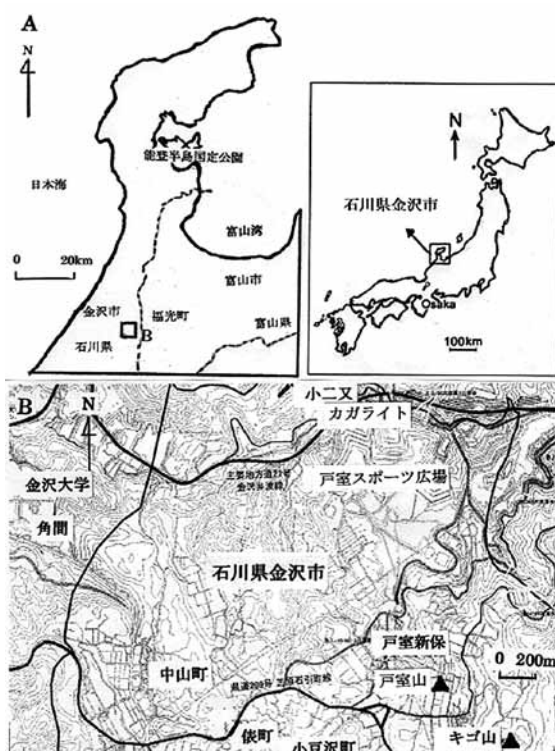


Fig. 1. Maps showing the nodule sampling points and study area in Kanazawa, Ishikawa, Japan.

図 1. ノジュール試料を採取した位置図 A；石川県金沢市、B；金沢市中山町・俵町・小豆沢町の田畑および小豆沢の採石場（カガライト株式会社）の位置。

化学組成・鉱物組成・存在する微生物の有無などについて研究した。これらの田畑に客土した後、農家は米・各種の野菜・花などを耕作してきたが、一時期休耕の時期もあった。この間、排水施設などの大きな工事や環境の変化はなかった。

2012 年 10 月 27 日と 2014 年 4 月 8 日に搬入元の小豆沢のカガライト採石場の調査も行った。搬出されずに一部残った卯辰山層の黄褐色砂岩層には、あちこちに穴は認められたがノジュールは見当たらなかった。一方、搬出されなかった卯辰山層の下部にあたる大桑層には、白色砂岩の中に、灰白色で砂質の生痕化石が多数認められた。大桑層からは、主にひょうたん形の白色ノジュールが約 30 個採取されたが、小豆沢の採石場には涙滴形のノジュールは認められなかった。小豆沢の採石場で発見したこれらのノジュールについての詳細は別途報告する。



Fig. 2. Field views of paddy field at Nakayama (A, B), and patch at Tawara (C, D), Kanazawa, Ishikawa, Japan, showing close up round nodules (B, C, D, arrows).

図2. 石川県金沢市中山町の水田でノジュールを採取しているところ (A), 球形ノジュール (B 矢印) が多数認められた。俵町の畑からはノジュールの近辺に生物の痕跡も認められた (C, D 矢印)。

なお、卯辰山層と大桑層の湧水の化学組成を蛍光 X 線分析した報告がある。pH はともに pH7.1, Fe は大桑層が 1.9ppm, 卯辰山層が 0.2ppm と湧水の成分に大きな違いが認められる (北戸・田崎, 1996)。

試料採集地点

中山町の水田土壌の中から発見されたノジュールは、田崎が豪雨の時に水田からあふれ出した泥水の中から採取した。この水田土壌中にはノジュールの前駆体や殻皮が形成される過程が追える大小さまざまなノジュールが認められ、その前駆体はしばしば水稻の根などに付着していた (図 2A, B)。俵町の砂質の畑 3ヶ所からは大小さまざまな涙滴形・球形・楕円形・ひょうたん形のノジュールが生物の痕跡とともに約 100 個採取された (図 2C, D)。また、筆者の一人高村は小豆沢町の砂質の畑の中から 10-15cm の比較的大きな涙滴形、数 cm の小さい涙滴形、楕円形のを約 30 個採取した。さらに、中山町の

水田からは大小約 20 個の涙滴形ノジュールが採取された。

観察・分析方法

野外調査では、ノジュールが比較的短時間で現地または移動先で形成し、どのような形をつくるのか、生痕が残っているか、水質・土質の性質などを検討した。一方、化石化しやすい要素や現地での化石化の可能性をさぐるために中山町の水田の水と土壌を用いて自然培養実験を行った。中山町の水田から採取した涙滴形ノジュールについてのみ、光学顕微鏡および電子顕微鏡で形態観察や化学組成の分析を行った。また、昆虫等の生痕化石の可能性を知るために産状と形態、周囲の地層と充填物の構造、壁の構造についても検討を行った。

ノジュールの産状と形態

金沢市俵町・中山町・小豆沢町の水田や畑 3ヶ所から 2000 年 - 2014 年 4 月までに採取した約 130 個のノジュールと 2014 年 6 月以降に俵町の畑から採取した約 30 個のノジュールについて計測を行った。その後、俵町では雪が溶けた春先に耕作した田畑から約 20 個のノジュールが発見されている。その典型的なノジュールを図 3 に示した。

涙滴形とひょうたん形の場合は最も長いところを計測し L とし、L を軸として直径が最大になる箇所を A として測定した。なお、球形および楕円形は最大の直径を測定した結果は別報で報告する。

光学顕微鏡観察

涙滴形ノジュールは、中山町の水田から採取したものである。試料は包埋せずにカッターで切断した後、グラインダーで研磨した。殻皮は硬いが内部の砂の部分は未固結のためろく、研磨に使用する水は最小限にとどめた。断面も破壊しないように注意して研磨した (図 4)。ノジュールの断面における微生物の存在の有無を確認するために、DAPI (4'-6-diamidino-2-phenylindole) で染色後、フィルター (UV-1A; 波長 365nm) を通して微分干渉光学顕微鏡および落射蛍光顕微鏡 (Nikon OPTIPHOT-2/LABOPHOT-2) で観察を行った。染色方法については、従来の方法を踏襲した (田崎, 1991, 1995 ;



Fig. 3. Collected reddish brown nodules with various shapes, such as tear drop (A), gourd, ball, and oval (B,C), in the paddy fields and patch in Kanazawa City. The reddish brown nodules were collected between 2000 and 2014. Some of nodules show wavy surfaces (arrows).

図3. 金沢市の畑で2000年から2014年に認められた赤褐色の涙滴形(A), ひょうたん形ノジュール(B), 球形・楕円形(C). 表面にはしばしば地下水面の流れを示すラメラ模様も認められる(矢印).

