

Zn-S-and Fe-Microbial Mats on the Outer Surface of Well Riser Pipes

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-07-19 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00061658

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



論文

井戸揚水管外壁に形成された Zn-S バイオマットと Fe バイオマット

白石秀一*・高橋直人*・霜島康浩*
朝田隆二**・渡辺弘明**・田崎和江**

*株式会社 日さく 新潟支店
*〒950-0891 新潟県新潟市上木戸1-10-1

**金沢大学理学部地球学科
**〒920-1192 金沢市角間町

Zn-S- and Fe- Microbial Mats on the Outer Surface of Well Riser Pipes

Shuichi SHIRAISHI*, Naoto TAKAHASHI*, Yasuhiro SHIMOJIMA*,
Ryuji ASADA**, Hiroaki WATANABE** and Kazue TAZAKI**

*Nissaku Co. Ltd., Niigata Branch
*1-10-1 Kamikido Niigata 950-0891

**Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Kanazawa University
**Kakuma, Kanazawa 920-1192

Abstract

Bluish green Zn-S- and yellowish brown Fe- microbial mats were found on outer surfaces of well riser pipes on Kakuma campus of Kanazawa University, Ishikawa Prefecture. The microscopic observation and XRF chemical analysis revealed that the formative conditions of microbial mats differ in depth due to stationary and pumping groundwater levels. Bluish green microbial mats formed in 61.6-75.6 m depth were characterized by high content of Zn and S. The microbial mats mainly consist of spherical fine particles of several μm in size. A small amount of coccoid- and bacilli-form bacteria were found in the aggregation. While, yellowish brown microbial mats formed in 30.8-61.6 m depth and were characterized by high content of Fe, Ca, P, Si and Zn. The microbial mats mainly consist of spiral materials that were metabolized from an iron oxidizing bacterium, *Gallionella ferruginea*. Harp-like materials metabolized from another iron oxidizing bacteria, *Toxothrix* spp. were also found below 56 m in depth. A large amount of coccoid-, bacilli- and filamentous- form bacteria were found in the assemblage of the metabolic materials and the number of filamentous- form bacteria increased with depth.

TEM observations and FE-TEM-EDX elemental maps revealed that some spherical particles on the cell surface of bacteria in the bluish green microbial mats are rich in Zn and S stick, suggesting that Zn exist as sulfide. The other adhesion materials consisted of Fe, Si, O, and Zn were also formed around cell wall. The bacteria in the bluish green microbial mats might be tolerant to heavy metal Zn.

Key words: microbial mats, iron oxidizing bacterium, *Gallionella ferruginea*, well riser pipes, groundwater, FE-TEM-EDX

1. はじめに

地下水取水用井戸の揚水管や地下水を導くスクリーン、および地すべり防止のための水抜き管にバイオマットが形成し、管の腐食や耐久性についての問題が発生している^{1),2)}。バイオマットの形成によって管やスクリーンが目詰まりをおこしたり、腐食されて、メッキなど金属成分が溶け出し、水質を悪化させることが報告されて

いる^{2),3)}。特に、取水用井戸の場合には、バイオマットが形成され井戸の機能を低下させることは致命的な問題となり、バイオマットによる井戸効率の低下（揚水量の減少）を防止するために、浚渫作業を行ったり、薬品によるバイオマット排除作業を行うことがある。そのような井戸ではランニングコストの上昇をまねくことになり、バイオマットが形成しにくい井戸を仕上げるのが大きな課題となっている。

バイオマット中の微生物は、生体鉱物化作用によって、地下水から様々な元素をその場に固定する働きがあるため⁴⁾、管の内側やスクリーンが閉塞する。その形成のメカニズムに関しては、溶液中に濃度差がある場合に生じるいわゆる濃淡電池のような無機的原因も考えられるが^{5), 6)}微生物の付着が地下水中の局所的な物質の濃度差を増大させ、生体鉱物化作用を促進させることも報告されている⁷⁾。しかし、バイオマット形成のメカニズムや形成阻止のための材質および設計等についての具体的な対策の提案などがされていないのが現状である。

