

論文

井戸の周囲に形成したバイオマット中の粘土鉱物とリン酸塩鉱物

ABM. ラフィクル イスラム*・白木康一**・宮田浩志郎*

小路奈々絵*・藤沢亜希子*・田崎和江**

*金沢大学大学院自然科学研究科

**金沢大学理学部地球学教室

***〒920-1192 金沢市角間町

Clay Minerals and Phosphates Found in Biomats by the Side of the Well

ABM. Rafiqul ISLAM*, Koichi SHIRAKI**, Koshiro MIYATA*

Nanae KOJI*, Akiko FUJISAWA* and Kazue TAZAKI**

*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

**Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa University

***Kakuma, Kanazawa, 920-1192 Japan

Abstract

Vivianite ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), an iron phosphate mineral has been identified in biomats produced around As polluted tube-well, which is used for drinking water in Hazigonj, Chandpur, Bangladesh. The As polluted groundwater and biomats (brown, green and gray) were analyzed by ED-XRF, XRD and optical microscopy, complimented with SEM-EDX. The biomats are composed mainly of metabolically active microorganisms such as coccus, bacillus and filamentous types of bacteria and algal filaments. A small amount of As accumulation in biomats is evidenced by SEM-EDX. Furthermore, X-ray powder diffraction patterns revealed that the formation of vivianite in different colored biomats (brown, green, brown and gray), which is a secondary mineral composed mainly of P and Fe, in association with quartz, feldspars, illite, chlorite and cordierite. Vivianite possibly contains a small amount of As by isomorphic substitution for P, resulting solid solution of symplectite. The microorganisms may play an important role in mineralization of iron phosphates.

Key words: Biomats, microorganisms, vivianite, symplectite, As-polluted groundwater.

1. はじめに

地球の地殻、水圏、大気圏の至るところに微生物が生息し、物質の循環に関与している^{1,2)}。特に微生物は、水圏において、Fe, Mn, Zn, Pb, Cu といった重金属を選択的に細胞内外に取り込み、さまざまな生体鉱物を作ることが知られている³⁻⁵⁾。また、一般の高等生物にとって有害と考えられている重金属元素をも積極的にとり込む微生物の存在は、汚染環境の修復（バイオレメディエーション）の視点からも注目されている⁶⁾。

一方、リン酸塩鉱物は一般に湖沼堆積物中に広く認められるが、その一種である藍鉄鉱（Vivianite） $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と粘土鉱物（イライト、緑泥石）がバングラデシュ、チャンドプール州、ハジゴン地区の As に

汚染された井戸の周辺に形成したバイオマットに認められた。なお、その井戸水には 2~3.5 ppm の As が含まれている⁷⁾。黄褐色、緑色、灰色のさまざまな色をもつバイオマットについて観察・分析を行った結果、いずれのバイオマット中にも藍鉄鉱と粘土鉱物が含まれており、桿菌、球菌、糸状菌、藻類などの微生物も生息していた。これらの微生物は As が多く含まれる井戸水中で、P と Fe を濃集するプロセスにおいて重要な役割を担っていることが示唆される。藍鉄鉱族に属する鉱物の間の固溶体系列はバイオレメディエーションあるいは解毒作用を考える上で有効である。本研究では、バングラデシュの井戸周辺にみられる P と Fe を含むバイオマットの実態について微生物学および鉱物学的に検討をおこなったので報告する。

2. 試料および方法

2.1. 試料

バングラデシュのチャンドプール州、ハジゴン地区における4つの井戸について、2001年2月11～14日に調査を行った。調査地は Fig. 1 に示した①～④の場所であり、標高1～2 m の低地である。8月の雨期には、その地域を流れるダカティア (Dakatia) 川が川幅いっぱいに流れ、しばしば村の中にも水が入り、住民はボートを使用して移動する。一方、2月の乾期には、水はほとんどなく、河床の泥～砂のアルビアンソイルが顔を出す⁷⁾。住民が飲料水として使用している井戸の深さは各々23, 24, 29, 27 m であり、井戸水の色は無色透明であるが、有機物臭が強い。その井戸の周囲には黄褐色 (location ①)、緑色 (location ②)、黄褐色 (location ③)、灰色 (location ④) のバイオマットが形成されている。Fig. 1 に示した4地点より採取した井戸水およびバイオマット試料について、下記の測定、分析および観察を行った。

なお、この地域の住民には、皮膚病 (メラノシス) が多く、インタビューによれば、location ③ において、22名中12名が患者であり、尿、つめ、毛髪中のAsの含有量が高かった⁷⁾。

2.2. 分析方法

2.2.1. 水質測定

バングラデシュ、チャンドプール州、ハジゴン地区の4ヶ所で採取された井戸水は、現地ではAsおよび Fe^{2+} のバックテストを行った。その結果、この4ヶ所の井戸水中には2～3.5 ppm のAsと、0.5～2 ppm の Fe^{2+} を含んでいた。なお、このAsの含有量は PO_4 を取り除いた後に行ったバックテストの値である。また、井戸水はクーラーボックスに入れて研究室に持ち帰り、採取してから10日後の2001年2月24日に、pH (水素イオン濃度)、Eh (酸化還元電位)、EC (電気伝導度)、DO (溶存酸素量) の測定を行った。それぞれの測定には、HORIBA カスタニー-LAB pH メーター-D-12、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、HORIBA ハンディ溶存酸素メーター-OM-12 を用いた。なお、Ehは水素イオン電極の値に換算した。

2.2.2. エネルギー分散型蛍光X線分析 (ED-XRF)

井戸水の溶存元素およびバイオマットの化学組成を知るために、エネルギー分散型蛍光X線分析装置 (ED-XRF) (JEOL JSX-3201, Rh-K α 線源) を用いて、加速電圧30 kV でFP-バルク法により定性分析および半定量分析を行った。井戸水およびバイオマット試料は全て自然乾燥した後、乳鉢で粉末にし、真空状態で分析した。

