特集2・鉄バクテリア法など高効率生物処理

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

田 崎 和 江*・盛 一 慎 吾**

キーワード：鉄，マンガン，バクテリア，集積メカニズム，縞状構造

1. はじめに

先カンブリア紀の地球において、微生物の代謝作用によって縞状鉄鉱床やストロマトライトなどが形成され、地球表層の大気や水の環境に大きな変動をもたらしたといわれている。また微生物は原始の地球環境と密接に関連して進化し、様々な重金属を自己生存に利用する機能を獲得してきた。特に生物の必須元素である鉄とマンガンは地球上に広く分布していることから、微生物は酸素および電子の運搬機能により、これらを生体内に豊富に沈積させてきたと考えられる¹⁾。自然界に広く認められる水酸化鉄鉱物 Ferrihydrite は比表面積が大きく物理学的、化学的に重金属の吸着や集積を起こしやすい鉱物である。また、微生物の代謝により形成された Ferrihydrite は有機物とともに鉄の集積のみならず他の重金属をも積極的に吸着し、地球表層における物質循環に多大な影響を及ぼしたと推測される。常温・常圧下で微生物の大きな関与とその代謝機能の視点から重金属の溶解、沈殿、集積を考えることが指摘されている²⁾。

鉄とマンガンはともに地球上に豊富に存在する遷移元素であり、地殻構成無機物として岩石、土壤に含まれるほか、海、湖沼、河川、地下水といった水圏にもノジュール、コンクリーション、バイオフィロックとして存在する。さらに、両元素は、生物にとって光合成やエネルギー代謝を行う上での必須元素でもある。従って地球上の水が存在するあらゆる環境下には微生物が生息しており、有

機と無機の接点で鉄とマンガンの物質循環を行っている。特に、鉄やマンガンを富む水中には、一般に鉄バクテリアやマンガンバクテリアが生息しており、赤褐色から黒色を呈するバイオマット（微生物被膜）を形成している。これらのバイオマットは地下水の湧出口や井戸管、地滑り地帯の水抜き穴、水田土壌、温泉の周辺などに広く認められ、スケール、スライム、バイオフィロックの名称で記載されている。

鉄バクテリアは生育 pH により、好酸性鉄酸化バクテリア (*Thiobacillus ferrooxidans*) (pH2~4) や中性~微酸性 (pH6~7) の低酸素環境に生息する微好気性バクテリア (*Leptothrix* sp., *Gallionella* sp.) などに分類されている。鉄バクテリアの中で比較的詳しく研究されているのは、酸性環境 (pH2) に生息する *Thiobacillus ferrooxidans* と *Leptospirillum ferrooxidans* である³⁾。この *T. ferrooxidans* は pH 2 の酸性環境において、鉄酸化酵素 Fe (II) - チトクロム C 酸化還元酵素により二価鉄 Fe²⁺ を三価鉄 Fe³⁺ に酸化することが知られている。一方、中性 pH の環境下で形成する赤褐色のバイオマット中にも鉄バクテリアの作り出す低結晶性の鉄鉱物 Ferrihydrite が多数認められ、特徴的な球状微粒子の形態を示す。しかし、pH が 5 以上の中性環境では二価鉄 Fe²⁺ が酸素によって容易に酸化され、無機化学的に鉄沈殿物が形成されと考えられてきた。そこで、中性環境に生育する鉄バクテリアが、酸性環境に生育するものと同様に、二価鉄 Fe²⁺ を用

Bacterial controlled layer structure of Fe-Mn intercalation compounds

*金沢大学理学部地球学科 Kazue TAZAKI

**金沢大学大学院自然科学研究科 Shingo MORIICHI

いた呼吸を行うかどうかが議論されてきた。しかし、地球上の様々な水環境には鉄とマンガンが共存する場合が多く認められ、物質循環において、両元素の溶解、集積、沈殿、堆積の過程で、鉄バクテリアとマンガンバクテリアがはたす役割には不明な点が多く残されている。近年、各種電子顕微鏡の発達により個々の細胞や代謝物質の産出との関係が nm オーダーで直接観察と分析が可能となり、堆積構造の構築において微生物がはたす役割の一端を明らかにしてきた⁴⁾。本研究では、特に、pH が中性付近で微生物が作り出した鉄-マンガン生体鉱物の縞状構造の形成について 2 つの例を紹介する。一つは薩摩イオウ島の海底温泉に由来する鉄-マンガンの縞状バイオマット、もう一方は地下水の湧出口に同時に形成した鉄とマンガンのバイオマット層についてその特徴を報告する。

