

## 論文

## 露天の足湯・岩山装置に形成したバイオマットとバイオクレー

田崎和江

金沢大学大学院自然科学研究科  
〒920-1192 石川県金沢市角間町

## Formation of Microbial Mats and Bio-clays at Footbath- and Rocky Hill- Outdoor Systems

Kazue TAZAKI

Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University  
Kakuma-mach, Kanazawa, Ishikawa 920-1192, JAPAN

## Abstract

The weathering process has generally been considered from only a chemical/physical point of view, however recent observations of bacteria in weathered rocks have, led to questions about the importance of microbial activity. In order to examine this, an outdoor natural experiment has been performed in which an andesite rocky hill was immersed in running ground water at outside temperature for one year. The ground water is harvested from a depth of 150 m for the establishment of the systems. The system was constructed in Kakuma Campus, Kanazawa University on April 2007, having the foot baths heated at 37°C with disinfectant and the rocky hill with running natural ground water without any chemical and heating treatments. After 3 months of incubation in the footbath, biomineralization of carbonate minerals (calcite and aragonite) by Cyanobacteria was found. On the other hand, after one year, clay minerals (Smectite) and zeolite (Heulandite and Clinoptilolite) were found in only the rocky hill under natural conditions. Various kinds of microorganisms, such as Cyanobacteria, diatoms and bacteria accelerated weathering reactions of andesite (Tomuro-ishi) for building materials eroded on the surface, and to produce secondary minerals of bio-clays and zeolites. The microorganisms carry an important role to change water quality within such a short period. Large crystals of zeolite and fine thin films of smectite attached to the microorganisms with cohesion organics to form green microbial mats on the surface of the andesite rocky hill, showing accumulation of elements such as Al and Si which could have been derived by dissolution of the rocks associated with running water. These data collectively demonstrate the microbial formation of smectite and zeolite of bio-clays, where the reaction rates may be substantially enhanced by the presence of microorganisms. Bacteria and diatom activity may hence have a great influence on the clay mineral developments commonly observed in naturally weathered rocks. The mechanism of bio-clays formation has important implications for water-rock interactions both in natural environments and in polluted areas. The footbath facilities will be made available for use not only in research, but also for the advancement of education while contributing to the local community.

**Key Words:** Bio-clays, Smectite, Heulandite, Clinoptilolite, Microorganisms, Cyanobacteria, Diatoms, Bacteria, Andesite, Microbial mats, Footbath, Rocky hill.

## 1. はじめに

岩石の風化プロセスは、物理的風化、化学的風化、生物風化に大別される。生物風化に関連するものとしては、バクテリア、藻類、地衣類、コケ、菌類、植物の根などがあり、特に、原核生物（バクテリア）や真核生物（藻類、原生生物、菌類）は岩石の変質や一次鉱物から

二次鉱物への変化などにおいて重要な役割を果たしている<sup>1-4)</sup>。バクテリアによる鉱物風化の研究は、地球の物質循環、地球の進化と環境変化に及ぼす微生物の役割を考える上で重要であり、生物学、地球科学、地球化学、土壌学、地形学、コンクリート工学、そして陶芸分野でも注目を浴びている。特に、世界遺産の石造建造物、コンクリート、ガラス、彫刻、鉄管、パイプラインなどに

2008年（平成20年）10月10日受付，2008年12月2日受理

ダメージを与える風化や劣化の現象は微生物の働きを無視しては考えられない。呼吸、光合成、代謝作用などによる微生物風化の研究は、地球における生命の進化と地表物質の変化との歴史を解くカギとなる。その具体的な例は、河川、深海底、温泉、井戸管、水抜き孔などに認められる微生物の複合体である微生物被膜（バイオマット）である。バイオマット中の微生物は特定元素を選択的に濃集し細胞の内外に様々な鉱物を生成する<sup>2,5)</sup>。特に、バイオマットの中で微生物が直接的、間接的に関与してハロイサイトやイモゴライトなどの粘土鉱物を形成することが報告されている<sup>3,6-9)</sup>。

バクテリアは地球上に普遍的に存在し、その種類も40-300万種と推定されているが、そのほとんどが実験室で培養できない微生物たちであり、かつ、名前もつけられておらず、500気圧の深海底、氷点下の極寒環境、110℃の高温、pH1やpH11の強酸性や強アルカリ性環境下でも生息している<sup>10)</sup>。特に、光合成を行い無機物のみで生息する独立栄養光合成微生物であるシアノバクテリア、イオウ酸化細菌、鉄酸化細菌は玄武岩、花崗岩、安山岩、長石類、黒雲母鉱物の微生物風化とも密接に関連している<sup>11-13)</sup>。室内実験で温度、圧力、出発物質を変えての風化、変質実験を行い、その物理化学的変化を追う研究は多く報告されているが、その相平衡図（イオン・酸化物-pH-Eh 図）は実際に自然界、特に、微生物活動のある場所には当てはまらない場合が多い。そこで、自然界を実験室に見立てた野外実験施設は、微生物の挙動をとらえて、汚染環境修復などにも広く応用できると考えられ、金沢大学角間キャンパス内に地下水を利用したバイオマット形成システム（足湯と岩山）を構築した。加熱した足湯の中に生成したバイオマットには炭酸塩鉱物を、自然の地下水を流下させた岩山の緑色バイオマットにはスメクタイトとゼオライトの形成が認められたので報告する。

## 2. バイオマット形成システムの概要

2007年4月、金沢大学角間キャンパスに足湯と岩山からなるバイオマット形成施設を建設した。地下150mから汲み上げた井戸水を、(1) バイオマット形成観察装置の岩山に流下させた岩山システムと、(2) 塩素消毒した井戸水をガス湯沸かし器で約38℃に加熱して浴槽に入れ、かけ流しにする足湯システムの2つの構造から成り立っている (Fig.1)。一見すると岩山 (Fig.1 右図上部) から流下する水がそのまま足湯 (Fig.1 右図手前、下部) に流入するように見えるが、2つの水の源は同じであっても、経路と水温が異なっている。

建設後1年で水のながれる岩山全体に深緑色から淡緑色のバイオマットが形成した (Fig.1 左図)。その井戸水が岩山に流れるシステム（足湯機械設備フロー）を Fig.2に示した。2号井戸から出た水は地中の管から受水槽タンクに集められ、加圧ポンプで岩山の頂上へ行



Fig.1 The footbath and rocky hill with running ground water facilities in Kanazawa University, showing developments of green microbial mats. The hot water for the footbath is heated by a gas system, whereas the running water on the rocky hill is naturally unheated and comes from a depth of 150 m under the Kakuma Campus. The rocky hill is for use not only in this study, but also for the advancement of education of geo-environmental microbiology while contributing to the community. The numbers 1-4 indicate sampling points of water and microbial mats.

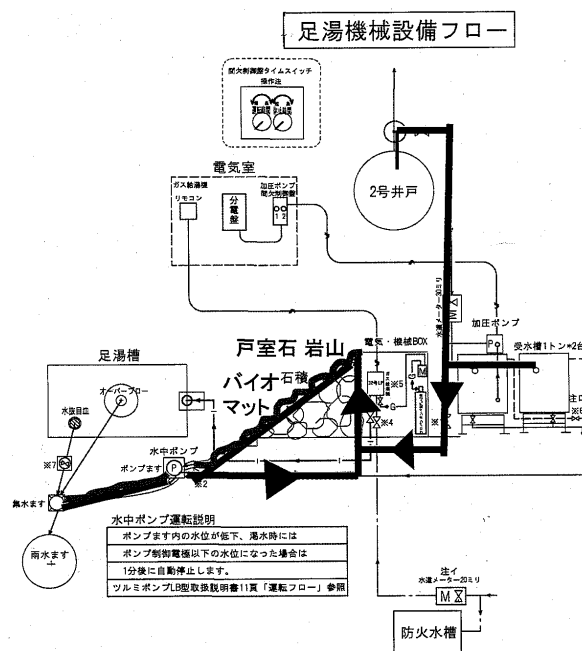


Fig.2 The running ground water facilities of the footbath and rocky hill systems, showing layout of electricity, gas, pump, tank, and drainage manhole systems.

き、そこから戸室石の石積みを流下する。下流の水中ポンプマスに溜まった水は再度、岩山の頂上に行き流下する。このときオーバーフローした水は集水マスから排水溝に出て行く。ポンプマス内の水位が低下する汲水時には1分後に自動停止する。このシステムは井戸水中の微生物が大气に触れ、酸素や太陽光線を受けて岩山に流下する水の中でバイオマットを形成するプロセスが常時観察できる。また、井戸水の化学的変化、石積みした戸室石とその中の鉱物の変化、微生物の生態系と生体鉱物化作用などが継続して観察できる。さらに、この足湯施設を温泉科学<ゆったり湯学>の授業に使い、かつ、地元住民の憩いの場ともなっている。すなわち、この実験施設は<教育・研究・社会貢献>の三位一体を目的に作られたものである。

### 3. 地下の地質と井戸水の特徴

金沢大学角間キャンパス一帯には浅海性堆積物の砂岩を主とする大桑累層が広く分布している。大桑累層の模式地は金沢市大桑町であり、第四紀前期更新世(165-80万年)の均質な細粒から中粒の砂岩が厚く堆積している。大桑累層の上部は黄褐色、下部は青灰色で固結度が悪く、金沢市街地では医王山累層から高窪累層までを不整合で覆っている<sup>14)</sup>。

1991年10月15日の2号井戸(深度150m)の掘削記録から、井戸直下では135m以浅が大桑累層、135m以深が高窪累層と推定されていた。1998年3月23日と2005年3月8日の浚渫作業において、引き上げた揚水管の外側に黄褐色のバイオマットと青緑色のバイオマットが付着していた(Table 1)。また、2005年の浚渫作業の時、このバイオマットを採取し、分析を行ったところ、黄褐色のバイオマットは鉄を、青緑色のバイオマットは鉄とマ

Table 1. The ground water analysis right after dredging operations of well riser pipes on this study and three times in the past 1991, 1998, and 2005.