2.2.3. X線粉末回折分析 (XRD)

location ①～④のバイオマット試料を風乾し、メノウ乳鉢で粉砕したものをX線粉末回折分析に用い含有鉱

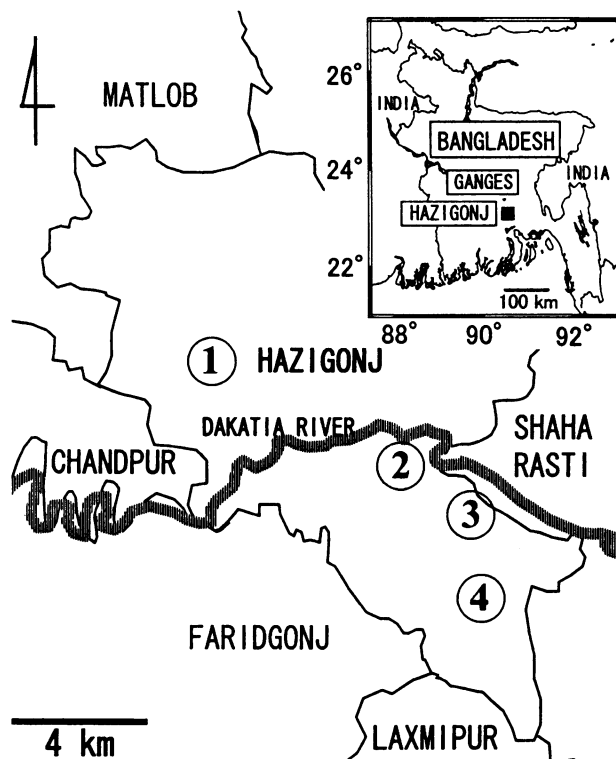


Fig. 1 Locality map of the study area showing sampling locations (① Dherra, ② Noadda, ③ Raycho and ④ Barkul) at Hazigonj in the district of Chandpur, Bangladesh.

物を同定した。バルク試料をアルミニウムホルダーに充填し、不定方位試料として回折プロファイルを測定した。これらの試料は14Å, 10Å, 7Å に粘土鉱物の反射を示すため、さらにエチレングリコール (EG)・加熱・塩酸による処理を行って、スライドガラス上に定方位試料を作成し、回折プロファイルを測定した。EG処理は二枚のスライドガラスの間にEGを加えてペースト状にした試料を挟み、すり合わせることで強制的に配向させた。加熱はスライドガラス上の配向試料を各温度 (120°C, 200°C, 以後100°C刻みで900°Cまで) で1時間ずつ加熱し、空冷したものを測定した。塩酸処理は6N塩酸溶液中に風乾・粉砕した試料を分散させ1時間加熱後、濾過・洗浄し試料を回収後、定方位試料とした。

測定に用いた装置は Rigaku RINT2200 (水平ゴニオメーター) で、CuK α 線 (1.5418Å) を使用した。加速電圧: 40 kV, 電流: 20 mA, スリット系は発散: 1/2° - 散乱: 1/2°, 受光: 0.3 mm を用いた。スキャンモードはステップスキャンで固定時間1もしくは2秒、ステップ幅: 0.03° による。

2.2.4. 微分干渉光学顕微鏡および蛍光顕微鏡観察 (DAPI 染色)

バイオマット中の微生物および鉱物を落射蛍光顕微鏡 (Nikon OPTIPHOT-2/LABOPHOT-2; 落射蛍光顕微装置 EFD-3 および透過型微分干渉装置 NTF-2A) で観察した。なお、DAPI (4', 6-diamido-2-phenylindole) 染色した試料を用いて、紫外線フィルター (UV-1A)

を通して観察した。この観察により細胞の DNA が青色を呈し生息する微生物を確認した。

2.2.5. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察およびエネルギー分散分析 (EDX)

各地点のバイオマット表面の微細構造、微生物、鉱物の存在を知るため、走査型電子顕微鏡 (SEM) (JEOL JSM-5200LV) を用いた。構成元素は、走査型電子顕微鏡に取り付けたエネルギー分散型分析装置 (EDX)

(PHILLIPS EDAX PV 9800 EX) を用いて分析した。加速電圧は 15 kV および 25 kV で観察および分析を行った。なお、室温で風乾したバイオマット試料は、両面テープで接着し、炭素蒸着をした後に、SEM-EDX 観察を行った。

3. 結果

3.1. 水質測定結果

バングラデシュ、チャンドプール州、ハジゴン地区の 4 ヶ所の井戸は、互いに 2~10 km 離れており、深さは 23~29 m である。その 4 ヶ所の井戸水の pH は 7.2~7.4 と一定した値を示した (Table 1)。また、Eh も 404~489 mV と一定した値を示し、酸化状態であった。なお、DO (1.7~4.9 mg/l) と Eh の値とは正の相関関係がみられた。すなわち、Eh が一番低い location ①は、DO

Table 1 Groundwater quality in four locations of Hazigonj in Chandpur, Bangladesh.

Location	pH	Eh (mV)	EC (mS/cm)	DO (mg/l)	WT (°C)
① Dherra	7.2	404	2.8	1.7	21.1
② Noadda	7.2	489	0.5	4.9	21.1
③ Raycho	7.4	431	1.7	3.8	21.1
④ Barkul	7.2	459	0.5	3.7	21.1

Eh: electrode potential vs. standard hydrogen electrode.
EC: electric conductivity.
DO: dissolved oxygen. (measured on 24th Feb. 2001)

Table 2 ED - XRF analyses of groundwater and biomats collected from location ①, ②, ③ and ④ of Hazigonj in Chandpur, Bangladesh.

Elements	location ①		location ②		location ③		location ④	
	Water	Brown Biomats	Water	Green Biomats	Water	Brown Biomats	Water	Grey Biomats
Na	34.8	n.d.	32.9	0.6	33.4	n.d.	8.7	n.d.
Mg	11.3	1.4	27.4	1.8	14.4	1.3	11.6	1.2
Al	0.3	3.0	0.1	8.4	0.3	3.3	n.d.	4.3
Si	4.1	19.3	24.1	51.2	6.3	23.2	25.5	23.3
P	0.3	4.5	4.8	2.8	1.3	4.4	1.3	5.8
Cl	40.6	n.d.	n.d.	n.d.	35.6	n.d.	n.d.	n.d.
S	n.d.	1.8	1.6	1.1	n.d.	3.6	n.d.	2.8
K	1.6	5.0	2.9	8.0	3.7	9.2	13.0	6.9
Ca	7.0	17.3	6.3	7.4	5.0	17.0	38.7	12.5
Ti	n.d.	1.5	n.d.	2.5	n.d.	3.0	0.7	3.4
Mn	n.d.	0.9	n.d.	0.3	n.d.	1.3	n.d.	2.7
Fe	tr.	44.4	0.1	18.0	tr.	24.2	0.2	31.2
Zn	n.d.	0.4	n.d.	n.d.	tr.	0.2	0.1	0.7
As	tr.	0.5	tr.	tr.	tr.	0.2	0.3	0.5
Sr	tr.	0.2	n.d.	n.d.	tr.	0.1	0.1	0.2
Total	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

n.d.: not detected.
tr.: trace.

