

論文

花崗岩中のカリ長石および黒雲母の
微生物風化

上島雅人・田崎和江

金沢大学大学院自然科学研究科
〒920-1192 金沢市角間町

Bacterial Bioweathering of K-feldspar and Biotite in Granite

Masato UESHIMA and Kazue TAZAKI

Graduate School of Natural and
Technology, Kanazawa University
Kakuma, Kanazawa 920-1192 Japan

Abstract

Microorganisms are influential in environmental earth materials. Elemental circulation, environmental changes and the Earth evolution have been associated with microorganisms. In this study, biomineralization of clay minerals and biodegradation of K-feldspar and biotite in granite were identified by XRD, optical microscope, SEM-EDX, TEM and atomic absorption.

Bioweathering experiments were carried out using thin section of granite in freshwater with iron bacteria (*Toxothrix* and *Gallionella*) at Omma Formation, Ishikawa Pref., Japan. Microbial mats were formed on the surface of the thin section after 3 and 10 days. Cavities and chaps with bacilli and filamentous bacteria were observed on the surface of feldspars and biotite. Si content was reduced at flake materials (Si:Al=3:2) with bacilli on the surface of K-feldspar. K and Si release was recognized in the solution of both K-feldspar and biotite immersed in the freshwater after a 2 months aging. TEM observation and electron diffraction analyses revealed that kaolinite formed on the surface of K-feldspar immersed in the freshwater after 2 months, suggesting K and Si were released from K-feldspar by bacteria to form kaolinite. The results suggest that the weathering of granite were accelerated by microorganisms to offer the nutrients such as K-ion.

Key words: K-feldspar, biotite, bacteria, bioweathering, electron microscope

1. はじめに

最近、微生物が水圏、地殻から特定元素を選択的に取り込み細胞の内外に新たな鉱物を形成するバイオミネラリゼーションの研究が多く報告されている¹⁾⁻⁵⁾。これらの研究は微生物が媒介となる地球の物質循環や、地球の進化および環境変化に及ぼす微生物の役割を考える上で重要である。土壌学の分野では、微生物の関与による土壌の生成および鉱物の風化について研究されてきた。土壌中の鉱物の風化は微生物や植物の成長に欠かせないカリウム、リン、鉄、カルシウム、マグネシウム、シリコン等の元素を放出する⁶⁾。一方、工学的分野では微生物によるコンクリートのダメージ、石の建造物やガラスの生物的風化、有機酸が関与した風化などが注目されている⁷⁾。微生物は地球のいたる所に生息しており、地下数百メートルにおいてさえ $10^5 \sim 10^7 \text{ cells/cm}^3$ もの微生物個体数が報告されている^{8),9)}。地表近くでは微生物と鉱物の反応がたえず生じ、それに伴い岩石、鉱物の風化が起こっていると考えられる。生物関与の風化の研究は、地球における生命の進化と地表物質の変化の歴史を解明するカギとなる¹⁰⁾。一方、珪酸塩鉱物は地球表層に最も多く存在する物質であり、花崗岩、火山ガラスなどの風化について数多くの研究がなされてきた。それらは風化の産状および成因の研究¹¹⁾や、物理的および無機化学的な人工風化の研究が多い¹²⁾。しかし微生物の関与を考慮した風化についての研究は少ない。地圏-大気圏および水圏には生物が多く存在しており、それらは呼吸、光合成、代謝作用などにより地球上の元素の動態に関与している。その具体的な例が河川、湖沼、深海底などいたる所でみられる微生物の複合体である微生物被膜（バイオマット）であり、これらの微生物は特定元素を選択的に濃集し鉱物を生成する¹³⁾。また、著者らは九谷焼釉薬珪砂中に繁殖したシアノバクテリアの細胞壁にハロイサイトの生成を認めた。これは釉薬中の主成分であるカリ長石がシアノバクテリアの働きによりハロイサイトが形成されたことを示している¹⁴⁾。花崗岩はカリ長石、黒雲母といったカリウムを含む鉱物より構成されており、微生物はそこからカリウムを選択的に取り込んでいるものと考え

られる。本研究では花崗岩の表面に生息するバイオマットや地衣類に着目し、微生物による鉱物の変化と粘土鉱物の生成、腐食の状況、イオンの溶脱をX線粉末回折分析、光学顕微鏡、電子顕微鏡、エネルギー分散分析および原子吸光分析を用いて観察、分析し、カリ長石にはSiおよびKの減少とカオリナイトの生成、黒雲母にはKの減少が認められたので報告する。さらに微生物が及ぼす珪酸塩鉱物の表面におけるKおよびSiの挙動や、珪酸塩鉱物のバイオミネラリゼーションとバイオデグラデーション（微生物腐食）のメカニズムについて考察した。

2. 実験

2.1 出発物質および水質測定

花崗岩中のカリ長石および黒雲母の微生物腐食の特性を明らかにするために野外および室内で腐食実験を行った。花崗岩は飛騨變成帯宝達山地域に分布する中世代160Ma前後の船津花崗岩類宝達山花崗岩の新鮮な部分を用いた^{15),16)}。野外実験では、花崗岩の薄片（#8000で研磨）を金沢市角間町の大桑層湧水（pH6.6、酸化還元電位Eh -26mV、導電率 EC 0.426 mS/cm、溶存酸素量 DO 1.3 mg/l、水温11.9°C）の湧出口に設置し、湧水にさらした。大桑層湧水にはバクテリアよりなるバイオマットが形成されることで知られている^{1),17),18)}。室内実験では、カリ長石3.0gおよび黒雲母2.0gの粉末をそれぞれプラスチックボトルに入れ、大桑層湧水150mlを加えたものを実験試料（No. 1, 2）とした。カリ長石および黒雲母は、花崗岩をミルで粉碎し、ハンドピッキングにより分離し、それらをそれぞれ乳鉢でさらに粒径約180 μm （#80）以下に粉碎したものを用いた。比較のために大桑層湧水のみのも（コントロール, No. 3）、沸騰させて滅菌した大桑層湧水をカリ長石および黒雲母に加えたもの（No. 4, 5）、また、沸騰させて滅菌した大桑層湧水のみのも（コントロール, No. 6）を試料とした。各試料とも水を加えた直後のみ攪拌し、その後は静置した。カリ長石および黒雲母は沈殿させた状態で実験した。微生物による鉱物の風化は、微生物の分泌する有機酸による鉱物中のイオンの溶脱や、微

生物による吸収などによって起こると考えられている⁶⁾。シュウ酸は多種の植物や微生物、特に真菌類によって作り出され、放出され¹⁹⁾。そこで、本研究ではカリ長石および黒雲母の溶解に及ぼす有機酸の影響を調べるため、カリ長石および黒雲母の粉末2 gをそれぞれ0.1 Nシュウ酸溶液150 mlに入れて静置し (No. 7, 8), 鉍物を入れないシュウ酸溶液 (No. 9) および大桑層湧水を加えたものと比較した。実験試料の一覧を Table 1 に示す。これらの溶液について定期的に pH, 酸化還元電位 Eh, 導電率 EC を測定した。

Table 1 Starting materials for natural cultivated experiment under room temperature.