これらのバイオマット中の微生物は、地下水から栄養を取り入れ生息しているので、その水質に大きく依存している。また同時に、その溶存酸素にも大きく影響を受ける。なぜなら、深層地下水は、溶存酸素に乏しく遊離炭素に富んでいる場合が多いが、人工的に作られた井戸管や水抜き管は、地表からの空気をも結果的に送ることになり、その地下水の溶存酸素量を変えてしまっているからである。そのため、その地下水の水質およびその溶存酸素量が、バイオマットを形成する微生物の種類を決定する要因になっている。特にスクリーンや配管を目詰まりさせる障害を引き起こす報告例が多い細菌は、鉄酸化細菌と呼ばれるグループで、これらは二価鉄 Fe^{2+} から三価鉄 Fe^{3+} への酸化反応で発生するエネルギーを利用し、細胞周辺に水酸化鉄 $Fe(OH)^3$ を沈殿させることが知られている^{8), 9), 10), 11), 12), 13)}。しかし、鉄酸化細菌として知られているガリオネラ (*Gallionella ferruginea*)、トキソシリックス (*Toxothirix spp.*)、レプトシリックス (*Leptothirix spp.*) などがどのような条件でどの種が繁殖するのか、また、それらと共生する細菌との関係についてはほとんど知られていない。

本研究では、石川県金沢市の金沢大学角間キャンパスに設置されている井戸の浚渫作業の際に揚水管外壁に付着していたバイオマットを採取し、その色、形成状況を調べ、その中の微生物の観察、化学組成および鉱物組成の分析を行い、その特徴を明らかにし、形成メカニズムについて考察した。

2. 井戸の構造と水理地質

本研究において調査した井戸は1991年11月に石川県金沢市角間町、金沢大学角間キャンパス敷地内理学部棟前(東経136度42分37.6秒、北緯36度32分33.7秒)に作られたものである(Figs.1, 2)。井戸の掘削はパーカッション方式のボーリングマシンで行われ、径450 mmの孔を掘削した後、径300 mmの鉄管(JISG 3452P(MN)-GR-EG: 配管用炭素鋼鋼管)が挿入されている。掘削孔と鉄管の間は砂利で充填されている。鉄管のなかで、深度62~73 m, 78.5~95 m, 106~138 m間の部分には地下水取水用にストレーナー(溝状の穴)が切られている。その他の区間は、地下水が流れ込まないようにしている(Fig.3)。また、この井戸は雑用水として地下水

を取水しているため、取水用の水中モーターポンプが深さ75.6 mの位置に設置されている。井戸内には水中モーターポンプからの水を地中に導く揚水管(内面外面とも亜鉛メッキをした鉄管: JIS03452SGP 内径80 mm)が建てこまれている。

金沢大学の周辺には大桑累層^{14), 15)}が広く分布している。大桑累層は砂岩層・砂質泥岩層を主体とし、海棲貝化石を多く産出する。大桑累層の下位には泥岩層を主体とする高窪累層が分布する。両層の境界に近い高窪累層には、金沢大学周辺では凝灰質砂岩層の分布が確認されている¹⁶⁾。ボーリングで掘削中に採取された、スライム(掘りくず)の観察と、掘削中の状況からの判断では、地表から深度61 mまでが細砂層、61 mから120 mまでが砂質粘土層、120 mから135 mまでが粘土質砂礫層、135 mから孔底の150 mまでが凝灰質砂岩層となっている。61 mから120 m間の砂質粘土層には貝化石を含むことがある。このような特徴から見て、135 m以浅の砂質な地層は大桑累層に対比でき、135 m以深の凝灰質砂岩層は高窪累層に対比されるものと推定される。

井戸掘削終了直後に行った電気検層では、深度60 mから72 m, 78 mから84 m, 120 mから136 mの区間が比較的良好な帯水層と判断されたため、この部分を中心とした62~73 m, 78.5~95 m, 106~138 mの部分に、地下水を採取できるストレーナー管を設置した。3層の帯水層からは、揚水試験の結果461.4 l/minの水量が得られることが判明した。また、透水係数は 3.59×10^{-4} cm/sec, 透水量係数は 1.98×10^{-4} m²/secの値が得られている。砂を主体とする地層の揚水量としてはあまり多いとはいえず、透水係数も砂からシルトにかけての粒径の土における一般的な値となっている。3層の帯水