	First dredging operation Oct.15, 1991	Second dredging operation Mar. 23, 1998	Mar. 8, 2005
Maginal yield l/min	461.4	664.4	508.0
Permeability coefficient x 10 <sup>-4</sup> cm/sec	3.59	3.24	4.52
Transmissivity coefficient x 10 <sup>-7</sup>	1.98	1.80	2.49
Groundwater Level (m)	31.40	31.62	31.82
Water Temperature (°C)	16.0	13.0	14.3
pH	8.1	8.0	8.1
Cl mg/l	8.6	8.5	8.7
Fe mg/l	0.14	0.56	0.21
K+Mg mg/l	87.7	77.0	78.0
Organic matter mg/l	0.5	0.4	0.3
Residue after evaporation of groundwater (mg/l)	—	129	125

-; not analysis

Table 2. The chemical composition of andesite (red and blue Tomuro-ishi) used in the footbath and rocky hill (after Ohmori, 2006)(A), and chemical composition of ground water in which andesite rock was submerged for 24 hrs (after Moriya, 2007)(B).

#### A 戸室石の化学分析値 (%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
赤戸室石	58.23	25.35	2.08	2.62	2.23	8.30	0.85	0.22
青戸室石	74.62	16.17	3.20	1.69	1.56	1.35	1.03	0.34

大森 (2006)

#### B 戸室石を流入水に12時間浸した後の水の蛍光X線分析値 (wt%)

	Mg	Si	K	Ca	Fe
流入水	13.1	43.5	5.2	38.2	0.07
戸室石を浸した後の水	10.3	47.2	2.1	40.2	0.21

森谷 (2007)

ンガンを主成分とすることが明らかになった<sup>15)</sup>。すなわち角間キャンパス一帯の150m 深の井戸の揚水位置は大桑累層と高窪累層にまたがっており、pH は8, Cl (8.5-8.7mg/l), Fe (0.14-0.56mg/l), K+Mg (77.0-87.7 mg/l), 有機物 (0.3-0.5mg/l) と K および Mg に富んだ地下水である (Table 1)。また、金沢大学角間キャンパス内や周辺の湧き水の湧出口には赤褐色や黒色のバイオマットが一般的に認められ、電子顕微鏡観察から赤褐色バイオマット中には鉄酸化細菌が、黒色のバイオマット中にはマンガン細菌が活発に活動し、生体鉱物の形成に関与している<sup>2,16)</sup>。

本研究施設の石積みの岩山に用いた戸室石は、角間キャンパスから10km ほど南にある戸室山から採取した安山岩である。金沢城の石垣や土蔵などに一般的に用いられ、その色の違いから赤戸室と青戸室に分類されている<sup>17)</sup>。その化学組成は、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O の含有量がそれぞれ異なっている (Table 2A)。

一方、本研究に用いられた戸室石が井戸水とどのように反応するかを実験した。井戸水に赤戸室石の板 (10cm ×10cm ×10cm) を12時間浸し、反応前後の水の化学組成の変化を蛍光 X 線分析したところ、Si, Ca, Fe の溶脱が認められた<sup>18)</sup> (Table 2B)。

#### 4. 試料および実験方法

2007年4月から2008年8月にかけて岩山と足湯の水質測定 (pH, 酸化還元電位 Eh, 電気伝導度 EC, 水温) を定期的に行い、緑色バイオマット試料を岩山の最上部 (1), 中間 (2) (3), マンホール前 (4) で採取した。バイオマット中の微生物や鉱物、粘土鉱物を X 線粉末回折分析 (XRD), 蛍光 X 線分析 (XRF) によってバルク試料の鉱物組成や化学組成を分析し、光学顕微鏡, 走査型電子顕微鏡 (SEM), 透過型電子顕微鏡 (TEM) により、様々なスケールで観察し、かつ、エネルギー分散分析 (EDX) による点分析を行った。また、水の分析方法はすべて、日本水道協会<sup>19)</sup> の上水試験方法に準じて行い、Table 1に示した水の主要無機イオンはイオンクロマトグラフィーによる一斉分析、金属類元素は ICP 発光分光分析法による一斉分析、有機物類はガスクロマトグラフ質量分析法で行った。

##### 4-1 水質測定

井戸水の pH, Eh, EC の測定にはそれぞれ、HORIBA カスタニー LAB pH メーター F-24, HORIBA カスタニー ACT pH メーター D-13, HORIBA カスタニー ACT 導電率メーター ES-12 を用いた。

##### 4-2 光学顕微鏡観察

バイオマット中の微生物を微分干渉・落射蛍光顕微鏡を用いて観察した。また、DAPI (4, 6-diamidino-2-phenylindole) で DNA を染色した試料についても観察

を行なった。蛍光顕微鏡では Hg ランプと UV -1 フィルターを用いて波長365nm の紫外線を試料に照射し、発生する蛍光の波長400nm 以上の領域で観察した。微生物中の DNA が DAPI と錯体を形成し青色の蛍光を発することを利用して生息する微生物の確認を行った。ニコン製 Optiphot-2型光学顕微鏡に微分干渉装置 NTF2A および落射蛍光装置 EFD3を設置して観察した。

##### 4-3 蛍光 X 線分析

バイオマット試料について蛍光 X 線分析 (XRF) により含有元素の分析を行った。日本電子製エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 JSM-3201, Rh-K $\alpha$  線源を用い、加速電圧30kV で FP (ファンダメンタルパラメーター) -バルク法により半定量分析を行った。風乾試料を乳鉢で粉末にし、ペレットを作成し分析を行った。また、水試料については、マイラーフィルムの上に試料を数滴おき、常温で蒸発乾固した後、残留物の分析を行った。

##### 4-4 X 線粉末回折分析 (XRD)

バイオマットと粘土フラクションについて鉱物組成の同定をおこなった。測定には理学電機社製 RINT1200 および RINT 2200 Ultima+ を使用した。対陰極 Cu (K $\alpha$ ) と Ni フィルターを使用し、走査速度 1°/分, スリット系 DS-RS-SS: 1/2° -1/2° -0.3°, グラファイトモノクロメーター (d(002) = 3.35 Å) による K $\beta$  線除去の条件下で行った。粘土鉱物の同定ではエチレングリコール処理 (EG 処理) を行った。EG 処理はスライドガラスの定方位試料に直接 EG を滴下した。

##### 4-5 電子顕微鏡観察 (SEM, TEM)

バイオマット試料の微細な表面形態観察は走査型電子顕微鏡 (SEM: JERO-JSM-5200LV) を用いて、加速電圧15kV で行った。また、SEM に取り付けられたフィリップス製エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX: Philips-EDAX-PV9800STD) を用いて元素分析を行った。さらに微細な部分の観察は透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL-JEM-2000EX) を用いて、加速電圧160kV で行った。

## 5. 結果

2007年4月にバイオマット形成実験装置が建設された後、定期的に水質測定とバイオマットの採取を行い観察・分析を行った。その結果を下記に述べる。

##### 5-1 水質の変化

岩山を流下する井戸水の水質測定結果を Table 3に示した。測定は季節を考慮して2007年6月1日, 2008年4月12日, 2008年5月9日, 2008年9月14日に行った。なお、冬期 (12-3月) は積雪のため足湯の操作は中止したが、岩山においては年間を通して井戸水が流下し続け

Table 3. Results of water property measurements at the rocky hill from the top (1) to the bottom (4) in 2007 and 2008, showing changes of pH and EC.

2007.6.1測定	pH	Eh(mV)	EC( $\mu$ S/cm)	WT( $^{\circ}$ C)
①	8.4	344	183	19.3
②	8.5	414	184	17.4
③	8.4	395	188	19.4
④	8.4	436	183	16.6

2008.4.12. am 11:30測定	pH	Eh(mV)	EC( $\mu$ S/cm)	WT( $^{\circ}$ C)
①	9.3	285	294	16.0
②	9.6	234	196	16.0
③	9.7	217	189	16.0
④	9.8	211	191	17.5

2008.5.9. am 9:00測定	pH	Eh(mV)	EC( $\mu$ S/cm)	WT( $^{\circ}$ C)
①	8.9	184	210	15.5
②	9.0	198	204	15.5
③	9.0	204	198	15.5
④	9.1	198	191	16.0

2008.9.14. am 8:30測定	pH	Eh(mV)	EC( $\mu$ S/cm)	WT( $^{\circ}$ C)
岩山(タンク内)	8.0	230	211	16.0
②	8.2	227	210	17.0
④	8.3	241	196	18.0

岩山湧出口 ②緑色バイオマット中央 ③緑色バイオマット下部 ④岩山マンホール前

Table 4. Fluorescence chemical analyses of green microbial mats collected from the top (1) to the middle (3) and black microbial mats on the rocky hill (A), comparison with ground water from the tank, the middle (2) and the bottom (4), respectively (B).