吉津・田崎, 1997). なお, 微生物が存在すれば, DAPI 染色後, 蛍光顕微鏡下において DNA が青色を呈する. 一方, 鉍物は黄色の発光を呈し, その存在が確認できる. 作成した断面の薄片は 6 個であり, そのうちの 1 試料の外部形態を図 4 上, 断面の観察部位・化学分析した部位を図 4 下に示した.

走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) 観察

涙滴形ノジュールの断面の微細構造と微生物の存在を観察するために走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM-5200LV) を用いた. 試料は炭素蒸着を施し, 加速電圧 15kV で観察した. また, 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS: Philips PV9800) を用いて元素分析を行った.

電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA)

波長分散型の電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA: 日本電子製, JXA-8800R) を用いて, 涙滴形ノジュールについて, 内側の砂の部分と外側の膠結部分の組成像および元素濃度分布図を得た.

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR)

涙滴形ノジュールの化学結合を調べるためにフーリエ変換赤外分光光度 (JASCO, FT-IR-610V) を用いて $4000-500\text{cm}^{-1}$ の範囲で, OH, C-H, Si-O の結合振動の赤外光の各波長における吸光度の測定を行った. 風乾させた試料に赤外透過材料である粉末の臭化カリウム (KBr) 10mg を混合し, 直径 3mm のペレットに整形した後に測定を行った. ノジュールの内側の砂の部分と外側の殻皮部分について FT-IR 分析を行った

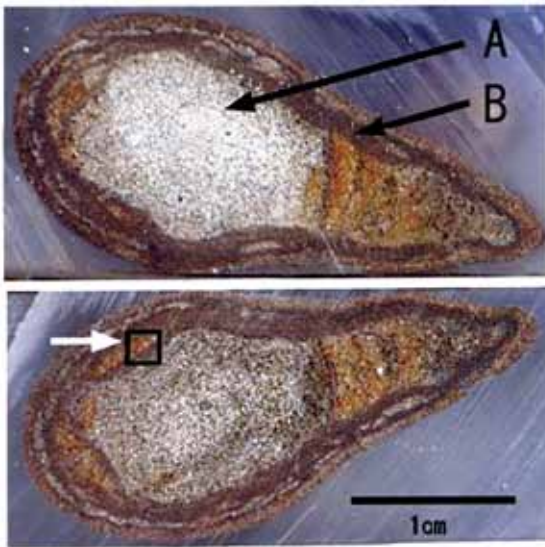


Fig.4 The cross section of tear drop shaped nodule. The white unconsolidated sand (A) is covered with brown harden craft (B).

図4. 涙滴形ノジュールの断面。涙滴形ノジュールの断面の内部 (A) は白い未固結の砂で構成されており、外側の硬い殻皮 (B) で覆われている。→□；再堆積を示唆している。

X線粉末回折分析 (XRD)

涙滴形ノジュールについて、断面の白色砂質部 (図4A) と黒色の殻皮部 (第4図B) の構成鉱物を同定するために、理学電機社製 (RINT1200) X線粉末回折分析を行った。対陰極は $\text{Cu K}\alpha$ を使用した。

自然培養実験

中山町の水田から採取した水と土壌を用いて、実験室内でノジュールの生成過程の観察・分析を行った。ビーカーに水田の水 500ml と水田の湿潤堆積物を約 500g 入れて、ビーカーの水面にはカバーガラスを差し込んだ発泡スチロールを浮かべた。この装置と方法については、吉津・田崎 (1997) および Tazaki and Hattori (2009) に報告している。10-15 日後に、カバーガラスと TEM 用マイクログリッドに付着していた物質および微生物を光学顕微鏡・エネルギー分散型走査型電子顕微鏡により観察・分析を行った。また、カバーガラスに付着した物質はそのまま X線粉末回折によって、鉱物の同定を行った。

同時に水については pH, Eh (酸化還元電位), DO (溶存酸素量) を測定した。

結果

調査地周辺の堆積物・湧水の水質およびノジュールの形態・化学組成、鉱物組成、計測結果を下記に述べる。

ノジュールの産状と形態

小二又町のカガライト採掘現場から盛り土として搬出され、俵町・中山町・小豆沢町の田畑に運搬された卯辰山層堆積物には部分的に生物が地表面を潜行した跡が長さ 5-10cm、幅 2-3cm で認められた。その周辺には、涙滴形・ひょうたん形・球形のノジュールが横たわった状態で発見された (図 2C,D)。これらのノジュールの状態は生痕が続成作用で目立つ存在 (エリート生痕化石: Bromley, 1990) となったものであれば、壁の押し固め構造や蛹室の蓋などが残っている可能性を示唆している。しかし、試料採集時の詳しい状況の記録は一部の写真でしか残されていない。

ノジュールの表面には、地下水面の流れを示すラメラ模様があちこちに認められた (図 3A, B, C 矢印)。しばしば殻が破壊したノジュールも認められ、それらの断面と内部物質が観察できる。内部物質は褐色や白色の細粒の砂で構成されているが、周囲は茶褐色の水田土壌である (図 3)。

ノジュールのサイズの計測

小二又町の卯辰山層堆積物を搬入した俵町で採取したノジュールの形ごとの計測を行った。2000 年 - 2014 年に採取した球形や楕円形ノジュールの直径は 20-40mm であり、涙滴形とひょうたん形のノジュールの高さ L は 40-80mm と漸移して長くなる傾向がある。一方、2014 年 6 月に俵町で採取した比較的小さな涙滴形・ひょうたん形・球形・楕円形の大きさは漸移しておらず、明確な大きさの差が認められない。

