

## 生体鉱物化作用によりバイオフィームに形成した schwertmannite

Biomining of schwertmannite on the surface of biofilm

## Abstract

佐々木直哉\*† 田崎和江\*\*

Naoya Sasaki\*† and Kazue Tazaki\*\*

2000年12月22日受付.

2001年8月9日受理.

\* 金沢大学大学院自然科学研究科  
 Graduate School of Natural Science and  
 Technology, Kanazawa University, Kakuma,  
 Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan† 現所属: 石川県九谷焼試験場  
 Kutani Ware Research Institute, Ha 21-3  
 Shorenjimachi, Komatsu, Ishikawa 923-0151,  
 Japan\*\* 金沢大学理学部地球学科  
 Department of Earth Sciences, Faculty of  
 Science, Kanazawa University  
 Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, Japan

**Biofilm was formed on the surface of culture solution using mining waste water, collected from Hirayu mine in Gifu Prefecture. Both optical and electron microscopy showed that numerous bacteria are involved in this biofilm. On the surface of the biofilm schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) was identified using electron diffraction pattern ( $2.5\text{\AA}$  and  $1.5\text{\AA}$ ). The experimental observations revealed that the Fe-sulfate mineral was microbiologically formed for only 2 weeks. Atomic-force microscopy showed that the formation processes of the biofilm with submicron rugged structure on the primitive stage. Fe-sulfate biomining in mining waste water carries an important role in not only anaerobic condition but also oxidizing condition.**

Key words : biofilm, bacteria, biomining, schwertmannite, atomic-force microscopy

## はじめに

日本には、閉山に追い込まれた鉱山が多数存在し、硫化鉱物（黄鉄鉱等）を産出していた鉱山からの酸性排水が環境問題となっている。このような酸性排水中には、鉄をはじめとする様々な重金属が含まれている。特に、鉄および硫黄を多く含む水域には、これらを酸化して生育エネルギーを得る好酸性化学合成独立栄養細菌である鉄酸化細菌（*Thiobacillus ferrooxidans*）や硫黄酸化細菌（*Thiobacillus thiooxidans*）などの特定の微生物が生息している。このような微生物は、硫化鉱物の酸性溶解や酸性水の発生に関与していると報告されている（金野ほか, 1991; 笹木ほか, 1993）。また、鉱山排水中には、様々なバイオマットが観察され、微生物が銅や鉄などの重金属を選択的に濃集し、生体鉱物化作用を行っている（田崎, 1995; 若尾, 1996; 岸上ほか, 1999）。さらに、これまで鉄質沈殿物としてゲーサイトや非晶質鉄鉱物などが一般的に知られていたが、Bigham et al. (1994) により schwertmannite ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) が報告され、近年様々な schwertmannite の合成実験的研究が行われている（Bigham et al., 1996 a, b; Cyril et al., 1998; Jae-Young Yu et al., 1999）。この schwertmannite という鉱物は、pH 3 前後の硫酸酸性の溶液中で、鉄酸化細菌の一種である *Thiobacillus ferrooxidans* により  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化されることによって形成される（Bigham et al., 1994）。しかし、その形成過程を各種電子顕微鏡で観察を行った報告例は少ない。さらに本研究では、このような鉱山跡を調査する中で、鉱山排水が溜まった水面に油が浮いたような虹色の皮膜状に浮かぶ物質（バイオフィーム）を見出し、これが微生物に

より形成された schwertmannite であると同定することができた。本研究ではじめて明らかにされたこのバイオフィームは、水面に形成されることから、空気-水という界面領域における微生物が、自然界において鉱物形成している点からも新しい知見である。

そこで本研究では、岐阜県平湯鉱山に形成された自然界の褐色バイオマットと坑口の排水を用いた自然培養実験から形成されたバイオフィームの微細形態や schwertmannite の鉱物形成、微生物の関わりについて明らかにしたので報告する。

## 試料および実験方法

## 1. 研究試料

平湯鉱山は、岐阜県吉城郡上宝村平湯の大滝沢源流部にあり、乗鞍火山の一峰、大丹生岳の北斜面に7個の坑口跡が残っている。本研究ではその中の二番坑にて現地調査を行った（Fig. 1）。二番坑坑口からの排水が流れている所は、褐色を帯びており、褐色バイオマットが堆積している。また、二番坑坑口付近の排水が溜まった水面には、バイオフィームが形成されている。そこで本研究では、二番坑坑口の排水と、排水中に形成されていた褐色バイオマットを用いて自然培養実験を行い、水面に形成されたバイオフィームを研究試料として用いた。平湯鉱山周辺の地質は、古生層の黒色粘板岩と砂岩の互層であり、平湯鉱山からは、主に黄銅鉱、方鉛鉱、閃亜鉛鉱などの硫化鉱物を産出していた。鉱山排水の水質は、1999年7月21日の測定では、pH 3.1, Eh 413 mV, EC 0.80 mS/cm, DO 1.6 mg/l, 水温 5.9°C であり、また2000年8月10日の測定では、pH 3.0, Eh 469 mV, EC 0.59 mS/cm, DO