も一番低く、1.7 mg/l を示し、Eh が一番高い location ②は DO も一番高く 4.9 mg/l であった。しかし、EC は、Eh-DO とは逆の相関を示した。すなわち Eh-DO が一番低い location ①で、最も高い EC 値 (2.8 mS/cm) を示した。

3.2. ED-XRF 分析結果

現地からクーラーボックスに入れて持ち帰り、実験室で測定した井戸水とバイオマトの ED-XRF 結果を Table 2 に示した。Na, Mg, Cl などのイオンは井戸水中で高く、バイオマト中では低い。一方、残りのほとんどの元素である Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, As, Sr はいずれも井戸水よりバイオマト中で高く、微生物による元素の濃集が示唆される。特に、バイオマト中の P についてはしばしば井戸水の 4~10 倍と高い。また、Fe は 15~44 倍もバイオマトの方が高く、藍鉄鉱の形成を示唆している。また、As については location ①, ③, ④ のバイオマト中に濃集されているようにみえるが井戸水中の含有量は非常に少ない。

一方、Al と Si も井戸水よりバイオマトで高く、いずれの地点も Al が 3~10 倍、Si が 2~5 倍バイオマトに濃集している。この結果はバイオマト中における風化砕屑物としての粘土鉱物の集積もしくは二次鉱物としての粘土鉱物の形成を示唆している。

3.3. 光学顕微鏡観察結果

location ①~④のバイオマトはいずれも DAPI 染色で青色~赤色を呈し、微生物が生息していることを示している (Fig. 2 ①-B, ②-B, ③-B, ④-B)。しかし微生物の種類はさまざま、location ①と③は球菌、桿菌が卓越しており (①-A, B, ③-A, B)、一方、location ②と④は糸状菌が卓越している (②-A, B, ④-A, B)。特に location ④では糸状菌 (赤) と球菌 (青) が混合してコロニーを形成している。また、location ①, ②, ③において、茶褐色の鉱物と思われる微粒子が多数観察される (①-A, ②-A, ③-A)。

3.4. SEM-EDX 観察結果

location ①~④のバイオマトの SEM 観察結果と EDX 分析結果を Fig. 3 に示した。EDX プロファイルの①', ③'-1および③'-2は、それぞれ SEM 写真①中の白枠、③中の白枠 1, 白枠 2 を照射領域として得た分析結果であり、その他は SEM 写真の視野全体を照射領域とする。SEM 写真には、いずれも微生物と思われる形態 (球菌、桿菌、糸状菌) と板状、針状、フレーク状の鉱物と思われる物質が混在している。特に location ②は鉄酸化細菌の *Gallionella* (iv), 糸状菌 (i), 球菌 (ii, iii), 糸状藻類 (v) が共生してコロニーを形成しているのが特徴的である。Location ③では Na, Cl が特徴的に存在し、塩水の混入が示唆される。Location ④は太さ 1 μm , 長さ 40~50 μm の糸状菌

