

微生物がつくる鉱物

田崎和江¹⁾

1. はじめに

微生物(microorganism)と鉱物、一見何の関連もないように見える両者の間には、有機と無機の接点、果ては、生命の起源の謎を解く鍵が潜んでいるように見える。微生物の歴史は先カンブリア紀に遡り、地球環境の発達史そのものとも言える。現在、我々の住んでいる地球上には、少なくとも300万種類以上の生物が生存しており、その約10%は、肉眼では見ることができない微生物であるといわれている。人類と微生物との出会いは太古に遡り、ビール、ワイン、チーズ、ヨーグルト、みそ、醤油などのバイオ生産物を人類は経験的に利用してきたし、一方では、微生物が原因の感染症に人類は苦しめられてもきた(扇元, 1994)。この間、有用な微生物の応用に関する学問も大きく発展し、抗生物質の発見、石油酵母の利用、微生物遺伝子の操作などの成果が上がった。そして、その成果の裏には電子顕微鏡の進歩がある。微生物は肉眼では見ることができない微小な生物を指す。普通は1 mm以下の単細胞生物や、形態的・機能的分化のほとんどない多細胞生物をいう。この微生物は、狭義には細菌(bacteria)、菌類(fungi)、ウイルス(virus)等をいい、広義には、さらに原生動物(protozoa)、藻類(algae)などを含める。細胞構造によって真核微生物(eucaryote)と原核微生物(procaryote)およびウイルスにも分類される(須藤1983; 1986)が、このような微生物の世界の存在は、顕微鏡が発明されるまでは認識されなかった。電子顕微鏡の発見で微生物の細胞の内部構造が明らかになり応用微生物学分野が大きく発展した。これに伴い、微生物が作り出す無機物(鉱物)の研究も1970年代から活発になった。

一方、新たな微生物の応用分野として注目を集

めているのが、地球環境問題への寄与である。過去150年間に加速度的に進行してきた人口の高密度化の結果、家庭廃水と産業廃水の処分が問題となってきた。元来微生物は、地球上の物質循環の中で高分子物質を分解する役割を果たしているため、この微生物の役割を利用して、活性汚泥法やメタン発酵法が産業廃水や都市汚水処理に用いられている。特に、地球上に広く分布する光合成細菌は光合成や窒素固定を行い、汚染された環境の浄化に貢献している(小林, 1993)。

光合成細菌は流出した重油の浄化処理、鉱山廃水の浄化処理、鉱工業分野での鉱物の精練処理(バクテリアリーチング法)などに使用されている。鉱工業の発展と経済の成長にともなって、工業地帯や鉱山周辺の環境改善が迫られているが、硫黄酸化細菌に富んだ特殊な人工的環境には、金属硫化物の鉱石、とくに黄鉄鉱(FeS_2)を含む鉱山からの酸性の廃水問題がある。このような環境に広く見られる細菌種には、元素状硫黄を速やかに酸化する好酸性の *Thiobacillus thiooxidans* と、還元型硫黄化合物と Fe^{2+} の両者の酸化によりエネルギーを得る *T. ferrooxidans* がある(高橋ほか, 1980)。

これらの浄化作用のメカニズムを解明することは、地球の長い歴史のなかで、地質や海洋の状況の変化を明らかにする上で重要な証拠を提供し、かつ、鉱床・鉱石の成因を知る糸口にもなるであろう。ここでは、特に、微生物による生体鉱物化作用について、筆者が行った電子顕微鏡による最近のデータを加えて、研究の動向を紹介する。

2. 生体鉱物化作用とは

生物が外界よりイオンを摂取し、細胞の内外に沈

1) 金沢大学大学院自然科学研究科:
〒920-11 金沢市角間町

キーワード: 微生物, 生体鉱物, 生体鉱物化作用, 細胞, 電子顕微鏡

着あるいは化学反応を起こし、細胞に鉱物を析出、成長、集積、残留する作用を生体鉱物化作用 (Biom mineralization) という。生体鉱物化作用のおもな内容は、細胞の内外での石灰化、サンゴ類の骨格形成、軟体動物の貝殻形成、甲殻類の甲皮の形成、脊椎動物の骨や歯、魚類の耳石、鱗などの形成、植物では石灰藻や各種の鐘乳体の形成などがある。化学組成としては、骨や歯の磷酸カルシウム系、貝殻、サンゴ類の炭酸カルシウム系の石灰化物、さらに、Mg, Fe, Sr, Si, Mn, Zn, Cu などの磷酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硫化物、クエン酸塩などがあり、いずれも細胞の直接的関与によって形成される (須賀, 1988)。微生物によって生成される鉱物の種類は、少なくとも250種類以上知られている (Krumbein, 1986; Lowenstam and Weiner, 1989; Simkiss and Wilbur, 1989; Frankel and Blakemore, 1991; Skinner and Fitzpatrick, 1992)。特に、微生物は、大気中、水中、土壌中、深海底、植物の根などに広く分布し、容易に種々の元素を細胞に固定する能力を持っている。微生物がどのような元素を固定するのは、微生物の種類、酸化、還元状態、温度、圧力、pH、イオンの種類と許容量、成長の条件などの要因によって支配される (Berthelin and Munier-Lamy, 1983; Tsezos and Volesky, 1981)。

3. 微生物はどのように鉱物をつくるか

すべての生体には、C, H, O, N, S, P などの元素が含まれており、周囲の環境に含まれる元素によって炭酸塩、硫酸塩、りん酸塩に合成され、鉱物生成が行われるが、これらの生体と周囲のイオンとの結合のメカニズムやプロセスはまだよく分かっていない。しかし、電気的に陰性である微生物の細胞壁には、可溶性の陽イオンが容易に結合、蓄積、固定する性質があり、微生物は陽イオンの核形成の場を与えた後、鉱物を細胞壁の内外に成長させることが知られている。さまざまな環境において微生物の新陳代謝は、周囲の物理化学的な要因と微生物の生理作用とが密接に関連して行われている。例えば、水中に生息する微生物は一般に、水中の Mg^{2+} や Fe^{3+} を多く取り込み細胞壁に保存する。また、エネルギーに CO_2 を利用する微生物は、水中のカルシウムを取り込み炭酸カルシウムなどの生体鉱物を細胞内

に作っている (Beveridge and Murray, 1976; Beveridge, 1978)。水の中にとけている金属イオン (Na^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} など) は、細胞壁を通して微生物の体内を出入し、ついには、この障害を越えて、濾過されたり、吸収されたりする。微生物の細胞壁が陰イオンの性質を持っていることは、陽イオン (ferritin など) を吸収することでも明かであり、微生物はしばしば金属塩によっても自然に染色される (Beveridge et al., 1983; Beveridge and Fyfe, 1984; Ferris et al., 1988)。ある種の微生物は比較的高濃度の重金属汚染環境においても耐性を示すが、重金属イオンの毒性がどのような機構で発現されるのかについてはまだ十分明らかにされていない。基本的には酵素をはじめとする細胞蛋白質のチオール基 ($-SH$)、リン酸基 ($-H_2PO_4$)、カルボキシル基 ($-COOH$)、イミダゾール基 ($-C_3N_2H_3$) などと重金属が結合すると考えられている (Madsen, 1963)。

これらの取り込まれたイオン化合物と微生物の微細構造は透過型電子顕微鏡で見ることができる。微生物の細胞内を詳細に観察するためには、試料の前処理 (水の置換、臨界点乾燥、凍結乾燥、固定、樹脂包埋、染色等) をした後、包埋試料はマイクロームにより超薄切片にし、透過型電子顕微鏡で観察し、分析電子顕微鏡により化学分析を行う。細胞の内外に生成した生体鉱物は、電子線回折により結晶構造を知ることができる。

4. 微生物によってつくられた生体鉱物

微生物は、高度に進化した生物ではとても生息不可能な苛酷な環境でも生息できる特性がある。100°C に近い温泉などの高温環境には *Thermus thermophilus* などの高度好熱菌が、また、最低温度が $-7^{\circ}C$ から $-5^{\circ}C$ の凍結温度環境には *Pseudomonas fluorescens* などの好冷菌が生息している。また、pH 10 以上のアルカリ性から pH 1 以下の酸性まで、酸化状態から還元状態まで幅広い環境条件に微生物は生息している。淡水や汽水の湖沼・河川には、しばしば微生物およびその付着物がしっかりとマット状に集合した構造物 (バイオマット) やてかてかした油を流したような薄膜 (バイオフィームまたは "Oil slick") が、また、海洋には赤潮など多種多様な微生物のコロニーの形成が肉眼でも認められ