2. 実験方法

温泉水および湧出する地下水は、現地において pH、酸化還元電位 (Eh)、電気伝導度 (EC)、溶存酸素 (DO) および水温 (WT) を測定した。バイオマット試料について、微分干渉および落射蛍光顕微鏡 (Nikon-NTF2A および EFD3) により生息するバクテリアの観察を行い、凍結乾燥試料は、カーボン蒸着後、走査型電子顕微鏡 (SEM : JEOL-JSM-5200LV) で観察を行った。また、付属のエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX : Philips PV9800) を用いて元素分析を行った。さらに、バイオマット中の微生物の細胞を観察するためにイオン交換水中に懸濁させた試料を、マイクログリッドにのせ透過型電子顕微鏡 (TEM : JEOL JEM2000EX) で観察を行った。

一方、室温乾燥したバイオマットをエネルギー分散型蛍光 X 線分析 (ED-XRF : JSM-3201) により、バルク試料中の含有元素を定性分析した。さらに、X 線粉末回折分析 (XRD : 理学電機製) により鉱物組成を同定した。バイオマット中の窒素、炭素、硫黄は、NCS 元素分析装置 (サーモクエスト社製, NA2500) を使用し、有機物の定量分析を行った。バイオマトの薄片試料は、波長分散型電子線プローブマイクロアナライザー (日本電子 JXA-8800R) を用いて元素濃度分布図の作成を行った。

3. 結果

3.1 薩摩イオウ島の鉄-マンガン縞状バイオマット

島の中央に硫黄岳が位置する薩摩イオウ島は、現在も火山ガスを噴出している活火山島である。島を取り囲む海岸からは様々な温泉が湧出しており、その温泉の一つが赤湯温泉で、名前のとおり赤褐色の鉄分の多い温泉水が湧出している。その海岸一帯はバイオマットにより赤褐色を呈し、海水と温泉水の混合割合により pH は 3 から 7 と幅広い値を示す。また、EC (45~50 mS/cm)、Eh (170~440 mV)、DO (7~8 mg/l)、WT (25~26℃) は年間を通しほぼ一定の値を示している。なお、海水中には二価鉄 Fe^{2+} が 0.003 mg/l、マンガン Mn^{4+} が 0.002 mg/l 含まれており、赤褐色を呈した海水のしぶきは火山岩の表面にバームクーヘン様の縞状バイオマットを形成する (図-1A)。その縞状バイオマットには木の年輪のように mm オーダーの縞状構造が目視できるが、その薄片の光学顕微鏡写真によれば、さらに細かい μm オーダーの赤と黒の縞状構造が観察できる (図-1B)。その赤い縞には鉄が、また、黒い縞にはマンガンが主成分として含まれていることが、電子線プローブマイクロアナライザーによる元素濃度分布図から明らかになった (図-1C)。交互に分布する赤と黒の縞は数 10 mm の均一な幅をもった同心円状の分布を示している。さらに、その縞ごとの点分析結果によれば赤褐色の鉄の縞には鉄の他に少量の Si が共存している (図-1D上)。一方、黒色のマンガンの縞にはマンガンの他に多量の鉄と Mg, Al, Si, Cl の存在が特徴的である (図-1D下)。すなわち、目視できるバームクーヘン様バイオマットは鉄と“マンガン+鉄”を交互に主成分とする縞状堆積物である。

さらに、赤褐色の縞と黒色の縞をそれぞれ削り取り、透過型電子顕微鏡で観察した結果、赤褐色の縞には直径 100~200 nm の水酸化鉄の球粒が桿菌の細胞壁に付着しているのが観察された (図-2A)。また、この微細な水酸化鉄の粒子が結晶化し、針状の goethite になり、桿菌の細胞を覆っているのも観察された (図-2B)。高分解能電子顕微鏡でこの針状部分を観察すると、0.25 およ