俵町の隣接する畑 3 枚から各種ノジュールが多量に発見されたが、盛り土の搬入時期はほぼ同じであるが、畑によって水はけや土質の違いや作物種の違

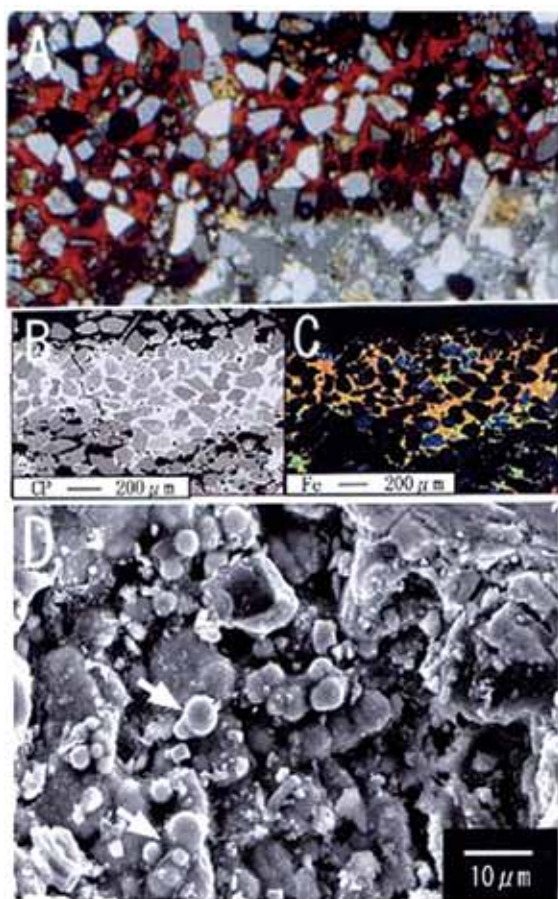


Fig.5. The cross section of tear drop shaped nodule. The optical microscope of the cross thin section (A), EPMA composition map (B), Fe distribution map by EPMA (C) and scanning electron micrograph of spherical grains which are abundant coccus typed bacteria can be seen at rim part of nodule (D arrows).

図 5. 涙滴形ノジュールの断面の殻皮の一部 (図 4 の→□). 光学顕微鏡写真 (A), 波長分散型の電子線プローブマイクロアナライザー (EPMA) で観察した組成像 (B), 砂粒の膠結部分の鉄元素濃度分布写真 (C), 外側の硬い殻皮部分の走査型電子顕微鏡写真. 多数の球菌が認められる (D 矢印).

いがある。明瞭な大きさの差が出ているのは小豆沢町の畑であり、盛り土をした時期は俵町とほぼ同じであるが畑全体が砂質土壌であり、比較的大きな長さ 80mm 前後の涙滴形ノジュールが発見されている。

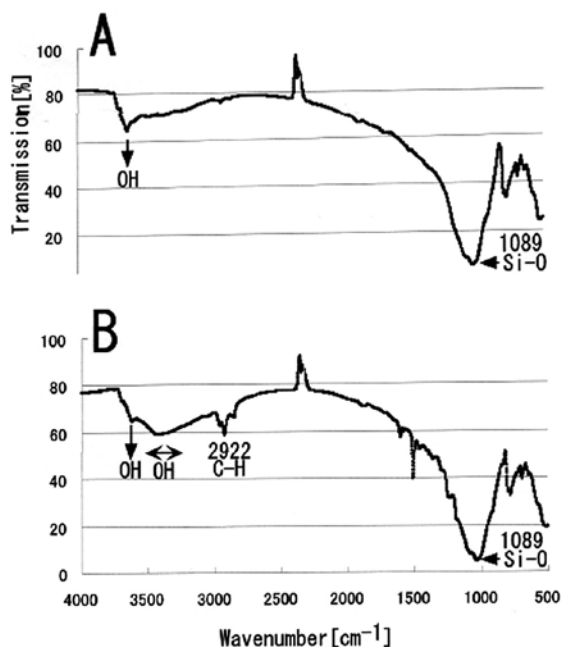


Fig.6. Inferred spectrometer of tear drop nodule shows inorganic material bonding inside of nodule(A), and organic material bonding (OH, C-H) can be seen only outside of nodule (B).

図 6. 涙滴形ノジュールのフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) による分析. 内側の砂の部分 (A) と 外側の殻皮部分 (B) を比較した. 外側の殻皮部分 (B) には C-H 結合が顕著に認められ、有機物の存在を示している。

光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡 (SEM-EDS) 観察と分析結果

涙滴形ノジュールの断面を観察した。典型的な涙滴形ノジュールの断面 (図 4) の内部は白色の固まっていない砂で充填されており (A), 外部の殻皮部分は層状で黒色を呈して固結している (B)。他のノジュールの断面も、いずれも殻皮部分は固結し、内部には未固結の砂が充填している。殻皮が 2-3 層になっているのは再堆積を示唆している (矢印, □)。

涙滴形のジュールの内部は、角張った長石類や石英英粒子で構成されているが、殻皮部分には、鉄が認められる (図 5A, B, C)。図 5B (cp) は組成図を、図 5C (Fe) は、鉄の分布を示す。その鉱物粒子の間隙には直径 2 - 5 μm の球菌が多数認められる (図 5D)。なお、ノジュール中の微生物は DAPI 染色後、

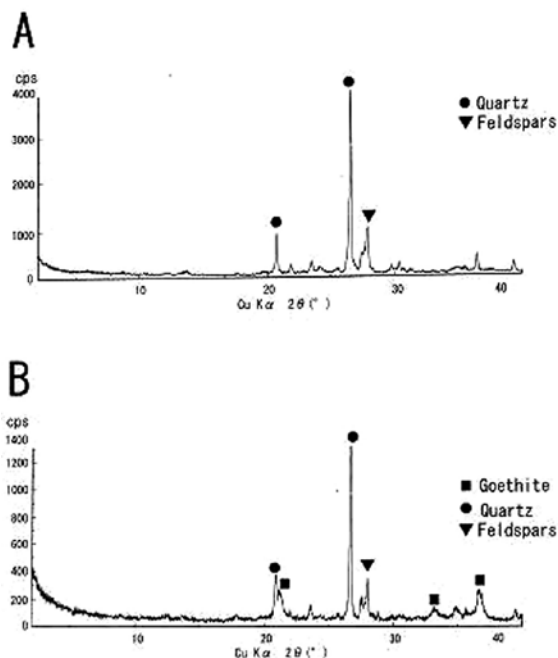


Fig. 7. X-ray powder diffraction pattern of the nodule sample, indicating goethite peaks at outside of nodule (B). The goethite is not found inside of nodule (A).

図 7. 涙滴形ノジュールの X 線粉末回折分析. 外側の殻皮部分 (B) には石英や長石類のほか針鉄鉱 (Goethite: $\text{FeO}(\text{OH})$) の反射が認められる. 内側部分 (A) には針鉄鉱は存在しない.

フィルターを通して蛍光顕微鏡で観察すると, DNA が青色を呈し, 微生物の生息が再度確認された. 走査型電子顕微鏡でも鉱物粒子の隙間に多数の球状物質が認められた (図 5D 矢印).

フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) 分析結果

涙滴形ノジュール (図 4) の断面の白色の砂の部分 (A) と鉄を濃集している殻皮層の黒色縁取り部分 (B) の FT-IR 分析結果は, 両方に O-H 結合振動の吸収が 3400cm^{-1} から 3600cm^{-1} に認められ, かつ, Si-O 結合振動の吸収が 1089cm^{-1} に認められた (図 6). 黒色の殻皮部分にのみ有機物質の存在を示す C-H 結合振動 (2922cm^{-1}) が顕著に認められ, 鉄の濃集層には有機物が多く存在することを示している (B). これは走査型電子顕微鏡により認められた球状物質の存在とも一致する.