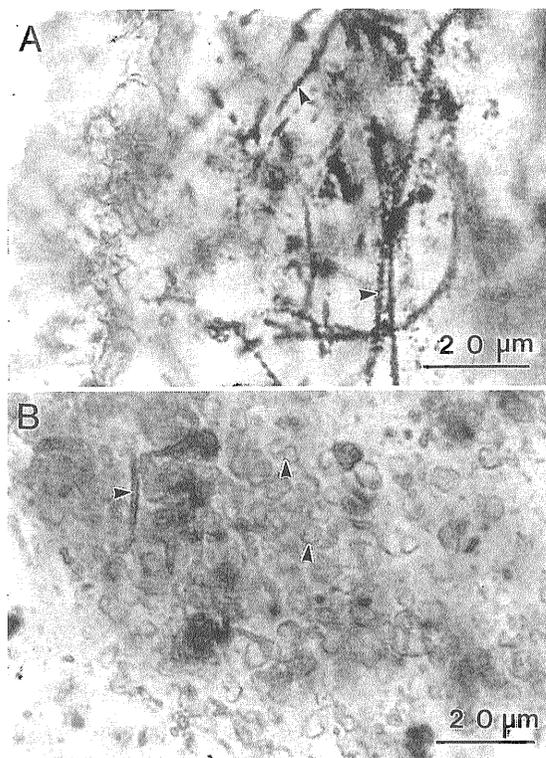


写真1 先カンブリア紀のカナダ，ガンフリント層中の灰色チャート(A)と赤色チャート(B)の薄片に認められる繊維状のシアノバクテリア(A)と球菌(B)の化石。細胞壁に酸化鉄の沈着やグラファイトが認められる。

る。さらに，日光も届かない深海底では，水圧に耐え，かつ，高温のブラックスモーカーにも耐えられる微生物の存在が知られている。また，実験室での培養実験や排水処理場，コンクリート管など人工的な環境でも様々な生体鉱物が報告されている。このような広範囲の地球環境のもとで，微生物が生成する鉱物は，大別すると，炭酸塩鉱物・硫酸塩鉱物・燐酸塩鉱物・水酸化鉄鉱物・珪酸塩鉱物，そして粘土鉱物が知られている。様々な環境下で生成された微生物による生体鉱物の例を下記に紹介する。

4.1 先カンブリア時代の微生物がつくった鉱物

カナダのガンフリント層(約19億年前)のチャート中に見られる微生物の化石は，縞状鉄鉱床の成因や大気中の酸素の形成史に新たなデータを提供した。現生の堆積物のみならず先カンブリア時代の地層から，細胞壁にレピドクロサイトやヘマタイトをもった微生物やラン藻の化石が見つかった(写真

1)。灰色の部分には光学顕微鏡で不透明なチェーン状のシアノバクテリアが認められる(写真1A，矢印)。赤色の部分には直径数ミクロンの球菌が見られ，その細胞壁にはレピドクロサイトやヘマタイトが形成されている(写真1B，矢印)。高分解能透過型電子顕微鏡でこの細胞壁の表面を観察すると2.5-3.6Åの鉄鉱物の格子像が多数認められた(Tazaki et al., 1989, 1990, 1993)。灰色チャートの中の微生物では，細胞の形態を留めながら細胞全体がグラファイトの結晶に置き代わっているのも見つかっている(Tazaki et al., 1992c)。灰色や赤色のストロマトライトやチャートの中に見いだされたこれらの生体鉱物は，現世の微生物と同様に，先カンブリア紀の微生物も生存中に生体鉱物化作用を行い，それによって生成された生体鉱物は，19億年という長い続成作用または化石化作用のなかで縞状鉄鉱床を形成したと考えられる。一方，先カンブリア時代のチャートや泥質堆積岩などの中には，アンモニアなどの有機物の残存も報告されている(Ichihara et al., 1986)。

現世の微生物が様々な環境で生成した生体鉱物の実例を以下に述べる。

4.2 温泉のバイオマットに見られる生体鉱物

アイスランド，ニュージーランド北島，北米イエローストーンは世界でも有数な地熱地帯であり，活発な熱水活動が見られる。これらの地域には，温泉，間欠泉，蒸気泉，泥泉などが数多く活動しており，それらの周辺には様々な色をしたバイオマットが観察される。このバイオマットの中には55℃以上でも生育可能な好熱菌(*Thermophile*)が生息しており，その生育する温度によって75℃以上のものを高度好熱菌(*Extreme thermophile*)，55-75℃のものを中等度好熱菌(*Moderate thermophile*)と呼んでいる。

イエローストンのバイオマット；いくつかの複合したクレーターの中に分布するイエローストーン国立公園には，90℃前後の熱水の噴出する，pH 0.8-10の数百の湖沼があり，その周辺の温水には放射状に発達した青，緑，黄色，オレンジ，赤の様々な色をした光沢物質が観察される。例えば，マンモスホットスプリングのオパールテラスには，白色，黄色，褐色の光沢のある石灰質の沈着物がテラス状に堆積している。また，リバーサイドの間欠泉の流出部に

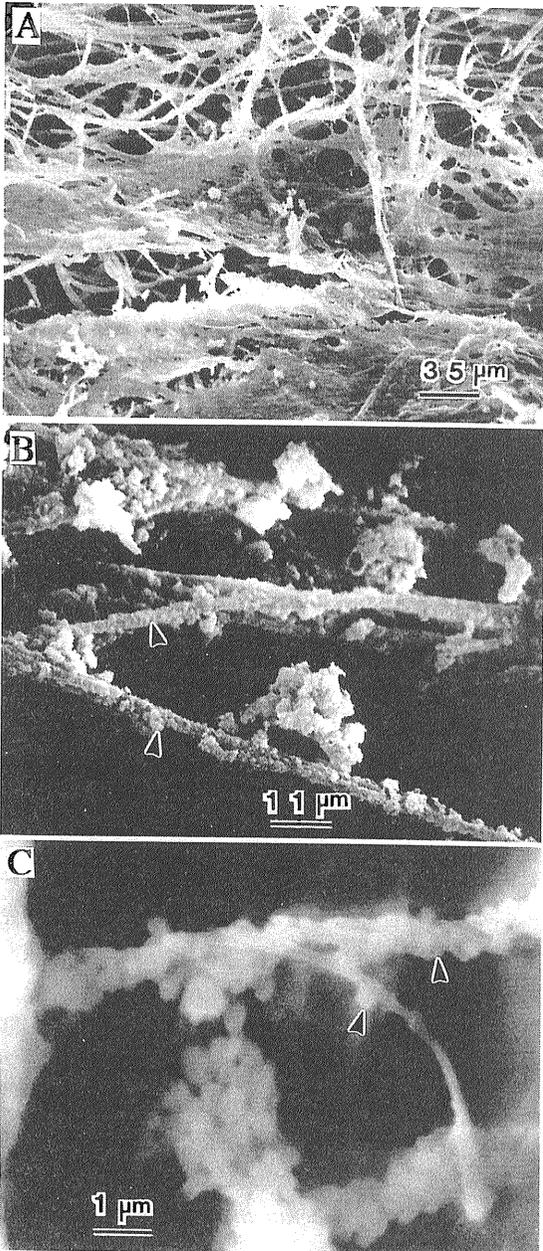


写真2 イエローストーンの Abyss pool に見られるバイオマットの走査型電子顕微鏡写真。A；ネット状に発達した繊維状藻類のコロニー、B, C；Aの拡大写真、鞘の表面についた珪酸塩物質 (Mann et al., 1991)。

は、黒色と黄褐色の縞模様を描いた光沢物質が覆っている。これらの光沢物質は温泉水に生育する藻類やバクテリアなど、生きている耐熱性の微生物によって構成されているバイオマットである。これらの

耐熱性の微生物には、80-90℃の酸性水に生息する単細胞の藻類である *Cyanidium*、酸性の温泉水に生息する繊維状の真核性藻類である *Zygonium*、中性の80-90℃の熱水に生じるバクテリアの *Chloroflexus* や *Synechococcus* が認められている。また、これらのバクテリアや藻類の細胞壁には強く金属イオンを濃集する性質があることが報告されている (Mann et al., 1991, 1992)。これらの耐熱性の微生物には Al, Fe, Mn, Ti, Sr, Cd, Pb, Mo, Th, As, Se と希土類元素が含まれており、さらに、W, Au, Ir がそれぞれ 930, 270, 8 μg/g 以上含有している。Mann H. を始めとする調査グループが、アメリカ政府の許可を得て行った Abyss pool (40.1℃, pH 8.6) の周辺から採取したバイオマットの走査型電子顕微鏡写真を左に示した。バイオマット中の繊維状藻類は網目状に発達しシートを作っている (写真2A)。その高倍率写真には、繊維の表面に小さな球粒状の物質が付着しているのが観察される (写真2B, C 矢印)。その球粒はエネルギー分散分析により、Si を主とし Al と Fe を含む chamosite 様の鉱物である。また、このバイオマットの X 線粉末回折分析は、4.0 Å 付近に巾広いバックグラウンドのパターンを描き、低結晶性の珪酸塩鉱物を主とすることを暗示している。