No.	specimen
1	Feldspar 3 g + freshwater 150 ml
2	Biotite 2 g + freshwater 150 ml
3	Control (only freshwater 150 ml)
4	Feldspar 3 g + sterilized freshwater 150 ml
5	Biotite 2 g + sterilized freshwater 150 ml
6	Control (only sterilized freshwater 150 ml)
7	Feldspar 2 g + 0.1 N Oxalic acid 150 ml
8	Biotite 2 g + 0.1 N Oxalic acid 150 ml
9	0.1 N Oxalic acid 150 ml

2.2 X線粉末回折分析

鉍物組成を同定するためにX線回折（理学電機製, RINT1200V, Cu-K α 線源）を行った。室内実験の試料中に沈殿している鉍物表面に形成したバイオマットを、過酸化水素を用いて有機物を溶かし、残った鉍物のみをスライドグラスにのせ、粉碎したカリ長石および黒雲母と比較した。層間隔 (d (001)) の分析はエチレングリコール処理を施した $< 2 \mu\text{m}$ の定方位試料を用い、 $2\theta = 2 \sim 40^\circ$ の範囲で測定した。

2.3 原子吸光分析

室内実験開始2ヶ月後の溶液をそれぞれ0.45 μm のフィルターでろ過し, K, Na, Ca, Mg の溶存イオンの濃度を原子吸光分析（セイコー電子工業製 SAS-727）によって測定した。

2.4 光学顕微鏡観察

室内実験の鉍物表面に生成したバイオマットを光学顕微鏡で観察 (Nikon OPTIPHOT-2) を行っ

た。微生物の繁殖をみるために, DAPI (4, 6-diamidino-2-phenylindole) およびAO (acridine orange) で染色した試料を落射蛍光装置を用いて観察した。

2.5 走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散分析

野外実験に用いた薄片サンプルと、室内実験の鉍物表面に生成したバイオマットについて走査型電子顕微鏡観察 (JEOL JSM-5200LV, 加速電圧 15 kV) を行った。構成元素の組成は、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装置 (PHILLIPS EDAX PV 2000EX) を用い、加速電圧15 kVで分析した。

2.6 透過型電子顕微鏡観察

室内実験の鉍物表面に生成したバイオマットをマイクログリッドに載せ、透過型電子顕微鏡観察 (JEOL JEM-2000EX, 加速電圧 200 kV) を行った。また、バクテリア細胞壁の外側に形成した粘土鉍物の結晶を電子線回折 (加速電圧 200 kV, カメラ長 100 cm) によって同定した。

3. 結 果

本研究における微生物風化実験の結果をTable 2 にまとめた。いずれの場合もイオンの溶脱や粘土鉍物の生成が認められる。下記に野外実験、室内実験、シュウ酸実験について述べる。

3.1 野外実験

野外実験開始3日後の薄片中の石英、長石、黒雲母ともに表面に *Gallionella* や *Toxothrix* などの鉄細菌で構成されるバイオマットの形成が認められ、鉍物の種類による顕著な差は見られない。野外実験開始2ヶ月後の薄片の走査型電子顕微鏡写真およびエネルギー分散分析結果をそれぞれ Fig. 1 および2に示す。カリ長石の試料ではAlのピークのみが増加し、AlとSiのピークの高さの比が未処理の試料では1:4であるのに対し、2ヶ月後では2:3となっている。これはSiおよびKが相対的に少なくなったといえる。また、黒雲母の表面にはくぼみがみられ、未処理の試料と比べてKのピークの減少とCaのピークの増加が認められた。

Table 2 The results of bioweathering experiments.

Experiment	Sample	Aging time	starting mineral	phenomena & products (method)	expect
Field	Thin section	3 days	Both	microbial mats (OM)	
		2 months	K-feld.	cavities, Al increase (SEM-EDX)	K & Si release
		2 months	Biotite	cavities, K decrease & Ca increase (SEM-EDX)	substitution Ca for K
	K-feld.+FW Biotite+FW	2 days	K-feld. Biotite	microbial mats, <i>Toxothrix</i> sp. Breeding (OM, SEM)	nutrients from minerals
Room	K-feld.+FW	2 months	K-feld.	kaolinite & halloysite (TEM) K increase in solution. (AA) K-feld. peak decrease & kaolin peak increase (XRD)	K & Si release, kaolinization
	Biotite+FW		Biotite	deteriorated particle (TEM) K increase & Ca, Mg decrease in solution (AA) 10 Å peak broadening (XRD)	degradation, substitution Ca, Mg for K, illitization
	K-feld.		K-feld.	kaolinite (TEM) K increase in soln. (AA) Gibbsite, Boehmite (XRD)	K & Si release
Oxalate	K-feld.	2 weeks	K-feld.	membranous particle (TEM) Mg and K increase (AA)	
	Biotite		Biotite	clay minerals, Gibbsite, Boehmite (XRD)	Mg, K & Si release

OM; optical microscope, AA; atomic absorption analysis, FW; freshwater.

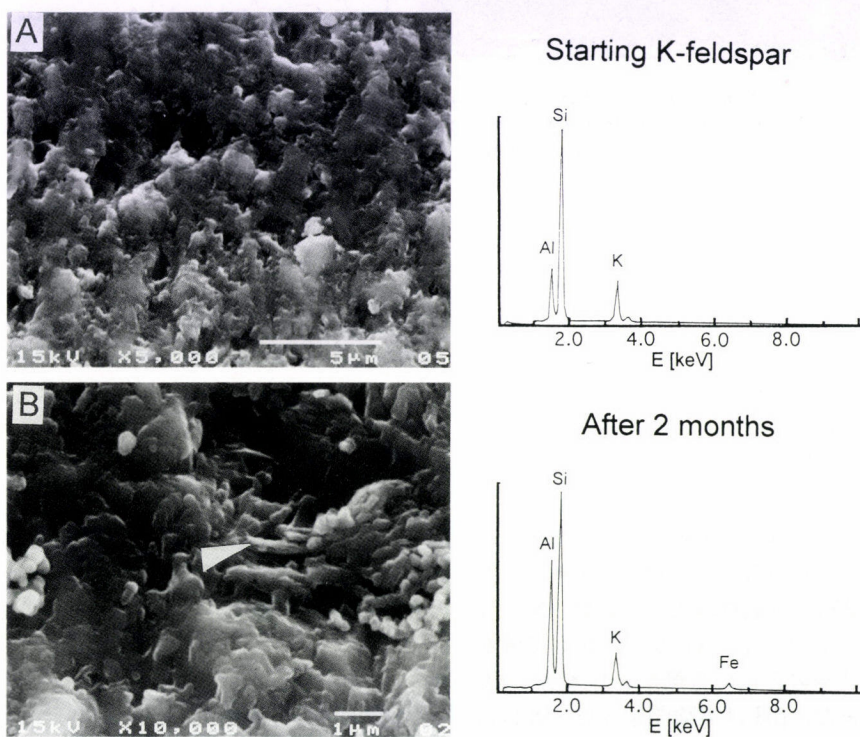


Fig. 1 SEM images and its EDX spectra of thin sectioned pristine K-feldspar (A), and K-feldspar immersed in the freshwater for 2 months (B), showing reduction of K and Si peaks as compared with Al peak in the presence of bacteria (arrow in B).