X 線粉末回折分析 (XRD) 結果

涙滴形ノジュール (図 4) の断面の白色の砂の部分 (A) と黒色の殻皮部分 (B) の XRD 分析結果を図 7 に示す. 両方の部分に石英 ($3.3 \text{ \AA}$) と長石類 ($2.7 \text{ \AA}$) の強い反射が顕著である. 一方, 黒色の殻皮は石英や長石類に加え, 低結晶性の針鉄鉱 (Goethite: $4.5 \text{ \AA}$) の反射が認められた (図 7B). この XRD 結果は図 5A, B, C の観察結果と一致している.

自然培養実験

中山町の水田の水と土壌を用いた自然培養実験 10 日後の水の pH は 7-8, 酸化還元電位 (Eh) は -24 から 200mV の中性還元環境の中で, カバーガラス表面にはバイオフィーム (被膜) が生成していた. そのカバーガラスの表面を走査型電子顕微鏡で観察すると, 直径約 $6\text{-}7 \mu\text{m}$ の球粒が形成しており, 上部には穴が見られた (図 8).

この粒子について SEM-EDS 分析を行うと, 珪酸 (Si, 23%) と鉄 (Fe, 54.5%) の存在が顕著であり, アルミニウム (Al), カリウム (K), カルシウム (Ca), マンガン (Mn) も少量認められた. カバーガラス表面にはバイオフィームや珪藻, 球状粒子も認められた (図 8A). 薄膜の上には直径 $1\text{-}7 \mu\text{m}$ の球形ノジュールの前駆体が観察された (図 8A). 鉄細菌と思われる球状の細胞周囲には繊維状の粘着物質と微粒子が付着し, 数個の細胞を結び付けている (図 8B).

スライドガラス上の球形ノジュールの前駆体の SEM-EDS によるスペクトルと半定量分析結果を図 9E, F に示した.

考 察

本研究において, 金沢市小豆沢の採石場から他の地域 (俵町・中山町・小豆沢町) に運搬された卯辰山累層の堆積物の中には多量の涙滴形・ひょうたん形・球形・楕円形ノジュールが発見された. そのノジュールの形成に貢献したと考えられる球菌 (鉄細菌) の存在が中山町の水田から採取したノジュールの中に存在することが, DAPI 染色した試料の光学顕微鏡と電子顕微鏡観察で認められ, かつ, XRD 分析により針鉄鉱 (Goethite) に置換されているこ

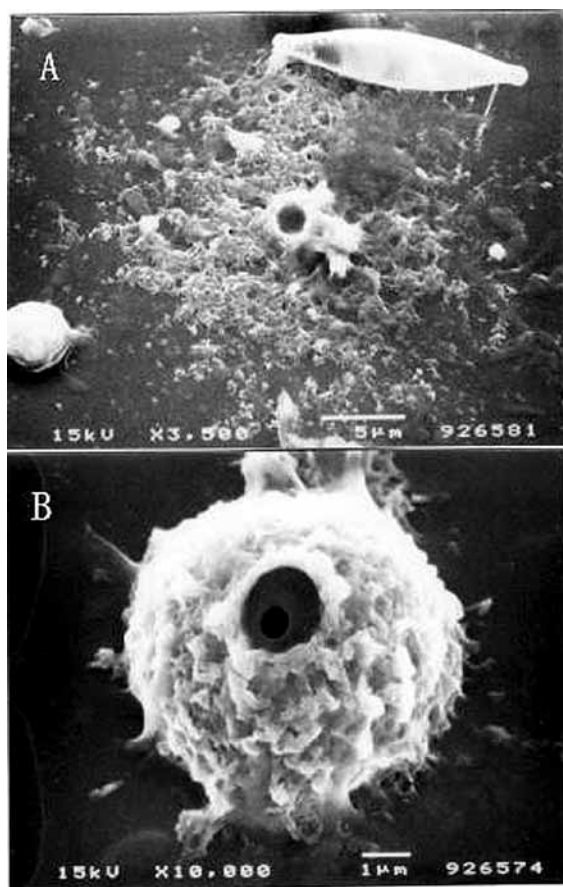


Fig.8. Scanning electron micrographs show bacterial colony associated with fiber cohesion materials, after 11 days demonstration experiments, showing primitive nodule with cohesion (A) and a mature spherical nodule with a hole (B). The starting materials of paddy soils and the water were collected from Nakayama.

図 8. 金沢市中山町の水田の水と堆積物を用いた自然培養実験 11 日目のスライドガラスの表面に形成したノジュールと被膜 (A) および中央に穴が認められる成長した球形ノジュール (B) の走査型電子顕微鏡写真。

とが明らかになった。これらの事実を基にして、現在の微生物の活動によるノジュールの形成を確認するために中山町の水田の水と土壌を用いた自然培養実験を行った。その結果、比較的短時間でスライドガラスの表面にノジュールの前駆体を作ることが明らかになった。これは自然界の＜堆積性＞と考えられている鉄・マンガン鉱床の成因や鉄・マンガンノジュールの生成過程を考える上で重要な情報を提供

している (甲斐ほか, 1993)。

なお、筆者の田崎は 1991 年から小又のこの露頭の地質およびバイオマットの研究を行ってきた (田崎, 1991; Tazaki, 1993; 北戸・田崎, 1996; Tazaki, 1999; Tazaki and Hattori, 2009)。金沢大学角間キャンパス内の排水溝・調整池や中山町および俵町周辺の用水のバイオマットには中性 pH に生息する鉄酸化細菌の *Leptothrix ochracea*, *Toxothrix trichogenes*, *Gallionella ferruginea* が生息することを報告している (佐藤・田崎, 2004)。

ノジュールの形成とその要因

ノジュールを形成する要因として、地質的条件 (外因) と生物的条件 (内因) が重要であり、これらの要因により形成されるノジュールは、その数が多いことが特徴である。主に地質的条件でできたノジュールについては多くの研究がある (例えば Belkova *et al.*, 2001; Morikiyo *et al.*, 2012; 森清, 2014)。

金沢市俵町・中山町・小豆沢町の田畑に認められた多量のノジュールは埋没後の堆積物の重みはなく、圧密変形を受けていないのでつぶれずに形態が保たれている。また、表面にはラメラが形成され、鉄成分の硬い殻皮で覆われている。