アイスランドのバイオマット；アイスランドの間欠泉におけるバイオマットもイエローストーンと同様に様々な色を呈した沈殿物を生成しているのが観察された (Tazaki et al., 1994；田崎, 1995)。アイスランドの Laugrvatn, Geysir, Hveragerd, Lysuholl, Krisuvik, Hveradalur の 6 ケ所の間欠泉を調査した結果、温度が 12℃ から 90℃, pH が 6.3 から 9.6 と様々な環境下で、赤、緑、黄、黒、褐色、白色のバイオマットを生成していることが明らかになった。これらのバイオマットの X 線粉末回折分析は、ほとんどの試料が非晶質または低結晶性の物質であったが、Lysuholl ではカルサイトが、Laugrvatn, Geysir, Hveragerd では水酸化鉄鉱物が多く検出された。これらの鉱物はバイオマットを構成するシアノバクテリアや珪藻などの細胞に生成していることが、走査型および透過型電子顕微鏡による観察で明らかになった。その結果の一部である Lysuholl (21-40℃, pH 6.8-8.1) における褐色-黒色のバイオマットに生成しているカルサイトと水酸化鉄の例を

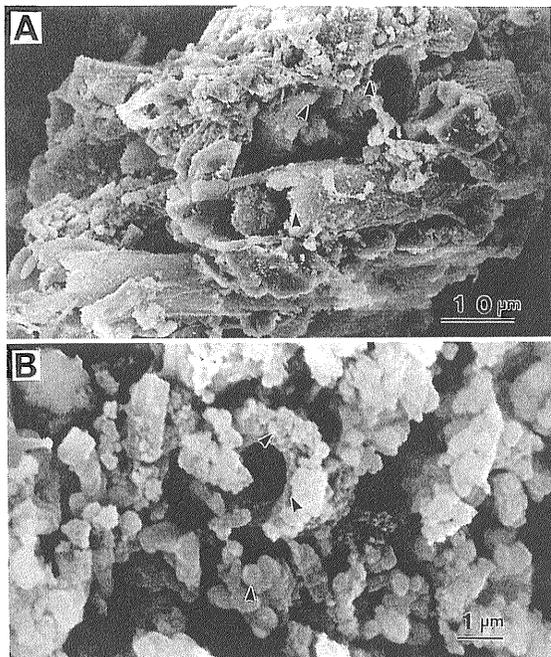


写真3 アイスランドの Lysuholl 間欠泉に認められたバイオマットの走査型電子顕微鏡写真, 矢印は藻類の鞘の表面についている微細な粒子を示している。

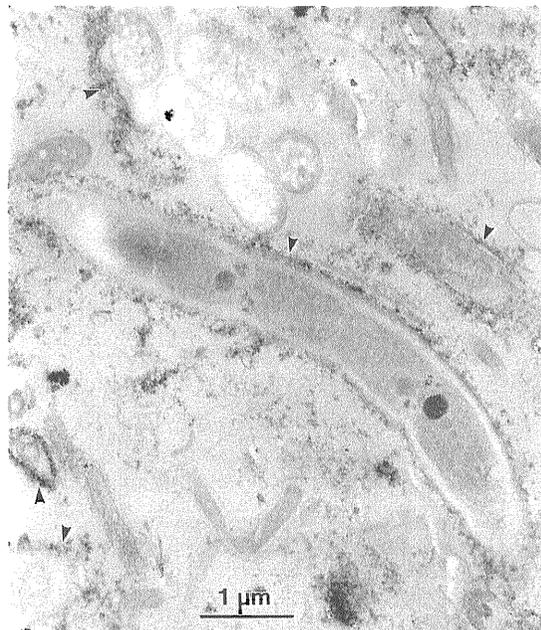


写真4 アイスランドの Lysuholl 間欠泉に認められたバイオマットの超薄切片の透過型電子顕微鏡写真. *Oscillatoria* などのシアノバクテリアが認められ, その細胞壁には, 水酸化鉄の沈着が見られる(矢印). 超薄切片を作ることにより, 細胞内の微細構造や沈着物が観察できる(田崎, 1995).

紹介する. シアノバクテリアは *Oscillatoria* sp., *Nostoc* sp., *Syneococcus*, *Synechocystis*, *Gloeotheca* などの種類が認められた. 管状のシアノバクテリアの直径数ミクロンの断面とその周囲に付着する無数の小さな球粒が走査型電子顕微鏡で認められた(写真3 矢印). エネルギー分散分析によればこの球粒物質は Ca と Fe と有機物である. 同じ試料を臨界点乾燥させて樹脂に包埋し, その超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察した(写真4, 5). 様々な微生物の細胞壁やそのコロニーの断面には, 電子的に不透明で微細な物質が沈着している(写真4 矢印). この物質の電子線回折は, 2.5 Å 付近に拡散した不鮮明なリングがみられる低結晶性の水酸化鉄鉱物である. なお, 中央のシアノバクテリアの細胞内には, 分裂初期と思われる微細構造が認められ, 生育過程で水酸化鉄の濃集と固定が細胞壁で行われることを示している. 同様に, 生育過程で Si と Fe が同時に細胞に沈着される例を写真5に示した. 中央の細胞には細胞構造が保存されており, その中には球粒が点在している. また, その細胞の長軸方向の先端には多量のカルサイトの球粒が顕著に生成している. さ

らに, その球粒とともに刷毛状の水酸化鉄も生成しているのが認められ, 両者はある程度の大きさに成長すると細胞壁から離れて独自の結晶として存在する(写真5, 右上矢印).

4.3 鉱山廃水中で微生物がつくる鉱物

鉱山, 鉱床周辺のズリや廃水溝には一般的に多様なバイオマットの生成が認められる. そのバイオマットの電子顕微鏡観察から微生物や藻類の細胞に重金属元素の沈着や鉱物の生成が報告されている(Mann et al., 1988; Mann and Fyfe, 1989; Mann et al., 1989; Tazaki et al., 1994). 例えば, 島根県大森銀山の鉱山跡で認められたオレンジ色のバイオマットには, 球形, 楕円形, くさり状の連鎖球菌などに亜鉛が大量に濃縮されていた. また, 島根県宝満山のオレンジ色のバイオマットには, 珪藻の殻環に多量の水酸化鉄の濃集が認められた. 福井県旧中竜鉱山の黒色のバイオマットには, 繊維状の藻類に多量の Mn の濃集が認められた. さらに, 鹿児島県菱刈鉱山廃水溝の褐色のバイオマットからは, 球菌の細胞壁に Al, Si, Fe の濃集が認められた(Pires and

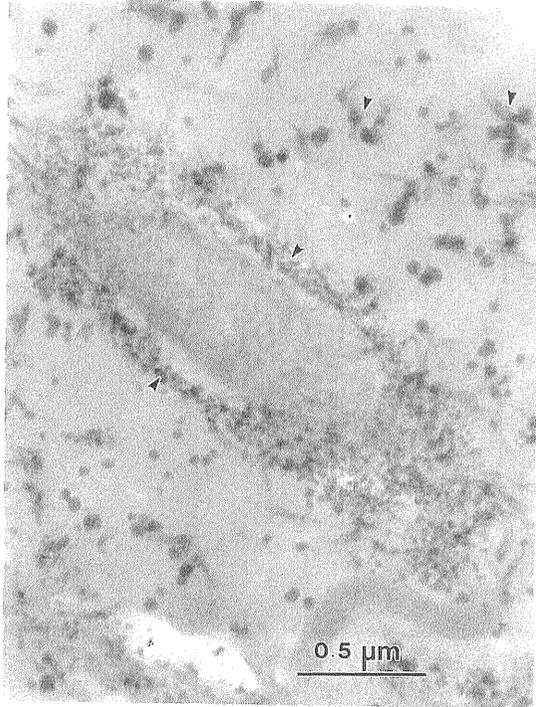


写真5 アイスランドの Lysuholl 間欠泉に認められたシアノバクテリアの超薄切片の透過型電子顕微鏡写真。細胞の外内外に不透明な微細球粒子と刷毛で掃いたような物質が沈着している。微細球粒子はカルサイトであり、刷毛で掃いたような物質は水酸化鉄であるが、両者は結晶が大きく成長すると細胞壁から離れていく。