## A 岩山のバイオマット

Sample	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	Sr
①	1.2	3.2	27.2	4.2	2.1	6.2	9.1	0.6	4.9	39.0	1.0	1.4	—
②	0.9	1.1	19.3	2.5	2.4	18.1	12.1	0.5	2.4	38.4	0.9	1.3	—
③	—	1.6	29.8	2.0	1.5	6.2	7.4	0.4	2.7	45.4	1.1	1.8	—
Black	1.9	4.7	20.4	2.2	3.6	6.9	17.4	0.9	9.1	30.4	—	2.0	0.4

## B 岩山の水

Sample	Na	Mg	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
タンクの中	6.6	8.8	34.3	18.4	9.6	22.2	—	0.1
②岩山中央	—	8.7	32.3	20.1	12.6	26.2	—	—
④マンホール前	—	9.7	39.2	21.4	3.7	25.2	0.3	0.4

-; not detected

た。岩山の pH は春から夏にかけて 8 から 9 に上昇し、秋口から pH 8 にもどった。また、Eh は 200 から 300 代を推移し、EC は 180-200  $\mu$ S/cm を推移し、水温も 15-19 $^{\circ}$ C を推移した。ここで、興味深いのは 2008 年に入ってからいずれの測定日においても、pH が岩山の上部から下部にかけて上昇し、アルカリ性側に変化したことである。一方、EC も岩山の上部から下部にかけて、下降する傾向が認められ、水-岩石-微生物の相互作用の進行が示唆された。さらに、水温は外気温の影響を受けるため

か岩山の下方で高くなる傾向が認められた。なお、現地における目視観察と写真撮影記録から、これらの水質変化の傾向は岩山に繁茂する緑色のバイオマットの発達状態を示唆している。岩山を流下する井戸水のイオンがバイオマットに吸収されることにより、微生物の代謝活動が活発化し、水質もそれにとまってアルカリ性へと変化する。春から夏にかけての水温の上昇は外気温の影響を受けると同時に微生物の代謝活動とも一致している。

## 5-2 バイオマットと岩山の水のXRF分析結果

岩山の最上部からマンホールまでの緑色のバイオマット (Figs.1-1, 2, 3) と黒色のバイオマットを2008年4月12日に採取し, XRF分析を行った (Table 4). 緑色のバイオマットの主成分はFe (38-45 wt%) が最も多く, 次がSi (19-30 wt%), そして, Ca (7-12 wt%) である. 一方, 黒色バイオマットはSi, Ca, Fe が主成分であるが, Mn が9 wt% と緑色バイオマットと比較して高い含有量を示している (Table 4A).

一方, タンク内の水, 岩山を流下する水 (2), マンホール前の水 (4) の化学組成はMg, Si, S, K, Caを主成分とし, 微量のTi, Feが認められた. また, タンク中のみにNa (6.6 wt%) も検出した (Table 4B). これらの値は水中の多量のSi, S, K, Caなどの陽イオンがバイオマット中に取り込まれることを示唆している. しかし, バイオマット中のAl, P, Ti, Mn, Fe, Cu, Znは水中には認められないので, 他の起源, 例えば装置の石積み材料である安山岩 (戸室石) などが考えられる.

## 5-3 バイオマットのXRD分析結果

岩山の最上部 (1), 中部 (2), マンホール前の緑色バイオマット (3) と黒色バイオマットのXRD分析結果をFig.3に示した. 緑色バイオマットには142-145nmに反射があり, 岩山の上部から下部に従って, その反射強度を増している. なお, この反射はエチレングリコール処理により192-194nmにシフトするのでスメクタイトと同定した. また, 87.5-89.6nm, 77.7-79.5nm, 39.3-39.6nmに強い反射が認められることからHeulandite-Clinoptiloliteと同定した. なお, 後で述べるようにSEM-EDXやXRF分析結果により, その粒子の結晶形態や化学組成から両者を区別した. このHeulandite-Clinoptiloliteの反射はスメクタイトと同様に, 上部から下部に行くに従って反射強度を増し, 結晶度が高くなる. その他, 33.1-33.4nmは石英, 31.6-31.7nmは長石類と同定した. また, バックグラウンドの連続X線が高いことから有機物や非晶質物質の存在も示唆される. なお, 後で述べるように緑色バイオマット中には多量の珪藻が生息しており, その殻はケイ酸ガラス質でできている他, 球状のケイ酸細菌も認められているので, これらがX線回折パターンのバックグラウンドを高くしていることが示唆される.

一方, 黒色バイオマットは約20度付近に高い連続X線の反射があり, 低結晶性または非晶質物質が多量に存在することを示している. その他, 33.1nmに石英の反射, 31.6, 37.3nmに長石類の反射, 41.9, 40.0nmにクリストバライトの反射が認められる (Fig.3, Black Biomats).

## 5-4 バイオマットの光学顕微鏡観察と走査型・透過型電子顕微鏡観察

緑色バイオマットの試料 (Fig.1, 1-4) の光学顕微鏡観察では多種多様の光合成微生物が生息しているのが認

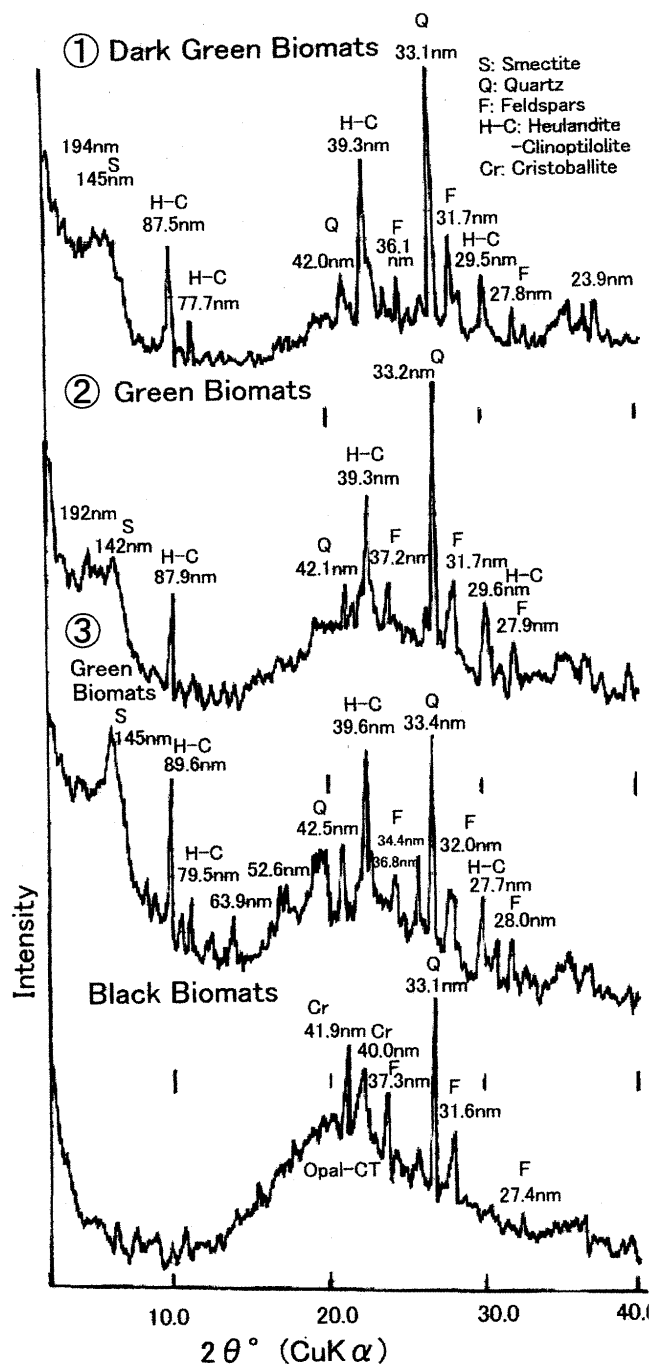


Fig.3 X-ray powder diffraction analyses of green microbial mats from top (1) to bottom (3) and black microbial mats collected from the rocky hill in Fig. 1, showing formation of smectite and zeolite (Heulandite and Clinoptilolite) which gradually crystallized from top to bottom.

められた. 付着性の藻類とともに粘土粒子, 鉱物粒子も多量に存在した. クロロフィル (赤く光る) をもつ緑藻類 (green algae: Chlorophyceae), 藍細菌 (シアノバクテリア Cyanobacteria) が顕著であり, 紫外線下で青い光を発するので生きている微生物が多いことが明らかである (Fig.4A, B). それらの外形ははっきりとしており, 大きさは数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ の長さを持ち, 数珠状に