図-1 薩摩イオウ島の赤湯温泉に形成するバイオマット（A～D）と石川県金沢市の地下水湧水口にみられるバイオマット（E～G）

赤湯温泉では玄武岩表面に赤褐色の縞状バイオマットが形成している（A）。薄片の光学顕微鏡写真では赤と黒の縞状構造が認められる（B）。元素濃度分布図（C）とEDX分析（D）により、赤い縞の主成分は鉄であり、黒い縞の主成分はマンガンであることが示された。金沢市の地下水湧水口では赤褐色バイオマットと黒色バイオマットが形成されている（E）。黒色バイオマットの光学顕微鏡写真（F）、赤褐色バイオマット中に生息する *Toxothrix trichogenes* の光学顕微鏡写真（G矢印）。

び0.5 nmの格子像が認められる。一方、黒色の縞には微細な水酸化鉄の粒子とともにフレーク状の薄膜を細胞周囲にもった球菌や桿菌が多数認められた（図-2 C）。さらに、フレーク状の薄膜のみに覆われた桿菌も観察され、このフレーク状物質はマンガン酸化物であると同定された（図-

2 D）。すなわち図-1 C、Dで示したように赤褐色の縞には鉄バクテリアが、黒色の縞には“鉄とマンガン”のバクテリアが共存していることを裏付けている。

一方、実験室において粗培養実験を2年間行い、鉄とマンガンの鉱物生成過程を観察した。赤褐色

図－2 赤湯温泉バイオマツ中の赤褐色の縞と黒色の縞のTEM写真

赤褐色の縞には水酸化鉄の微粒子が桿菌に付着しており（A）、水酸化鉄の微粒子が結晶化し、針状の goethite になっている（B）。黒色の縞には水酸化鉄の微粒子とフレーク状の薄膜をもつ球菌、桿菌が生息し（C）、フレーク状の薄膜のみに覆われた桿菌も認められた（D）。

の縞と黒色の縞をそれぞれ分離してビーカーに入れ、純水に懸濁させ、室温に静置した。実験2年後、水面の浮遊物を光学顕微鏡で観察すると、赤褐色の縞には枝分かれした糸状菌と桿菌が多数認められ、その細胞表面には微粒子やフレーク状の

図－3 赤湯温泉バイオマツ中の粗培養実験2年後の光学顕微鏡写真（A）、およびTEM写真（B、C）糸状菌や桿菌が多数認められ、細胞周囲はフレーク状物質で覆われている。

物質が付着していた（図－3 A）。一方、黒色の縞には微生物は少なく、まれに、フレーク状物質で覆われた桿菌が認められた。また、純水の代わりに薩摩イオウ島の海岸の砂と海水を用いた粗培養実験では、2年後には糸状菌や桿菌をはじめ多様なバクテリアが増殖し、それらの細胞周辺にはフレーク状物質が多量に覆っていた（図－3 B、C）。粗培養により生成したバイオフィルムのX線粉末回折分析により siderite (FeCO_3), rhodochrosite (MnCO_3), gypsum (CaSO_4) の存在を明らかにした。従って、水面の浮遊物やバイオフィルム中の鉄バクテリアは siderite などの鉄鉱物を、また、マンガンバクテリアは rhodochrosite などのマンガン鉱物を形成することを示している。

3.2 地下水の湧出口のバイオマット

金沢市周辺には更新世の浅海性砂岩の大桑層が広く分布しており、この地層からの湧水により特徴的な赤褐色のバイオマットが形成されている。特に、金沢市戸室新保町においては赤褐色のバイオマットが数10cmの厚さで堆積しており、部分的に黒色のバイオマットも認められる(図-1 E)。黒色のバイオマットは赤褐色バイオマットの上部に形成しており、その断面には赤褐色と黒色の縞状構造が認められる。