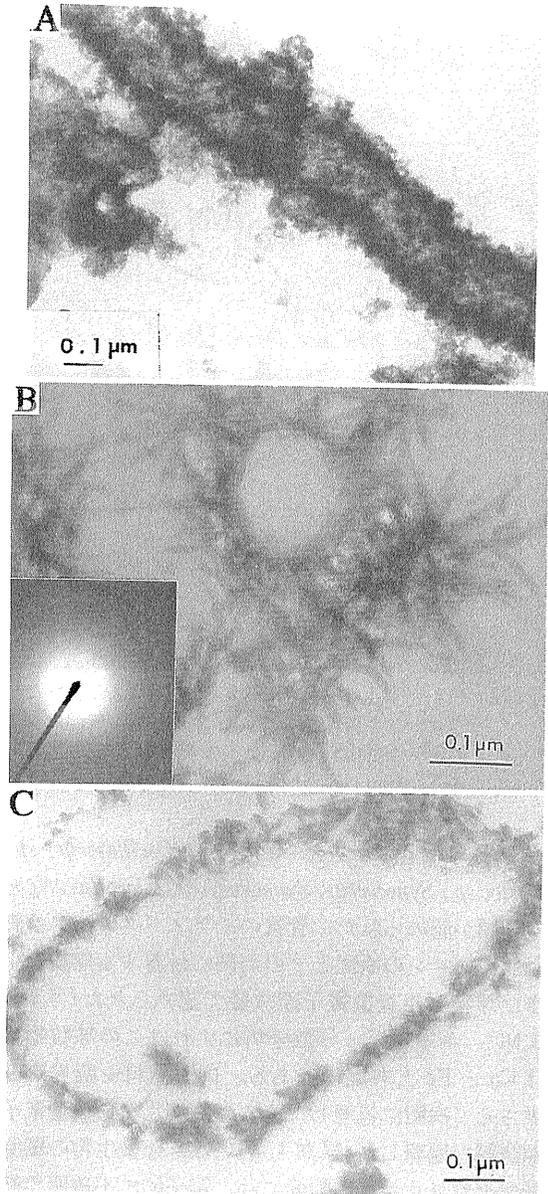


写真6 カナダ, Sudbury の鉱山排水溝のバイオマットの透過型電子顕微鏡写真。A; 無処理のバイオマットの全試料, B; 超薄切片試料に見られる藻類の細胞壁の断面と、その周辺に生成した低結晶性のゲーサイトの電子線回折図, C; 超薄切片試料に見られる細胞壁に生成した低結晶性のゲーサイト, A, B とも細胞は死んで抜け殻となっている (Mann, et al., 1992; Tazaki, 1993)。

Tazaki, 1993; Tazaki et al., 1994). また、硫酸酸性の高濃度の重金属イオンを含有する硫化金属鉱山の廃水には、鉄細菌の *Thiobacillus ferrooxidans* と硫黄細菌の *Thiobacillus thiooxidans* が生息しており、両者とも Cd, Zn, Cu, Cr に強い耐性を持つことが報告されている (須藤, 1986)。

このように、重金属濃度の高い環境下でも微生物は増殖することを示している。しかし、その耐性機構については不明な点が多い。

カナダ、オンタリオ州には多くの鉱山、鉱床が存在し、それらの鉱山周辺のズリから溶出する物質は、近くを流れる河川や湖沼に流れ込んでいる。その環境下における生体鉱物化作用の実例を Burchell Lake (west of Thunder Bay), Cranberry Lake (north west of Sudbury), Lower Moose Lake, Elliot Lake に見られるバイオマットについて電子顕微鏡で観察した結果をつぎに紹介する (Mann et al.,

1992; 田崎, 1991; Tazaki, 1993)。これらのバイオマット中には藻類が多く認められ、その細胞壁にはゲーサイト、マグネタイト、マグヘマイト、レピドロサイトなどの鉄鉱物の生成が認められた。

写真 6A, B には, Elliot Lake におけるウラン鉱床のズリの周辺に見られた繊維状藻類に生体鉱物が生成した例を示した. 放射状に成長した物質は電子線回折より低結晶性の水酸化鉄と同定された. Cranberry Lake のバイオマットからは写真 6C に見られるようなゲーサイトを生成している細胞が多く観察された. Lower Moose Lake のバイオマットには, 二重の細胞壁のマグネタイトと細胞の内側のチトプラズマ周辺のマグヘマイトが各々生成しているのが観察された(写真 7). 写真 7B は A の矢印の部分の拡大写真である. 細胞壁内外の微環境の違いや生理作用の違いにより生成される鉱物も異なると考えられる. また, Elliot Lake では, pH 3-4 という酸性の鉱山廃水中において, 藻類(*Euglena* sp.) の細胞内に密に充填したレピドクロサイト [γ -FeO(OH)] が認められている(田崎, 1991). また, Elliot Lake 周辺に生息する緑藻の細胞には, U, Ba, Be, Co, Ni が濃集し, 鉱物を生成しているのが認められる. 酸素の乏しい還元的な環境のもとでは, 鉄は第一鉄としてよく溶け, 酸素が存在するところでは鉄は酸化されて, 第二鉄となって沈殿する. このように安定な鉄を高濃度に含む水溶液中では, *Bacillus subtilis* などが容易に鉄イオンを細胞内に充填させることができる. その酸化還元状態により, 細胞壁には水酸化鉄鉱物や酸化鉄鉱物が生成する. 藻類は, しばしば, 単一の金属イオンの濃集だけでなく, Si-Fe, S-Fe, S-Ni, Fe-Al-Si, K-Fe-S などの組み合わせの鉱物も生成する. Fe-Al-Si 鉱物の生成は, 7 Å の間隔をもち, ショモサイト様の鉱物である. また, Fe-S の組み合わせとしてはパイライトの生成が考えられる.

4.4 汽水湖における珪藻がつくった生体鉱物

汽水湖である島根県の中海(pH 8)には, ヘドロのなかに生息するケイ藻(*Coscinodiscus nitidus*)がシリカの殻環をつくる生体鉱物化作用だけでなく, 殻環の中に, フランボイダル(きいちご状)黄鉄鉱や磁硫鉄鉱を多量に生成しているのが認められる(掘坂ほか, 1993). この黄鉄鉱や磁硫鉄鉱は, ケイ藻の死後, 殻環のなかに入ったのではなく, 生きている間に有機被膜を通して形成されたものである. エネルギー分散分析により, 珪藻の殻環の部分に, 有機被膜, 黄鉄鉱, 磁硫鉄鉱が同定された. この有機被膜は, 鉄やアルミなどと錯化合物を作り珪質部を

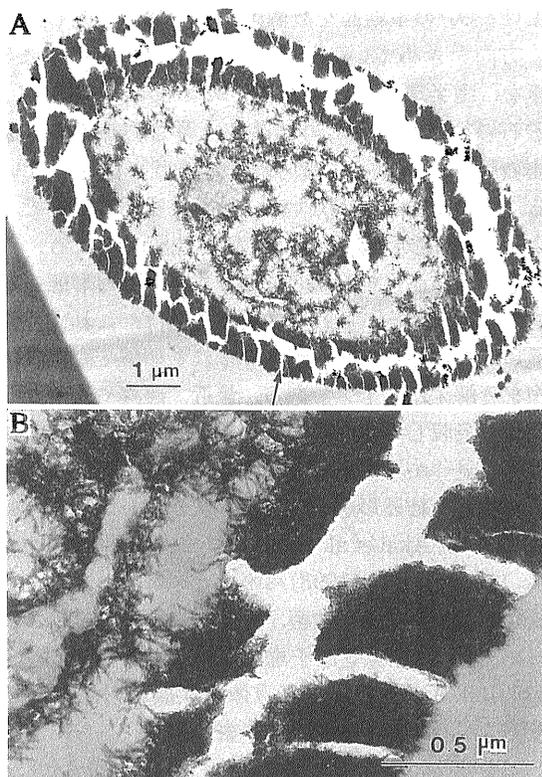


写真 7 カナダ, Lower Moose Lake のバイオマットの透過型電子顕微鏡写真. 超薄切片試料に見られる藻類の細胞壁の断面観察から二種類の鉄鉱物の生成が認められた. 鞘の外にはマグネタイトの沈着が, 細胞の内部のチトプラズマの周囲にはマグヘマイトの沈着が明らかである. B; A の矢印部分の拡大写真(田崎, 1991; Mann et al., 1992).

保護しているが, 嫌気性環境下での硫酸還元細菌により SO_4^{2-} が還元され H_2S を発生し, その H_2S と Fe が結び付き黄鉄鉱(FeS_2)を生成すると考えられる. なお, この有機被膜は, 黄鉄鉱の結晶成長をコントロールし, ひとたびこの有機被膜が破れると, フランボイダルな結晶が剥きだしになり, その後は無機的な結晶成長を行い, 正六面体, 五角十二面体などの様々な形態の黄鉄鉱が形成される.