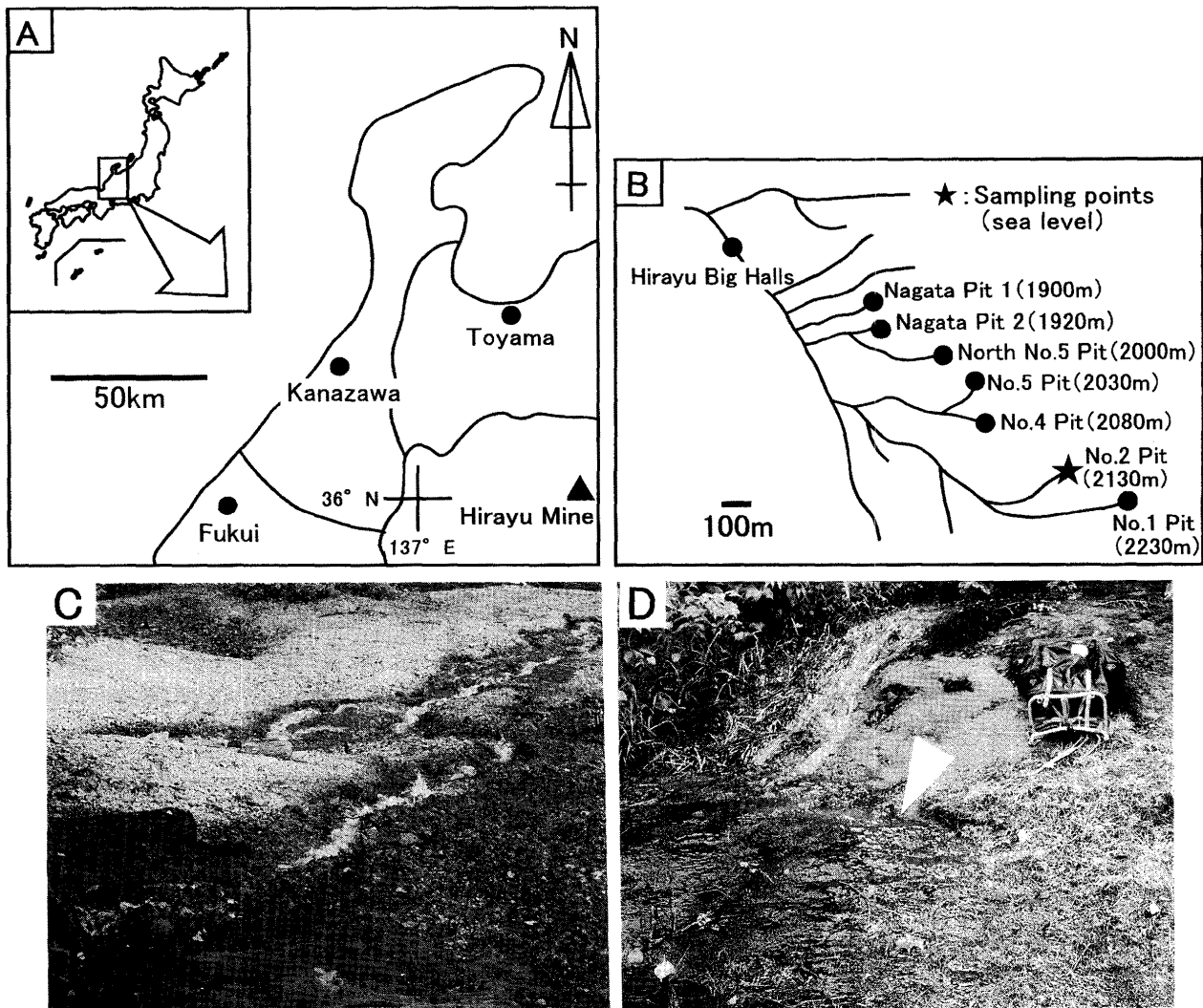


Fig. 1. Locality map of Hirayu Mine (▲), Gifu Prefecture, Japan (A). Sampling point is shown in this map (B). Field view of brown biomats at Hirayu Mine (C). Biofilm was formed on the surface of mine drainage water (D arrow).

2.8 mg/L, 水温 5.5°C (Table 1) と、いずれも強酸性、貧酸素、低温といった環境である。

## 2. 実験方法

平湯鉱山の二番坑にて、1999年7月21日と2000年8月10日の2回現地調査を行い、そこで二番坑坑口の排水と、排水の底に堆積していた褐色バイオマットをそれぞれ採取した。

自然培養実験として、2000年8月10日に採取された平湯鉱山の二番坑坑口の排水と、そこに形成されていた褐色バイオマットを3つのサンプル瓶にセットした。その様子を Fig. 2 に示す。きちんと蓋を閉め、密封したサンプル瓶 (高さ 11 cm) の中に、①坑口の排水を 150 ml 入れたもの、②ホルマリンの 3% 溶液 (40 ml) を加え、坑口の排水 (150 ml) と褐色バイオマット (15 g) を滅菌したもの、③無処理の坑口の排水 (150 ml) と褐色バイオマット (15 g) を入れたものの3つについて自然培養実験を行った。実験期間中の約1ヶ月間、一週間毎に各々のサンプル瓶中の pH, Eh の測定を行った。pH については、HORIBA pH/ION METER F-24 を用

いて深さ 5 cm の培養液中の上層部 (水面)、中層部 (水面から 2.5 cm 下がった地点)、下層部 (褐色バイオマットの直上) の3ヶ所で測定を行った。Eh については、HORIBA-D-14 を用いて、深さ 5 cm の培養液の水面から 2.5 cm 下がった地点より上の層と下の層の2ヶ所で測定を行った。実験に用いた坑口の排水や褐色バイオマット、また実験により水面に形成されたバイオフィームの化学組成については、エネルギー分散型蛍光 X 線分析 (ED-XRF) (JEOL JSX-3201, Rh-K $\alpha$  線源) を用いて、加速電圧 30 kV で FP-バルク法により分析を行った。坑口の排水中に含まれる微量の重金属イオン濃度については、Fe, Zn, Na, Cu, K は、フレイム原子吸光度計 (セイコー電子工業製 SAS-727) を用い定量分析を行った。Cd, Pb は、フレイムレス原子吸光度計 (セイコー電子工業製 SAS-705V) を用い定量分析を行った。また、坑口の排水中に含まれる硫酸イオン濃度については、イオンクロマトグラフ (東ソーイオンクロマトグラフシステム 8010 シリーズ) を用いて定量分析を行った。バイオフィーム中の微生物の存在を確かめるため、DAPI (4,6-diamidino-2-phenylindole)