田畑に土壌が運搬された後、鉄分の多い用水や地下水と土壌中の鉄酸化細菌により核形成が行われ、外側には厚い鉄の殻が形成され、内側には砂が充填されたと考えられる。一方、内側の砂から鉄分が殻皮に移動したことも考えられる。田畑には多様な生物が生息しているので、物理的、化学的、微生物的に多様なノジュールの形態が作られる。球形ノジュールの大きさの違いは成長段階の違いを反映している場合もある。

中山町の水田土壌の中から発見されたノジュールは、最初、筆者の田崎が豪雨の時に、水田からあふれ出た泥水の中から洗われたノジュールを発見した (図 2)。この水田土壌中にはノジュールの前駆体や殻皮が形成される過程が追える大小さまざまなノジュールが認められ、その前駆体はしばしば水稻の根などに付着していた。

一方、現地性化石群集である昆虫の生痕化石も報告されている。涙滴形ノジュールに似た形態の化石

生痕属 *Celliforma* があるが、詳細に検討すると形態や大きさが多様である。ハチ類（ミツバチ・マルハナバチなど、スズメバチ・ジガバチなど）・アリ類・甲虫類・シロアリ類、および未特定の昆虫などについても報告されている（Genise *et al.*, 2000, 2007）。それらの大きさや形も球形・楕円形・まゆ形と多様であり、単体のものから数個連なっているものまである。

ジガバチの蛹室であれば、化石生痕属 *Celliforma* の Diagnosis（Genise, 2000）にあるように、房室の内壁は磨かれ薄い泥の裏打ちをもち、さらに、蓋の部分がある。また、同一生物種の蛹室は、幼虫の成長に合わせて大きくなると言うことはなく、最初にほぼ同じくらいのものが作られる。また、ほかの蛹室と連結すると言うことはない。球形・ひょうたん形という形の違いは、生痕化石であれば、種の違いを示唆している可能性もある。

さらに、アメリカ、モンタナ州の白亜紀の恐竜の営巣地から、現地性化石群集である生痕化石が膜翅類（ハチ類）の掘り穴、養育室、および繭と解釈されるものが発見されている。炭酸カルシウム質の水はけの良い古土壌と比較的乾燥した気候の環境が示唆され、古生態系における恐竜サイトの有益性について討論している（Martin and Varricchio, 2010）。

微生物の関与による鉄ノジュールの形成

微生物の関与により鉄ノジュールが形成される研究報告も多い（例えば Yosida *et al.*, 2006）。本研究で示したノジュールの断面（図4）および走査型電子顕微鏡写真（図8）に良く似た記述も報告されている。

鉄の沈殿物やノジュールの形成は海洋底、湖底、湿地帯、土壌、温泉など様々な環境中で一般的に見られ、そのほとんどの場合、ノジュールやバイオマットの形成に微生物が関与している（田崎, 1995; Tazaki and Fyfe, 1996; Tazaki, 1999; Belkova *et al.*, 2001; Tazaki *et al.*, 2006; 藤澤・田崎, 2007）。

また、薩摩硫黄島の赤褐色の海岸温泉に見られるテラスの形成にも砂粒子の隙間に生息する鉄酸化細菌が関与している。鉄酸化細菌の存在により短期間で砂粒を膠結し、長浜港内に厚い層状バイオテラスを形成している（四ヶ浦・田崎, 2001）。さらに、

薩摩硫黄島の赤湯温泉には鉄バクテリアとマンガンバクテリアが交互に作用して赤と黒の縞状バイオマットが形成されている（田崎・盛一, 2004）。バクテリアによる鉄の沈殿とバイオマットの形成は金沢市周辺の河川や用水路で一般的に観察される。金沢大学調整池から採取した水と堆積物を用いた室内実験でも、鉄とマンガンの生体鉱物が形成されている（吉津・田崎, 1997; Tazaki and Hattori, 2009）。

水田土壌においては、酸化・還元の反復により鉄の濃集層を有する斑鉄が形成される。その生成機構は、化学的酸化と微生物的酸化に分けられる（山中, 1955; 小島, 1971; Nahon, 1991）。周囲から取り込んだ鉄を酸化してエネルギーを得て生きるバクテリアは、温泉、河川、山の溪流など広く一般的に赤色沈殿物として認められる。これらの鉄は酸化して赤褐色になり、沈殿物が細胞周囲を覆いながらドーナツ形の構造を形成する。長い時間この作用が繰り返されて、堆積層を形成し、固化して岩石になって行きつつも、そこにはやはり鉄酸化バクテリアの形跡が残されている。水田の水の表面にも油膜のような酸化鉄被膜がキレート作用により表面を被っている現象があらこちらで認められる。鉄の凝縮沈殿を防ぐ働きにより微生物は鉄を取り込みやすくなる（長沼, 2014）。

長野県東御市の千曲川沿いに分布する小諸層群大杭層上部の堆積物の中に、黄鉄鉱から構成されている鉄鉱物団塊が報告されている（名取・吉田, 2012）。この環境は粘土を含み相対的に還元的な環境を持続できる沼地や氾濫原の堆積物と考えられる。黄鉄鉱ノジュールの形成は、有機物（C）の周辺でバクテリアの作用によって硫化水素イオン（HS⁻）と遊離した鉄（Fe²⁺）が生じることによる（Retallack, 1984, 1985, 2001）。

中山町の水田から採取したひょうたん形・球形・楕円形のノジュール前駆体は、長石類や石英からなる砂粒子の隙間に多く認められ、かつ、微生物（球菌）を伴っていることが光学顕微鏡・電子顕微鏡・FT-IR などの分析で示唆された（図5, 6, 7, 8）。また、FT-IR により殻皮形成された部分に C-H 結合が顕著であり、EPMA 分析結果からも、砂粒によるノジュールが形成されたと考えられる。すなわち、砂粒とともに微生物が鉄鉱物内に膠結されてい