4.5 方向を示す走磁性細菌がつくる生体鉱物

ミツバチ, 伝書鳩, 回遊魚, 渡り鳥等のほか, 微生物のなかにも磁気に反応して, 磁力線の方向に移動する性質(走磁性, Magnetotaxi)を持つものが知られている. 水中または堆積物中の広い範囲に, この走磁性を示す走磁性細菌(*A. magnetotactium*)が生息しており, 体内には直径約500Åの小さな磁鉄

鉱(Fe_3O_4)の単結晶を数個チェーン状に配置し、動く方向をきめている。北半球に生息するものはS極を、南半球のものはN極をめざして泳いでいく。磁石の役目をするこの結晶は、厚さ約60Åの有機物の膜(ベシクル)に覆われて数珠状に連なっている。このベシクルがないと、pHを変えることで、 OH^- の濃度が増し、すぐに鉄の沈殿が起こる。この膜は、結晶化を制御しておりさまざまな形態の磁鉄鉱を形成する。これらの磁性細菌は、これまで数種類が発見されているが、いずれも硝酸や窒素酸化物を分解するタイプである。最近、硫酸やイオウ酸化物を吸収して体内に微少な磁石をつくる新種の微生物も見つかっている。走磁性細菌の細胞内のマグネタイトの結晶形態や生物との関係は、Stanier et al. (1986), Akai et al. (1991), Stolz (1992), Zeng et al. (1992), 船木(1993)らの詳しい研究がある。走磁性細菌の形状から球菌、桿菌、螺旋菌に分類されているが、透過型電子顕微鏡で観察すると直径500-1000Åの立方体や直方体、涙滴状の単結晶超微粒子がそれらの細胞内に観察される。さらに、この超微粒子の個々の結晶には4.8 Å(111), 3 Å(022)の格子像も観察されている(Akai et al., 1991)。これらの微生物は死後、堆積物として固定されるが、年代測定につかわれる〈古地磁気〉との関係や堆積中の磁鉄鉱の起源を解き明かす手掛かりとして興味を持たれている。また、最近では、松永(1988)のようにこの磁鉄鉱を医学的に病巣の発見や治療に応用する試みもなされている。

4.6 コンクリート中の微生物がつくる鉱物

従来、コンクリート構造物の劣化現象の原因は、アルカリシリカ反応、アルカリ炭酸塩岩反応、アルカリ・シリケート反応、塩化物、硫酸塩類による膨張反応の他、乾燥による収縮、凍結融解など物理化学的な現象として捉えられてきた。ところが、最近、コンクリートの劣化で硫黄化合物による膨張反応が注目されている。これは、嫌気条件下での硫化水素の生成とそれに引きつづいて起こる硫酸の生成によるコンクリートの劣化現象である。この劣化は、硫酸塩還元菌および硫黄酸化細菌によっておこり、一種の生物反応であるため微生物腐食と呼んでいる。この現象を、常時数ppmから400ppmの硫化水素にさらされている下水処理場のヒューム管について、その腐食の状態を電子顕微鏡で観察した。

最も腐食の著しかった先端部は、骨材の欠落・崩壊がみられ、軟弱化した部分にはジャロサイトの生成が見られた。その直下には、酸化鉄の沈着層とジブサムの生成層が認められる。これらの腐食したコンクリートの先端部分はpH 3-4と酸性になっており、この部分を培養すると *Thiobacillus thiooxidans* の繁殖が $9.7 \times 10^4 \text{ g}^{-1}$ 認められた(Tazaki et al., 1992d)。イオウ酸化細菌(チオバシラス属, *Thiobacillus*)は、好気性で無機質のみを栄養源として繁殖する微生物であり、硫黄、硫化水素およびチオ硫酸等を酸化燃焼して生存し、増殖に必要なエネルギーを得ている。イオウ酸化細菌はコンクリートの素材であるカルシウムアルミネート水和物を腐食させて硫酸に変える。この微生物腐食が進行すると二次エトリンガイト、ジブサム、ジャロサイト、方解石、バライトが生成する(田崎ほか, 1990a, b; Nonaka et al., 1993)。この腐食部分を電子顕微鏡で観察すると、イオウ酸化細菌とともに、バイオフィルムに包まれたジャロサイトやジブサムの微細な結晶が認められる。両鉱物の形態はチオバシラスの形態とよく似た結晶成長を示す(Tazaki et al., 1992)。

4.7 深海底の微生物がつくる鉱物

深海底における高圧、高温または低温の特殊な環境で生きる微生物は、地上では考えられないような性質や能力をもっている。温泉水や深海底の熱水脈中の超高熱性のバクテリア(生育至適温度が80°C以上)がマンガン鉱物を細胞壁に生成することが広く知られている。これは、可溶性のマンガンが、細胞のまわりのポリマー成分の中に含まれている陰イオンと結びつくからである。その結合した金属は、エンザイムによってポリマー基質の中で酸化され、バクテリアによって排出される。マンガンノジュールのでき方は資源地質の面からも興味を持たれている。また、海中で原油を高速分解する微生物が海底土中に発見され、海底に沈んだ油処理など海洋汚染対策にも期待がもたれている。

海成層中の海緑石は、その集積が特定の層準に見られることが多いため対比の目安になる鉱物である。その成因の一つに〈ごかい〉の類などの生物が重要な因子としてあげられている。また、海緑石と極めて似ている近縁の鉱物である火山灰起源のセラドナイトも海底に広く存在する。海緑石とセラドナ

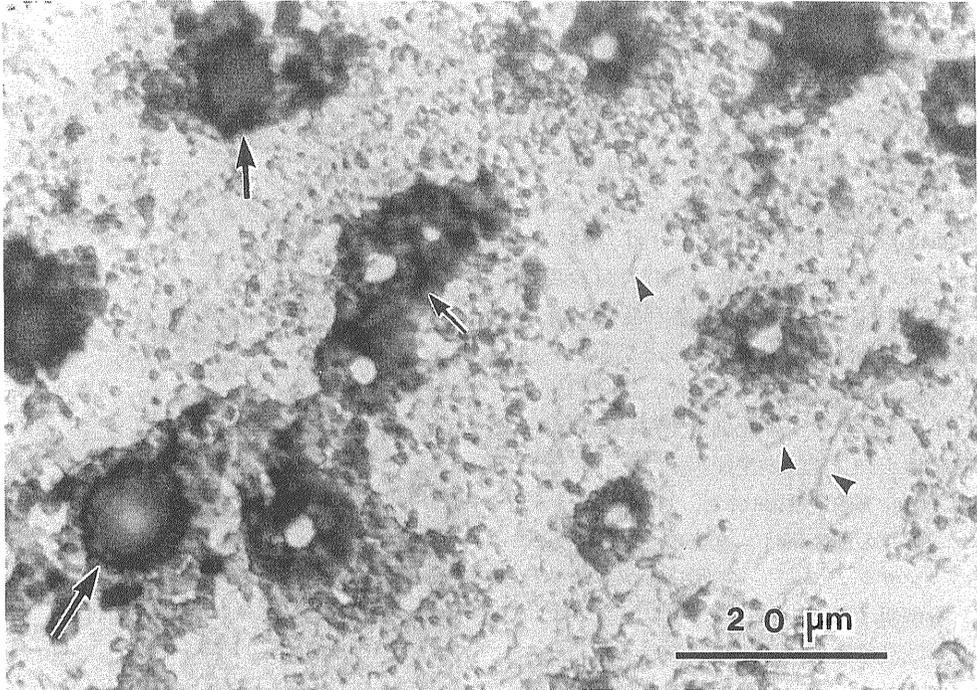


写真8 金沢大学周辺の河川にみられるバイオマットの光学顕微鏡写真。ドーナツ型の沈着物(長い矢印)の成分は鉄とマンガンである。周辺には、球菌や桿菌が見られる(短い矢印)。ドーナツ型の沈着物は発達すると穴がふさがりマンガンノジュールとなる。

イトの化学組成や結晶構造が良く似ているためその区別は難しい場合が多い。最近では、海緑石(glaucinite=green grains)とかセラドナイトとは呼ばずに一括してグロコニー(glaucony)とかグロコナイト様鉱物(glaucinitic mineral), または、もっと一般的に green marine clays と呼んでいる(Odin, 1988)。これらの海緑石やセラドナイトなどのグリーン物の鉱物は、一般的には、第2鉄の生成、カリウムの濃集、アルミニウムの減少などの海底風化により生成する産物として知られている。

実際には、海底火山の多い伊豆・小笠原弧のODPの深海底掘削ボーリングコアを調べると、グリーン物の粘土が多く認められるがその区別は困難である。そこで、Tazaki and Fyfe (1992a, b)は深海底のボーリングコア中の火山灰質砂岩の薄片を作り、グロコナイト様鉱物を電子顕微鏡、FT-IR、SIMSなどで観察しそのグリーン物質の成因を調べた。その結果、火山灰質砂岩中には、モスグリーンのスメクタイトとコバルトブルーの球粒の密集しているのが観察された。そのマトリックスには多量の繊維状細菌の化石が認められた。また、その

コバルトブルーの球粒のマイクロIRの分析では、CH、CO、CO₂の吸収が認められ、かつ、マイクロESCA、C 1s分析の結果、COO、C-O、C-C、グラファイトの様々な炭素結合が認められ、有機炭素と無機炭素の両方の存在を示した。さらに、マイクロESCA、Fe 2pの分析では、FeOOH、Fe₂O₃、Fe(C₅H₅)(CO)₃など鉄の有機結合と無機結合の両方が認められた。透過型電子顕微鏡による観察でも、繊維状の細菌と粘土の球粒の凝集物、そして高結晶度のグラファイトの結晶が多数認められた。これらの分析結果は、火山灰質砂岩中のモスグリーンのスメクタイトは火山ガラス性起源であり、コバルトブルーの球粒の起源は、細菌などの有機物起源と考えられる。両者は還元的な続成作用により変化し、有機物質は無機的炭素へと漸次変化し、結晶化していくことを示している(Tazaki and Fyfe, 1992b)。