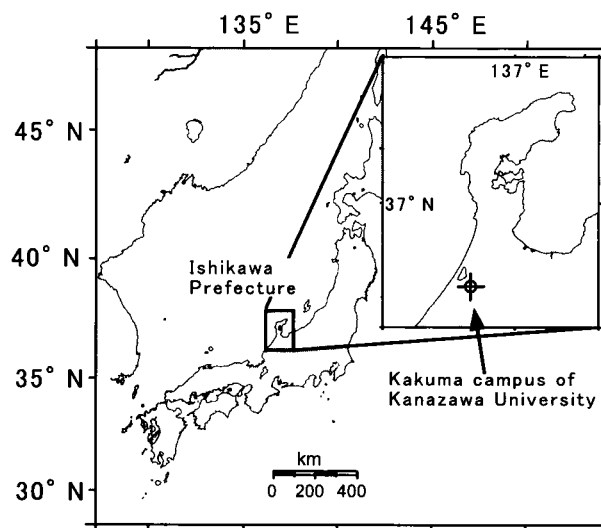


Fig.1 Sampling location of microbial mats on outer surface of well riser pipes (\oplus : 136° 42' 37.6" E, 36° 32' 33.7" N). The well was constructed on November, 1991 in front of Department of Earth Sciences on Kakuma campus of Kanazawa University, Kanazawa, Ishikawa Prefecture.

Table 1 The groundwater analysis compare right after dredging operations of well riser pipes on this study with two past operations

	First dredging operation Oct.15, 1991	Second dredging operation Mar. 23, 1998	This study Mar. 8, 2005
Maginal yield l/min	461.4	664.4	508.0
Permeability coefficient x 10 ⁻⁴ cm/sec	3.59	3.24	4.52
Transmissivity coefficient x 10 ⁻⁴ m ² /sec	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

層の中で、深度がもっとも浅いストレーナー区間の水量が全体の70%を占め、中間の帯水層が残りの20%程度を占めていることが、揚水試験と同時に実施した微流速検層の結果、明らかになっている。

この井戸では井戸完成後7年目にあたる1998年3月にポンプと揚水管を引き上げ、浚渫作業を行った。引き上げた揚水管には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る状況が確認された。その後、再び7年後にあたる2005年3月8日に2回目の浚渫作業を行った。この時に引き上げた揚水管には前回と同様バイオマットが付着していた。3回の工事の直後に採取した地下水の成分分析結果を、Table 1に示す。そのなかを示した鉄の含有量は、地すべり地帯で確認された鉄細菌によるバイオマットを発生させやすい鉄分含有量の範囲¹⁶⁾にあたっている。しかし、大桑累層のどの地層部分から鉄が解け出てくるのか明らかになっていない。

3. 試料および手法

3.1 試料採取

今回、2回目の浚渫作業を行った2005年3月8日に(Fig.2A, B) 試料の採取を行った。浚渫作業に伴い、ポンプと揚水管を引き上げた時に揚水管の外側に形成していたバイオマットを採取し実験試料とした。揚水管は全部で27本(約75 m)あり、1本の管の長さは2.8 mである。深度0~30 mの揚水管には地下水が触れないためバイオマットの形成は認められない(Fig.2C)。バイオマット形成が認められたのは、30 m以深である。なお、ポンプに付着している砂、浚渫後の井戸水も比較のために分析を行った。バイオマットは、地下水水位面とほぼ同じ深さの30.8 mより、75.6 mに設置されているポンプにつながる揚水管すべてに認められた。バイオマットは30.8~61.6 mまでの黄褐色(Fig.2C, D)と61.6~75.6 mの青緑色バイオマット(Fig.2E, F)の2種類に大きく分けることができる。一方、どの揚水管もその内部には、バイオマットが認められなかった。