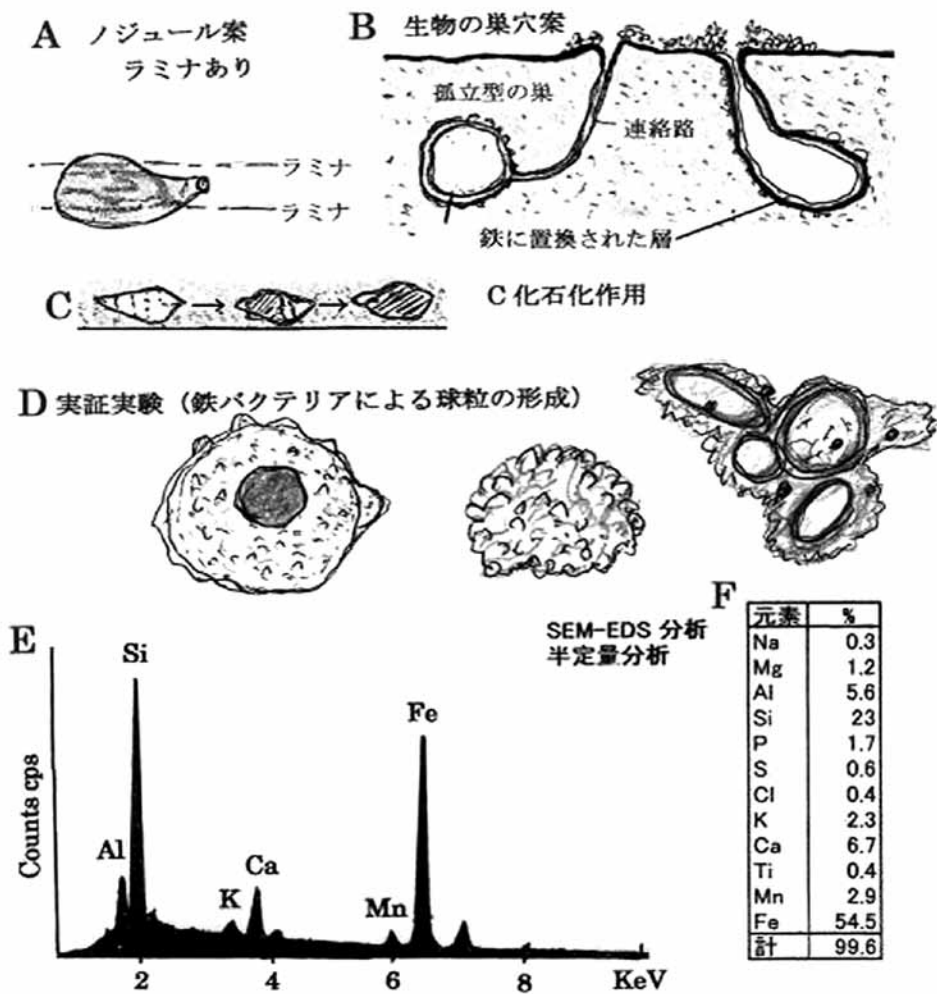


Fig.9. Illustrated nodule formation processes at the paddy field in Nakayama (A, B, C) and the demonstration experiments (D,E,F), showing primitive nodule with cohesion and a mature spherical nodule with hole. Natural cultivation experiment and the SEM-EDS analysis indicated iron bacterial origin of nodule.

図9. 金沢市中山町の水田に形成したノジュールの形成過程. A；水付きを暗示するラメラの存在, B；生物の巣穴案, C；生痕化石化作用, D；実証実験により明らかになった鉄バクテリアの存在と形成された球形ジュール, E；カバーガラスに付着した薄膜のSEM-EDS スペクトル, F；実験11日目のカバーガラスに付着した薄膜のSEM-EDS による半定量分析結果.

ることが特徴である。また、鉍物粒子の隙間をうめている微生物はその形態と中性環境に一般的にみられる *Leptothrix discophora* などの鉄酸化細菌であることが示唆される（吉津・田崎, 1997；田崎・盛一, 2004）。

寄生バチ（ジガバチ）などの関与による涙滴形ノジュールの形成

甲殻類などの巣穴は海岸の砂地だけでなく、潮上帯～潮下帯、砂底・泥底にもある。潮が引いていく干潟を観察すると、カニなどの巣穴の周りには大小の砂だんごがあり、陸に近いところには砂に潜った巣穴がある。巣穴の形を調べると様々な特徴が認められる（生痕グループ, 1989, 2013；松川浦団体研

究グループ, 2003). それらの中には, 本研究で示した涙滴形やとっくり形によく似たもの, すなわち, 砂の面とほぼ垂直に伸び, 下の方で少し膨らむ形や途中から大きくふくらむ形が報告されている. 涙滴形に似たものとしては, 岩石穿孔性二枚貝の巣穴もある (品田・天野, 1995; Suzuki and Hiranaka, 2008).

一方, 本研究による数センチにも及ぶ大きい涙滴形ノジュールについては, 昆虫などの「生痕化石」である可能性も残されている (図 9). ジガバチの仲間は地中に巣穴を作ることが知られている. 巣穴は, “通路”と末端の広い“室”から形成されており, 毒液で麻痺させた他の虫を“通路”を通して“室”に運び入れ, その表面に卵を産み付ける. 孵化した幼虫はそのエサを食べて成長し, 繭を作って越冬した後, 春に成虫となって出て行く (根来, 2002).

さなぎの入っていた部屋は鉄鉱物の二次的沈着で固結して鉄凝固物 (iron concretion) になったことも考えられる. 本研究で取り上げた涙滴形ノジュールは, 外見上, このカリ蜂の仲間の生痕化石に似ている.

ハチは“通路”を作る時に最短距離を選ぶため, その形状は直線となり, 現生のジガバチの巣穴の形を見ると, 地表面と直角ではなく斜めに掘っている (根来, 2002). そして, 試料のいくつかに見られる表面のラメラは試料がほぼ地層に対して水平に横たわっていた.“通路”と“室”の大きさの差異については, “通路”は狭い程よく, “部屋”の奥は広いほどよく, また, 親バチも営巣から産卵までに通るだけで, 後はふさいで通らないため, 大きな差ができたのであろう.”部屋“で生まれた幼虫はえさの体液を吸って大きくなり, 繭を作って冬を越し, 春に蛹に成り, やがて成虫となって巣立つときには, “通路”が開かれ放置されることになる.”通路“は産卵後小石や砂で塞いでしまうので先細りになり, 鉄などの沈着も少なくなると考えられる (根来, 2002).

本研究の涙滴形の試料は Celliforma とよばれる生痕に属し, その巣穴である可能性がある (鶴崎展巨氏私信). Celliforma は, 垂円筒形・涙滴形・フラスコ形・壺形・花瓶形・亜鈴形などさまざまな形をもつと報告されている (Genise, 2000).

昆虫化石による繭形ノジュールの形成

アメリカ合衆国モンタナ州北西部に分布するトゥー・メディソン層 (上部白亜系) から産出する, 昆虫の生痕化石と考えられているものは, 繭形をしているが涙滴形ではない (Martin and Varricchio, 2010). 同様に, Genise *et al.* (2000) が報告しているハチ, アリ, トラカミキリ, カブト虫, シロアリなどの昆虫の生痕化石についても繭形であり, 涙滴形のものはない. アルゼンチン・パタゴニアの上部白亜紀の土壌からは, 形成されて間もないと考えられる, 3 タイプの昆虫のさなぎの巣穴化石が見つまっている (Genise *et al.*, 2007). それらは直径 1-2cm の円盤形または長さ 1-3cm の繭形をしており, 突起はない. 一部分先端がつばまり, 円錐形をしているものもあるが, 涙滴形とはいえない.