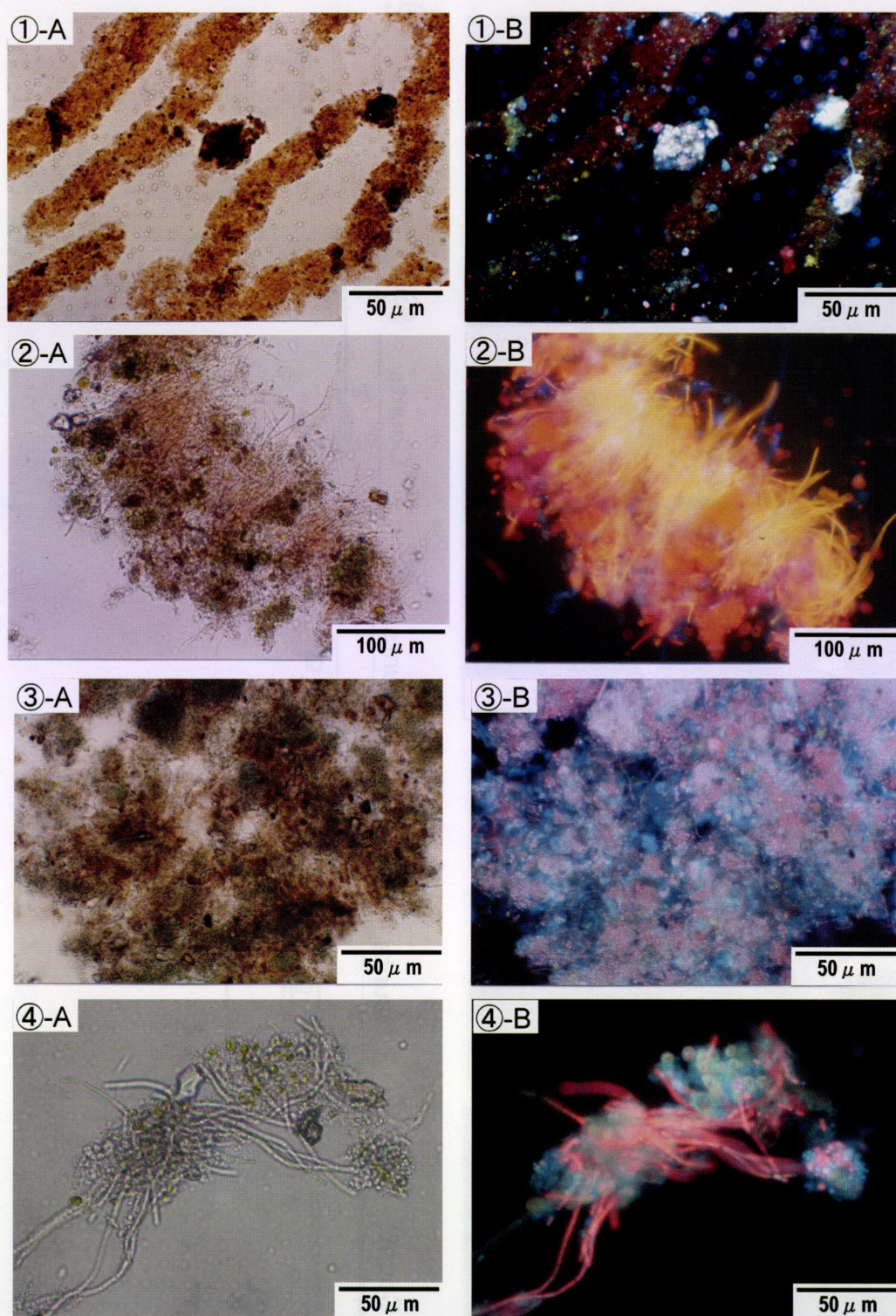


Fig. 2 Optical micrographs of biomats collected from four locations. Brown biomats at location ①, green biomats at location ②, brown biomats at location ③, and gray biomats at location ④ profusely occurred around the tube-wells. Optical micrograph of brown biomats ①-A showing the coccoidal colony associated with dense brown materials. DAPI (4', 6-diamido-2-phenylindole) stained epifluorescent microscopy indicates the presence of autotrophic and heterotrophic bacteria associated with yellowish mineral particles (①-B). In green biomats (②-A) the colony of photosynthetic bacteria and algal filaments is observed. DAPI stained epifluorescent microscopy also confirmed the presence of autotrophs and heterotrophs (②-B). Optical micrograph of brown biomats (③-A) showing the colony of coccoidal and filamentous shaped bacteria, those are associated with dense brown materials. DAPI stained epifluorescent microscopy indicates the presence of autotrophic and heterotrophic bacteria associated with yellowish mineral particles (③-B). In gray biomats (④-A) the colony of coccoidal, photosynthetic filamentous bacteria and algal filaments is observed. DAPI stained epifluorescent microscopy also confirmed the presence of autotrophs and heterotrophs (④-B).

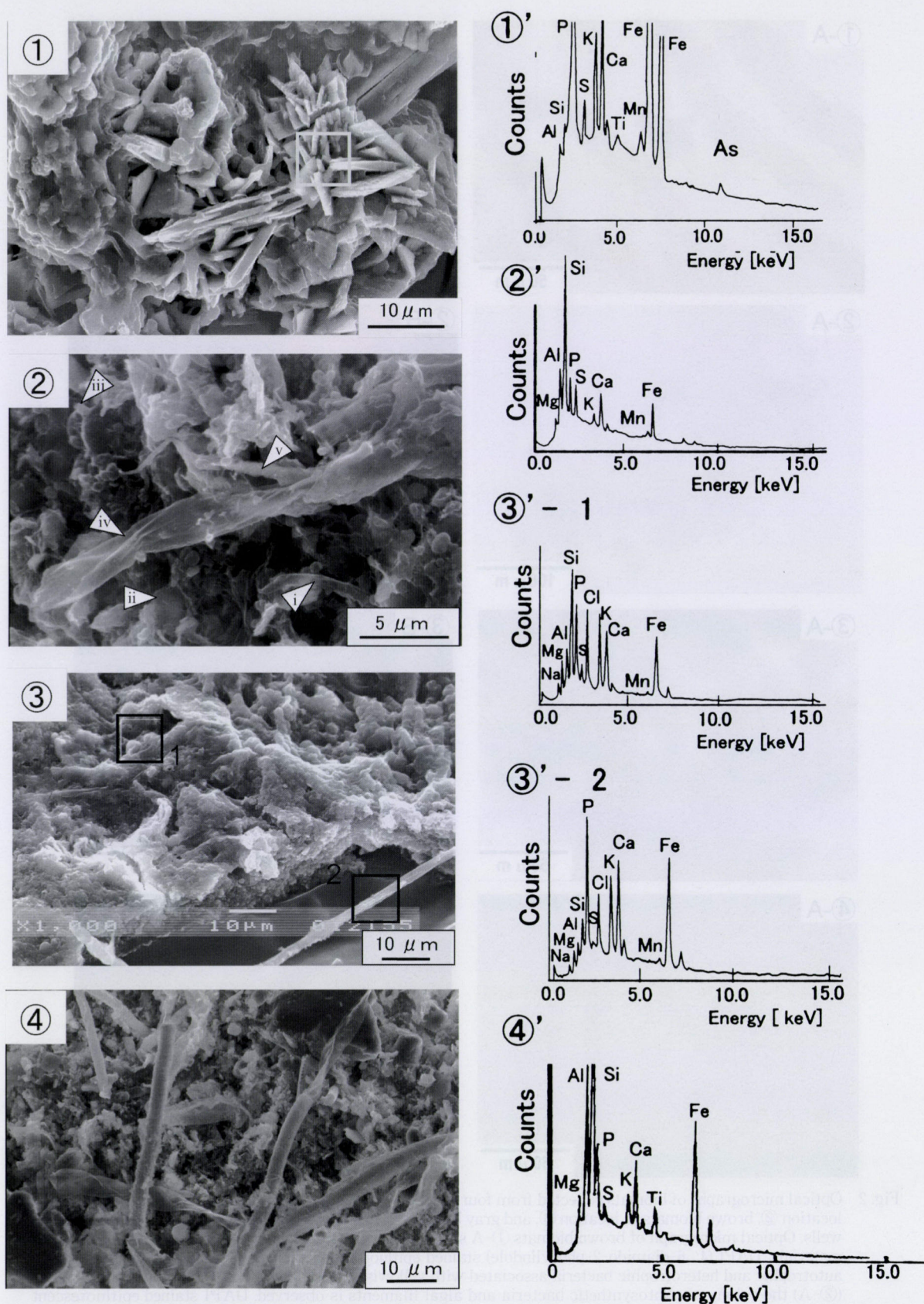


Fig. 3 SEM micrographs of brown biomats (location ①) green biomats (location ②), brown biomats (location ③) and gray biomats (location ④) showing the microorganisms associated with crystalline materials. EDX analyses of biomats indicate the major chemical components of P, K, Ca, and Fe associated with Al, Si, S, Ti, Mn and As, suggesting presence of vivianite and clay minerals.