Fig.3には、掘削時に確認された地質とバイオマットが形成した位置、及び地下水位を模式的に示している。この井戸の地下水は、主として62.0 m以深の大桑累層から採取されている。金沢大学周辺に分布する大桑累層の層間から湧出する地下水には、水酸化鉄を主成分とする赤褐色のバイオマットが形成しているところが多い¹⁸⁾。しかし、大桑累層の上位に分布する卯辰山累層、および下位に分布する高窪累層の層間からの湧水には全くバイオマットの存在が確認されていない⁹⁾。このことから、北戸・田崎(1996)は、大桑累層は他の層と異なり、バイオマットを形成させる要因があると指摘し、その要因として、大桑累層からの湧水は他の2層と異なって、Fe, MnをはじめCa, Mgのミネラル成分が多いことをあげている¹⁸⁾。また、バイオマットが生成しやすい条件として大桑累層の中でも粘土鉱物の量が相対的に少ないことをあげている。しかし、大桑累層中の湧水の挙動や経路、その浸透性、粘土鉱物からのイオンの溶脱や吸着などについては明らかにされていない。このことを考慮すると、逆に、この大桑累層はスメクタイト、イライト、カオリン鉱物がどの地層からも検出され¹⁸⁾、そこから生じる地下水に前節で述べたようにバイオマットが生成するくらいの量の鉄を含んでいると考えることもできる。したがって、粘土鉱物-地下水-バイオマットの相互関係についての研究が今後必要になってくると考えられる。

3.2 水質測定

本研究対象の井戸には、1998年4月以来、水位計、水温計、電気伝導計が設置されており、データが集積されている。本研究では、最近の約3年間にわたる地下水の深さ(m)、水温(°C)、電気伝導度EC(μ S/cm)の測定結果のみをFig.4に示す。また、今回の浚渫後に測定した地下水のpH、酸化還元電位Eh(mV)、電気伝導度EC(μ S/cm)、溶存酸素DO(mg/l)、水温WT(°C)も測定し、その結果をTable 2に示した。地下水水位は約3年間を通じて31 mとほとんど変化していない。この位



Fig.2 Photographs of sampling location during dredging operations and microbial mats on outer surfaces of well riser pipes on March 8th, 2005. A: Pulling up of well riser pipes. B: The upper part of well in an establishment. C: Yellowish brown microbial mats form on the parts deeper than 30.8 m. D: Thick yellowish brown microbial mats in 56.0 m depth (Thickness: 5 mm). E: Bluish green microbial mats form on the parts deeper than 61.6 m. F: Bluish green microbial mats in 75.6 m depth.

Table 2 The pH, Eh, EC, DO and Water Temperature of groundwater right after dredging operations of well riser pipes

pH	Eh (mV)	EC (μS/cm)	DO (mg/l)	WT (°C)
8.2	30	210	2.9	13.4

Measurement on Mar. 14, 2005

置はバイオマット形成の上限位置と一致している。また、1日に1~2回の頻度で揚水が行われ、そのときには水位が下がり(1時間以内には水位は回復する)、それが動水位 (Fig.2の地下水面の深さを表すグラフの下端面)として記録されている。2002年1月1日から2004年10月4日までの約2年10ヶ月の動水位は-55 m前後であり、2004年10月4日から2005年2月28日までの約5ヶ月は-40 m前後を記録している。これは、2004年10月