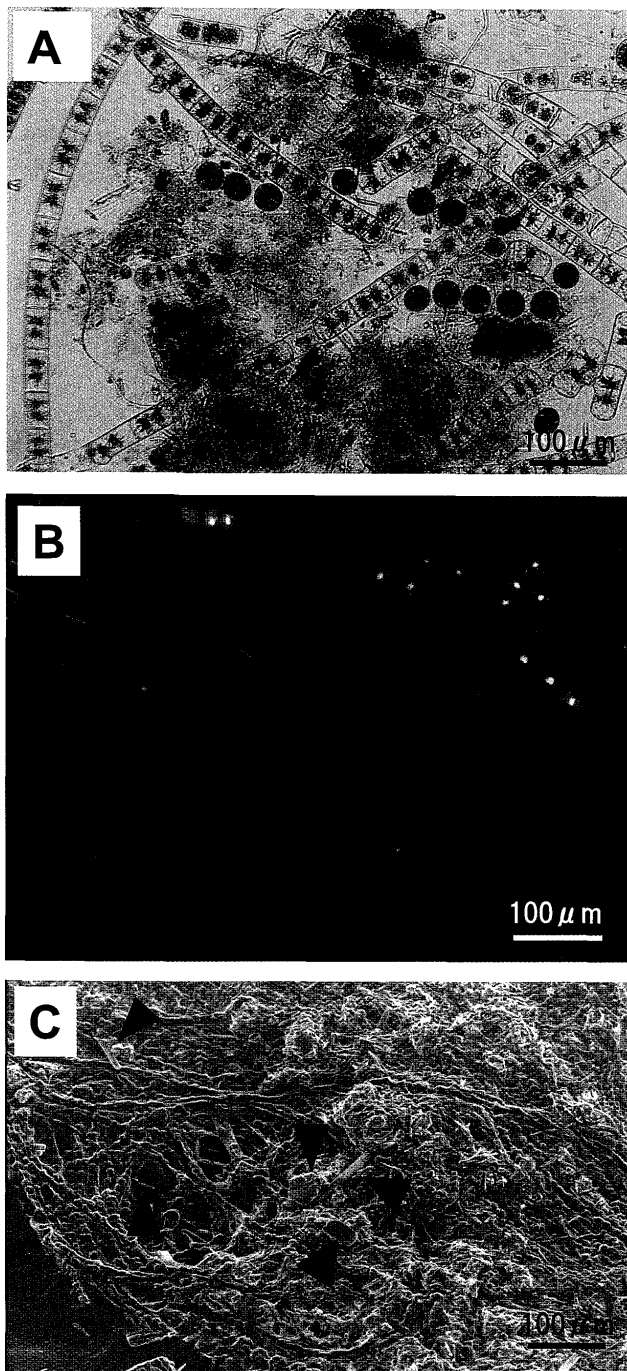


Fig. 4 Fluorescent microscopes images (A, B) of the green microbial mats found at the rocky hill, showing *Melosira*, *Cyclotella* sp. and thin *Synedra acus*. Scanning electron micrograph shows that various kinds of diatoms and bacteria with zeolite particles (arrows) exist in abundance (C).

連結している。また、単独性で、殻面が円形で、数珠状の群体をつくる珪藻類 *Cyclotella* sp. も認められる (Fig.4A, B)。さらに、小さい針状や棒状の珪藻類である *Synedra acus* や *Synedra ulna* も蛍光下で赤い糸状を呈している (Fig.4B)。

これらの微生物は粘着物質によりお互いに付着し合い、岩山の水の流りに流されることなく、成長して行く

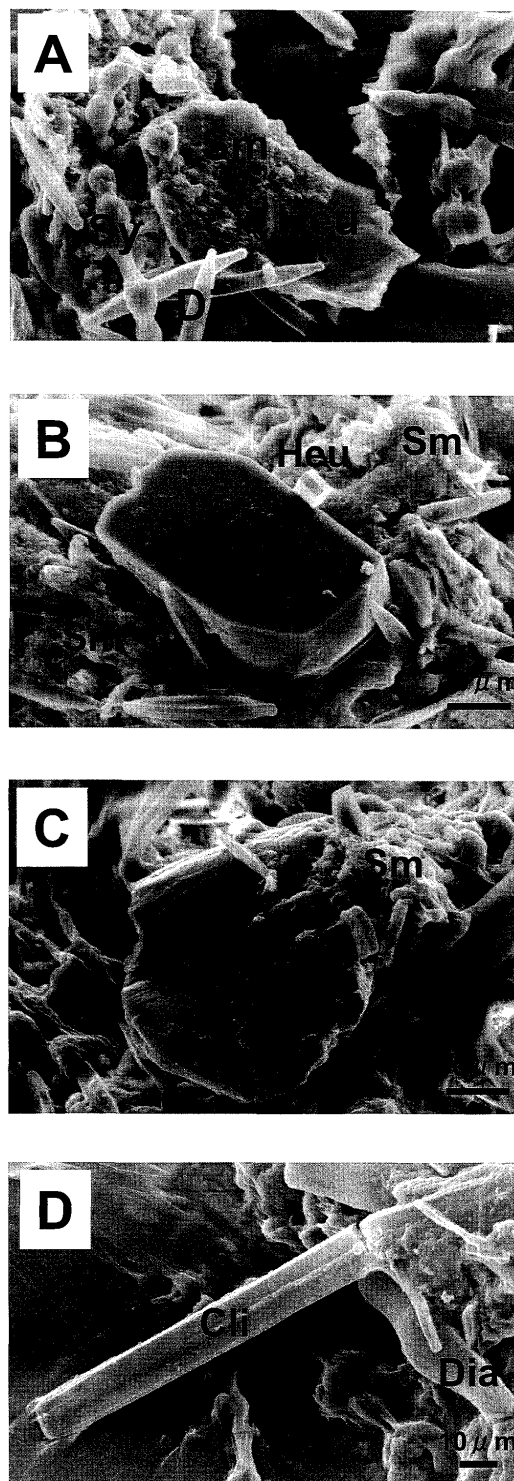


Fig.5 Close-up micrographs of Cyanobacteria (Sy), diatom (Dia), smectite (Sm), heulandite (Heu), and clinoptilolite (Cli), identified based on the characteristic chemistry and the morphology. Note the zeolite surface is partly coated by smectite.

様子が走査型電子顕微鏡観察から明らかになった。すなわち、これらの微生物や鉱物粒子の表面が薄膜で覆われており、かつ、それらを連結するようにシアノバクテリアの長い繊維が織りなしている (Fig.4C)。その薄膜の

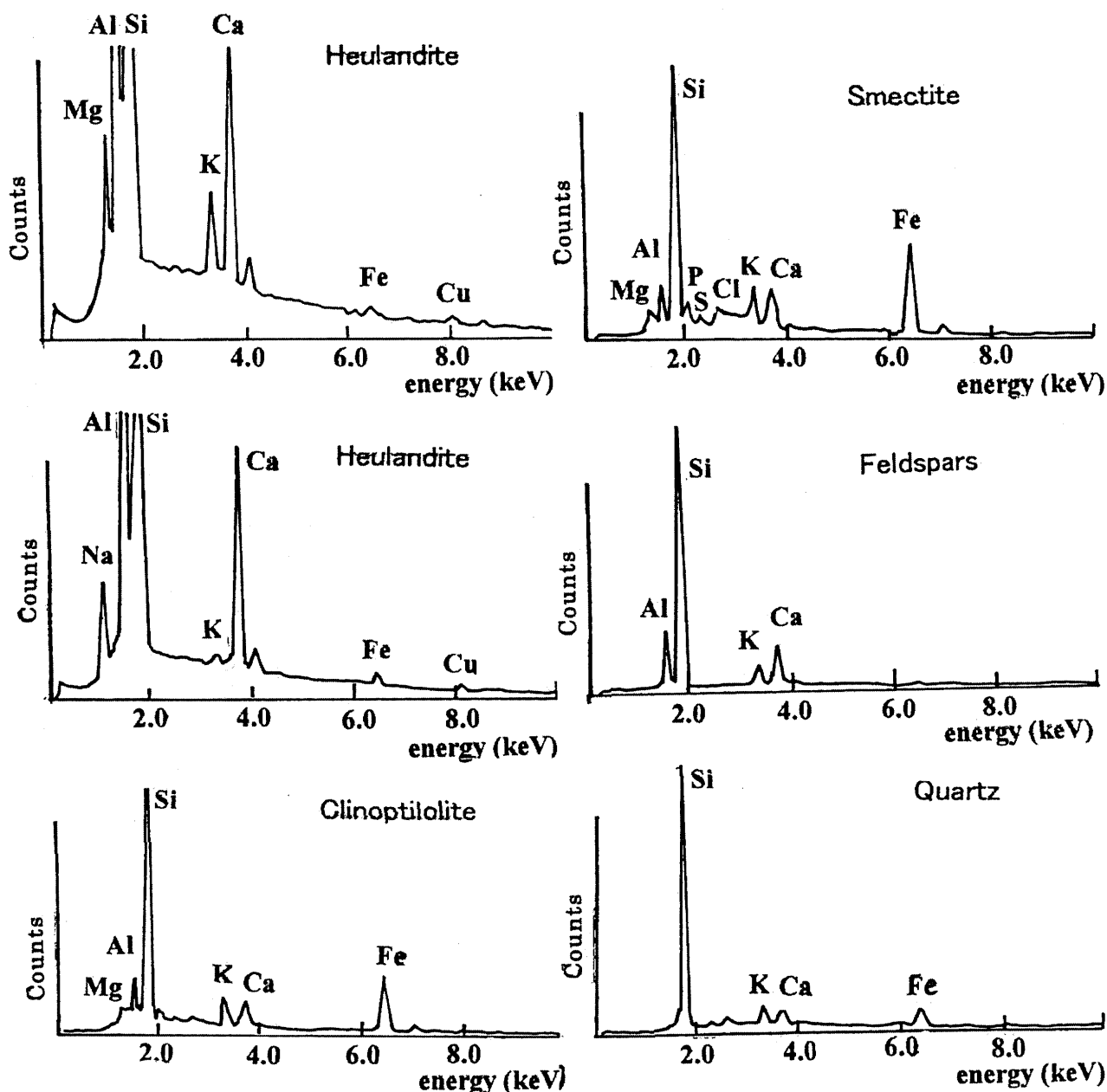


Fig.6 Scanning electron micrographs in Fig. 5 and its energy dispersive point-analysis of each grain found in green microbial mats, indicating the presence of heulandite, clinoptilolite, smectite, feldspars and quartz, respectively.