球形・楕円形ノジュールの形成

本研究の自然培養実験で形成した鉄成分の多いノジュールは, 鉄バクテリアが関与して, pH 7-8, Eh -24 から 200mV の環境下で, 10 数日後にはカバーガラスの表面に球形・ドーナツ形のノジュールの前駆体を形成した. その前駆体のいくつかは, 2-3 個連なっている物もある. これらの観察結果から, ひょうたん形の野外におけるノジュールの形成過程には微生物の細胞周囲に存在する粘着物質が関与すると考えられる (四ヶ浦・田崎, 2001). 微生物の周囲は有機物からなる粘着物質 (cohesion) で覆われているので, 容易に鉄の微粒子が付着し, 膠結が促進された結果, 団粒構造が形成されたと考えられる (図 8A). 微生物の粘着物質により土壌中に団粒構造が形成されることは, 土壌微生物学分野や環境科学分野では多くの研究がある. 卯辰山層堆積物が, 田畑の盛り土として運搬され, そこで鉄分を含んだ水分を吸収した上で, 耕されることによって酸化的環境に成り, ノジュールを形成する環境がつけられたと考えられる. また, 微生物の繁殖により周囲の砂が充填され, 殻皮形成が行われ, ノジュール内部の砂から鉄分が殻皮に移動したということも考えられる. 要約すると, (1) 団粒がすきこみ等により土壌表面にでると, 団粒表層が酸化的環境になる, (2) 鉄酸化細菌が砂粒間にコロニーを形成して繁殖し, 鉄の殻が団粒表面に形成される, (3) 団粒内部から表

層に向かって鉄成分の移動沈積が生じ、これとともに団粒内部は白色粘土化する、(4) 還元状態時に粘着性を有する土壌が付着しノジュール形成に向かう。長期的な自然培養実験により、球形・楕円形・ひょうたん形・涙滴形へと形態が移行するかどうかは今後の課題である。

ひょうたん形ノジュールについても、ジガバチのような寄生バチ（狩りバチ）のさなぎが入っていた巣穴の生痕化石という考えもある。耕した田畑の表面にたくさんのジガバチが穴を掘って蛹室をつくり、それが鉄分の多い水による続成作用のために保存された可能性がある（図 9A, B, C）。Retallack (1984) が報告している新種記載 sweat bee コハナバチに起因する生痕化石 *Celliforma ficoides* は、本研究のひょうたん形ノジュールによく似ている。

現地から採取したノジュールの形成と自然培養実験

金沢市小又町における卯辰山累層の最上部にある黄褐色砂岩層は、現在わずかな露頭しか残されているにすぎず、穴や空隙が多く認められるといえども、固結したノジュールをみつけることはできなかった。しかし、この堆積物の搬入先である金沢市中山町・俵町・小豆沢町の田畑においては、多様な形態をしたノジュールが多数発見された。鉄分の多い地下水の栄養のある田畑で耕されることによって、ノジュールが形成されたと考えられる。

一方、ジガバチ形成説に立つならば、耕した田畑の表面にたくさんのジガバチが穴を掘って蛹室をつくり、それが鉄分の多い水による続成作用のために保存された可能性もある。本研究による涙滴形や球形のジュールの形態や内部構造・鉄成分は昆虫などによる巣穴形成と微生物による殻皮形成とが関連している可能性もある。実際に、これらの形態によく似たノジュールまたは中間段階を示すと思われる生痕化石の実例も報告されている（Retallack, 1984；Genise, 2000, 2004；Yoshida *et al.*, 2006；Suzuki and Hiranaka, 2008；金井, 2009）。

謝 辞

本研究における野外調査および情報提供をうけた中山興業株式会社およびカガライト株式会社に

厚くお礼申し上げる。石川県立自然史資料館の桂嘉志浩博士にはこの論文原稿を読んでいただき、有益なご助言をいただいた。また、生痕化石の参考論文の紹介や生痕化石の専門家であるマーティン博士（Martin A. J.）の見解をお聞きするに当たり、ご尽力いただいた。また、アメリカ合衆国モンタナ州東部に分布するヘル・クリーク層（上部白亜系）の鉄分が凝結した球形の塊の写真をご教示いただいた。ここに深く感謝申し上げる。石川県立自然史資料館の三谷幹雄氏には野外調査にご同行いただき、有益なご助言をいただいた。また、鳥取大学地域学部の鶴崎展巨氏には *Celliforma* の生痕の巣穴についてご教示いただき感謝申し上げます。俵町の試料採取には山本幸子氏、山根正昭氏、山根美代子氏にご協力いただいた。また、鳥取市在住の伊藤芳子氏には故赤木三郎氏のご遺族との連絡等でお世話になった。図表の作成には田崎広野氏にお世話になった。皆様に深く感謝申し上げます。

匿名の査読者 2 名には有益なご助言をいただきお礼申し上げます。

文 献

- Belkova, N., Parfenova, V., Zakharova, J. and Tazaki, K. 2001. Si and Fe biomineralization by microorganisms in bottom sediments of Delta Selenga River, tributary of Lake Baikal, Russia. The Science Reports of Kanazawa University, 46: 39-47.
- Bromley, R. G. 1990. Trace Fossil: Biology and Taphonomy. Unwin Hyman, pp280. (邦訳：大森昌衛訳, 1993, 生痕化石：生痕の生物学と化石の要因。東海大学出版会, 364p.).
- 藤澤亜希子・田崎和江. 2007. 温泉水のバイオマットにおける放射性元素の濃集. 化石研究会会誌. 40 : 52-62.
- Genise, J. F. 2000. The Ichnofamily Celliformiae for *Celliforma* and Allied Ichnogenera. Ichnos, 7: 267-282.
- Genise, J. F. 2004. Ichnotaxonomy and ichnostratigraphy of chambered trace fossils in palaeosols attributed to coleopterans, ants and