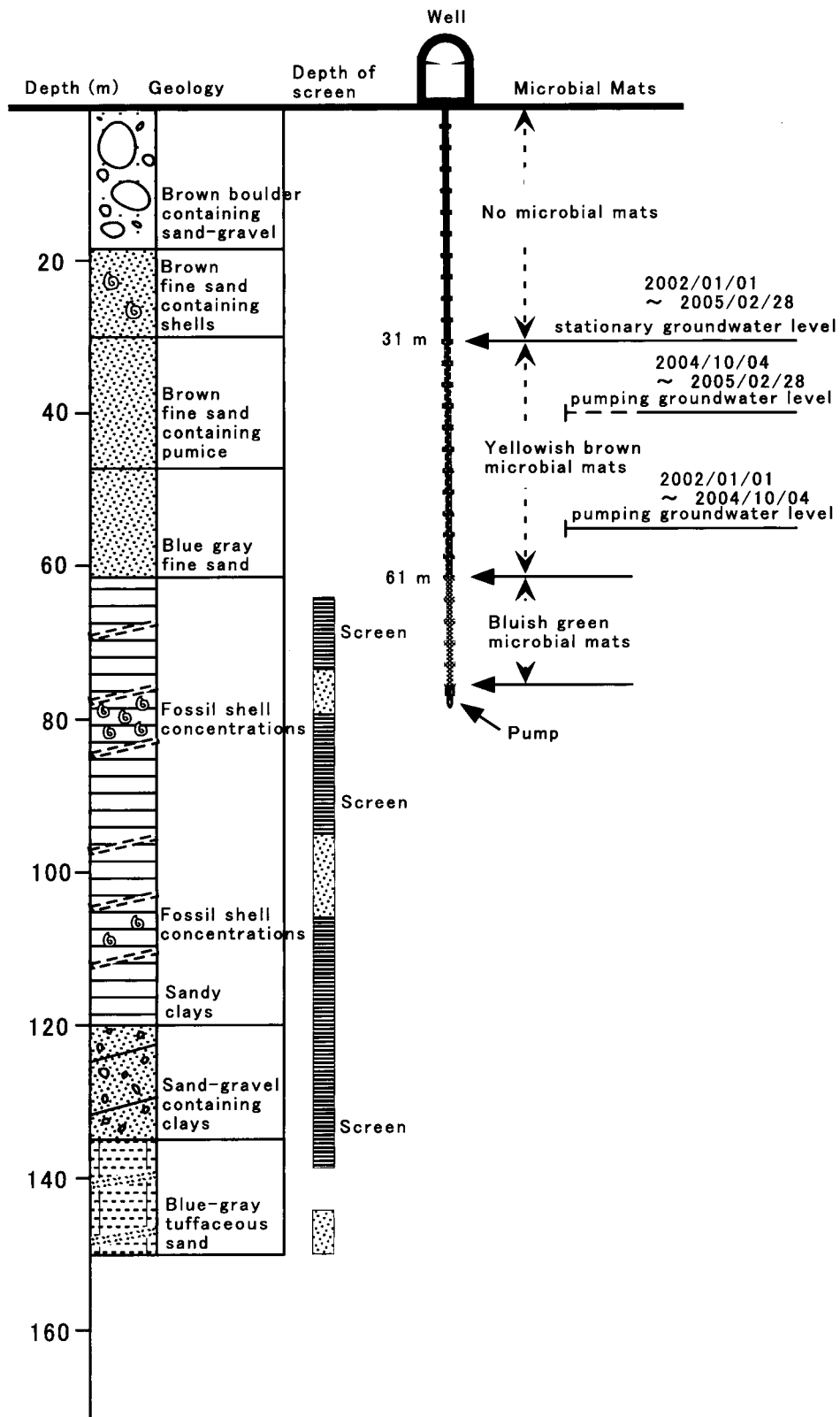


Fig.3 Geological column in this study with a schematic section of microbial mats on well riser pipes. In the well of ~150 m depth, permeable screens of groundwater are associated with sandy clay, fossilized shell, and sand-gravel layers deeper than 62.0 m. Two kinds of microbial mats, such as yellowish brown in 30.8 ~ 61.6 m depth and bluish green in 61.6 ~ 75.6 m, are mainly formed on outer surface of well riser pipes.