**Table 1.** Physical and chemical characteristics of Hirayu mine drainage water, Gifu Prefecture, Japan.

	pH	Eh(mV)	EC(mS/cm)	DO(mg/l)	WT(°C)							
1999.7.21	3.1	413	0.80	1.6	5.9							
2000.8.10	3.0	469	0.59	2.8	5.5							
	Fe	Zn	Na	Cu	K	Pb	Cd	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
1999.7.21	13.8	5.1	1.1	0.79	0.65	0.064	0.041	--				
2000.8.10	6.4	3.1	2.8	1.2	0.16	0.020	0.016	204				

(ppm)

染色し、蛍光顕微鏡 (Nikon OPTIPHOT-2) で観察を行った。バイオフィームの表面 (大気に接している部分) と裏面 (水に接している部分) の形態については、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL JSM-5200LV, 加速電圧 15 kV) を用いて表面観察を行った。その際、走査型電子顕微鏡に取り付けられたエネルギー分散分析 (EDX) (PHILLIPS EDAX PV 2000EX) を用いて、加速電圧 15 kV, 傾斜角度 30° で化学組成を分析した。バイオフィームの表面状態と高さ方向の観察を行うため、原子間力顕微鏡 (AFM) (JEOL JSTM-4200D) を用いた。試料はシリコン板の上に直接載せ、コンタクトモードで走査し、シリコンのカンチレバーを用い、雰囲気は大気中、温度は室温で観察を行った。また、微生物体上での結晶の分布と形態を観察するために、試料をマイクログリッドの上に直接載せ、透過型電子顕微鏡 (TEM) (JEOL JEM-2000EX, 加速電圧 200 kV) で観察を行った。

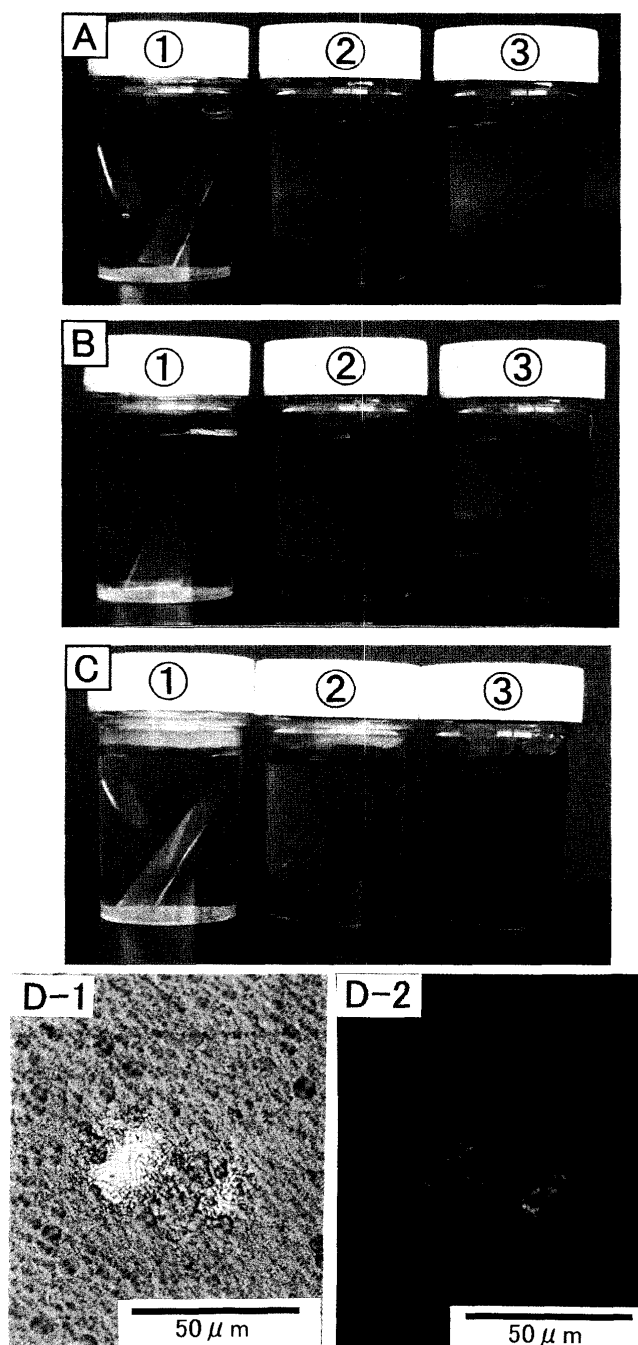
### 分析および実験結果

#### 1. 坑口の排水と褐色バイオマットの分析

坑口の排水中に含まれる金属イオン濃度を原子吸光光度計で定量分析した結果、1999年7月21日に採取したものは、pH 3.1 で Fe が 13.8 ppm と一番多く、以下 Zn (5.1 ppm), Na (1.1 ppm), Cu (0.79 ppm), K (0.65 ppm), Pb (0.064 ppm), Cd (0.041 ppm) の順に含まれていた (Table 1)。また、2000年8月10日に採取したものは、pH 3.0 で Fe が 6.4 ppm と一番多く、以下 Zn (3.1 ppm), Na (2.8 ppm), Cu (1.2 ppm), K (0.16 ppm), Pb (0.020 ppm), Cd (0.016 ppm) であり、1999年のものと比較すると、ほとんどの元素について濃度が半分以下となった (Table 1)。その坑口の排水を、ED-XRF で分析した結果、S が多量に含まれ、微量の Al, Si, P, Ca, Mn, Fe, Zn が含まれていた (Fig. 3.A)。さらに坑口の排水中に含まれる硫酸イオン濃度については、イオンクロマトグラフで分析した結果、204 ppm 含まれていた (Table 1)。また、排水中の褐色バイオマットを ED-XRF で分析した結果、Fe が多量に含まれ、次いで S、さらに微量の Si, P, Ca, As が含まれていた (Fig. 3.B)。

#### 2. 自然培養実験の経時変化

自然培養実験をほぼ一ヶ月間行った結果を下記に述べる。実験開始から 10 日後、無処理の試料③のみ、容器の内壁の下層部に褐色の物質が付着してくるのが観察された (Fig. 2.B)。さらに 14 日後には、無処理の試料③の容器の内壁の上層部にまで褐色の物質が付着し、水面にバイオフィームが形成された。しかし、坑口の排水のみの試料①や、ホルマリ



**Fig. 2.** Photographs of a natural cultivation systems ① only mine drainage water, ② mine drainage water and brown biomats disinfected by formaldehyde solution, ③ mine drainage water and brown biomats. (A) starting point, (B) after 10 days aging, (C) after 14 days aging. Optical micrograph (D-1) and fluorescence micrograph (D-2) of biofilm formed in the solution of ③.