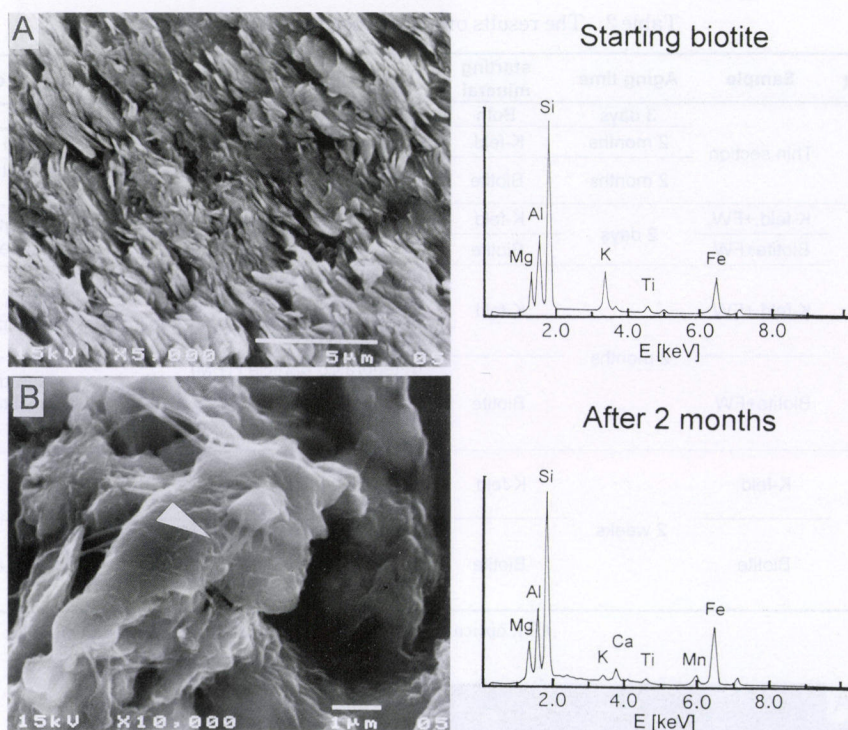


Fig. 2 SEM images and its EDX spectra of thin sectioned pristine biotite (A), and biotite immersed in the freshwater for 2 months (B), showing reduction of K peak and increase of Ca and Fe peaks in the presence of bacteria (Arrow; analytical point).

3.2 室内実験 (水質変化)

室内実験を開始して2日後、カリ長石および黒雲母に滅菌処理を施していない大桑層湧水を加えた試料 (No. 2, 3) の水中に沈殿している鉱物の表面に直径約1~2 mm程度の球状のバイオマットの生成が認められた。室内実験開始後の導電率の変化を示す測定結果をFig. 3 に示す。滅菌させた試料で鉱物の入った試料 (No. 4, 5) とコントロール (No. 6) のECの値を比べると、No. 6 に比べてNo. 4, 5の値が低いのにに対し、滅菌処理を施していない試料では鉱物の入った試料 (No. 1, 2) の方がコントロール (No. 3) に比べて値が高く、バクテリアの存在の有無により大きくECが変化した。また、pHは実験開始3日~8日にかけて滅菌処理の有無により異なる傾向を示した (Fig. 4)。滅菌した試料では鉱物を入れた試料 (No. 4, 5) はコントロール (No. 6) に比べてpHが同じか、やや高いのに対し、バクテリアの

存在する場合、鉱物を入れた試料 (No. 1, 2) はコントロール (No. 3) に比べて0.1~0.3ほど低いpH値を示した。したがって、バクテリアと鉱物の共存下では溶存イオンが多く、比較的酸性であることを示す。なお、最初の3日間、No. 4, 5, 6のpHの値がNo. 1, 2, 3に比べて高いのは、沸騰させたことによる湧水中の炭酸などの酸成分が揮発したためであると考えられる。Ehは最初の2日間で滅菌していない試料では-60mVから130mVへ、滅菌した試料は-50mVから140mVへと急激に変化した後はほぼ一定であった。各試料間のEhの変動には顕著な差は見られなかった。

(実験溶液の化学組成の変化)

実験開始2ヶ月後の室内実験の溶液中のK, Na, Ca, Mgの溶存イオンの濃度をTable. 3に示す。バクテリアが繁殖し、鉱物が入っている試料 (No. 1, 2) は鉱物が入っていない試料 (No. 3) に比

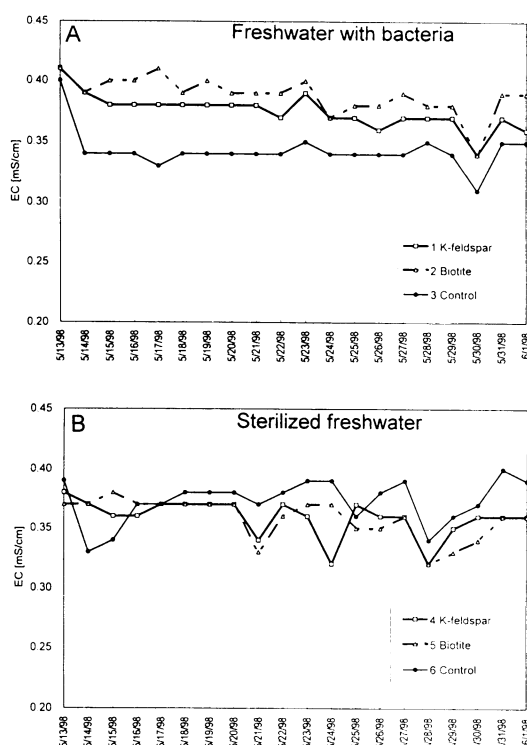


Fig. 3 EC measurements of experimental water with bacteria (A) and without bacteria (B). Result of EC in A solution indicates that K is released from K-feldspar and biotite by bacterial activity.

べてKイオンの濃度がカリ長石 (No. 1) では 0.6 ppm, 黒雲母 (No. 2) では 3.4 ppm と高い値を示した。逆に、バクテリアを滅菌し、鉱物を加えた試料 (No. 4, 5) は鉱物の入っていない試料 (No. 6) に比べてNaの濃度のみの高いほかはすべて低い値を示した。これらは、鉱物とバクテリアが存在する場合、鉱物からKイオンが先に溶脱することが示唆される。CaおよびMgイオンは、滅菌の有無にかかわらず鉱物を加えた試料の方が濃度が低い。特に黒雲母を入れた場合、滅菌していない試料 (No. 2) の方が滅菌した試料 (No. 5) に比べ、CaおよびMgイオンの濃度がCa 18.6 ppm, Mg 13.1 ppmといずれも低くなっている。これらのイオンは鉱物に吸着あるいは沈積したと考えられる。なお、滅菌した試料の方が全体的に溶存するイオンの濃度が高いのは滅菌時に水が蒸発したためであると考えられる。

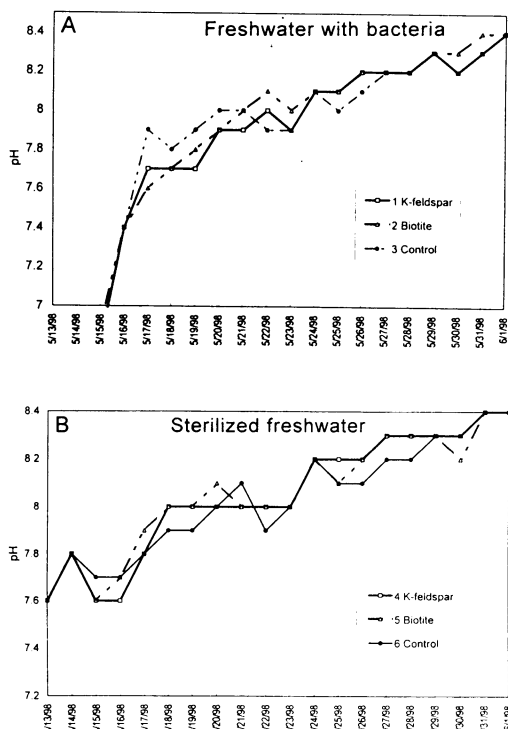


Fig. 4 The pH measurements of experimental water with bacteria (A) and without bacteria (B), showing lower pH in the presence of bacteria with minerals from 3days to 8days aging.