赤褐色のバイオマットのコア(直径5cm, 高さ10cm)を採取し、最表面(0~1cm), 上部(1~4cm), 中部(4~7cm), 下部(7~10cm)に分けて観察と分析を行った。赤褐色バイオマットが存在する水質はpH 6.4と弱酸性を示し、Eh 200mV, EC 1.41mS/cm, DO 3.4mg/ℓ, WT 12.0℃であった。一方、黒色バイオマットを形成する部分の水質はpH 7.7と弱アルカリ性であり、Eh 330 mV, EC 0.83 mS/cm, DO 14.4 mg/ℓ, WT 7.7℃を示した(図-5 B:後掲P.19)。光学顕微鏡観察の結果、黒色から茶褐色を帯びた毛玉状物質や桿状の群体が認められ(図-1 F), Bergey's Manual⁵⁾によればマンガンバクテリア, *Metallogenium personatum* と考えられる。また、シアノバクテリアの存在も認められた。

赤褐色バイオマットの最表面を光学顕微鏡で観察したところ、鉄酸化バクテリア *Toxothrix trichogenes* のU字型やハープ状の代謝産物が一面に認められ, *Gallionella ferruginea*, *Leptothrix ocheracea* も存在していた(図-1 G 矢印)。さらに, SEMで観察したところ図-4に示すように繊維状の形態が認められた。上部では *Toxothrix trichogenes* の代謝産物が顕著に認められ(図-4 A), 中部には *Toxothrix trichogenes* の代謝産物に水酸化鉄の微粒子が付着していた(図-4 B 矢印)。この微粒子をEDXにより分析すると、多量のFeとSiが共存していた(図-4 F①)。

また、下部ではさらに厚く微粒子に覆われ、ハープ状の形態はほとんど確認できない(図-4 C)。さらに、赤褐色バイオマットのコアをED-XRF分析により化学組成を調べた結果、上、中、下部のいずれの部分もFeが約80 wt.%含まれており、他にAl, Si, P, K, Caが少量認められた。なお、

図-4 金沢市の地下水湧出口に認められる赤褐色バイオマット(A~C)と黒色バイオマット(D, E)のSEM写真とEDX分析結果(F)

上部では鉄酸化細菌 *Toxothrix trichogenes* の代謝産物が多量に認められ(A), 中部では代謝産物に水酸化鉄の微粒子が付着しており(B), 下部ではさらに厚く覆われる(C)。微粒子は主にFeとSiから構成される(F-①)。黒色バイオマット中の桿状の群体は表面にフレーク状構造をもち(D, E), 多量のMnが認められた(F-②)。

XRD分析ではいずれの深さでもブロードな反射のみが認められ、低結晶性物質の存在を示した。また、深さごとの炭素量は、上部では2.317wt.%を示したが、中部、下部ではそれぞれ2.000wt.%, 1.731 wt.%と深くなるに従い炭素量が減少する傾向が認められた。さらに、110℃で24時間加熱し、深さごとの吸着水量を調べた結果、最表面から中部までいずれも約80%を示したのに対し、下部では約68%と減少していた。

一方、黒色バイオマットのSEM観察により、毛玉様の粒子は表面にフレーク状構造をもち(図-4 D, E), EDXによる点分析は主にMnの存在を示した(図-4 F②)。さらに、このフレーク状物質はXRD分析により7.5 Å, 3.7 Å, 2.4 Å付近にブロードな反射が認められたことから、Bilinski et al.⁶⁾により、ランシー鉱(Rancieite) (Ca, Mn²⁺) Mn⁴⁺₄O₉ · 3(H₂O) または、高根鉱

(Takanelite) (Mn^{2+} , Ca) $\text{Mn}^{4+}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と同定した。なお、ED-XRF 分析によれば、黒色バイオマット中には Mn を 83 wt.% 含有し、少量の Al, Si, K, Ca を含むことが明らかとなった。

4. 考 察

4.1 薩摩イオウ島の縞状バイオマットの形成メカニズム

以上の観察・分析結果から薩摩イオウ島、赤湯における縞状バイオマットの形成を模式化した(図-5 A)。赤褐色の海水 (pH 6.7~7.1) の環境において、鉄バクテリアとマンガンバクテリアが共存し、縞状構造を形成する要因を考える場合、微生物化学や生態物理学的検討が必要である。まず、両バクテリアの間にはわずかに適正 pH に差