ンで滅菌した試料②の容器では、このような現象は起こらなかった (Fig. 2.C)。pH と Eh の経時変化を Fig. 4 に示した。pH は、上層部、中層部、下層部について測定を行ったが、同じ瓶の中では部分による pH 値の違いが小さかったため、それぞれ平均した値をグラフにプロットした。坑口の排水のみの試料①は、約 3.0 とほぼ一ヶ月間、変わらない値を示したのに対して、ホルマリ

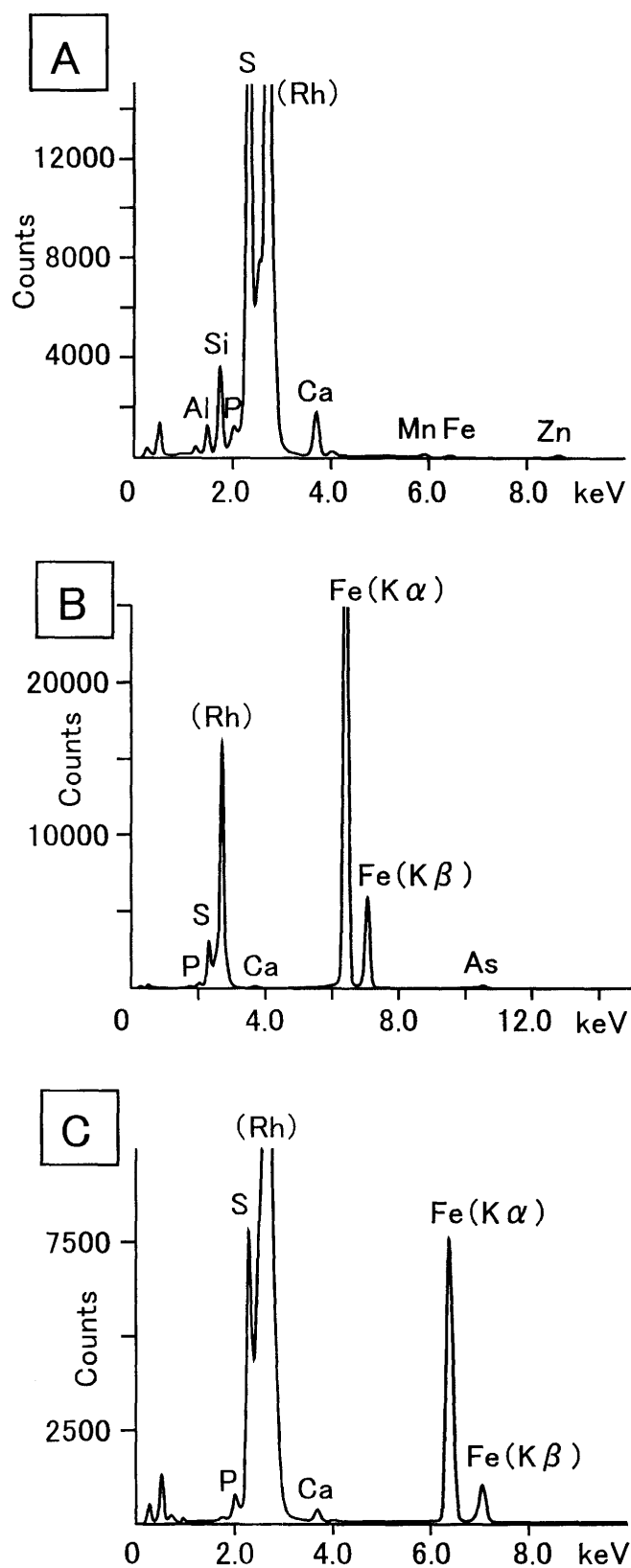


Fig. 3. Energy dispersive fluorescent X-ray spectra of mine drainage water (A), brown biomats (B), and biofilm (C).

の試料③は、14日間で約2.5付近まで下がり、その後は、どちらも変わらない値を示した。また Eh については、坑口の排水のみの試料①とホルマリンで滅菌した試料②は、上層

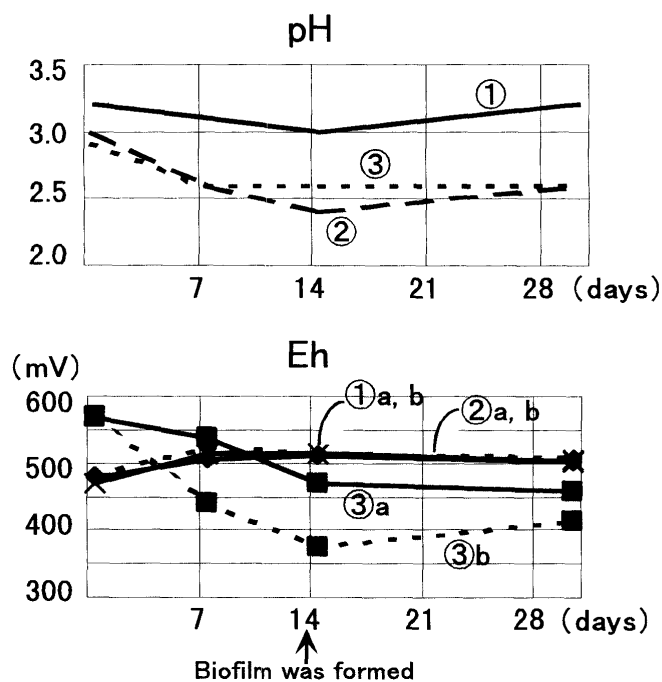


Fig. 4. The pH and Eh of cultivated solutions aging for 30 days (Sample No. ①, ② and ③ are the same as in Fig. 2). Eh data are plotted both values at the upper (a) and lower (b) parts of cultivated a solutions.