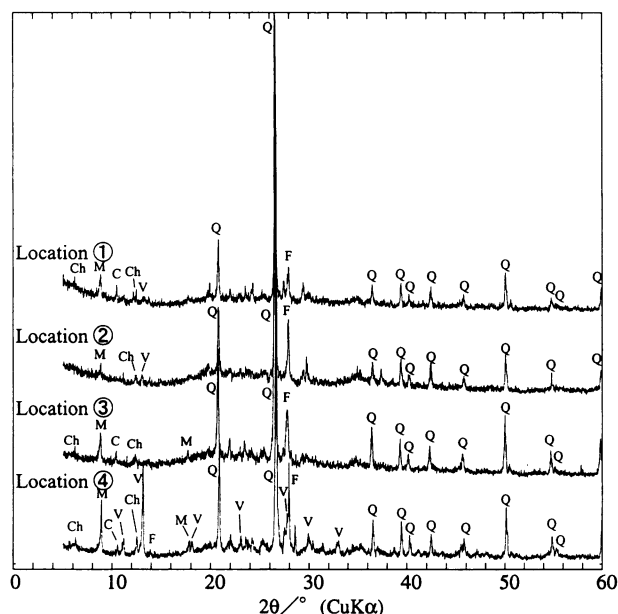


Fig. 4 X-ray powder diffractions of four colored biomats (brown, green, brown and gray) collected from locations ①, ②, ③, and ④ exhibit the diffraction peaks of vivianite (V), quartz (Q), feldspars (F), illite (M), chlorite (Ch) and cordierite (C).

が多数生息しており、その間を微細粒子が埋めている (Fig. 3 ④)。エネルギー分散分析結果はAl, Si が一般的にいずれのバイオマット中にも認められた。location ④では特にAlとSiが顕著であり、Kとともにイライトの存在を示唆している。また、いずれの場所でも、PとFeが卓越しているが、特に③'-2の針状結晶は藍鉄鉱の形態と一致する。また、location ①ではAsも少量ともなうことからヒ酸塩鉱物が存在する可能性を示唆している。

3.5. XRD 分析結果

location ①～④のバイオマット試料の不定方位試料の回折プロファイルを Fig. 4 に示す。Location ①～④に共通して石英及び若干の長石のピークが認められる。Location ①, ②, ④の試料は藍鉄鉱 (Vivianite, monoclinic) $\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ もしくは砒藍鉄鉱 (Symplectite, monoclinic) $\text{Fe}_3^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と考えられる反射を示す。また砒藍鉄鉱の多形として亜砒藍鉄鉱 (Parasymplesite, monoclinic) があり、そのXRDプロファイルは砒藍鉄鉱と類似した角度位置に加え、 8.1\AA (10.9° 2θ) と 7.1\AA (12.5° 2θ) に反射を示す⁸⁾。本研究の試料にはこれらの反射が見られないことから亜砒藍鉄鉱ではない。一方、藍鉄鉱と砒藍鉄鉱は結晶格子のサイズが近く類似した回折プロファイルを示すためこれらを区別することは難しい。特に試料④は特徴的な3本の反射 7.9\AA (11.2° 2θ)、 6.7\AA (13.2° 2θ)、 4.9\AA (18.1° 2θ) が強く示されている。Fig. 5 はlocation ④の $10^\circ \sim 25^\circ$ の 2θ 範囲での精密なプロファイルと藍鉄鉱、砒藍鉄鉱の計算プロファイルの比較を示す。XRDプロファイル

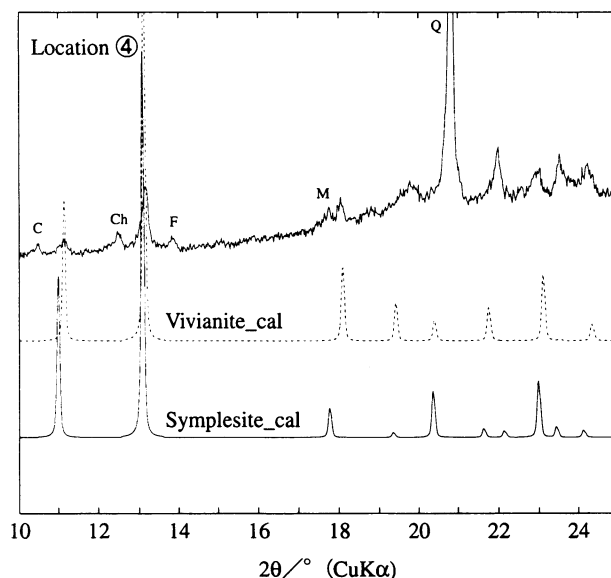


Fig. 5 Comparison between an observed XRD profile of the biomat sample from location ④ and calculated XRD profiles of vivianite (Vivianite-cal) and symplectite (Symplectite-cal). The observed profile contains peaks of quartz (Q), feldspars (F), illite (M), chlorite (Ch) and cordierite (C).