(鉱物の微生物風化による生成物の変化)

実験開始2ヶ月後のそれぞれの試料の鉱物表面に生成したバイオマットのXRD結果をそれぞれFig. 5および6に示す。カリ長石の表面のバイオマット中には14.1Å, 11.2Å, 10.0Å, 7.1Åの粘土鉱物のピークが未処理のカリ長石に比べて高くなり、カリ長石の6.4Åのピークが著しく低下している。このことは、カリ長石の分解が進行し、粘土鉱物が生成していることを示している。また、黒雲母表面のバイオマット中では、10.0Åのピークが未処理の黒雲母に比べ極めて低く、低角度側がブロードになっており、黒雲母の分解が示唆される。

(実験生成物の光学顕微鏡および電子顕微鏡観察結果)

室内実験開始2日で鉱物の有無により繁殖力に差がみられた。実験開始2日後のカリ長石および

Table 3 Atomic Absorption analyses of experimental solutions after 2 months aging.

No.	Samples	ppm			
		K	Na	Ca	Mg
1	Feld.+FW	9.7	15.8	26.6	11.8
2	Biotite+FW	12.5	16.7	18.6	13.1
3	FW	9.1	16.6	30.9	14.4
4	Feld.+SW	11.9	20.2	21.1	14.7
5	Biotite+SW	11.5	18.9	22.4	13.6
6	SW	14.0	18.0	32.2	15.0
7	Feld.+Oxalic acid	14.9	5.8	8.9	7.9
8	Biotite+Oxalic acid	85.6	2.2	2.6	221.4
9	Oxalic acid	0.6	1.1	0.0	0.0

FW; freshwater, SW; sterilized freshwater.

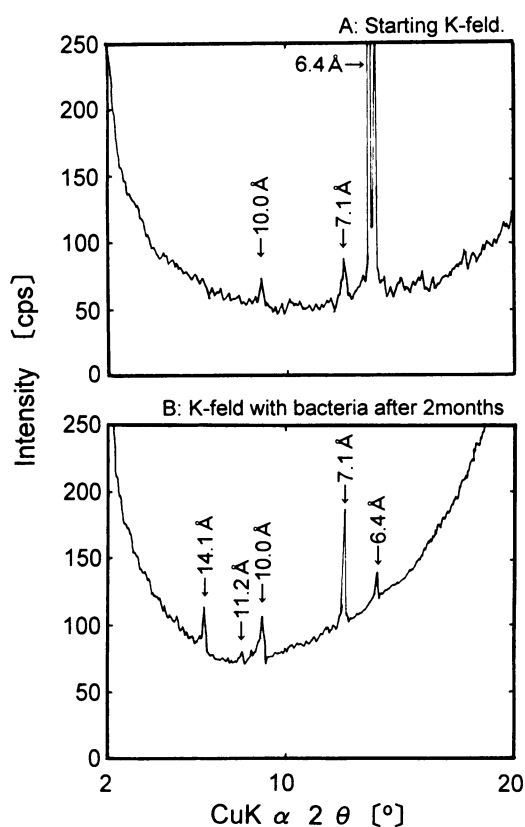


Fig. 5 X-ray powder diffraction patterns of starting K-feldspar (A) and weathered K-feldspar after 2 months aging with bacteria (B) indicating biodegradation of K-feldspar (6.4 Å) and biomineralization of kaolinite (7.1 Å).

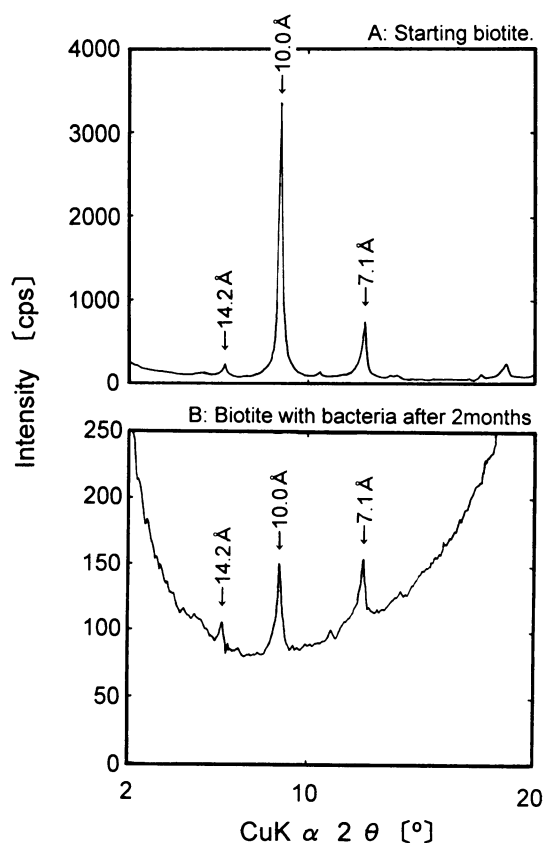


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of starting biotite (A) and weathered biotite after 2 months aging with bacteria (B) showing formation of various clay minerals in (B).

黒雲母試料 (No. 1, 2) の鉱物表面に形成したバイオマットの蛍光顕微鏡写真を Fig. 7 に示す。長石および黒雲母の試料には微生物の繁殖が著しく認められたのに対し、鉱物を加えていない試料 (No. 3) は微生物がほとんど認められない。すなわち No. 3 は蛍光顕微鏡では DNA の存在を示す青色の蛍光が認められなかった。

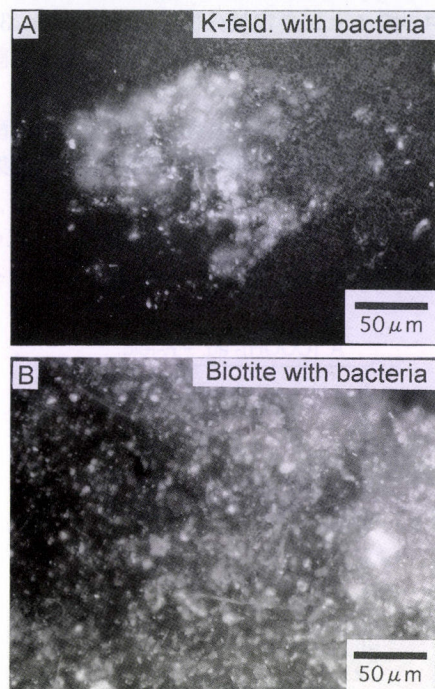


Fig. 7 Fluorescence micrographs of microbial mats in the solution of K-feldspar (A) and biotite (B) immersed in the freshwater respectively, showing presence of bacteria after 2 days' aging.

室内実験開始2日後のSEM観察では、カリ長石、黒雲母の試料ともに鉱物表面に *Toxothrix* sp. などの鉄細菌で構成されるバクテリアのコロニーが認められたのに対し、鉱物を入れない試料では *Toxothrix* sp. の繁殖は認められなかった (Fig. 8C)。また、室内実験開始2ヶ月後のカリ長石の試料 (No. 1) に繁殖したバクテリアの透過型電子顕微鏡写真を Fig. 9 に示す。特にカリ長石の表面には鉄を濃集した *Toxothrix* sp. が認められたほか、桿菌が繁殖し、その細胞壁の外側には六角板状の結晶が認められた。この六角板状の結晶

は電子線回折の結果では、カオリナイトの (020) および (201) と一致するスポットが認められ、カオリナイトと同定した。また、ハロイサイトの管状結晶も同様に認められた。なお、黒雲母の試料では *Toxothrix* sp. の周りに Beveridge (1988)²⁰ の報告と同様のポリサッカライドと思われる粘着物質が認められた (Fig. 10)。また、*Toxothrix* sp. の粘着物質の中に鉱物の微細粒子が取り込まれ、それらの鉱物に剥離も認められた。