部 (a), 下層部 (b) とも約 500 mV 付近ではほぼ一ヶ月間、変わらない値を示した。しかしそれに対し、無処理の試料③は、実験開始直後、上層部 (a), 下層部 (b) とも約 600 mV であったのが徐々に値が下がり、さらに上層部 (a) より下層部 (b) の方が値は低くなった。バイオフィームの形成される14日目には、上層部 (a) では 468 mV, 下層部 (b) では 373 mV と約 100 mV の差が生じた (Fig. 4 矢印)。その後は、上層部 (a), 下層部 (b) ともほぼ変わらない値を示した。

### 3. バイオフィームの観察および分析

自然培養実験により、バイオフィームが形成されたのは、無処理の試料③のみで、坑口の排水のみの試料①やホルマリンで滅菌した試料②では、バイオフィームは形成されなかった。このことは、褐色バイオマット中の細菌が、バイオフィームの形成に関与していることを示している。この無処理の試料③のみに形成されたバイオフィームについて、観察および分析を行った結果を下記で述べる。

3-1. 光学顕微鏡観察：自然培養実験で形成されたバイオフィームは黄褐色を呈し (Fig. 2.D-1), DAPI 染色により青色の蛍光を示したので、DNA を持った生菌の存在が明らかとなった (Fig. 2.D-2)。その生菌は、大きさ 1~3 $\mu\text{m}$  の桿菌を主とした細菌が卓越し、ガリオネラ菌やトキシシリックス菌などの糸状の鉄酸化細菌は認められなかった。この桿菌は、バイオフィームの薄くなった部分に多数存在し、形態や生息環境から *Thiobacillus ferrooxidans* という鉄酸化細菌である可能性が示唆される。

3-2. エネルギー分散型蛍光 X 線分析：自然培養実験で形成されたバイオフィームの化学組成は、Fe, S を多量に含み、微量の P, Ca を含んでいた (Fig. 3.C)。坑口の排水 (Fig.

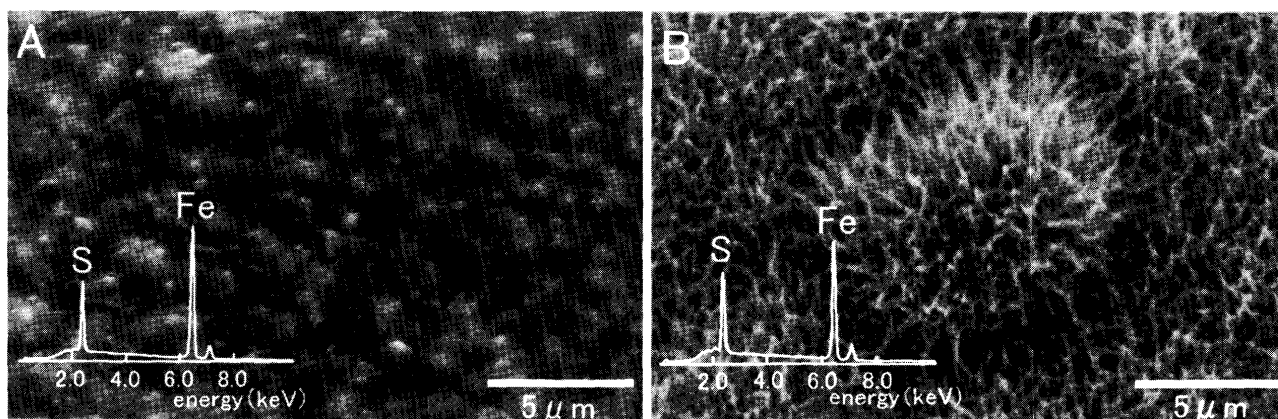


Fig. 5. Scanning electron micrographs of biofilms and their EDX spectra. (A) the upper surface of the biofilm, and (B) the back face of the biofilm showing different micromorphology. But, the EDX spectra of the upper surface and back face of indicate the almost same S/Fe ratio.