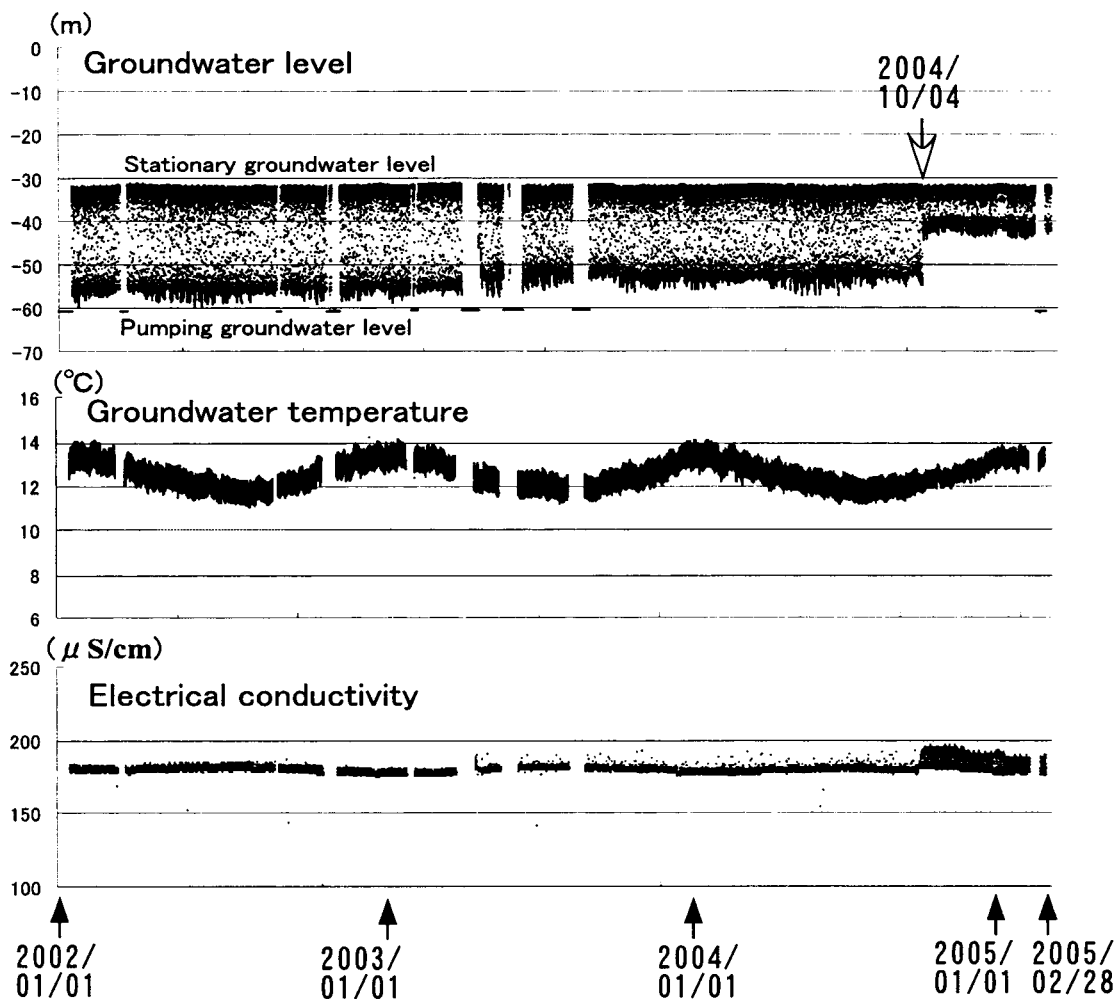


Fig.4 Progress of stationary and pumping groundwater levels (m), temperature of groundwater (°C) and electrical conductivity (EC: $\mu\text{S}/\text{cm}$) for 3 years aging. Volume of pumping up groundwater had changed on October 4th, 2004 (white arrow).

4日に、揚水量を変更したためである。水温は年間単位で、11から14℃の範囲で、ほぼ1年周期で変動している。最高温度(14.0℃)が冬季に、最低温度(11.5℃)が夏季に現れるのが特徴である。また、電気伝導度は、測定器が深さ40m付近設置されていて、水温と同様にわずかな周期変動が認められ、177 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 前後を推移している。

さらに、井戸浚渫後の水質測定では、pHが8.2と弱アルカリ性を示し、酸化還元電位が30 mV、電気伝導度が210 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、溶存酸素2.9 mg/l、水温13.4℃を示した。電気伝導度や水温が浚渫前に比べて高い値を示しているのは、ポンプでくみ上げた水を測定しているためと考えられる。