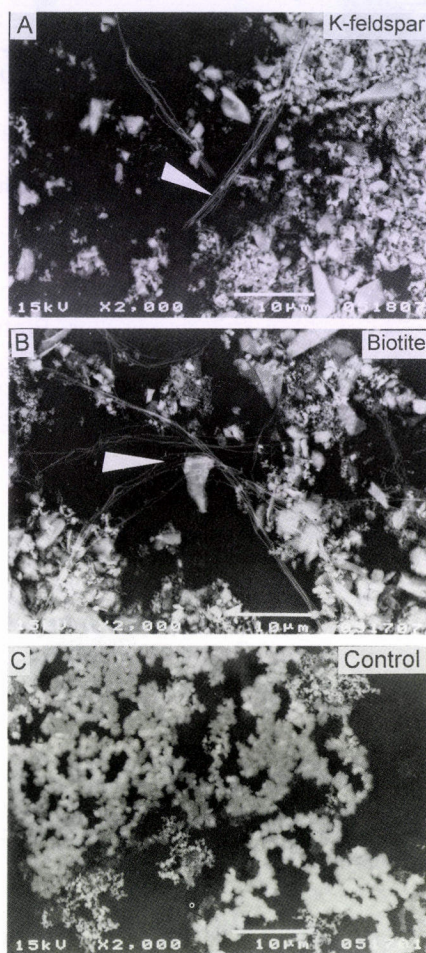


Fig. 8 SEM images of microbial mat formed in the freshwater and the solution of K-feldspar (A) and biotite (B) immersed in the freshwater. *Toxothrix* sp. (Arrows) are observed around K-feldspar and biotite. SEM image of C shows iron hydroxides without bacteria under control condition.

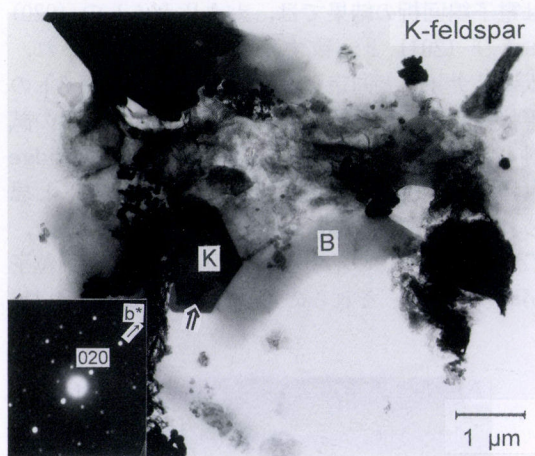


Fig. 9 TEM image of K-feldspar from the immersed sample in the fresh water. Kaolinite (K) was formed around a bacteria (B). Arrow shows electron diffraction analytical point.

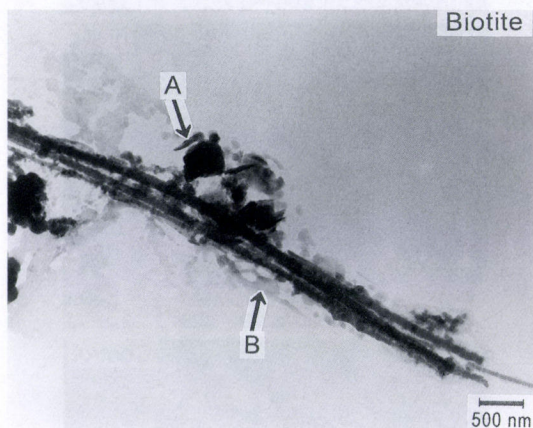


Fig. 10 TEM image of biotite from the immersed sample in the fresh water, indicating deterioration of mineral (arrow A) in polysaccharides (arrow B).

3.3 シュウ酸を用いた溶脱実験

室内実験ではバクテリアと鉱物の共存下で導電率が上昇し、pH はやや低く、バクテリア周囲の粘着物質内に取り込まれた鉱物の剥離が認められたことにより、鉱物の風化にはバクテリアの分泌する有機酸の影響が考えられる。そこで有機酸と鉱物はどのように反応し、構造を変えるのかを知

るために、シュウ酸を用いた実験を行った。シュウ酸は微生物や植物の分泌する代表的な酸であり、最も単純なジカルボン酸である¹⁹⁾。ところが、ポリサッカライド内の微小領域の有機酸の濃度を見積することはきわめて困難であるため、本実験では反応速度を速め、有機酸による生成物を明らかにするために0.1Nシュウ酸水溶液を用いた。

シュウ酸に鉱物を浸して2週間後のそれぞれの溶液中の陽イオンの定量分析結果を Table. 3 に示す。いずれの試料からもKの溶脱が顕著に認められた。特に黒雲母からはKが85.6 ppm, Mgが221 ppmと著しく溶脱した。鉱物をシュウ酸に浸して2週間後の沈殿物のX線回折の結果を Fig. 11 に示す。黒雲母の場合、14Å, 10Å, 7Åの粘土鉱物のX線回折の結果を Fig. 11 に示す。黒雲母の場合、14Å, 10Å, 7Åの粘土鉱物のX線回折の結果を Fig. 11 に示す。黒雲母の場合、14Å, 10Å, 7Åの粘土鉱物のX線回折の結果を Fig. 11 に示す。

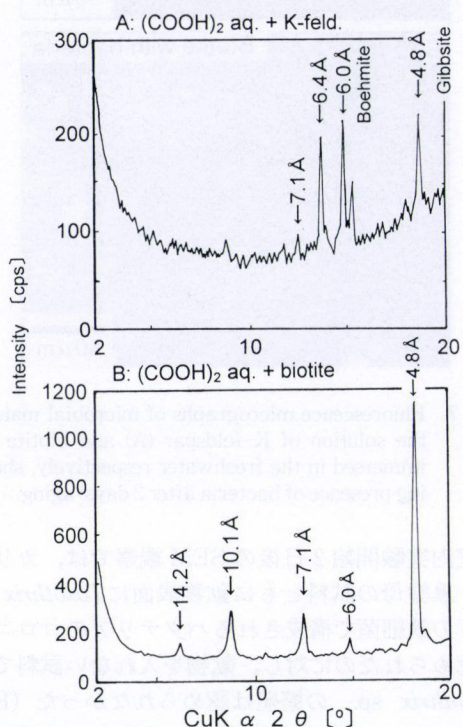


Fig. 11 XRD patterns of K-feldspar (A) and biotite (B) immersed in 0.1 N oxalic acid solution. Strong peaks of gibbsite (4.8Å) and boehmite (6.0Å) and weak peak of kaolin minerals (7.1Å) were recognized.

ピークは減少し、かつ、半価幅を増した。カリ長石の試料では強いギブサイトおよびペーマイトのピークと弱いカオリン鉱物の反射が認められた。シュウ酸に浸して2週間後のカリ長石および黒雲母の試料 (No. 7, 8) の沈殿物の透過型電子顕微鏡写真をそれぞれ Fig. 12 および 13 に示す。シュウ酸にカリ長石を浸した試料ではカオリナイトが観察された。また、シュウ酸に黒雲母を浸した試料には薄膜状の結晶粒子がみられた。

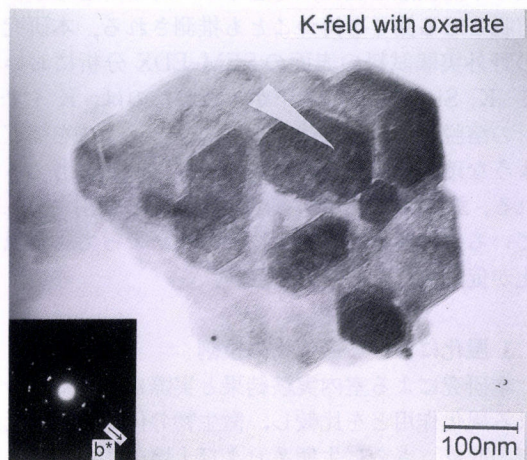


Fig. 12 TEM image of K-feldspar immersed in 0.1 N oxalic acid showing formation of kaolinite crystals. Arrow indicates analytical point of electron diffraction.