表面には板状や針状、棒状の粒子も多数存在する (Fig.4C 矢印)。その粒子の拡大写真を Fig.5に、エネルギー分散による点分析結果を Fig.6に示した。数十 $\mu\text{m}$ の直径をもつ板状粒子は Mg, Na, Al, Si, K, Ca を多く含む Heulandite と同定した (Fig.5A, B, C; Fig.6左上2つ)。また、長さ80-100 $\mu\text{m}$ 、直径10 $\mu\text{m}$ の角柱状の粒子は Si と Fe を多く含む Clinoptilolite と同定した (Fig.5C,D; Fig.6左下)。それらのゼオライト粒子の表面や周囲に粘着するように存在する微細粒子の固まりは粘土鉱物のスメクタイトである (Fig.5A, B, C; Fig.6右上)。EDX 分析結果はこの細粒の固まりは Si, Fe を主成分とし、Mg, Al, P, S, Cl など生物起源と思われる元素

を示している。一方、長石や石英などの鉱物にはこのような元素は含まれておらず、バックグランドも低い。長石類や石英はそれぞれ典型的な形態と化学組成を示した (Fig.6 右下2つ)。なお、図には示していないが、Fig.5Aのシアノバクテリア (Sy) は Si を主成分とし、Cl, K, Ca, Fe を伴い、少量の P, S を含有している。これは細胞壁を Si で覆い、生体鉱物化していることを示唆している。同様に、直径数ミクロンの球菌も存在し、高い Si のピークを示すことからケイ酸バクテリアか、または球菌の細胞壁が Si で覆われていることを示唆している。

一方、Fig.7A, B に示したように、緑色バイオマット



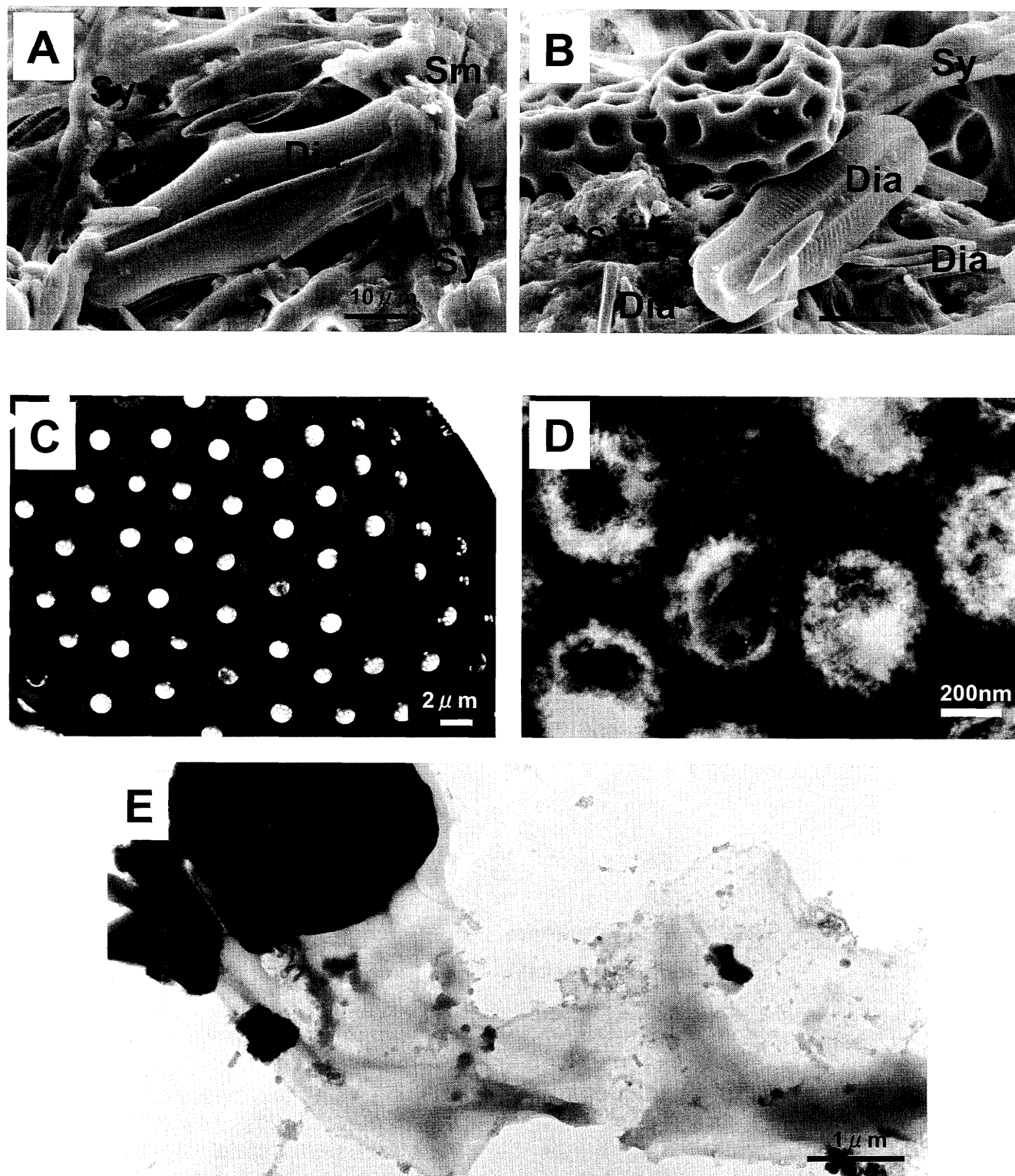


Fig.7 Scanning electron micrographs of diatoms (Dia), such as small *Synedra ulna* and *Pandorina morum*, Cyanobacteria (Sy), and smectite (Sm) (A and B), transmission electron micrographs of diatom septa filling with clay films (C and D) and organic cohesion materials of thin films around bacterial cells (E), showing a thin amorphous coat around diatoms and bacteria in the green microbial mats. Note that coating materials of organic thin films produced by microorganisms are over all particles. Diatom frustule surface almost entirely covered by the smooth smectite films.

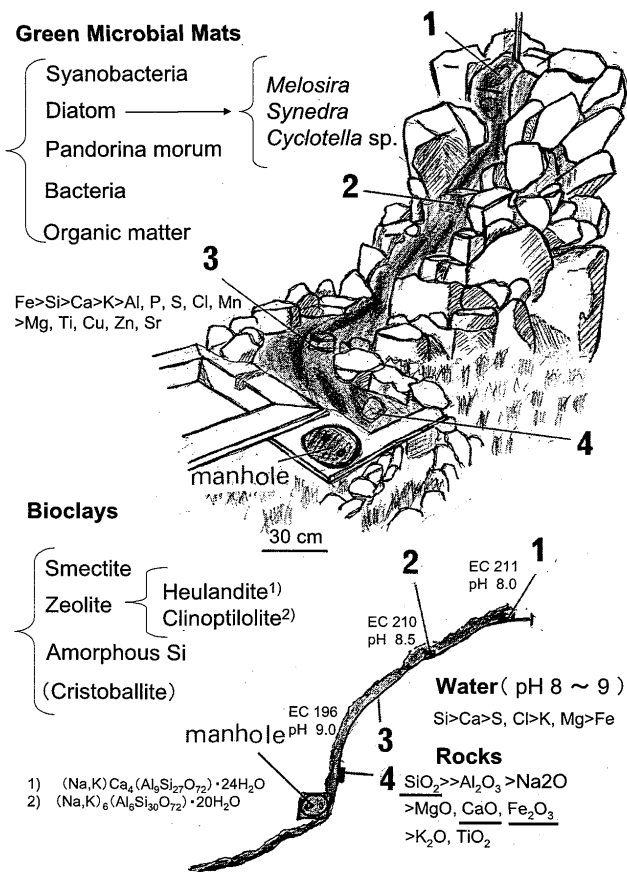


Fig.8 Schematic diagram of formation of green microbial mats on the rocky hill with running water from the top (1) to the bottom (4), while clay minerals (Smectite) and zeolite (Heulandite and Clinoptilolite) were formed under natural conditions within one year. Various kinds of microorganisms, such as Cyanobacteria, diatom and bacteria accelerated weathering reactions of andesite rock (Tomuro-ishi) to produce clays (bioclays), and carry an important role to change water quality within such a short term.