の計算には Mori and Ito⁹⁾ と Fejdi 他¹⁰⁾ による原子座標を用い、Rietveld 解析プログラム RIETAN-2000 を使用した¹¹⁾。これによると $17^\circ \sim 25^\circ$ の角度範囲では藍鉄鉱と砒藍鉄鉱の相対強度は明確に異なる。しかし、長石やイライトの複数の反射がこの角度領域において重なって現れるため、その判断は困難である。特徴的な3本の反射の角度位置を計算プロファイルと比較すると、藍鉄鉱により近い位置にある。加えて、SEM-EDX による化学組成を考慮すると砒素には比較的乏しく燐をより多く含むことから藍鉄鉱と同定した。

また、 14\AA 、 10\AA 、 7\AA の粘土鉱物による反射を同定するため、EG、加熱、塩酸処理を行った試料④についてその結果を示す (Fig. 6)。 14\AA 、 7\AA の反射はEG処理に対する膨潤性を示さず、塩酸処理では消失する。 14\AA の反射はまた加熱処理で 600°C まで残存し、 700°C では消失する。以上のことから、 14\AA 、 7\AA の反射は緑泥石 (chlorite) の存在を示す。また、 10\AA の反射はEG、塩酸処理により変化せず、また 900°C の加熱後も残存することから、イライト (illite) である。また 8.5\AA (10.4° 2θ) の反射は 900°C までの加熱と塩酸処理で残存することから、沸石や磷酸塩鉱物ではないと考えられ、残る候補としてキン青石 (Cordierite, $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) があげられる。試料採取地点の沖積層は後背地であるヒマラヤ造山帯に由来する風化碎屑物を含むと考えられるが、ヒマラヤ山脈には低圧及び中圧型の変成鉱物が産することが知られている¹²⁾。また SEM-EDX による化学組成もキン青石の存在と矛盾しない。これらのことから 8.5\AA (10.4° 2θ) 反射はキン青石と同定した。なお藍鉄鉱の3本の反射は 120°C の加熱で脱水により結晶構造が

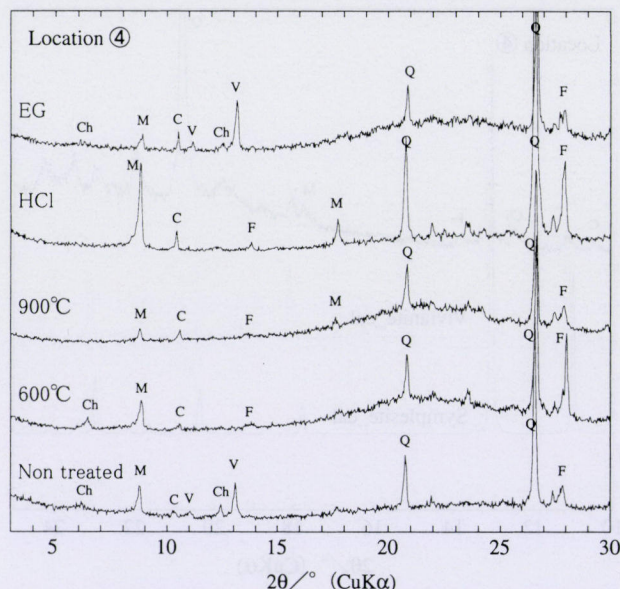


Fig. 6 XRD profiles of the biomat sample from location ④ treated by heating (600°C, 900°C), ethylene glycol (EG) and HCl solution using oriented samples. The profiles exhibit the diffraction peaks of vivianite (V), quartz (Q), feldspars (F), illite (M), chlorite (Ch) and cordierite (C).

壊されるため消失する。

4. 考 察

バングラデシュのハジゴン地区において、As 汚染された飲料水の4つの井戸周辺にバイオマットが形成していた。その井戸は各々2~10 km 離れているが、深さはほぼ同じ23~29 m であり、かつ、水質も大きな差はない。このバイオマット中には、390~550 ppm のAsが中性子放射化分析により明らかにされている⁷⁾。また、本研究により、4ヶ所のバイオマット中には藍鉄鉱と粘土鉱物が共存しており、それらの形成環境の類似性を示した。

一方、藍鉄鉱は金属鉱床、ペグマタイトなどの酸化帯粘土、堆積岩中の有機物などに伴って広く産出する^{8,13-16)}。日本では琵琶湖層などの粘土層から普遍的に産する。藍鉄鉱は産出直後は無色透明淡色の鉱物であるが空气中にさらされるにつれて徐々に濃青色~濃緑色~濃藍色に変色する。これは Fe^{2+} の一部が酸化によって Fe^{3+} になり、 Fe^{2+} と共存することによる¹⁷⁾。本調査地域の4ヶ所はいずれも1~2 m の低地帯であり、雨季には川と化す。従って深度23~29 m の井戸は常に河川水の水位の影響を受ける。微細な粘土鉱物や鉱物はAsとともに流動化し容易に運搬されるであろう。そして、井戸水があふれる周辺のバイオマット中ではPイオンは容易にFeと結合し、藍鉄鉱を形成すると考えられる。雨季や洪水による冠水はヒマラヤ周辺の上流に存在する高温高圧下で形成されたキン青石を下流に運搬する。すなわち、土壌や井戸水、バイオマット中にもキン青石が

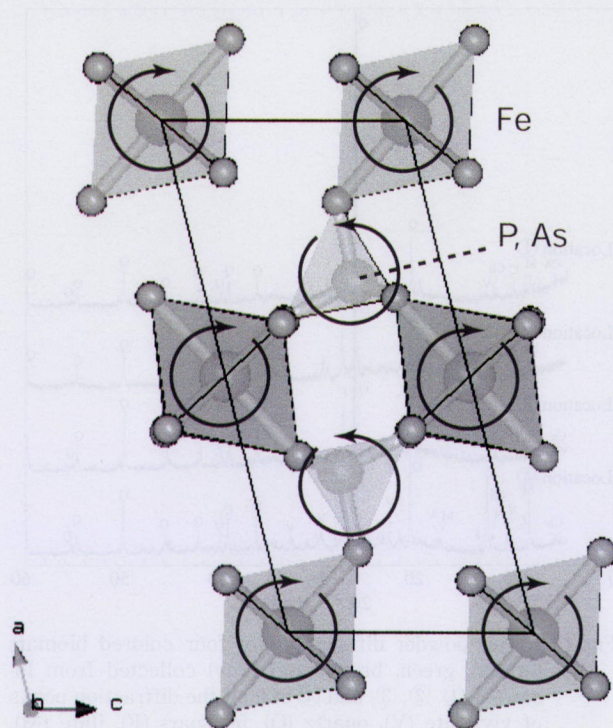


Fig. 7 Crystal structure of vivianite ($\text{Fe}_3^{2+}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) and symplectite ($\text{Fe}_3^{2+}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) which are related to each other by isomorphic substitution between P^{5+} and As^{5+} . Counter-rotation of coordination polyhedra which is illustrated by arrows in the figure can be a favorable mechanism to relax the expansion of crystal lattice caused by isomorphic substitution of As^{5+} for P^{5+} .