4.8 淡水中のマンガンノジュール

生物の光合成やエネルギー代謝に不可欠であるMnは地殻中に0.12 wt%しか含まれていないが、その濃集は自然界に広く認められている。例えば、

マンガンノジュールの生成は一般的には海底に多く認められ、その濃集過程には微生物が深く関わっていることが多くの研究者によって指摘されてきた (Ehrlich, 1975; Beveridge and Murray, 1976; Burdige and Kepkay, 1983; Chapnick et al., 1982; Hoven, 1992; 原田, 1983; 針谷・三浦, 1983; Schmidt and Robbins, 1992; Robbins et al., 1992). また、陸上の淡水環境においても、鉱山や鉱床周辺のバイオマット中にマンガンの濃集が認められ、Mnの濃集に微生物が関与していることが報告されている (Tazaki et al., 1995). さらに、温泉周辺のバイオマットにもマンガン酸化細菌や糸状藻類等の働きで、酸化マンガン鉱物の生成が認められている (Ferris and Fyfe, 1986; Mita et al., 1994). これらの現生のマンガンの濃集例は、過去のマンガン鉱床や深海底のマンガンノジュールの形成のプロセスやメカニズムを解明する糸口となる。

最近、身近な淡水性の河川水に見られるバイオマット中にマンガンノジュールが発見された。その河川から採集してきた水と堆積物をビーカーの中に入れて培養実験でも、数日という短い期間で、微生物によりマンガンが濃縮・付着する初期過程が明らかになった (田崎ほか, 1995). このバイオマットを光学顕微鏡で観察すると、大部分は *Leptothrix discophora* の形態に類似した糸状鉄細菌であり、その鞘の先端や内部には茶褐色の小さい凝集物質が認められる。この凝集物質が増加するとこのコロニーは放射状に成長し、10-200 μm の直径を持つドーナツ型を呈する。このコロニーの生成初期には、中央部にクレーター状の穴が見られるが、発達するに従って穴がふさがりボール状を呈する (写真 8). 走査型電子顕微鏡とエネルギー分散分析では、このドーナツ状のコロニーは Mn を主として、しばしば Fe を伴う。このバイオマットの X 線粉末回折分析からは 2.5 \AA 付近と 2.9-3.1 \AA 付近に弱い反射が認められる。Robbins et al., (1992) や Schmidt and Robbins (1992) はこの *Leptothrix discophora* の形態に類似した構造物について〈マンガンノジュール〉と呼んでいる。透過型電子顕微鏡でこのバイオマットを観察すると、その構造物は、薄い膜状の物質から構成されており、低結晶度のマンガンや鉄鉱物を含んでいる (写真 9). 第 9 図 A の中央には球菌がみられ、その細胞の内部には、電子的に不透明な微粒子

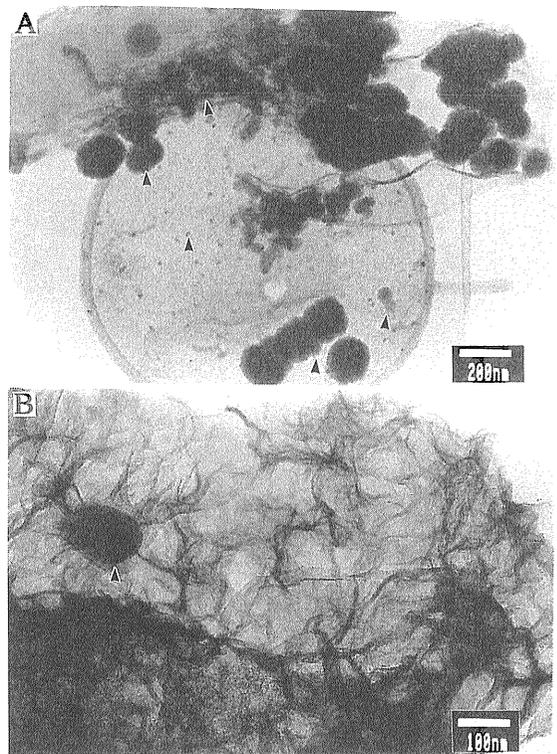


写真 9 金沢大学周辺の河川にみられるバイオマットの透過型電子顕微鏡写真。A; 球菌の細胞内には不透明で極微細粒子の鉄の沈着が、また、細胞壁には、直径約 100 nm の不透明な鉄球粒子が沈着しているのが観察される。さらに、鉄の球粒子の周辺にはマンガンの薄膜が覆っている (上部) B; A の薄膜部分の拡大写真。鉄の極微細粒子はマンガンの薄膜に付着して存在する。

が分布し、その細胞壁には、さらに大きく成長した不透明の球粒子が薄膜とともに生成している。その薄膜と不透明な球粒子はそれぞれ Mn と Fe であるが、両者は密着して存在する (写真 9B). この実験の長期的な観察は、マンガン鉱床の成因を考える上で有効なデータを提供している。

5. 微生物を使って鉱物をつくる実験生体鉱物学

Thiobacillus thiooxidans や *T. ferrooxidans* のイオウ酸化細菌や鉄酸化細菌を用いて、貧鉄から有用特定金属を選択的に回収しようという金属溶出法 (バクテリアリーチング) は、原料の脱硫、脱鉄、品質改善のための処理として古くから行われてきた。一

方、各種のバクテリアを用いた磷酸塩、硫酸塩、珪酸塩などの結晶成長の室内実験もいくつか報告されている。また、ある種の鉄還元バクテリアの細胞壁に、水溶性のPd, In, Mg, Y, U, Mnなどを摂取すると急速に増殖することが知られており(Beveridge and Murray, 1976)、藻類による重金属やウランの浄化作用の実験では、*Ankistrodesmus* sp. の細胞壁に、サイコロ状のウラン結晶が確認された(Mann and Fyfe, 1987)。以下に最近筆者の研究室で行った実験生体鉱物学におけるトルコ石とジャロサイトの生成の例を紹介する。

5.1 活性汚泥中でトルコ石をつくる

人類の生活様式の変化と共に生活排水や有機物の河川への流入量が増加し環境問題となっている。一方、活性汚泥法、生物膜法、酸化池法など生物処理施設で汚染水を浄化する種々の下水処理法が開発されてきた。その一つである活性汚泥法は、水質の浄化に広く応用されているとともに生体鉱物化作用の面からも関心が持たれている。活性汚泥は、細菌、菌類、原生動物、微小後生動物の混合生物群からなる微生物生態系を構成しており、曝気槽(エアレーションタンク)において栄養物を微生物が摂取しながら繁殖して凝集(フロキュレーション)が起こる。この凝集した微生物塊(フロック)は、200–1000 μm の不定形である。エアレーションタンク内は、温度、pH、溶存酸素濃度、栄養濃度、微生物濃度、微生物細胞滞留時間、通気時間などが制御されており、廃水中の可溶性の有機物を直接摂取するのは、主として *Zoogloea ramigera* や透明のさやをもつ桿菌の *Sphaerotilus natans* などの細菌である。微生物は、人工的に作り出した嫌気性条件と好気性条件を変化させた特殊な環境の場で、排水中から高濃度の有機物、窒素、リンなどを生物的に除去することができる。活性汚泥によるリンの摂取はpH 7–8付近で高くなるが、この性質を利用して微生物にリン酸塩鉱物を作らせることに成功した(田崎ほか, 1992, 1993, 1994)(写真10)。

一次処理水に亜鉛を添加し、活性汚泥中の亜鉛量と汚泥滞留時間を変化させた実験では、亜鉛を加えないコントロールに対し、0.5–5 mg/l の亜鉛を加えた場合は、汚泥滞留時間15日で蓄積された亜鉛の量が最大となった。また、pH 7の活性汚泥中の球菌やかん菌に亜鉛を付加させると、15日前後で

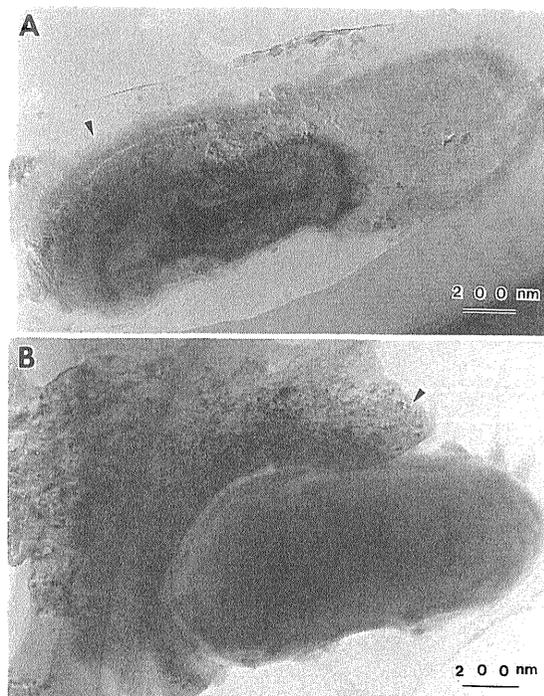


写真10 活性汚泥中の桿菌に生成したトルコ石の透過型電子顕微鏡写真。矢印はトルコ石の生成を示す。A; コントロール実験15日後の桿菌の細胞壁にはトルコ石の生成量は少ない, B; 0.5–5 mg/l の亜鉛を加えた場合, 15日後には桿菌に蓄積された亜鉛の量が最大となり結晶度の高いトルコ石が生成した(田崎ほか, 1992)。