中の珪藻類は左右対象の羽状類であり, *Pinnularia* (ハネケイソウ), *Synedra* (ハリケイソウ), *Cymbella* (クチビルケイソウ) などの淡水種がほとんどである。これらはアルカリ水域を好み, 流水性の種類で占められている。SEMによる緑色バイオマットの観察は, 光学顕微鏡では確認できない小さい藻類 (Sy) や珪藻類 (Dia) や粘土鉱物粒子 (Sm) との共生や密着状態を示している (Fig.7A, B)。長さ数 $\mu\text{m}$ から数十 $\mu\text{m}$ の珪藻類 (*Synedra*) や十数個の細胞が中心部に密集している群体 (*Pandorina morum*) の直径は30-60 $\mu\text{m}$ である (Fig.7B 中央)。それらの珪藻類の周囲にはぎっしりとスメクタイトが充填している。

さらに, 透過型電子顕微鏡で珪藻類の殻を観察すると細孔のふちはシャープではなく溶解した様子を示している。また, 条痕 (細孔) には薄膜が詰まっていることから, 珪藻類の殻が代謝作用により溶解し, スメクタイトの薄膜へと移行していることが示唆される (Fig.7C, D)。珪藻類や球菌の細胞壁とその周囲は薄膜で覆われており, シデロフォア (Siderophore), ポリサッカライド (EPS) などからなるゲル状の粘着物質の存在を示している (Fig.7E)。左上の直径2-3 $\mu\text{m}$ の球状粒子は電子線が透過しないことから, 厚い Si の殻で覆われているケイ酸バクテリア (Silicate bacteria) と考えられる。この粘着物質により岩山からの流水に流されることなく, 石積の戸室石の表面に付着し, 新しい鉱物をその場に二次生産していることが示唆される。

以上, 岩山における4地点の水質測定, 緑色バイオマット中の微生物の観察, それらの化学組成, 微生物により形成された二次鉱物の同定結果を石積みに用いた戸室石の化学組成とともに Fig.8にまとめた。また, この岩山における<水-微生物-岩石>間の相互作用と元素の移動, そしてバイオクレイの形成メカニズムを Fig.9に示した。

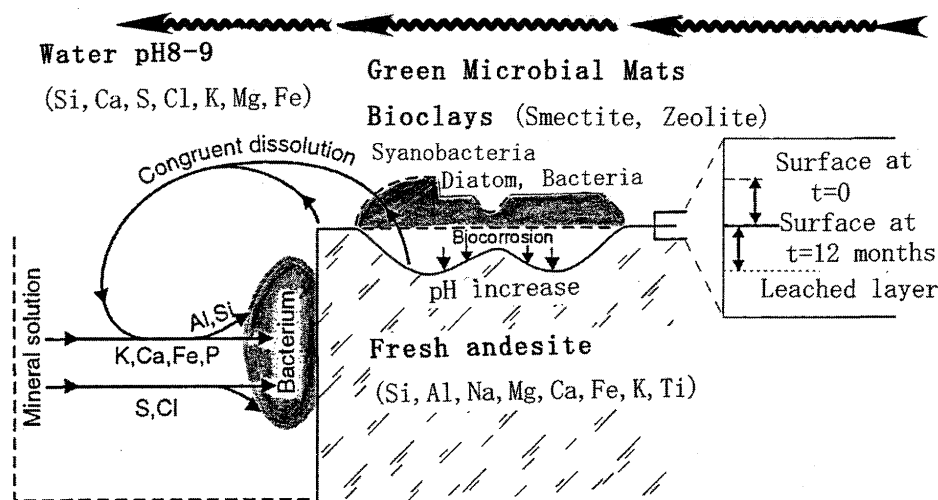


Fig.9 Proposed model for congruent dissolution of the experimentally weathered andesite rock (Tomuro-ishi), showing the biogenic ally controlled element mobility to produce bioclays (smectite and zeolite). The figure was changed after Thorseth (1995).

## 6. 考 察

緑色のバイオマットは bacterial mats, microbial mats, biomats, fur などの呼び方で、淡水、海水、温泉、地表水、ダム湖底、深海底など水の存在する至る所に認められ、かつ、生体鉱物の生成が報告されている。しかし、その生態系に生息する微生物の働きにより、風化作用が進行し、その堆積物中に二次鉱物や粘土鉱物（無機物）が次々と形成されているという認識はまだ浅い。例えば、河川の安山岩の表面が風化により赤褐色のぬめりに覆われ、鉄酸化物で周囲が縁取りされる現象がある。その赤褐色の層において、鉄酸化細菌が鉄イオンを代謝に利用している事実はあまり認識されておらず、赤褐色沈殿物（または堆積物）として無機的に扱われている。また、河川の上流から下流にかけての重金属の減少も＜自浄作用＞や＜イオンの拡散・希釈＞の物理的な現象として扱われている。しかし、その中で隠れた主要な役割を担っているのが微生物の代謝作用である。

本研究で明らかにした安山岩の表面に形成した緑色のバイオマットの役割は、まさに、＜自浄作用＞や＜イオンの拡散・希釈＞が＜水-岩石-微生物の相互作用＞の産物であることを示した。微生物の働きにより、1年間でスメクタイトとゼオライトが形成したのは、微生物の存在があったからであり、微生物は風化を促進する主役であることを明らかにした。これは上水を浄化する方法（緩速濾過処理）と同じように、緑藻類、藍藻類、珪藻類などが自己の成体維持のために、すべて光合成によって必要な炭素源を生産した結果である。珪藻類は主に、*Cocconeis* sp., *Melosira varians*, *Melosira* spp. 附着珪藻類を主とし、いずれも光合成する色素としてクロロフィルを持ち、CO<sub>2</sub>の吸着のみを行う。すなわち、温暖化が懸念される今日、珪藻類はCO<sub>2</sub>を放出しないため、環境修復の面からと、最近ではバイオ燃料（solar energy）として注目されている<sup>12, 13, 20-23</sup>。

本研究において、金沢大学角間キャンパスに戸室山の安山岩（戸室石）で建てられた足湯施設のうち、自然の地下水を流下させた安山岩の岩山に形成した緑色のバイオマットは、築後1年で、粘土鉱物とゼオライトの形成という新しい知見を得た。一方、加温し、塩素消毒している足湯の浴槽の底や壁には2-3ヶ月で濃い緑色のバイオマットが形成し、シアノバクテリア、珪藻類、バクテリアがアラゴナイトやカルサイトの炭酸塩鉱物を細胞壁に形成している。この足湯の中では粘土鉱物やゼオライトは形成しなかったし、地球温暖化の視点からみると、炭酸塩鉱物はCO<sub>2</sub>を排出するので削減には寄与していない。

### 岩山の緑色バイオマットの形成

地下水を流下させた岩山には黒色と緑色のバイオマットが形成し、黒色部にはマンガン鉱物とクリストパライトが、緑色部には粘土鉱物（スメクタイト）とゼオライ

ト（Heulandite, Clinoptilolite）の形成が認められた。一方、水質は、足湯、岩山ともにpH 8-9とアルカリ性であり、附着性の微生物がイオンを取り込み、元素を固定し、それぞれ異なる生体鉱物化作用を行っていることが明らかになった。同じ水源の水であっても、温度、流速、塩素の有無など微環境の違いで生成する生体鉱物が全く異なることを示した。淡水中の微生物による炭酸塩鉱物の形成はかなり一般的であるが、本研究結果のスメクタイトとゼオライトが微生物の代謝作用により安山岩の表面で形成されたことは、初めての報告である。両鉱物はともに高いアルカリまたはアルカリ土の高い陽イオン交換容量を示すので、今後、汚染水の浄化作用（バイオレメディエーション）や放射性廃棄物処理を考える上で重要な知見である。実際にClinoptiloliteは鉱山や高速道路でのZn, Cu金属イオンを吸収することが報告されている<sup>24</sup>。また、アルカリ湖ではClinoptiloliteが、火山ガラス、粘土鉱物（モンモリロナイト）、オパール、長石類、石英をともなって産出している<sup>25</sup>。本研究における岩山に形成した緑色バイオマットは、一般河床の石礫に付着する“水垢”を構成する代表的藻類でもあり、水質浄化に重要な役割を持ち、水生動物（アユなど）の主要な飼料ともなるものである。それぞれの水域には、その水質に適応した特徴的な珪藻類が出現するので、その種類により水質判定や環境状態の把握が可能である。特に、今回、岩山の緑色バイオマットに認められた*Pandorina*属（Fig.7B）は、湖沼や水たまりにごく普通に見られる種類であるが、緩速濾過池や塩素による前処理を行わない急速濾過池の水の中にもみられる種類である。当然、塩素消毒している足湯の生態系と自然水のかげ流しの岩山とは生態系が異なり、生成する生体鉱物も異なる。

塩素消毒に使用される次亜塩素酸（HOCl）は水溶液中で次亜塩素酸イオン（ClO<sup>-</sup>）と平衡にあり、両方の存在比はpHによって決まる。化学分析値を伴った殺菌効果試験は、強酸性電解水の規格基準内（pH 2.2-2.7）であれば、流水、貯水の調整方法に関係なく、有効塩素量20 mg/Lで即効的な殺菌効果を示す<sup>17</sup>。しかし、pHが中性に近づくにつれて、即効的な殺菌に必要な塩素量が多くなる。従って、共存する塩濃度の増加にともない高pH側へ移行することが確認されている。本研究における井戸水は1991, 1998, 2005年はpH 8.0-8.1であったので、現在の足湯や岩山のpHは8-9とアルカリ性側に変化しており、従って、足湯における塩素消毒の即効的殺菌効果の有効性は認められない。一方、自然水の流下する岩山のバイオマットには珪藻類やバクテリア、粘土鉱物、ゼオライトが形成しており、地下水の緩速濾過装置と見ることもできる。