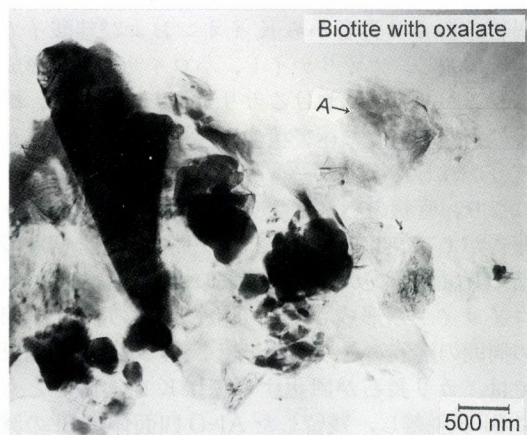


Fig. 13 TEM image of biotite immersed in 0.1 N oxalic acid showing formation of membranous particle (arrow A) by biotite degradation.

4. 考 察

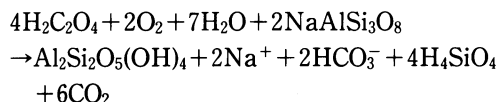
野外および室内実験結果から、鉱物の微生物風化の実態が明らかになった。下記に微生物による鉱物の反応について考察する。

4.1 バクテリアによるイオンの溶脱とバイオデグラデーション

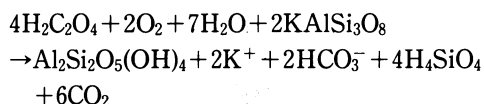
バクテリアが鉱物と共存する試料は鉱物を入れない試料と比較し EC の値が高くなり、鉱物からの溶存イオンが増加することを示している。この結果は、鉱物の一部が微生物の分泌する有機酸などの影響を受けることを示している。また、原子吸光分析によれば、微生物と鉱物の共存する試料において、2 ヶ月間で K イオンが長石から 0.6 ppm、黒雲母から 3.4 ppm 溶脱した結果からも同様のことが言える。光学顕微鏡観察結果から、鉱物を入れた試料のバクテリアの繁殖力はいれない試料に比べて著しく高いことから、バクテリアが鉱物から K イオンを取り込んでいることも示唆される。また、SEM-EDX の結果から、カリ長石では Si および K のピークの低下、黒雲母では K のピークの低下が起こっていることが示され、*Toxothrix* は大桑層湧水から鉄を濃集するだけでなく、鉱物中の K イオンを吸収して繁殖することが考えられる。SEM-EDX および TEM の結果から、カリ長石試料中のカオリナイトおよびハロイサイトは微生物によるカリ長石からの Si および K の溶脱の結果形成されたものと結論づけられる。

4.2 バクテリアの代謝と鉱物への影響

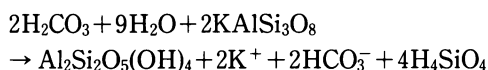
微生物は酸をつくることが知られている。例えば、呼吸により CO_2 が水と結合し炭酸をつくる。炭酸は比較的弱い無機酸であるが、鉱物表面に接すると反応をおこし²⁾、バクテリアは有機酸を分泌する。天然においてしばしばシュウ酸塩を析出させるくらいの高濃度になる土壤も報告されている²¹⁾。Barner et al. (1991) はシュウ酸と斜長石の反応を例にあげ、長石溶解によって遊離したアルミニウムは二次鉱物（ここではカオリナイト）を形成するために沈着すると仮定した²²⁾。



本研究のカリ長石の実験では、カオリナイトの形成が認められ、また、カリ長石からの Si および K の溶脱も示唆されたことから、次の反応が起こったと考えられる。



この反応により CO_2 が増し、炭酸によるカリ長石の溶解がさらに促進されたと考えられる。



バクテリアは他にもポリサッカライド、シデロフォアといった鉱物を風化させる物質を生成する。バクテリアの細胞壁外部にはポリサッカライドからなる高分子層を持つ²³⁾。ポリサッカライドは土との吸着、乾燥抑制、酸の官能基、続成鉱物形成により鉱物風化に影響を及ぼす²³⁾⁻²⁶⁾。微生物の観点からみれば、ポリサッカライドの形成は、カプセル、鞘、あるいは制御された微環境を形成するためであるといえる。すなわち、捕食や乾燥に耐えるためや過剰な熱から細胞を守り、細胞壁周囲の溶液の濃度を調整している。さらにポリサッカライドの形成は pH の状態を微生物にとって快適な場を作るためにも使われる²⁷⁾⁻²⁹⁾。また、微生物はシデロフォアと呼ばれる鉄を結合させるための特殊なリガンドを生産する。シデロフォアは鉄と化合し、鉄を細胞壁に輸送する³⁰⁾。したがってバクテリア周囲の微環境では異なる平衡状態をつくっていることが予想される。本研究の黒雲母の試料では、*Toxothrix* sp. のポリサッカライドと思われる層の中に鉱物を取り込まれ、それらの剝離が認められた。ポリサッカライドにトラップされた黒雲母はバクテリアの分泌する有機酸やシデロフォアによって溶解され、Fe や K などのイオンから二次鉱物が形成されることが考えられる。さ

らに微生物による特定元素の選択的抽出能によっても平衡状態が変わることが考えられる。*Thiobacillus ferrooxidans* や *Thiobacillus thiooxidans* といった鉄酸化細菌や硫黄酸化細菌は、黄鉄鉱や黄銅鉱から鉄、銅、硫黄を溶脱させる。このメカニズムは、貧鉄から有用特定金属を抽出するバクテリアリーチングに古くから応用されてきた³¹⁾。本研究において、バクテリアは鉱物から溶脱した K, Si を取り込むことにより細胞壁周囲の平衡状態を変え、母岩中の K, Si をさらに溶脱させる働きを持つことも推測される。本研究の野外実験試料の表面の SEM-EDX 分析において K, Si ピークの低下がみられたのは、K イオンの溶脱と、それに伴うチャージバランスを補うような珪酸イオンの溶脱が起こっていると考えられる。また、微生物が平衡状態を変える役割を担っていると推測され、微生物の存在によってより風化が促進されたと考えられる。

4.3 風化における微生物の役割

本研究による室内実験結果と実際に天然にみられる風化作用とを比較し、微生物の代謝による元素の収支、さらに生態系および土壌の形成における微生物の役割について検討した。本研究におけるバクテリアによる風化のメカニズムを Fig. 14 に図示した。バクテリアがイオンの溶脱や風化にはたす主要因として有機酸の分泌と呼吸の二つがあげられる。前述の式から、有機酸や炭酸は花崗岩中のカリ長石から K イオンおよび珪酸イオンを溶脱し、カオリナイト、ハロイサイトが形成されるが、天然におけるカリ長石の風化では、風化の初期段階でモヘア状の形態を示し、それらが枝分かれした後、カールヘアーのリング状の形態になり、管状のハロイサイトへと移行するという報告がある³²⁾。そこでは、カリ長石風化の初期段階で b 軸の伸長が起こり、鉄の水酸化物を含むハロイサイトが形成され、その後、鉄の脱離と Al の周囲の溶液からの浸入が起こる。本研究の結果では、カリ長石が風化する際に K の溶脱とともに Si が脱離し、残留した Al-O 四面体が Si の減少により八面体に変化しカオリン鉱物が形成されたと推測される。本研究ではカオリナイトとハロイサイトが TEM によって観察されたが、カール