細胞壁にトルコ石 $[\text{Cu}(\text{Al}, \text{Fe})_6(\text{OH})_8(\text{PO}_4)_4\text{H}_2\text{O}]$ やFaustite $(\text{Zn}, \text{Cu})\text{Al}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8\text{H}_2\text{O}$ の磷酸塩鉱物が生成することが明らかになった(写真10矢印)。この結果は、細菌が一次処理水中の重金属を取り込み、濃縮し、生体鉱物を生成し、固定する能力があることを示している。さらに、亜鉛は活性汚泥中のCu, Fe, Co, Mn, Alなどもよく置換するので、常温常圧下でさまざまな鉱物がつくられる可能性がある。

5.2 活性汚泥からジャロサイトをつくる

活性汚泥中の微生物が様々な鉱物をつくる可能性を調べるため、常温において、9 K 培地^(註1)の中に *Thiobacillus ferrooxidans* を入れて培養する実験を行った。溶液中に鉱物が生成するのにもなって、9 K 培地中の溶存鉄量が急速に減少し、実験開始後3–7日でジャロサイトとアンモノオジャロサイトの結晶が生成した(小岩崎ほか, 1993; 田崎, 1993)。

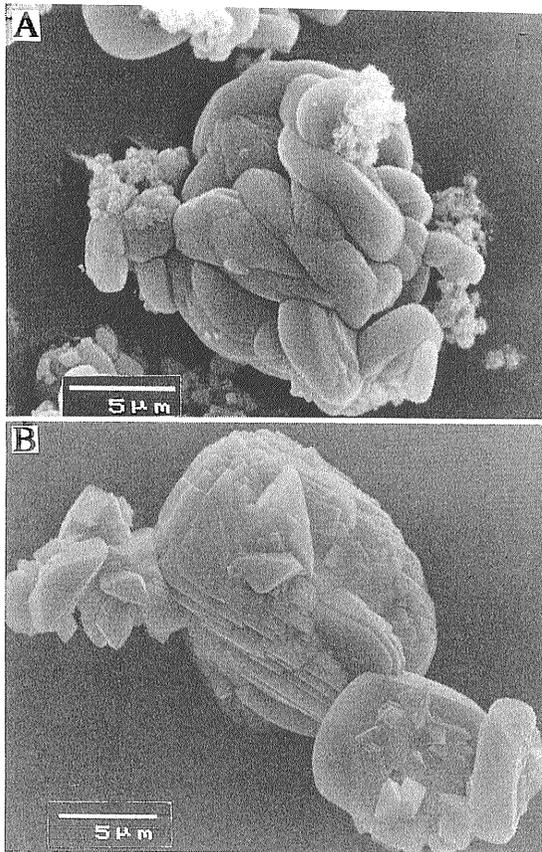


写真11 活性汚泥中で生成したジャロサイトの走査型電子顕微鏡写真。A；9 K 培地に *Thiobacillus ferrooxidans* を植菌して培養した3日目の試料，B；培養7日後には高結晶度のジャロサイトとアンモニオジャロサイトが生成した（小岩崎ほか，1993）。

これは溶液中の Fe^{2+} が細胞壁で酸化され、 Fe^{3+} をふくむ物質を沈着し、同時に SO_4^{2-} と Fe^{3+} とが結合して $FeSO_4$ となり、さらに9 K 培地中の K^+ および OH^- が取り込まれてジャロサイトを生成したと考えられる。また、ジャロサイト中の K^+ は、9 K 培地中の NH_4^+ と置換し、アンモニオジャロサイトも4-5日で生成される。ジャロサイトやアンモニオジャロサイトの生成過程を走査型電子顕微鏡で追跡した結果の一部を写真11に示した。培養3日目は、写真11Aに示すような交指状の塊を作る。その表面に付着している栗のイガ状物質は、9 K 培地の成分である KCl である。7日目にはよく発達したジャロサイトの結晶が認められる(写真11B)。

(注1)

$(NH_4)_2SO_4$	3.0 g
KCl	0.1 g
K_2HPO_4	0.5 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0.5 g
$Ca(NO_3)_2$	0.01 g
10N- H_2SO_4	1 ml
D. water	700 ml
14.74% (w/v) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	300 ml の混合した培地

6. おわりに

以上、実例をあげて解説したように微生物による生体鉱物化作用の研究は、有機と無機の接点、または、生物と鉱物との境界領域の基礎科学の分野であるとともに、汚染された水や土壌の浄化などの地球環境面で、また、微生物を用いた新材料の開発、品質の改善、医療などへの応用面で発展が期待される分野の一つである。今後、地球環境保全の見地から、また、物質循環とその利用の立場からも微生物による元素の吸着、濃集、固定、無機化(鉱物化)のメカニズムの解明は重要である。汚染された環境の浄化にとって自然の浄化機能を最大限に生かしながら、かつ二次汚染の心配のない微生物の浄化機能を人工的に効率よく取り入れた処理法が、ますます重要性を増すと考えられる。

謝辞：最後に、小文を書くように薦めて頂いた北海道大学の石原舜三教授にお礼申しあげる。

文 献

- Akai, J., Sato, T. and Okusa, S. (1991) : TEM study on biogenic magnetite in deep-sea sediments from the Japan sea and the western Pacific Ocean. *J. Electron Microsc.* **40**, 110-117.
- Berthelin, J. and Munier-Lamy, C. (1983): Microbial mobilization and preconcentration of uranium from various rock material by fungi. *Ecol. Bull.*, **35**, 395-401.
- Beveridge, T. J. and Murray, R. G. E. (1976): Uptake and retention of metals by cell walls of *Bacillus subtilis*. *Jour. Bacteriology*, **127**, 1502-1518.
- Beveridge, T. J. (1978): The interaction of metals in aqueous solution with bacterial cell walls from *Bacillus subtilis*. In: W. E. Krumbein (ed.) *Environmental biogeochemistry and geomicrobiology*, vol. 3. Ann. Arbor Science Publishing, Ann Arbor, MI., p. 975-987.
- Beveridge, T. J., Meloche, J. D., Fyfe, W. S. and Murray, R. G. E.