### <水-微生物-岩石>相互作用

バクテリアによる水の浄化作用が高い効果をあげるメカニズムの実験が多く行われている。例えば、

Vandevivere et al.<sup>26)</sup> は斜長石の粉末とバクテリアを用いた溶解実験を行い、バクテリアを入れた溶液での Si の溶解濃度がバクテリアを入れないものよりも31倍高いことを報告している。また、Lee and Fein<sup>27)</sup> はギブサイトの粉末1gと *Bacillus subtilis* を栄養分の少ない中性の0.1M NaCl 溶液 250ml に入れて、10日間室内実験を行ったところ、Al の濃度がバクテリアを含まない実験より約30倍高かったことを示している。さらに、花崗岩中の斜長石のエッチピットの実験でも、バクテリアを入れると2.4倍多く浸食されると報告している<sup>28)</sup>。これらの実験はいずれもバクテリアの生存に必要な Fe, K, Ca などをすべて岩石から取り入れていることを示している。バクテリアは鉱物表面に付着し、生存に必要な元素を直接取り入れ、水のある限り実験終了まで生き延びる。本研究における実験結果を Table 1 に示したが、戸室石を井戸水に24時間浸す実験で、Si (4%), Ca (2%), Fe (0.1%) が水中に溶け出した結果と一致している。すなわち、バクテリアが井戸水からイオンを取り込み固定するだけでなく、石積や浴槽に使った戸室石からも微生物はイオンを供給されており、これはまさしく持続可能なバイオマット形成システムと言える。この時、バクテリアが出す有機酸、特にシュウ酸 (oxalic acid) がケイ酸塩鉱物の溶解速度を早める重要な要因になっている。鉄酸化細菌やイオウ酸化細菌が存在することで反応が加速され、鉱物中の金属類も一緒に溶出してくる。1mM のシュウ酸に対するケイ素の溶解速度は pH3 の溶液では2-5倍速く、中性では2-15倍早いと Barker et al.<sup>29)</sup> は報告している。また、珪藻類の殻もケイ酸バクテリア (Silicate bacteria) が出す粘着物質のために溶解し<sup>30,31)</sup>、石英の粒子すらバクテリア (*Chondrosia reniformis*) の活動により8日で溶解しエッチピットが多数認められ、かつ、粒径も小さくなる<sup>32,33)</sup>。さらに、このケイ酸バクテリアは大気中のチリからさえも栄養分を取り込んで成長している<sup>34,35)</sup>。

すなわち、この一年間で、岩山の微生物が出すシュウ酸により戸室石中の造岩鉱物がアルカリ性の pH 8-9 の環境下で、急速に Si をはじめとして Ca, Fe, K などを溶解させた結果、常温、常圧下で、1年間で岩山の緑色バイオマット中に、スメクタイトと2種類のゼオライト (Heulandite:  $(\text{Na,K})\text{Ca}_4(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  および Clinoptilolite:  $(\text{Na,K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ) を形成したと言える。さらに、Fig. 7E に示したようなバクテリアの細胞壁にある鉄のキレート物質であるシデロフォア (Siderophore) や多糖類物質である細胞壁ポリサッカライド (EPS) および酵素も鉱物中の Si の溶解速度を早め風化を促進する<sup>3, 22, 29)</sup>。また、Dong et al.<sup>36)</sup> は砂岩から取り出したイライトとバクテリア (*Shewanella putrefaciens* CN32) を pH 7 の条件下で、30日間培養した結果、バクテリアの細胞を覆っているイライトの結晶構造が分解することを透過型電子顕微鏡で明らかにした。バクテリア細胞に触れている側の粘土は非晶質に

なっており、外側の粘土は格子像を保っている。

これらの反応は培養実験や自然界の河川のみならず pH 8 の深海底の玄武岩の表面で、かつ、低温条件下でバイオクレが形成されている。例えば、Zeolitic Claystones (montmorillonite, phillipsite, palagonite) は玄武岩ガラスからも palagonite, smectite, zeolite, hydroxides, calcite, aragonite, opal, gypsum とともに生成することが報告されている<sup>37)</sup>。粘土鉱物やゼオライトの低温条件下での形成には pH, Eh, イオン強度, 酸素の拡散に加え、微生物活動が自生鉱物を作り出すことが知られている<sup>38,39)</sup>。一方、玄武岩ガラスとバクテリアを室温、pH 8.0-5.8 の条件下で394日反応させた実験でも、Si を除くすべての陽イオンが岩石表面から溶脱し、ガラスのふちには新しいバクテリアが繁殖していた<sup>11)</sup>。これらの研究結果はいずれも従来言われて来た<水-岩石>の相互作用だけではなく、微生物が加わった<水-岩石-微生物>の相互作用により、粘土鉱物などの二次鉱物形成に大きく関わっていることを示している。

#### バイオクレの生成メカニズム

本研究において、<安山岩-地下水-微生物>の相互作用で、1年後にはスメクタイトとゼオライトが結晶化した。バイオマットの主成分 (Fe>Si>Ca>K>Al, P, S, S, Cl, Mn) は安山岩と地下水から取り入れられたことが明らかである。ここで、岩山を流れる地下水は解放系であるので持続可能な反応が起こっている。また、微生物の生存に欠かせない必須元素 (K, Ca, Fe, S, Cl) も水および岩石の化学成分に由来する (Fig. 9)。微生物が光合成をし、代謝活動を行うことで細胞中にこれらの元素の濃集が起こる。さらに、Si については珪藻類の殻壁の原料となる他、Fig. 7 で示したように粘液の固まり (pad) や茎 (stalk)、多糖類 (キチン質) などの有機物でしっかりと固着して群体を作る。珪藻類の網目構造 (alveoli) における細孔 (pores) は栄養分の吸収と排泄などのフィルターの役割を担っているため、粘土の被膜も形成されやすいと考えられる (Fig. 7C, D and E)。同様に、Si の取り込みと濃集はシアノバクテリアやバクテリアによっても行われることが早くから多くの研究者によって報告されている。このような濃集は細胞の構造ポリマー中において、溶出したイオンと陰イオンのカルボキシル基またはホスホリル基グループとの間で静電気による相互反応が生じ、細胞壁表面に金属イオンが濃集する。反応初期には多種多様な微生物が異なる元素を濃集するが、培養 394日以降は、限られた一族が優先種となり、均一化される<sup>11)</sup>。

本研究においても、電子顕微鏡観察によりスメクタイトの薄膜は有機質の粘着物質や珪藻類の細孔、二次鉱物の表面に付着して生成していることが明らかになった。一方、ゼオライトは独立した板状や長柱状の単体で存在しているように見える (Fig. 5)。ここで、微生物活動で安山岩からイオンの溶脱が生じている収支を考えること

が重要である。常温、常圧、1年間以内の条件下で、ゼオライトの形成が生じた化学成分の収支は、物理化学的に溶解した成分の沈殿では説明できない (Table 2, 4)。安山岩から溶け出したイオンは水中に流出したのではなく、岩石表面のバイオマット中の細菌や細胞外ポリマー中に保持されていると考えられる<sup>40)</sup>。本研究における緑色バイオマットのXRF化学分析値 (Table 4A) は、有機物中に様々なイオンが豊富に収納されていることを示唆している。今後、これらの金属イオンは、細菌による生体鉱物化作用が進行して行く中で二次鉱物生産に使用される。これらの化学成分から新しい鉱物が形成される時に、細菌細胞はその形成場を提供すると考えられる (Fig.9)。実際に、多くの研究者が生体鉱物の形成について、この細胞外粘着物質 EPS の役割について報告している<sup>41-45)</sup>。特に、ケイ酸細菌、珪藻類、スポンジ類、シアノ細菌はその代謝作用により産出した粘着物質やシュウ酸により岩石や鉱物表面から Si を溶出させ、新たにアルミノ珪酸塩鉱物を作り出している<sup>29-34, 46, 47)</sup>。本研究結果からも Fig.7D に示したように、珪藻類の殻表面や細孔内部が細菌による侵蝕を受けて風化し、フレーク状のス멕タイトの鱗片の形成が認められた。

### バイオクレーのイオン交換

鉱物の分解や沈殿のメカニズムは、自然環境における <鉱物-水> 反応に加え、その場に生息する細菌の存在が反応速度を相当早める<sup>36)</sup>。実際に、ス멕タイトと細菌の共存は、ス멕タイト構造中の Fe (III) を微生物が還元し、鉱物の転移を起こすことが知られている。*Shewanella oneidensis* は乳酸塩を植え付ける電子媒体として働き、ス멕タイト中の Fe (III) が電子受容体として働く。このとき生きている細菌がス멕タイトとともに鉱物の分解を促進する。ス멕タイトからイライトに変化する際の微生物の働きは石油の開発にとって重要である。なぜならば、微生物はス멕タイトを溶かしてス멕タイト-イライト反応を加速させ、石油貯留層を形成するからである<sup>48)</sup>。

海底や陸上の水底の堆積物は、その上を新しい堆積物が覆うため、埋没して行くと圧力が加わり、かつ、地下温度勾配により温度も高まって、堆積物中の火山ガラスはゼオライトや粘土鉱物に変わることが一般に知られている。本研究結果は、淡水、常温、常圧、厚さ 1 cm 以下のバイオマット中にス멕タイトとゼオライトが形成された点が重要である。天然のゼオライトには種類が多いが、その中でもクリノプチロライトとモルデナイトを主成分とするゼオライトは、高い陽イオン交換容量を示し、また、交換性塩基の含有も大きい。ゼオライトの中の Na と Ca がすべて交換性イオンとして存在すると仮定すれば、ゼオライトの陽イオン交換容量は Al イオンの数に相当する。すなわち、ゼオライトの陽イオン交換容量は  $\text{SiO}_4$  中の Si の一部の Al による置換に起因する

ものと考えられている。

本研究結果の Table 3, 4 で示した岩山の上から下にかけての水の pH, EC の変化やバイオマット中の Al, Si, Ca の変化は、Table 2 に示した戸室石が地下水に触れることで、Si, Ca, Fe イオンが溶脱し、ス멕タイトやゼオライトを形成するに十分なイオン量の移動と考えられる。その時、バイオマット中のシアノ細菌、珪藻類、細菌などの微生物の代謝産物であるシュウ酸、シデロフォア、ポリサッカライドがこの反応を促進し、1年以内にス멕タイトとゼオライトを形成した (Fig.8)。