がある。例えば、*Chlorococcum humicolum* は pH 5.6~7.5 の範囲で活動するが、*Leptothrix discophora* は pH が 6.5~8.5 で活動し、両者には pH 1 の差がある^{7, 8)}。また、化学的に求めた Fe-Mn の二成分系の Eh-pH 相平衡図は、しばしば自然界には合致せず、現場に基づいた鉄バクテリアとマンガンバクテリアの存在下での微生物・化学的 Eh-pH 相平衡図を作成する必要がある。本研究では図-5 に示した水質の範囲で、赤褐色の縞には鉄バクテリアが Fe をとり込み、黒色の縞においては、マンガンバクテリアが Mn または $\text{Mn} > \text{Fe}$ の混合体を形成している。

ここで、海水の溶存酸素 (DO 7~8 mg/l) 状態において、それぞれの細胞膜での酸化反応について考察する。細胞の周囲は O_2 が消費されて

	pH	Eh (mv)	EC (mS/cm)	DO (mg/l)	WT (°C)	化学組成	微生物相	鉱物	炭素量
黒色バイオマット	7.7	330	0.83	14.4	7.7	Mn >> Al, Si, K, Ca	<i>Metallogenium</i> cyanobacteria	Rancieite*- Takanelite**	—
赤褐色バイオマット									
最表面 (0-1 cm)	6.4	200	1.41	3.4	12.0		<i>Toxothrix</i> <i>trichogenes</i>	低結晶性鉄鉱物	
上部 (1-4 cm)	—	—	—	—	—			凝集	
中部 (4-7 cm)	—	—	—	—	—	Fe >> Al, Si, P, K, Ca		沈殿	
下部 (7-10 cm)	—	—	—	—	—			集積	
								圧密	減少

* (Ca, Mn^{2+}) $\text{Mn}^{4+}_4\text{O}_9 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$

** (Mn^{2+} , Ca) $\text{Mn}^{4+}_4\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$

図-5 薩摩イオウ島の赤湯温泉における縞状バイオマットの形成模式図(A)。金沢市の地下水湧水口に形成される赤褐色と黒色バイオマットの分析、観察結果一覧(B)。

いくため、細胞に近いほど還元的な状態になる ($4\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Mn}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$)。ここで、水中の鉄イオンは二価鉄 Fe^{2+} として存在すると考えられるから、標準電極電位は $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = +0.77\text{ V}$ と $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+} = +1.23\text{ V}$ であるため⁹⁾、二価鉄 Fe^{2+} の方が低い電位で酸化する。微生物によって酸化されることで生じた Mn^{4+} の一部は、二価鉄 Fe^{2+} に電子を渡し、 $\text{Mn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+}$ の反応を起こす。これによって生じた三価鉄 Fe^{3+} は、水を加水分解し、水酸化物となり、細胞壁に沈着すると考えられる。一方、細胞から離れた位置ではより酸化的環境となり、 Mn^{4+} は酸素と結びつき MnO_2 として沈着する。その結果、鉄はマンガンよりも早い段階で沈着することになり、赤褐色の縞には鉄のみが集積する。一方、少しおくれてマンガンと鉄が共存する黒色の縞ができることになる。この反応は図-5 A の観察事実と矛盾しない。すなわち、マンガンの縞の形成には水中の Mn^{2+} の濃度よりは、むしろマンガンを酸化する能力をもった微生物の繁殖状況と鉄酸化バクテリアの活性度とのつり合いに関係している。従って、縞状構造は微生物が積極的に赤色海水から鉄やマンガンをとり込み、エネルギーの獲得と利用によりできた産物といえる。

さらに、マンガンは酵素活性が高く、酵素反応によっても酸化される。すなわち、鉄およびマンガンバクテリアは superoxide dismutase (SOD) (活性酸素種酵素) を持ち、Fe-SOD は stability 9.70, Mn-SOD は stability 5.79 を示し、両者の間には大きな差があることも縞状構造をつくる一因と考えられる¹⁰⁾。難水溶性塩の過飽和溶液に普遍的に観測される沈殿パターンとその機構について甲斐¹¹⁾ は次のように報告している。微生物生態系にみられる Liesegang リングは、ゲルの影響ではなく、好気性桿菌 *Bacillus cereus* などの寒天培養地における成長パターンの時間的発達であるという。すなわち、微生物は環境の非常に小さな勾配を感じて、巨視的な空間構造(コロニーまたは生態系)を形成するような機構(不安定性)を内在していると考えられる。また、微生物の代謝機構や酵素活性の面からも沈殿パターンが形成される可能性がある。例えば、*E. coli* は10週間で20の美しいリングを形成し、そのメカニズ