- termites. In McIlroy, D. (ed.) *The Application of Ichnology to Palaeoenvironmental and Stratigraphic Analysis*, Geological Society, London, Special Publications, 228: 419-453.
- Genise, J. F., Mangano, M. G. and Buatois, L. A. 2000. Insect trace fossil associations in Paleosols: The Coprinisphaera Ichnofacies. *PALAIOS*, 15: 49-64.
- Genise, J. F., Melchor, R. N., Bellosi, E. S., Gonzalez, M. G. and Krause, M. 2007. New insect pupation chambers (Pupichnia) from the Upper Cretaceous of Patagonia, Argentina. *Cretaceous Research*, 28: 545-559.
- 品田やよい・天野和孝. 1995. 更新世前期の大桑・万願寺動物群中の岩石穿孔性二枚貝化石群集・化石. 58: 10-19.
- 市原 実・石尾 文・森下 晶・中川恵三・津田 禾. 1950. 富山県および石川県の地質学的研究（その2）金沢・石動・福光地域. 地学. 2: 17-27.
- 金井 豊. 2009. 自然が作る奇妙な形（その1）地質ニュース. 661: 42-51.
- 甲斐敬美・谷口周作・池田修一・高橋武重. 1993. 鉄酸化細菌によるマンガンノジュールの浸出速度の向上. 鹿児島大学工学部研究報告. 35: 61-65.
- 鮎野義夫. 1988. 日本の地質5 中部地方 II, 第5章 北陸地方 5.2 北陸地方 (5) 石川県南部. 150.
- 北戸丈晴・田崎和江. 1996. 金沢市に分布する大桑累層中の微生物被膜. 北陸地質研究所報告. No.5: 311-325.
- 小島道也. 1971. 水田土壌の斑鉄の微細分析. 日本土壤肥料科学雑誌. 42 (2): 69-73.
- Martin, A., J. and Varricchio, D. V. 2010. Paleoecological utility of insect trace fossils in dinosaur nesting sites of the Two Medicine Formation (Campanian), Choteau, Montana. *Historical Biology*, First article. 1-11.
- 松川浦団体研究グループ. 2003. 福島県相馬市松川浦の干潟における底生生物とその生痕. 地球科学. 57: 31-48.
- 望月勝海. 1930. 金沢市付近の最近の地史. 地質学雑誌. 37: 278-280.
- 根来 尚. 2002. ジガバチ. 富山市科学文化センター, 今月の話題. No. 293.
- 楡井 久. 1969. 金沢市周辺の卯辰山層について. 地質学雑誌. 75: 471-484.
- Morikiyo, T., Matsunaga, K., Iwamasa, K., Kanisawa, S. and Morishita, Y. 2012. The genesis of phosphate and carbonate rocks in the Toyama Formation, Northern Japan. *Jour. Fac. Sci. Shinshu University*, 44: 1-57.
- 森清寿郎. 2014. 宮城県日南海岸地域および新潟県松之山地域の新第三紀堆積岩に産する磷酸塩ノジュールの全岩 Sr, Ba 含有量. 地球科学. 68: 7-14.
- 長沼 毅. 2014. 鉄といのちの物語; 謎とき風土サイエンス. 株式会社ウエッジ. 197p.
- Nahon, D. B. 1991. Introduction to the petrology of soils and chemical weathering. University of Aix-Marseille 3 France. 313p..
- 名取和香子・吉田孝紀. 2012. 長野県東御市の千曲側沿いに分布する小諸層群大杭層上部の堆積環境と鉄鉱物団塊の関連. 信州大学環境科学年報. 31: 58-65.
- Retallack, G. J. 1984. Trace Fossils of Burrowing Beetles and Bees in an Oligocene Paleosol, Badlands National Park, South Dakota. *Journal of Paleontology*. 58: 571-592.
- Retallack, G. J. 1985. Fossil soils as grounds for interpreting the advent of large plants and animals on land. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series B* 309: 105-142.
- Retallack, G. J., 2001. *Soils of the past; an Introduction to Paleopedology*, 2nd edition, Blackwell Science. 36-62.
- 桜井欽一. 1975. 褐鉄鉱. 万有百科事典. 小学館. 18: 136-137.
- 佐藤一博・田崎和江. 2004. 中性 pH に生息する *Leptothrix ochracea* の鉄濃集作用. 環境技術. 33, 6: 57-65.
- 生痕研究グループ. 1989. 現世および化石の巣穴—生痕研究序説. 地団研専報. 35号: 131p.
- 生痕研究グループ. 2013. 新潟県佐渡市平根崎の

- 下戸層から産する生痕化石；特に大型分岐屈曲トンネル状生管化石について. 調査研究報告書. 佐渡の自然史. 第1号：1-26.
- 四ヶ浦 弘・田崎和江. 2001. 微生物が促進する砂粒の膠結；薩摩硫黄島にみられるバイオテラス. 粘土科学. 10：229-241.
- Suzuki, A. and Hiranaka, N. 2008. Bioerosive structures formed by Miocene rock-boring bivalves in Hokkaido, Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*. 59 (7/8): 385-395.
- 田崎和江. 1991. バクテリアによる生体鉱物化作用. 鉱物学雑誌. 20：93-104.
- Tazaki, K. 1993. Processes of formation of bacterial iron and carbon minerals. *Science Rep. Kanazawa University* 2, 38: 59-77.
- 田崎和江. 1995. 微生物がつくる鉱物. 地質ニュース. No.489：17-30.
- Tazaki, K. and Fyfe, W. S. 1996. Bio-mineralization of iron in ammonite. *Bulletin del 'institute oceanographique, Monaco*. Special volume 14 (4): 401-412.
- Tazaki, K. 1999. Architecture of bio-mats reveals history of geo-, aqua, and bio-systems. *Episodes*, 22: 21-25.
- 田崎和江・盛一慎吾. 2004. 鉄・マンガン酸化バクテリアによる鉄・マンガン集積構造のメカニズム. 環境技術. 33：32-39.
- Tazaki, K., Okuno, M., Furumoto, M. and Watanabe, H. 2006. Bio-mineralization of pisoliths in hot springs. *Material Science & Engineering C* 26: 617-623.
- Tazaki, K. and Hattori, T. 2009. Bacterial contribution to precipitation of manganese nodules in freshwater environments: An electron microscope study of experimental bio-mineralization by cultured bacteria. *The science reports of Kanazawa University*. 53: 39-54.
- 山本 博. 1975. 古代の製鉄. 学生社. 100p.
- 山中金次郎. 1955. 水田土壌の生成機構に関する研究. 岐阜市土壌調査報告書. 108-118.
- 吉津 研・田崎和江. 1997. 鉄, マンガン鉱物形成における微生物のはたらき. 鉱物学雑誌. 26：69-72.
- Yosida, H. D., Yamamoto, K., Murakami, Y. and Matsuoka, K., 2006. Formation of biogenic iron-oxide nodules in reducing sediments as an analogue of near-field redox in reaction products. *Physics and Chemistry of the Earth*. 31: 593-599.