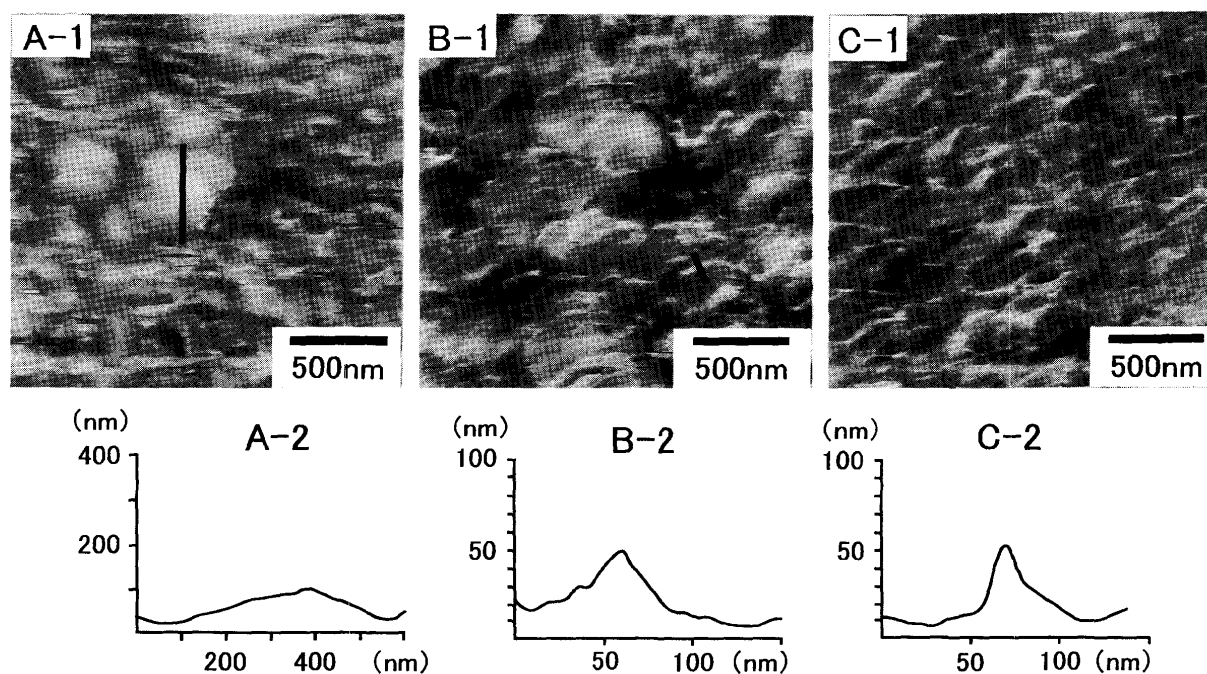


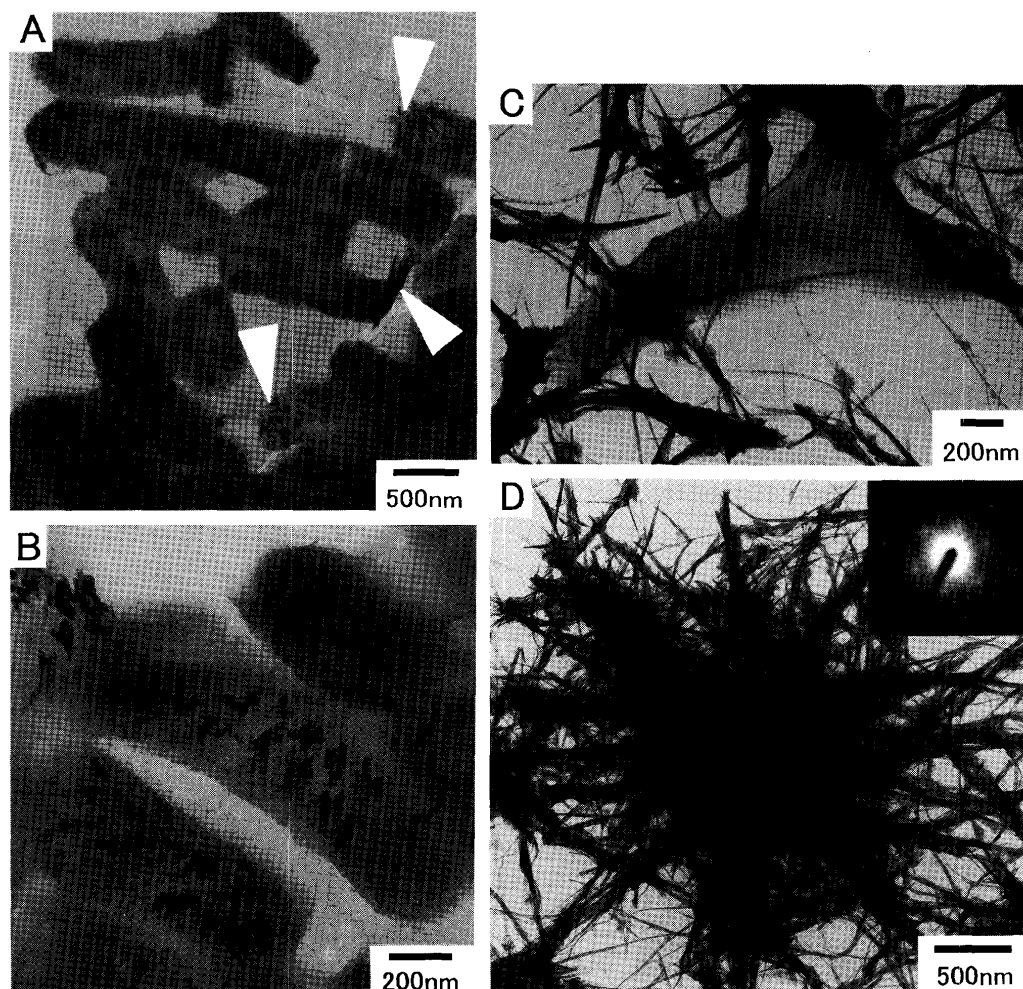
Fig. 6. Atomic force micrographs in contact mode showing a growing process of biofilm structure from rim (A-1) to middle (B-1) and core (C-1) parts, showing development of height and wide of particles. (A-2), (B-2) and (C-2) cross sectional views along the black lines in (A-1), (B-1) and (C-1) show the structural growing processes.

3.A) や褐色バイオマット (Fig. 3.B) と比較すると、坑口の排水は S を多量に含み、褐色バイオマットは Fe を多量に含んでいるのに対し、バイオフィームは Fe, S ともほぼ同等のピーク高を示している。

3-3. 走査型電子顕微鏡観察とエネルギー分散分析: 自然培養実験で形成されたバイオフィームの表面 (空気に接している部分) と裏面 (水に接している部分) について、走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散分析を行った結果、表面 (A) と裏面 (B) とでは、形態が大きく異なることが明らかになった (Fig. 5)。表面 (A) は、裏面 (B) に比べて平坦であるが、大きさ約  $1\mu\text{m}$  の球状の微粒子が多数観察された (Fig. 5.A)。また、裏面 (B) は、均一な繊維状物質で覆われており、所々に大きさ  $10\mu\text{m}$  の栗のイガ状に集合した部分が