ヘアーのリング状形態はほとんど観察されず、その電子線回折像は明瞭ではなかった。したがって本実験では風化過程の構造変化は把握できず、カリ長石の構造のどのサイトから Si が脱離するのかが明らかでない。一方、シュウ酸実験で Al 水酸化物のギブサイトやペーマイトが形成されたのは K および Si の脱離が激しく、一気に反応が進んだものと考えられる。また、野外および室内実験に用いた大桑層湧水にはゲーサイト、レピドクロサイトなどで構成される鉄バイオマットが形成されるので、粘土化する過程で触媒作用としての鉄水酸化物およびシデロフォアの役割の重要性が指摘できる。一方、黒雲母の場合、有機酸や炭酸は K イオンを溶脱させ、それにしたがって黒雲母は加水黒雲母、パーミキュライトへと風化すると考えられる。宝達山において花崗岩の表面に地衣類の生息が認められた。これらの地衣類の菌糸に付着した鉱物および真砂土の粘土分のエチレンジングリコール処理後の XRD 結果を Fig. 15 に示

す。真砂土の試料の (001) 反射では、主に 14 \AA のパーミキュライトと 10 \AA のイライトのピークが認められたのに対し、地衣類の菌糸の周りにはそれらに加えて 12.5 \AA の反射が認められた。この試料に 600°C 、2 時間の加熱処理を施すと、 14 \AA 、 12.5 \AA および 7 \AA の反射は認められず、 10.0 \AA の反射のみが認められた。これより 12.5 \AA の反射はイライト-パーミキュライト混合層鉱物と同定した。地衣類の菌糸の透過型電子顕微鏡写真では、菌糸の周りに 14.0 \AA の間隔を持った層状の鉱物が観察された (Fig. 16)。黒雲母は風化の過程で中間段階として黒雲母とパーミキュライトの規則混合層または不規則混合層および加水黒雲母が認められる³³⁾。最近の黒雲母の風化の研究例においても、天然および人工風化ともに黒雲母-パーミキュライト不規則混合層、加水雲母およびパーミキュライトへの変化が報告されている³⁴⁾⁻³⁷⁾。また、Wierzchos et al. (1996) は、花崗岩上に生息する地衣類の影響について検討し、黒雲母の劈開とパー

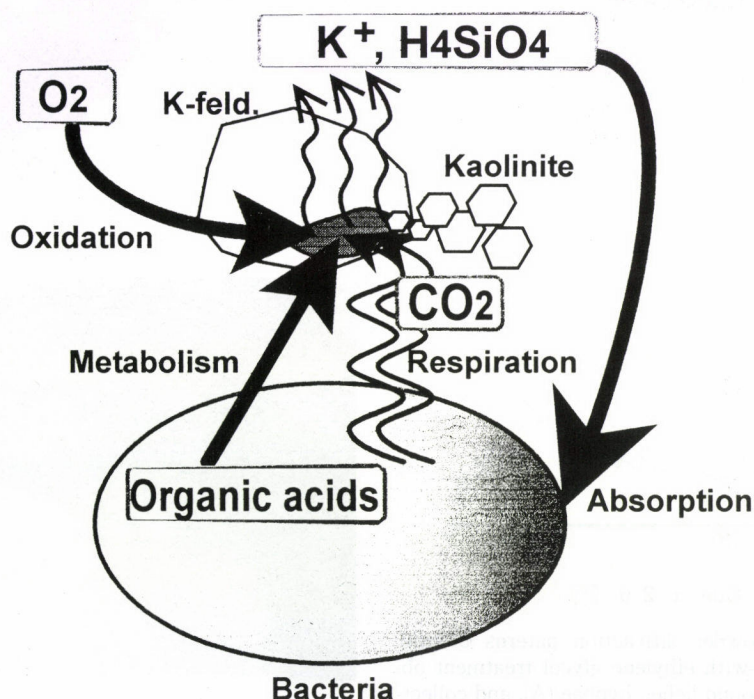


Fig. 14 Schematic elemental circulation around microorganisms. It was considered that bacteria released ions from K-feldspar and then K-feldspar changed to kaolinite.

ミキユライトおよびスメクタイトへの構造変化が地衣類によって起こると述べている³⁸⁾。これらのことから、地衣類の菌糸から分泌される有機酸などにより、地衣類の菌糸の周囲の鉱物は、黒雲母が加水黒雲母を経てパーミキユライトへ移行すると考えられる。室内実験における TEM の観察で、黒雲母に剥離が見られたのも地衣類による風化過程と同様に有機酸の影響を示しているものと考えられる。長沢ら (1990) は、天然にみられる花崗岩中の風化黒雲母のパーミキユライト化について検討し、風化黒雲母の EPMA 分析において K の減少に伴って Ca および Mg の増加を示し、それ

らがパーミキユライトの層間に入っていることを示唆した³⁹⁾。本研究の黒雲母を用いた試料の原子吸光分析において、溶液中の K イオンの増加に伴い Ca イオンおよび Mg イオンが共に減少の傾向にあり、さらに野外実験開始 2 ヶ月後の薄片試料の黒雲母の部分の EDX 分析では Ca のピークの増大が認められたことから、Ca, Mg が 2 : 1 層を保ったまま層間の K と置換したことが考えられ、長沢らの結果と類似した風化過程を経ていると推測される。黒雲母花崗岩中に粘土細脈として産出する例としては、イライト/膨潤層不規則型混合層鉱物や、カオリン/モンモリロナイト不

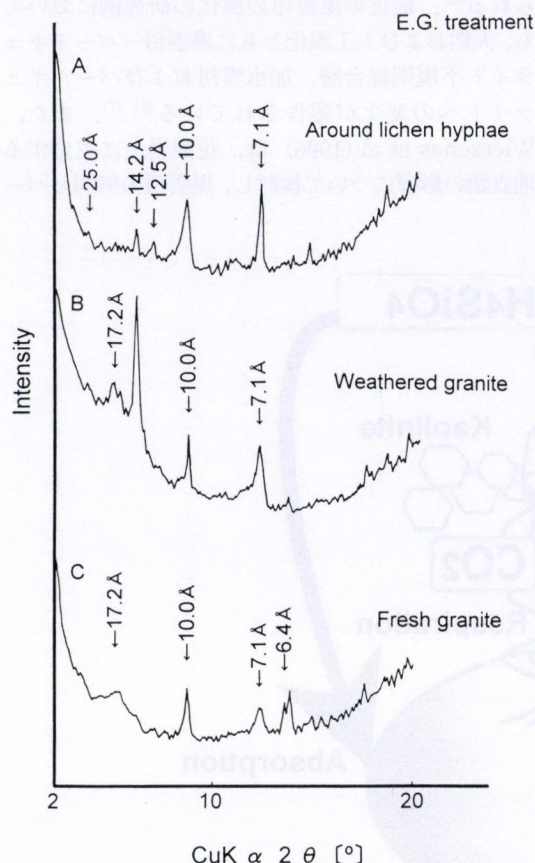


Fig. 15 X-ray powder diffraction patterns of clay minerals with ethylene glycol treatment obtained around lichen hyphae (A), and collected from weathered granite (B) and fresh granite (C) at the same rock sample, showing bioweathering products of clay minerals.