ムには空間則が成り立つと甲斐¹¹⁾ は報告している。

一方、縞状構造を作る要因として、本研究の図-2 (自然界) と図-3 (粗培養実験) に示したように、この縞状バイオマット中には(1)鉄のみをとり込むバクテリア、(2)マンガンのみをとり込むバクテリア、(3)鉄とマンガンの両者を混合させてとり込むバクテリアの3種の存在が明らかになった。この3種のバクテリアの存在比が、赤褐色の縞を作ったり黒色の縞を形成する。すなわち、赤褐色の縞には(1)のみが、黒色の縞には(2)と(3)の混合体が存在している。Mulder and van Veen¹²⁾ はマンガン寒天培地において、黒褐色の糸状菌が多量のマンガン微粒子を形成し、鞘の表面に連続した層状構造を形成した例を報告しており、その培養実験結果から集積様式を5つのタイプに分類している。タイプ1は、鉄のみを集積するもの (*Sphaerotilus natans*, *Leptothrix ochracea* など)、タイプ2と3はマンガンまたはマンガン混合物を集積するもの (*L. lopholea*, *L. pseudo-ochracea* sp. など)、タイプ4は、鉄とマンガンの混合物を集積するもの (*L. cholodnii* sp. など)、タイプ5は、成長は遅いがマンガンを活発に酸化させるもの (*L. discophora* など) である。

以上の結果、鉄とマンガンの縞状構造形成の要因は、適正 Eh-pH、標準電極電位、酵素活性という酸化反応の中で、鉄バクテリアとマンガンバクテリアは、各々非常に小さな環境勾配を感知して、住み分けを行い、かつ、細胞に鉄やマンガンの重金属を濃集させる内在能力を発揮した結果の産物であるといえる。

4.2 地下水の湧水口のバイオマット形成について

黒色バイオマットの pH は 6.4、赤褐色バイオマットの pH は 7.7 と両者には差が認められ、かつ、DO も各々 3.4 と 14.4 mg/ℓ と大きく異なっている。また、赤褐色バイオマットには、鉄バクテリアの *Toxothrix trichogenes* が最表面に顕著に認められ、深くなるに従って代謝産物が凝集、沈殿、集積、圧密していく。これは *Toxothrix trichogenes* が代謝により産出したハープ状の水酸化鉄が核形成の場を与え、約 200 nm の粒子へと成長していく過程が考えられる。下部において、水酸化鉄の微粒子の付着が著しく、かつ、吸着水量が急激に

減少する事実と一致している。つまり、下部（深さ10 cm）ではバイオマット自体の自重により圧密がかかり脱水が生じると考えられる。また、炭素量も上部から下部へ向けて減少しており、鉄バクテリアの活性が低くなるに従って、水酸化鉄の集積が盛んに行われていることを示している。しかし、厚さ10 cm程度の短時間では結晶構造に大きな変化は生じず、さらに長い時間を経過するとともに、図-2に示したように goethite などの結晶性鉱物へと変化することが考えられる。

一方、黒色バイオマット中には Mn が 83wt.% も含まれている。現地の水質の pH 7.7, Eh 330 mV において二価のマンガンは安定であるにも関わらず¹³⁾、多量のマンガン鉱物が形成されており、この要因としてはマンガンバクテリアの果たす役割が大きいと考えられる。また、シアノバクテリアの存在も確認されたことから、シアノバクテリアの炭酸同化作用（光合成）により pH が上昇したことも考えられる。安田他¹⁴⁾が報告しているようにシアノバクテリアにより局所的に pH が上昇し、マンガンの酸化を促進していることも示唆される。さらに Stumm¹⁵⁾により水酸化鉄は二価のマンガンのために酸化反応の触媒作用を持つことが報告されている。黒色のバイオマットを形成する湧水が赤褐色のバイオマット上を流れた場合、この触媒作用によりマンガン鉱物が沈殿した可能性も考えられる。