認められた原因である。なお、バングラデシュのハジゴン地区では乾季と雨季の地下水位の変化が著しく、最大6 m 以上にも達する⁷⁾。

碎屑状堆積物において、一般に風化土壌起源の粘土鉱物成分中にAsの含有量が高い。また、ピート層など有機物質中にもAsが濃集されることが知られている^{18,19)}。このような環境下では、少量のMg, Caが藍鉄鉱中の Fe^{2+} と置換することも考えられる。藍鉄鉱は単斜晶系で PO_4 の四面体と $\text{FeO}_2(\text{OH})_4$ の八面体から構成され(Fig. 7)、板状、柱状や扁平柱状を示し、しばしば腎臓状、球状等の集合体としても産する⁹⁾。本研究におけるFig. 3-①の板状結晶や③-2の針状結晶などが、形態や化学組成から藍鉄鉱や砒藍鉄鉱と同定される。なお、ヘルネサイト $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、コバルト華 $\text{CO}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、ニッケル華 $\text{Ni}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、ケッティジャライト $\text{Zn}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ など藍鉄鉱族に属する鉱物の間には連続的な固溶体系列が存在する¹⁷⁾。本研究のバイオマットの形成環境においても Fe_3^{2+} やAsがバイオマット中でこれらと容易に置換すると考えられる。バイオマットの中性子放射化分析から、390~550 ppm もの高濃度のAsが検出されていることから藍鉄鉱の一部が砒藍鉄鉱に変化したと考えられる(Fig. 3①)。

ここで藍鉄鉱⁹⁾と砒藍鉄鉱¹⁰⁾に関する過去の結晶構造解析結果を参考にして結晶化学的な考察を試みる。それ

らによると藍鉄鉱におけるP-O結合の平均距離が1.54Åであるのに対して砒藍鉄鉱のAs-O結合の平均距離は1.65Åであり P^{5+} 席の As^{5+} による同形置換は結晶格子の膨張を引き起こすことが期待される (Fig. 7). しかし、両者の格子定数は藍鉄鉱が $a=10.086\text{\AA}$, $b=13.441\text{\AA}$, $c=4.703\text{\AA}$, $\beta=104.27^\circ$ に対して砒藍鉄鉱は $a=10.25\text{\AA}$, $b=13.48\text{\AA}$, $c=4.71\text{\AA}$, $\beta=103.83^\circ$ と、四面体結合距離の差に見合うだけの膨張は α 軸方向を除いて見られない。これは八面体のFe-O結合距離が藍鉄鉱の2.14Åから砒藍鉄鉱の2.01Åへ収縮することで格子全体の膨張が抑制されているためである。しかし、 FeO_6 八面体の収縮とは別の緩衝機構が結晶構造の特徴から考えられる。藍鉄鉱、砒藍鉄鉱の結晶構造においては Fig. 7 に示すように四面体サイズの変化に応じて配位多面体を対回転させることで格子サイズの変化を緩和することが出来る。このことは多種類の同形置換もしくは固溶系列がありうることを示唆しているが、筆者らの知る限り藍鉄鉱と砒藍鉄鉱の間で完全固溶が存在するか否かを明らかにした研究はない。

そこで参考のために燐灰石族における PO_4^{3-} と AsO_4^{3-} の同形置換を考慮する。この問題に関する総説²⁰⁾によると、 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – $Ca_{10}(AsO_4)_6(OH)_2$ 間では常温で固溶体が存在しないことが観察されているが、この例外を除いて PO_4^{3-} と AsO_4^{3-} の同形置換は広く知られており、ミメット鉱 (Mimetite) $Pb_{10}(AsO_4)_6Cl_2$ と緑鉛鉱 (Pyromorphite) $Pb_{10}(PO_4)_6Cl_2$ は完全固溶する。また、Persiel 他²¹⁾はフッ素燐灰石 (Fluorapatite) $Ca_5(PO_4)_3F$ のEPMAによる局所分析を行い、 P^{5+} 席の占有率が As^{5+} によって最大で六分の一まで連続的に置換されることを報告している。

以上のこととXRD分析、SEM-EDX分析の結果を考慮すると、本研究における井戸周辺に形成されたバイオマット中の藍鉄鉱において P^{5+} 席の一部が As^{5+} によって置換され固溶体を形成している可能性がある。また、藍鉄鉱はしばしば堆積鉱床や湖沼の粘土中の有機物の周囲に産することが知られており、地中で木の葉や淡水性の貝、動物の骨や歯の化石が置換されている。青森県恐山の熱水変質地帯の堆積物中の層状粘土層には0.06~0.43 wt%のAsが含まれており、その粘土中で培養したバクテリアにもPとFeの濃集が認められた²²⁾が、これも本研究の結果をふまえると藍鉄鉱の可能性もある。本研究において、バイオマット中に粘土鉱物と藍鉄鉱が共存することが認められたので Fig. 3 ③-1のSEM像でみられるように微生物の一部はすでに藍鉄鉱に置換されている可能性がある。また、高濃度のAsに対して耐性のある微生物は、細胞周囲を粘土鉱物でくるみ、無毒化していることも考えられる。粘土鉱物によるAsの吸着と脱離について、pH 7で1 mMのMPO 4溶液 (KH_2PO_4 と K_2HPO_4 の1:1溶液による抽出実験は、緑泥石の脱離が最も少なく、カオリン鉱物が最大であると報告されている²³⁾。