観察された (Fig. 5.B)。各々の化学組成は、表裏面とも Fe と S に富んでいる。

3-4. 原子間力顕微鏡観察: 自然培養実験で形成されたバイオフィームは、中心部から放射状に広がるように成長していくのが観察されたため、バイオフィームの端から中心部に向かってコンタクトモードで走査し、観察を行った結果を Fig. 6 に示す。バイオフィームの端 (A-1)、中心部 (C-1)、その中間部分 (B-1) は少しずつ形態とモードパターンが異なっている。バイオフィームの端では、幅  $500\text{nm}$ 、高さ  $80\text{nm}$  の球状の物質が観察され、中心部に向かうにつれて球形が消失し、全体が平滑になる。中心部では、幅  $100\text{nm}$ 、高さ  $50\text{nm}$  の繊維状の模様が、方向性をもって連なっている波形が観察された。モードパターンも周辺から中心になるにつれて幅広



**Fig. 7.** Transmission electron micrographs of biofilm showing bacterial colonies and micro crystals on bacterial surface (A arrows), brush like materials on the bacterial surface (B), fibroporous materials on the bacterial cell (C) and covering whole cell (D). The diffraction pattern of the most developed fibroporous materials identified schwertmannites with 2.5 Å and 1.5 Å d-spacings (D inset).

からシャープになる傾向が認められる。

**3-5. 透過型電子顕微鏡観察:** 自然培養実験で形成されたバイオフィルムを透過型電子顕微鏡で観察すると、長さ0.5~1 $\mu\text{m}$ の桿菌が多数観察され、粘着物質によって接着されたコロニーが形成し、桿菌に微細な物質が認められた (Fig. 7. A 矢印)。その桿菌を高倍で観察すると、桿菌の体内に大きさ100 nmの微細な筆先状の物質が多数観察された (Fig. 7. B)。この筆先状の物質は、成長すると長い繊維状となり (Fig. 7. C)、微生物の表面全体を覆う (Fig. 7. D)。この繊維状の物質の電子線回折像は、2.5 Å, 1.5 Å付近にリングを示した (Fig. 7. D inset)。

## 考 察

### 1. 硫酸塩鉱物のバイオミネラリゼーション

硫酸塩鉱物のバイオミネラリゼーションについては、今まで鉄酸化細菌の一種である *Thiobacillus ferrooxidans* を用いた実験によって、ジャロサイトなどの硫酸塩鉱物が形成することが知られている (猪口・鈴木, 1983; 小岩崎ほか, 1993; 笹木, 1997; Sasaki and Konno, 2000)。 *Thiobacillus ferrooxidans* によって形成されたジャロサイト中にも、栗のイガ状物質が多数観察されている。Norman et al. (1982) によると、この栗のイガ状物質は amorphous ferric hydroxysulfate であると報告されていたが、最近、このような物

質は、Bigham et al. (1994) により schwertmannite と命名された。この schwertmannite という鉱物は、pH 3前後の硫酸酸性の溶液中で、*Thiobacillus ferrooxidans* により  $\text{Fe}^{2+}$  が  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化されることによって形成される。しかし、その形成過程を詳細に各種電子顕微鏡で観察を行った報告例は本研究を含めても少ない。

本研究では、バイオフィルムの表面と裏面では形態が異なり、裏面にだけ Fe と S に富む大きさ10 $\mu\text{m}$ の栗のイガ状物質が観察された。表面は、原子間力顕微鏡により nm サイズの微細構造が観察されたが、栗のイガ状物質は認められなかった。さらに、透過型電子顕微鏡観察により、長さ0.5~1 $\mu\text{m}$ の桿菌が粘着物質によってコロニーを形成しているのが観察された。この桿菌は、形態や生育環境から *Thiobacillus ferrooxidans* であると考えられる。また、この桿菌には、栗のイガ状物質の前駆体と考えられる大きさ100 nmの微細な筆先状の物質が認められた。さらに、それらが成長したと考えられる繊維状物質も桿菌に付着しており、また、これらの繊維状物質が成長したと考えられる大きさ3 $\mu\text{m}$ の栗のイガ状物質も多数観察された。この栗のイガ状物質は、電子線回折の結果、2.5 Å, 1.5 Å付近にリングが認められ、形態や Fe と S に富んでいることから schwertmannite と同定された。

このような各種電子顕微鏡による観察結果から、schwertmannite の形成メカニズムを検討した。まず、



schwertmannite の前駆体となる筆先状の物質が *Thiobacillus ferrooxidans* の周囲には認められなかったことから、これらの物質は *Thiobacillus ferrooxidans* の体内で形成されたと考えられる。周囲の溶液中には、多くの硫酸イオンが含まれており、この硫酸イオンは細胞での  $\text{Fe}^{2+}$  の酸化活性に必要であると言われている (畝本, 1993)。つまり、*Thiobacillus ferrooxidans* は、溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  を細胞内に取り込み、 $\text{Fe}^{2+}$  を  $\text{Fe}^{3+}$  に酸化し、schwertmannite の前駆体となる筆先状の物質を形成すると考えられる。さらに *Thiobacillus ferrooxidans* の代謝活動によりこれら筆先状の物質は成長し、繊維状の物質になると考えられる。そしてこれらの物質が、細胞や粘着物質の外に出て細胞全体を覆うことによって、栗のイガ状をした schwertmannite が形成すると考えられる。

自然培養実験に用いられた褐色バイオマットや容器の内壁に付着した褐色の物質も分析の結果、schwertmannite と同定されたことから、これらの物質も上記で示された形成過程により形成すると考えられる。それは、自然培養実験によりバイオフィームが、無処理の坑口の排水と褐色バイオマットを入れた容器にだけ形成したことや、褐色の物質が容器の下層部から付着してきたことから裏付けられる。つまり、褐色バイオマット中の *Thiobacillus ferrooxidans* が繁殖し、容器の下層部に褐色の物質として schwertmannite を形成する。そして 14 日後、容器の上層部まで schwertmannite が付着し、水面にもバイオフィームとして schwertmannite が形成する。