以上の結果、本調査地域において、地下水の湧水は狭い環境条件の範囲にありながら二種類の水質を持ち、鉄、マンガンバクテリアは生体鉱物化作用により赤褐色と黒色のバイオマットを形成することが明らかになった。さらに、これらの湧水が混じり合う部分では赤褐色と黒色バイオマットが層を成して存在しており、縞状構造の要因の一つとして考えられる。

5. ま と め

本研究では海水と淡水における pH 6.4～pH 7.7 の環境下で、鉄バクテリアとマンガンバクテリアが赤褐色と黒色の縞状バイオマットを作る成因について検討した。縞状バイオマットに生息するバクテリアの種類とその代謝産物の化学組成および鉱物組成には、一定の傾向が認められる。すなわ

ち、赤褐色バイオマットの縞や層には、鉄バクテリアが生息しており、低結晶性の鉄鉱物や goethite を形成する。また、黒色バイオマット中には、マンガンバクテリアが生息しており、マンガン鉱物を細胞の周囲に形成している。この両者が交互に縞状構造を作る要因としては、酸化反応による pH, Eh, DO の変化、標準電極電位の差、酵素活性などに加え、両バクテリアに内在する環境勾配の感知能力が考えられる。

参 考 文 献

- 1) Tazaki, K. : Formation of banded iron-manganese structures by natural microbial communities, *Clay and Clay Minerals*, **48** (5), pp.511-520 (2000)
- 2) Beveridge, T. J., Fyfe, W. S. : Metal fixation by bacterial cell wall, *Can. J. Earth Sci.*, **22**, pp.1893-1898 (1985)
- 3) Ehrlich, H.L. : Geomicrobiology of iron, Geomicrobiology, Marcel Dekker, Inc., New York, pp.312-388 (1996)
- 4) Tazaki, K. : Architecture of biomats reveals history of geo-, aqua-, and bio-systems, *Episodes*, **22** (1), pp.21-25 (1999)
- 5) Bergey's manual of systematic bacteriology, Williams & Wilkins, **3** (1989)
- 6) Bilinski, H., Giobanoli, R., Usui, A., Hanzel, D. : Characterization of Mn oxides in cemented streambed crusts from Pinal Creek, Arizona, U.S.A., and in hot-spring deposits from Yuno-Taki Falls, Hokkaido, Japan, *American Mineralogist*, **87**, pp.580-591 (2002)
- 7) Wang En-de, Wang Dan-li, Wang Yi : A study on the role of bacterial action in the formation of iron minerals, *Acta Petrologica et Mineralogica*, **20** (4), pp.414-418 (2001)
- 8) Zhang, J., Lion, L.W., Nelson, Y. M., Shuler, M. L., Ghiorse, W. C. : Kinetics of Mn (II) oxidation by *Leptothrix discophora* SS1, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **65** (5), pp.373-381 (2002)
- 9) 佐藤 弦, 桜 幸子 : 金属の化学, 東京化学同人, 345 (1980)
- 10) Nakashima, S., Maruyama, S., Brack, A., Windley, B. F. : Geochemistry and the origin of life, Universal Academy Press, Inc., Tokyo, Japan, p.353 (2001)
- 11) 甲斐 昌一 : 沈殿過程に見られる巨視的パターン形成, *応用物理*, **54** (1), pp.19-27 (1985)
- 12) Mulder, E. G., van Veen, W. L. : Investigations on the *Sphaerotilus-Leptothrix* Group, *Antonie van Leeuwenhoek*, **29**, pp.121-153 (1963)
- 13) Pracejus, B., Bolton, B. R. : Interdependence of Mn, Fe, and clay mineral formation on Groote Eylandt, Australia : A model for modern and ancient weathering environments, *Catena Supplement*, **21**, pp.371-397 (1992)
- 14) 安田 剛, 加藤裕将, 田崎和江 : 温泉バイオマット中の微生物にコントロールされる方解石の結晶成長, *地質学雑誌*, **108** (8), pp.548-559 (2000)
- 15) Stumm, W. : Catalysis of redox processes by hydrous oxides surfaces, *Croatia Chemistry of Material*, **7**, pp.71-93 (1997)