バイオマットのイオン交換能と鉱物形成能力は上水の浄化、病原菌やその代謝産物の吸収・吸着および活動の抑制など多方面で役立つことを示唆している。また、クリノプチロライトは耐酸性の高いゼオライトであるので、酸性の水やガスの吸着、硬水軟化剤としても利用でき、Cd, Cu などの重金属イオンの吸着除去にも効果があると考えられる。さらに、ゼオライトやス멕タイトの土壌改良能力、肥料成分保持力、脱臭能力は古くから各方面で応用、利用が進んでいる。近年の最も重要課題の一つである放射性廃水処理にクリノプチロライトを用いる研究が非常に多く報告されているが、粒子の崩壊が起こりやすく、プロセスに問題がある<sup>49)</sup>。本研究のように、微生物が形成したス멕タイトやゼオライトは流れのある水中でも崩壊しない堅い天然ゼオライトであり、持続可能かつ短期間、低コストで安全に処理できる可能性が期待される。

## 7. まとめ

金沢大学角間キャンパスに安山岩 (戸室石) を使用したバイオマット形成実験施設が2007年4月に建設された。実験開始後3ヶ月で加温している足湯の浴槽のバイオマットにはカルサイトとアラゴナイトが生成した。一方、地下150mの井戸水を自然流下している岩山の緑色のバイオマットには、シアノ細菌、珪藻類、細菌の関与で結晶度の高いス멕タイトとゼオライトが1年後に形成した。その形態と化学組成からゼオライトは Heulandite と Clinoptilolite と同定した。これらの生体鉱物は pH8-9 のアルカリ性条件下で、微生物が代謝活動により産出するシュウ酸や多糖類の粘着物質が安山岩から Si, K, Ca, Fe などのイオンを溶解し、ス멕タイトやゼオライトを形成した。微生物の存在と働きにより <水-岩石-微生物> の相互作用が促進され、容易に二次鉱物が形成することを示した。

## 謝 辞

足湯建設に際し、多くの方々や企業から経済的、精神的にご支援いただいた。金沢大学の奥野正幸教授、(株)日さくの故白石秀一氏には終始、温かいご支援とご配慮

を賜った。金沢大学大学院地球環境専攻の馬場奈緒子氏、佐藤和也氏、森谷匡氏にはデータの収集、田崎史江氏には足湯の清掃や図表作成等技術的な面でお世話になった。Ms. Keely Brandonには英語の助言をしていただいた。以上の方々に厚くお礼申し上げる。

## 引用文献

- 1) Winker, E. M. (1994) *Stone in architecture: Properties, durability* (2<sup>nd</sup> ed.). pp. 313. Springer-Verlag, Germany.
- 2) 田崎和江 (1997) バイオマット：身近な生物がつくる生体鉱物 橋本確文堂 石川 91頁.
- 3) 上島雅人・田崎和江 (1998) 粘土科学, 38, 68-82.
- 4) 宋 苑端・松倉公憲 (2008) 地形, 29, 313-328.
- 5) Tazaki, K. (1999) *Episodes*, 22, 21-25.
- 6) 上島雅人・茂木賢一・田崎和江 (2000) 粘土科学, 39, 171-183.
- 7) 朝田隆二・田崎和江 (2000) 粘土科学, 40, 24-37.
- 8) Tazaki, K., Morikawa, T., Watanabe, H., Asada, R. and Okuno M. (2006) *Clay Science*, 12, 245-254.
- 9) Tazaki, K. (2006) Clays, microorganisms, and biomineralization. In; *Handbook of clay science* (Bergaya, Theng and Lagaly eds.), pp.477-497, Elsevier, Netherland.
- 10) Colwell, R. R. and Grims, D. J. 編, 遠藤桂子, 清水潮 (2004) 培養できない微生物たち 学会出版センター 東京 329頁.
- 11) Thorseth, I. H., Furnes, H., and Tumyr, O. (1995) *Chemical Geology*, 119, 139-160.
- 12) Barton, H. A., Spear, J. R. and Pace, N. R. (2001) *Geomicrobiology Journal*, 18, 359-368.
- 13) Jones, E. J. P., Nadeau, T. L., Voytek, M. A. and Landa, E. R. (2006) Role of microbial iron reduction in the dissolution of iron hydroxysulfate minerals. *Journal of Geophysical research*, 111, 1012-1020.
- 14) 粕野義夫 (1993) 石川県地質誌 pp.28-30. 石川県北陸地質研究所 石川.
- 15) 白石秀一, 高橋直人, 霧島康浩, 田崎和江 (2005) 粘土科学 44, 176-190.
- 16) 北戸丈晴, 田崎和江 (1996) 北陸地質研究所報告 5, 311-325.
- 17) 大森豊明 (2006) 水：基礎, ヘルスケア, 環境浄化, 先端応用技術, pp.256-257. 技術教育出版社 東京.
- 18) 森谷匡 (2007) 金沢大学理学部地球学科, p.45. 卒論研究 (未発表).
- 19) 日本水道協会 (2001) 上水道における藻類障害：安全で良質な水道水を求めて, 上水試験方法 p.155. 日本水道協会, 東京.
- 20) 工藤勝弘, 河上知行, 山田 正 (2004) ダム貯水池内における栄養塩および植物プランクトンの挙動について. 水門・水資源学会誌, 17, 134-149.
- 21) Hebbing, Y., Schaeffer, P., Behrens, A., Adam, P. et al. (2006) *Science*, 312, 1627-1631.
- 22) 田崎和江, 白木康一, 今西弘樹, 朝田隆二, 脇元理恵, 佐藤和也 (2007) 粘土科学 46, 46-60.
- 23) Kanan, M. W. and Nocera, D. (2008) *Science*, 321, 1072-1075.
- 24) Li, L. Y., Chen, J. R., Grace, K., Tazaki, K., Shiraki, K., Asada, R. and Watanabe, H. (2007) *Water Air Soil Pollut*, 180, 11-27.
- 25) Gottari, G. and Galli E. (1985) *Natural Zeolites*. pp. 409, Springer-Verlag, Berlin.
- 26) Vandevivere, P., Welch, S. A., Ullman, W. J. and kirchman, D. L. (1994) *Microbial Ecology*, 27, 241-251.
- 27) Lee, J. U. and Fein, J. B. (2000) *Chemical Geology*, 166, 193-202.
- 28) Song, W., Ogawa, N., Hatta, T., Oguchi, C. T. and Matsukura, Y. (2007) *Catena*, 70, 275-281.
- 29) Barker, W. W., Welch, S. A., Chu, S. and Banfield J. F. (1998) *American Mineralogist*, 83, 1551-1563.
- 30) Bennet, P. C., Rogers, J. R. and Choi, W. J. (2001) *Geomicrobiology Journal*, 18, 3-19.
- 31) Westall, F. and Rince, Y. (1994) *Sedimentology*, 41, 147-162.
- 32) Westall, F., Boni, L. and Guerzoni, E. (1995) *Paleontology*, 38, 495-528.
- 33) Bavestrello, G., Arillo, A., Benatti, U., Cerrano, C. (1995) *Nature*, 378, 374-376.
- 34) Dai, Q., Diyong, F., and Deng, J. (2008) *ACTA GEOLOGICA SINICA*, 82, 1045-1049.
- 35) Monty, C. V., Westall, F. and Gaast, S. V. D. (1991) *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, 114, 685-710.
- 36) Dong, H., Kostka, J. E. and Kim, J. (2003) *Clay and Clay Minerals*, 51, 502-512.
- 37) Iyer, S. D., sudhakar, M. and Das, P. (2007) *ACTA GEOLOGICA SINICA*, 81, 756-770.
- 38) Banerjee, R. and Iyer, S. D. (1991) *Mar. Geol.*, 97, 413-421.
- 39) Fisket, R. M., Giovannoni, S. J. and Thorrseth, J. H. (1998) *Science*, 281, 978-980.
- 40) Fyfe, W. S. (1987) From molecules to planetary environments: understanding global change. In: W. Stumm (Ed.), *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes at the Particle-Water Interface*. pp. 495-508, Wiley, New York.
- 41) Beveridge, T. J. and Fyfe, W. S. (1985) *Can. J. Earth Sci.*, 22, 1893-1898.
- 42) Tazaki, K., Ferris, F. G., Wiese, R. G. and Fyfe, W. S., (1992) *Chem. Geol.*, 95, 313-325.
- 43) Tazaki, K., Okuno, M., Furumoto, M. and Watanabe, H. (2006) *Material Science & Engineering*,

- C26, 617-623.
- 44) Tazaki, K. and Asada, R. (2007) Geomicrobiology Journal, 24, 477-489.
- 45) Tazaki, K., Asada, R., Watanabe, H., Shiraki, K., Iwai, T., Wakimoto, R., Songo, M. A. M. and Muhongo, M. (2008) Science Reports of Kanazawa University, 52, 1-26.
- 46) Westall, F. (1994) Darmstadter Beitrage zur Naturgeschichte, Heft 4, 29-43.
- 47) Likhoshway, E. V., Sorokovikova, E. G., Belkova, N. L. (2006) Doklady Biological Sciences, 407, 201-205.
- 48) IODP (2001) Earth, oceans and life. pp.110, Washington.
- 49) 原 伸宣・高橋 浩 (1975) ゼオライト：基礎と応用 p.330. 講談社 東京.