## ま と め

自然培養実験の結果、サンプル瓶の中に、無処理の坑口の排水と褐色バイオマットを入れておくと、褐色バイオマット中のバクテリアの増殖により Eh が下がり、pH 2.5、Eh 460 mV 付近で水面にバイオフィームが形成された。この 2 週間で形成されたバイオフィームは、表面と裏面では形態が異なり、表面は、裏面より平滑であるが、nm サイズの繊維状の模様が観察された。また裏面は、均一な繊維状物質で覆われており、所々に大きさ  $10\mu\text{m}$  の栗のイガ状に集合した部分が観察された。これらの物質は、Fe と S で構成されており、鉱物は形態や電子線回折により schwertmannite と同定された。さらに、透過型電子顕微鏡による観察により、schwertmannite の結晶成長は、鉄酸化細菌の一種である *Thiobacillus ferrooxidans* の体内で、schwertmannite の前駆体となる筆先状の物質が形成され、それが *Thiobacillus ferrooxidans* の代謝活動により長い繊維状の物質となる。そして最終的には、*Thiobacillus ferrooxidans* の細胞全体を覆って、栗のイガ状をした schwertmannite が形成すると考えられる。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、金沢大学理学部地球学教室の田崎研究室のゼミ生の皆様には、試料採取から分析に至るまでいろいろとお世話になった。またイオンクロマトグラフの分析の際に、金沢大学の福土圭介氏、脇元理恵氏にお世話になった。心から厚く感謝申し上げます。また、匿名の査読者および広島大学の狩野彰宏博士には有益なコメントを頂き、御礼申し上げます。なお、文部省科学研究費 B (代表者、田崎和江) を本研究の一部に使用した。

## 文 献

- Bigham, J.M., Carlson, L. and Murad, E., 1994, Schwertmannite a new iron oxyhydroxy-sulphate from Pyhasalmi, Finland, and other localities. *Mineral. Mag.*, **58**, 641-648.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U. and Pfab, G., 1996 a, Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Appl. Geochem.*, **11**, 845-849.
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.J. and Wolf, M., 1996 b, Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 2111-2121.
- Cyril, W.C., Inoue, K. and Mizota, C., 1998, Natural and anthropogenic schwertmannites from Towada-Hachimantai National Park, Honshu, Japan. *Chem. Geol.*, **144**, 81-86.
- 猪口真美・鈴木 彰, 1983, 鉄酸化細菌による硫酸鉄 (II) の酸化生成物の結晶生成過程. 日本水処理生物学学会誌, **19**, 11-15.
- Jae-Young Yu, Bong Heo, In-Kyu Choi, Jeong-Pil, Cho and Ho-Wan Chang., 1999, Apparent solubilities of schwertmannite and ferrihydrite in natural stream waters polluted by mine drainage. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 3407-3416.
- 岸上佳史・桜山和美・田崎和江・上島雅人・渡辺弘明, 1999, 尾小塚山における Cu と Fe の微生物による固定. 地球科学, **53**, 19-28.
- 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ジャロサイトの生成実験. 地球科学, **47**, 493-506.
- 金野英隆・笹木圭子・恒川昌美・高森隆勝・古市隆三郎, 1991, バクテリアリーチングにおけるパイライト表面生成物の X 線光電子分光分析. 分析化学, **40**, 609-615.
- Norman, L., Warren, S. and Andrew, W., 1982, Iron oxidation and precipitation of ferric hydroxysulfates by resting *Thiobacillus ferrooxidans* cells. *Appl. Env. Microbiol.*, **43**, 924-938.
- Sasaki, K. and Konno, H., 2000, Morphology of jarosite-group compounds precipitated from biologically and chemically oxidized Fe ions. *Canad. Mineral.*, **38**, 45-56.
- 笹木圭子, 1997, *Thiobacillus ferrooxidans* の介在により生成したジャロサイト群の形態的特徴. 鉱物学雑誌, **26**, 47-50.
- 笹木圭子・恒川昌美・金野英隆・平島 剛・高森隆勝, 1993, *Thiobacillus ferrooxidans* による黄鉄鉱の浸出挙動と鉱物表面のキャラクタリゼーション. 資源と素材, **109**, 29-35.
- 田崎和江, 1995, 微生物がつくる鉱物. 地質ニュース, **489**, 17-30.
- 畝本 力, 1993, 特殊環境に生きる細菌の巧みなライフスタイル. 共立出版, 100 p.
- 若尾紀夫, 1996, 酸性鉱山水中の鉄酸化バイオマット. 月刊地球, **18**, 56-60.

## (要 旨)

佐々木直哉・田崎和江, 2001, 生体鉱物化作用によりバイオフィルムに形成した schwertmannite, 地質雑, 107, 659-666. (Sasaki, N. and Tazaki, K., 2001, Biomineralization of schwertmannite on the surface of biofilm. *Jour. Geol. Soc. Japan*, 107, 659-666.)

岐阜県平湯鉱山に形成されたバイオマットと坑口の廃水を用いた自然培養実験により, バイオフィルムは水面に形成された. 光学顕微鏡や電子顕微鏡により, このバイオフィルム中には, 多数の細菌が観察された. このバイオフィルム自体は, 形態や化学組成, 電子線回折 ( $2.5 \text{ \AA}$ ,  $1.5 \text{ \AA}$ ) により schwertmannite と同定された. またこのバイオフィルムは, 細菌によりたった 2 週間で形成された. さらに原子間力顕微鏡により, バイオフィルム表面に nm サイズの凹凸が観察され, バイオフィルムの形成過程が示唆された. 本研究で明らかになった Fe-硫酸塩鉱物のバイオミネラリゼーションによる形成は, 還元的な環境だけでなく酸化的な環境でも細菌が重要な役割を果たしていることが示唆された.