さらに、location ①にみられる板状結晶は、井戸水中のAsを取り込んで砒藍鉄鉱の固溶体成分として形成されたと考えられる。さらに、location ①~④のバイオマットのEDXのバックグラウンドが高いことから有機物の存在も明らかである。なお、リン酸塩鉱物と砒酸塩鉱物のPとAsイオンは5価であるため、錯陰イオンは $(XO_4)^{3-}$ になる。本研究地の井戸水のpHは7であり、可能なAsの存在形態は、 $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3 , As, AsH_3 である。また、Eh値がかなり酸化的であることから、Fig. 3で示した微生物は好気性細菌であると考えられる。これらの微生物はPを代謝活動に利用し、Feとともに藍鉄鉱を形成したり、さらに、Asと置換して、砒藍鉄鉱を形成したと考えられる。バクテリアのある種のものは、0.15 Mの亜ヒ酸溶液中でもヒ酸へ酸化することなく育ち、リン酸の存在下でヒ酸への耐性が大きいことが知られており、最適pH 7.0のもとでAlcaligenes (Achromobacter) 株が土壌から単離され、亜ヒ酸をヒ酸に酸化する事も報告されている²⁴⁾。また、さまざまなヒ素鉱物と鉄酸化細菌を用いたAsの溶出実験²⁵⁾では、pH 6~8, Eh 200~400 mVの条件下で1年間自然培養実験を行った結果、方砒素鉱 (Arsenolite) As_2O_3 、自然ヒ素 (Native As)、鶏冠石 (Realgar) AsS 、石黄 (Orpiment) As_2S_3 から多量のAsが溶出した。かつ、それらのヒ素鉱物の表面にはバイオフィームが形成されていた。本研究においては高濃度のAsが溶存している井戸水が、好気的環境下で砒藍鉄鉱を形成していることを考察した。すなわち、藍鉄鉱のPの一部をAsが置換して砒藍鉄鉱と共存している可能性を示した。これらの鉱物形成に微生物は重要な役割を担っていることが示唆される。

5. まとめ

バングラデシュ、チャンドプール州、ハジゴン地区における4つの井戸について、井戸水とバイオマットの試料を採集し、水質測定、ED-XRF, XRD, SEM-EDX, 光学顕微鏡 (DAPI染色)による分析、観察を行った。水質は4ヶ所ともおおむね一定でpHは7.2~7.4, Ehは404~489 mVの酸化状態であった。また井戸水の中性子放射化分析では砒素が検出され、光学顕微鏡、SEMの観察からバイオマット試料中に多数の微生物の存在が確認された。井戸水とバイオマット試料の化学組成を比較すると、バイオマット中へのPとFeの濃集が顕著であり、この濃集過程には鉄酸化細菌の関与が考えられる。Feは藍鉄鉱として沈殿しており、燐灰石等のリン酸塩鉱物におけるP-Asの固溶関係を考慮すると藍鉄鉱は少量のAsを固溶する事が考えられる。また、粘土鉱物粒子が共存することから、微生物細胞表面に集積したこれらの粘土鉱物の吸着作用がAsの固定を促進している可能性を示唆している。

微生物の細胞表面に集積する沈殿物において、以上の

ような固溶体の形成や粘土鉱物による吸着が可能ならば直接的もしくは間接的なAsの固定手段としての微生物の役割が考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、田崎研究室のゼミ生の協力を得た。ここに感謝申し上げる。また、本研究の一部に文部省科学研究補助金（代表、田崎和江）を使用した。

引用文献

- 1) Krumbein, W. E. (1986) Biomineralization in lower plants and animals. Inter. Symp. The systematics association, special volume 30, Birmingham, 55-72.
- 2) Mann, H., Fyfe, W. S. Tazaki, K. and Kerrich, R. (1991) Biological accumulation of different chemical element 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.
- 3) 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. (H. C. W. Skinner and R. W. Fitzpatrick eds.), Biomineralization-Processes of iron and manganese-. Catena Supplement 21, 115-131.
- 4) 安多剛・加藤裕将・田崎和江 (2000) 地質学雑誌 106, 548-559.
- 5) 大野源広・田崎和江 (2000) 地球科学 54, 298-309.
- 6) 田崎和江・長谷川香織・松本和也 (2002) 粘土科学 56, 87-104.
- 7) Islam, ABM. R. and Tazaki, K. (2003) Water and Soil Environment (K. Tazaki. eds.). pp.290-212. 21st century COE Kanazawa Univ, Kanazawa.
- 8) Ito, T., Minato, H. and Sakurai, K. (1954) Proceedings Japan Academy., 30, 318-324.
- 9) Mori, H. and Ito, T. (1950) Acta Cryst., 3, 1-6.
- 10) Fejdi, P., Poullen, J. F. and Gasperin, M. (1980) Bulletin Miner., 103, 135-138.
- 11) Izumi, F. and Ikeda, T. (2000) Mater. Sci. Forum., 198, 321-324.
- 12) 都城秋穂 (1979) 岩波講座地球科学16 世界の地質, pp.346-353. 岩波書店 東京.
- 13) Walker, T. L. and Parson, A. L. (1924) Contributions to Canadian Mineralogy, 17, 16.
- 14) Nickl, E. H. and Nicols, M. C. (1991) Mineral Reference Manual. Van Nostrand Reinhold, New York, 250pp.
- 15) Mandario, J. A. (1999) Fleischer's Glossary of Mineral Species 1999. The Mineral. Rec. Inc, Tucson, 225pp.
- 16) Strunz, H. and Nickel, E. H. (2001) Strunz Mineralogical Tables. Chemical-Structural Mineral Classification System. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nageleu. Obermiller. eds.). Stuttgart, 870pp.
- 17) 森本信男・砂川一郎・都城秋穂 (1975) 鉱物学, pp.481-482. 岩波書店 東京.
- 18) 山崎静子・石賀裕明・道前香緒里・東直子・Ahmed, F.・三瓶良和・Rahman, A. H.・Islam, M. B. (2000) 地球科学 54, 81-93.
- 19) 吉村尚久・赤井純治 (2003) 地球科学 57, 137-154.
- 20) Pan, Y. and Fleet, M. E. (2002) Phosphates: geochemical, geobiological, and materials importance, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 48 (M. J. Kohn, J. Rakovan and J. M. Hughes, eds.), pp.13-49, Mineralogical Society of America, Washington, DC.
- 21) Perseil, E. A., Blanc, P. and Ohnenstetter, D. (2000) Canadian Miner., 38, 101-117.
- 22) 田崎和江・上島雅人・朝田隆二・大野源広 (1998) 粘土科学 38, 54-67.
- 23) Lin, Z. and Puls, R. W. (2000) Environ. Geol., 39, 753-759.
- 24) Cullen, W. R. and Reimer, K. J. (1989) Chem. Kev., 89, 713-764.
- 25) Tazaki, K., Morikawa, T., Khodijah Chaerun, S., Okuno, M., Asada, R., Nishikawa, O. and Belkova, N. (2003) European Journal of Mineralogy (in press).