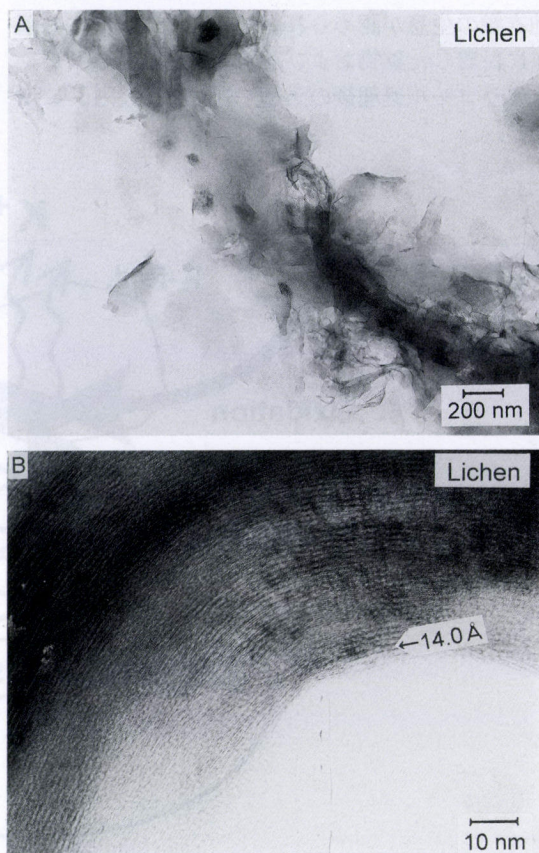


Fig. 16 TEM images of lichen hyphae (A) and layered silicate (B) around the hyphae, indicating lichenous biomineralization of clay minerals.

規則混合層鉱物などの報告がある^{40), 41)}。本研究のXRD分析結果からはそれらは認められなかったが、母岩の組成や、周囲の水質、生息するバクテリアの種類など条件によっては生成の可能性もある。

5. まとめ

本研究では、野外実験、室内実験そしてシュウ酸の実験から花崗岩中のカリ長石と黒雲母の表面に繁殖する微生物による風化の実態を示し、粘土鉱物のバイオミネラリゼーションのメカニズムを考察した。大桑層湧水を用いた野外実験では、薄片試料表面にバイオマットが形成し、実験開始2ヶ月後ではカリ長石および黒雲母表面にくぼみが認められた。カリ長石ではKとSiが、黒雲母ではKの溶脱が認められた。室内実験開始2ヶ月後には、鉱物とバクテリアの共存下でKイオンの溶脱とカオリナイトおよびハロイサイトの形成が認められた。バクテリアが繁殖する黒雲母の試料ではバクテリア周囲の粘着物質内で鉱物粒子の剥離が認められ、バクテリアは有機酸の放出によって鉱物を風化し、Kイオンなどを選択的に溶脱し、粘土化を促進させると解釈した。

引用文献

- 1) Tazaki, K. (1997) *Clays Clay Miner.*, **45**, 203-212.
- 2) Ferris, F.G., Beveridge, T.J. and Fyfe, W.S. (1986) *Nature*, **320**, 609-611.
- 3) Köhler, B., Singer, A. and Stoffers, P. (1994) *Clays Clay Miner.*, **42**, 689-611.
- 4) White, C. and Gadd, G.M. (1996) *Microbiology*, **142**, 2197-2205.
- 5) Lovley, D.R., Phillips, E.J.P. Golby, Y.A. and Landa, E.R. (1991) *Nature*, **350**, 413-416.
- 6) Barker, W.W., Welch, S.A. and Banfield, J.F. (1997) *Reviews in mineralogy*, Vol. 35, *Geomicrobiology: interaction between microbes and minerals*, pp.391-428, The Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- 7) Palmer R.J. Jr. and Hirsch P. (1991) *Geomicrobiology J.*, **9**, 103-118.
- 8) Balkwill, D.J. (1989) *Geomicrobiol. J.*, **7**, 33-52.
- 9) Fyfe, W.S., (1996) *Science*, **273**, 448.
- 10) Schuwartzman, D.W. and Volk, T. (1989) *Nature* **340**, 457-459.
- 11) 北川隆司, 柿谷 悟 (1977) 鉱物雑特別号, **13**, 187-196.
- 12) 坂本尚史, 小林祥一 (1992) *粘土科学*, **32**, 108-120.
- 13) Tazaki, K., Aoki, A., Asada, R., Kishigami, Y., Matsumoto, K., Ohno, M., Sakurayama, K., Shikaura, H., Tawara, K., Ueshima, M., Watanabe and Yamamura, T. (1998) *Sci. Rep. of Kanazawa Univ.*, **43**, 1-65.
- 14) 上島雅人, 田崎和江 (1997) 鉱物雑, **26**, 87-92.
- 15) 金山憲勇, 広井美邦 (1979) 岩鉱, **74**, 36-43.
- 16) 角靖夫, 野沢 保, 井上正昭 (1989) 地域地質研究報告, 5万分の1地質図幅 金沢 (10) 第21号, 地質調査所.
- 17) 田崎和江, 服部竜哉, 岡美登子, 飯泉 滋 (1995) 地質雑, **101**, 87-98.
- 18) 田崎和江 (1996) 資源と素材, **112**, 827-835.
- 19) Ascaso, C., Sancho, L.G. and Rodriguez-Pascual, C., (1990) *Polar Biol.*, **11**, 33-39.
- 20) Beveridge, T.J. (1988) *Can. J. Microbiol.* **34**, 363-372.
- 21) Fox, T.R. and Comerford, N.B. (1990) *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 1139-1144.
- 22) Berner, R.A. (1991) *Am. J. Sci.* **291**, 339-376.
- 23) Little, B.J., Wagner, P.A. and Lewandowski, Z. (1997) *Reviews in mineralogy*, Vol. 35, *Geomicrobiology: interaction between microbes and minerals*, pp.123-159, The Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- 24) Chenu, C. and Roberson E.B. (1996) *Soil Biol. Biochem.*, **28**, 877-884.
- 25) Barker, W.W. and Banfield, J.F. (1996) *Chem. Geol.* **132**, 55-69.
- 26) Fortin, D., Ferris, F.G., and Beveridge, T.J. (1997) *Reviews in mineralogy*, Vol. 35, *Geomicrobiology: interaction between microbes and minerals*, pp.161-180, The Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- 27) Ophir, T., Gutnick, D.L. (1994) *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**, 740-745.
- 28) Marshall, K.C., (1968), *Biochim. Biophys. Acta*,

- 156, 179-186.
- 29) Stotzky G. and Rem, L.T. (1966) *Can. J. Microbiol.*, 12, 547-563.
- 30) Stone, A.T. (1997) *Reviews in mineralogy*, Vol. 35, *Geomicrobiology: interaction between microbes and minerals*, pp.309-344, The Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- 31) Brierley, J.A. (1990) *JOM*, 42, 28-30.
- 32) Tazaki, K. and Fyfe, W.S. (1987) *Can. J. Earth Sci.*, 24, 506-527.
- 33) 長沢敬之助 (1972) *鉱物雑*, 10, 528-539.
- 34) 足立香織・鈴木和博・長沢敬之助 (1998) 第42回粘土科学討論会講演要旨集, 62-63.
- 35) 小林祥一・林 学・坂本尚史 (1998) 第42回粘土科学討論会講演要旨集, 66-67.
- 36) 南條正巳・中丸康夫・山崎慎一・Samonte, H.P. (1998) 第42回粘土科学討論会講演要旨集, 70-71.
- 37) 富田克利・碓山祐司・河野元治 (1998) 第42回粘土科学討論会講演要旨集, 72-73.
- 38) Wierzbos, J. and Ascaso, C., (1996) *Clays Clay Miner.*, 44, 652-657.
- 39) 長沢敬之助・森嶋 光 (1990) *粘土科学*, 30, 101-108.
- 40) 北川隆司・柿谷 悟 (1978) *粘土科学*, 18, 1-10.
- 41) 柿谷 悟・北川隆司 (1977) *鉱物雑*, 13, 187-196.