- (1983): Diagenesis of metals chemically complexed to bacteria: Laboratory formation of metal phosphates, sulfides, and organic condensations in Artificial sediments. *Applied and Environmental Microbiology*, **45**, 1094-1108.
- Beveridge T. J. and Fyfe, W. S. (1984): Metal fixation by bacterial cell walls. *Can. J. Earth Sci.*, **22**, 1893-1898.
- Burdige, D. J. and Kepkay, P. E. (1983): Determination of bacterial Mn oxidation rates in sediments using an insitu dialysis technique. I. Laboratory studies. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **47**, 1907-1916.
- Chapnick, S. D., Moore, W. S. and Neelson, K. H. (1982): Microbially mediated manganese oxidation in a freshwater lake. *Limnology and Oceanography*, **27**, 1004-1014.
- Ehrlich, H. L. (1975): The formation of ores in the sedimentary environment of the deep sea with microbial participation. *Soil Sci.*, **119**, 36-41.
- Ferris, F. G. and Fyfe, W. S. (1987): Manganese oxide deposition in a hot spring microbial mat. *Geomicrobiology Jour.*, **5**, 33-42.
- Ferris, F. G., Fyfe, W. S. and Beveridge, T. G. (1988): Metal ion binding by *Bacillus subtilis*: Implications for the fossilization of microorganisms. *Geology*, **16**, 149-152.
- Frankel, R. and Blakemore, R. (1991): Iron biominerals. *Proceeding of a conference*, Univ. New Hampshire, Durham, 1989, p. 430, Plenum.
- 船木 實(1993): 走磁性バクテリアの走磁性特性を応用した磁気測定法の開発に関する研究. 平成4年度科学研究補助金研究成果報告書02554011, 1-66.
- 原田憲一(1983): マンガンノジュール形成と生物の役割. *海洋科学*, **15**, 382-390.
- 針谷 宵・三浦祐行(1983): マンガンノジュール中のマンガン鉱物と水素同位体組成. *海洋科学*, **15**, 397-400.
- 堀坂明生・田崎和江・野田修司(1993): 生体鉱物化作用によるバイライトの生成—ケイ藻中に生成したバイライト—. *粘土科学*, **33**, 36-43.
- Ichihara, Y., Suwa, K. and Hoshino, M. (1986): Organic matter in the kaverindian sedimentary rocks of Archaean period in Kenya. *Geochem. Jour.*, **20**, 201-207.
- 小林達治(1993): 光合成細菌で環境保全. *農文協*, 東京, p. 87-154.
- 小岩崎浩一・本坊好正・田崎和江・森 忠洋(1993): *Thiobacillus ferrooxidans* によるジャロサイトおよびアンモニオサイト生成の実験. *地球科学*, **47**, 493-506.
- Krumbein, W. E. (1986): Biomineralization in lower plants and animals. *Inter. Symp. The systematics association*, special volume 30, Birmingham, 55-72.
- Lowenstam, H. A. and Weiner, S. (1989): *On Biomineralization*, p. 324. Oxford University Press, New York.
- Madsen, N. B. (1963): Mercaptide-Forming agents, In *Metabolic inhibitors* (ed. R. M. Hochster and T. H. Quastel), Vol. II, Academic Press, New York, p. 119.
- Mann, H. and Fyfe, W. S. (1987): Uranium budget of the Thames River, Ontario, Great Lakes region: Partitioning between dissolved and microorganism components. *Uranium*, **4**, 175-192.
- Mann, H., Fyfe, W. S. and Kerrich, R. (1988): The chemical content of algae and waters: Bioconcentration. *Toxicity Assessment*, **3**, 1-16.
- Mann, H. and Fyfe, W. S. (1989): Metal uptake and Fe-, Ti-oxide biomineralization by acidophilic microorganisms in mine-waste environments, Elliot Lake, Canada. *Can. J. Earth Sci.*, **26**, 2731-2735.
- Mann, H., Tazaki, K., Fyfe, W. S. and Wiseman, M. (1989): Retardation of toxic heavy metal dispersion from nickel-copper mine tailings, Sudbury district, Ontario: Role of acidophilic microorganisms. *Biorecovery*, **1**, 173-187.
- Mann, H., Fyfe, W. S., Tazaki, K. and Kerrich, R. (1991): Biological accumulation of different chemical elements by microorganisms from Yellowstone National Park, USA. In *Mechanisms and phylogeny of mineralization in biological systems*, S. Suga and H. Nakahara (eds.), Springer-Verlag, 358-362.
- Mann, H., Tazaki, K., Fyfe, W. S. and Kerrich, R. (1992): Microbial accumulation of iron and manganese in different aquatic environments: An electron optical study. In H. C. W. Skinner and R. W. Fitzpatrick (eds.) *Biomineralization—Processes of iron and manganese—*. *Catena Supplement* **21**, 115-131.
- Mita, N., Maruyama, A., Usui, A., Higashihara, T. and Hariya Y. (1994): A growing deposit of hydrous manganese oxide produced by microbial mediation at a hot spring, Japan. *Geochemical Journal*, **28**, 71-80.
- 松永 是(1988): 磁石をもった走磁性細菌その応用への道. *化学*, **43**, 352-358.
- 森山 清・小林 豊・平石 明・森 忠洋・中原英臣・茅野充男(1991): 活性汚泥中への亜鉛の蓄積について. *環境科学会誌*, **4**, 219-226.
- Nonaka, T., Ismail, N., Tazaki, K. and Mori, T. (1993): Significance of iron layer as an indicator to determine the microbial corrosion of concretes. *J. Construction Man. and Eng. No. 474/VI-20*, 125-131.
- Odin, G. S. (1988): *Green marine clays*. *Developments in sedimentology* **45**, Elsevier, Amsterdam.
- 扇元敬司(1994): *バイオテクノロジーテキストシリーズ微生物学*. 講談社, 東京, p. 1-15.
- Pires, R. L. and Tazaki K. (1993): A biomineralization of diatom in acidic stream sediments. *Sci. Rep. Kanazawa Univ.*, **38**, 95-106.
- Robbins, E. I., D'Agostino, J. P., Ostwald, J., Fanning, D. S., Carter, V. and Van Hoven, R. L. (1992): Manganese nodules and microbial oxidation of manganese in the Huntley Meadows Wetland, Virginia, USA. In *Biomineralization processes of iron and manganese*. (eds.) H. G. Skinner and R. W. Fitzpatrick, *Catena Supplement* **21**, 179-202.
- Schmidt, R. G. and Robbins, E. I. (1992): New evidence of an organic contribution to manganese precipitation in iron-formation and review of sedimentary conditions in the Cuyuna North Range, Minnesota. In *Biomineralization processes of iron and manganese*. (eds.) H. G. Skinner and R. W. Fitzpatrick, *Catena Supplement* **21**, 399-419.
- Simkiss, K. and Wilbur, K. M. (1989): *Biomineralization cell biology and mineral deposition*. p. 337. Academic Press.
- Skinner, H. G. and Fitzpatrick, R. W. (1992): *Biomineralization*

- processes of iron and manganese, Catena Supplement 21.
- Stanier, R. Y., Adelberg, E. A. Ingraham, J. L. and Wheelis, M. L. (1979): Introduction to the microbial world. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, U.S.A. 微生物学入門編 (高橋 甫, 斉藤日向, 手塚泰彦, 水島昭二, 山口英世 共訳 (1986): p. 444, 培風館.
- Stolz, J. F. (1992): Magnetotactic bacteria: Biomineralization, ecology, sediment magnetism, environmental indicator. In Biomineralization processes of iron and manganese. (eds.) H. G. Skinner and R. W. Fitzpatrick, Catena Supplement 21, 133-145.
- 須賀昭一(1988): バイオミネラリゼーションの進化. かがくさろん, 12, 20, 東海大学出版.
- 須藤隆一(1983): 環境浄化のための微生物学. 講談社サイエンティフィック, 東京, p. 107-140.
- 須藤隆一(1986): 微生物生態学 I—微生物個体群の変動と相互作用—. 共立出版, 東京, p. 126-199.
- 高橋 甫・斉藤日向・手塚泰彦・水島昭二・山口英世(1980)共訳: 微生物学入門編. Introduction to the microbial world. R. Y. Stanier, E. A. Adelberg, J. L. Ingraham, M. L. Wheelis 共著, 培風館, 東京, p. 201-233.
- Tazaki, K., Ferris, F. G., Wiese, R. G. and Fyfe, W. S. (1989): Bacterial lepidocrocite and hematite in chert. IX th Inter. Clay Conf. Strasbourg, Abstract, 397.
- 田崎和江・森 忠洋・野中資博・野田修司(1990a): 微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究(1) ジャロサイトの存在とその生成機構. 粘土科学, 30, 91-100.
- 田崎和江・野中資博・森 忠洋・野田修司(1990b): 微生物腐食を受けたコンクリートの鉱物学的研究(2) モルタルの微生物腐食実験. 粘土科学, 30, 178-186.
- 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.
- 田崎和江・石田秀樹・森山 清・森 忠洋(1992): バクテリアによる活性汚泥中の重金属の蓄積. 環境科学会誌, 5, 57-66.
- Tazaki, K. and Fyfe, W. S. (1992a): Diagenetic and hydrothermal mineral alteration observed in Izu-Bonin deep-sea sediments, Leg. 126. Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results, 126, 101-112.
- Tazaki, K. and Fyfe, W. S. (1992b): Microbial green marine clay from Izu-Bonin (west Pacific) deep-sea sediments. Chemical Geology, 102, 105-118.
- Tazaki, K., Ferris, F. G., Wiese, R. G. and Fyfe, W. S. (1992c): Iron and graphite associated with fossil bacteria in chert. Chemical Geology, 95, 313-325.
- Tazaki, K., Mori, T. and Nonaka, T. (1992d): Microbial jarosite and gypsum from corrosion of portland cement concrete. Canadian Mineralogist, 30, 431-444.
- Tazaki, K. (1993): Processes of formation of bacterial iron and carbon minerals. Sci. Rep. of Kanazawa Univ., 38, 59-77.
- 田崎和江(1993): 地球環境中のイオウと微生物—人間活動解環境地質学の接点—. 地球科学, 47, 251-270.
- 田崎和江(1994): バクテリアを用いた環境汚染の浄化. 地質学雑誌, 100, 436-441.
- Tazaki, K., Zhou G. and Koiwasaki K. (1994): Mineralogical and chemical characteristics of biomats from the mining and drainage area. Sci. Rep. Kanazawa Univ., 39, 47-63.
- Tazaki, K., Ishida, H. and Fyfe, W. S. (1995): Microbial concentration of Si, Ca, and Fe in hot springs, Iceland. Jour. Volca. Geother. Res. (in press)
- 田崎和江・服部竜哉・岡 美登子・飯泉 滋(1995): 微生物関与による淡水性マンガンノジュールの初期生成. 地質雑誌, 101, 87-98.
- 田崎和江(1995): 間欠泉バイオマット中のバイオミネラリゼーションの電子顕微鏡観察. 地質雑誌, 101, 304-314.
- Tsezos, M. and Volesky, B. (1981): Biosorption of uranium and thorium. Biotechnol. Bioeng., 23, 583-604.
- Zeng, Y. B., Ward, D. M., Brassell, S. C. and Eglinton, G. (1992): Biogeochemistry of hot spring environments 2. Lipid compositions of Yellowstone (Wyoming, U.S.A.) cyanobacterial and *Chloroflexus* mats. Chemical Geology, 95, 327-345.

TAZAKI Kazue (1995): Bacterial biominerals.

<受付: 1995年2月20日>