3.3 エネルギー分散型蛍光X線分析による化学組成分析 (ED-XRF)

揚水管の外壁に形成したバイオマット、ポンプに付着した砂および浚渫後に採水した地下水の化学組成をエネ

ルギー分散型蛍光X線分析装置(ED-XRF; JEOL JSX-3201)を用いて測定した。揚水管に形成したバイオマットやポンプに付着した砂は風乾後、メノウ乳鉢で粉末にし、井戸水は20 mlを蒸発乾固したものを、真空雰囲気、加速電圧30 kVでRh-K α 線を用いて測定した。試料中のNaより重い元素についての重量濃度を、Al, Mn, Moを含む合金でエネルギー補正を行った後、ファンダメンタルパラメーター法(FP-Bulk法)を用いて算出した。

3.4 X線粉末回折法による鉱物組成分析(XRD)

揚水管の外壁に形成したバイオマットやポンプに付着した砂の鉱物組成を調べるために、室温乾燥後に、メノウ乳鉢で粉末にして、試料ホルダーに圧着して、X線粉末回折装置(XRD: Rigaku-RINT1200)(CuK α 線、加速電圧40 kV、電流30 mA)を用いて分析を行った。

3.5 光学顕微鏡観察

揚水管外壁に形成したバイオマットを洗浄滅菌したスパチュラあるいはピペットで、スライドガラス上に乗せたあと、DAPI染色(4',6-diamidino-2-phenylindole, 50 µg/mlを数滴)を施し、スライドガラス上で軽くかき混ぜ、数分後、光学顕微鏡および落斜蛍光顕微鏡(Nikon OPTIPHOT-2/LABOPHOT-2)で観察した。DAPI染色された微生物はDNAが染められ、紫外線(波長365 nm)下で青色に蛍光を発するため、その存在と数量が観測できる。

3.6 走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型X線分析(SEM-EDX)

黄褐色バイオマットのうち、深さ44.8 m, 50.4 m, 61.6 mから採取したものと青緑色バイオマットのうち、深さ67.2 m, 72.8 mから得られたものを走査型電子顕微鏡およびエネルギー分散型X線分析装置(SEM-EDX; JEOL JSM-5200LVとPHILLIPS EDAX PV9800EX)を用いてより詳細な観察および局所領域の化学組成分析を行った。各々の試料はグルタルアルデヒド2.5%溶液に1時間固定した後、洗浄を行い、エタノールの濃度が25, 50, 70, 80, 90, 95%および100%に2回、それぞれ10分間浸し、脱水した後、t-ブチルアルコール置換を行った。さらに、液体窒素で凍結後、凍結乾燥装置を用いて乾燥し、表面をカーボンコーティングした後、加速電圧15 kVで観察・分析を行った。

3.7 透過型電子顕微鏡観察(TEM)および化学組成マッピング(FE-TEM)

バイオマット中の微生物の関係を把握するために、深さ70.0 m, 72.8 m, 75.6 mから得られた青緑色バイオ

マットを透過型電子顕微鏡(TEM; JEOL JEM-2000EX)を用いて、より詳細な観察を行った。各々の試料はスパチュラでかき混ぜて懸濁させて、TEM用グリッド(銅製)に乗せて、室温乾燥後、加速電圧120 kVで観察を行った。また、この観察で見つかったバクテリアに付着している非晶質物質の化学組成を調べるために、エネルギー分散型X線分析装置および電子線を走査するシステムが付属した透過型電子顕微鏡(FE-TEM; JEOL JEM-2010FEF)を用いて、加速電圧200 kVで分析を行った。

4. 結果および考察

4.1 バイオマットの化学組成分析

揚水管外壁に形成したバイオマット、ポンプに付着した砂および浚渫後に採水した地下水のED-XRF分析結果をTable 3およびFig.5に示した。Table 3は試料中のNaより重い元素についてのwt%で表している。Fig.5は、それらの値をグラフにしたものである。黄褐色と青緑色のバイオマットの化学組成についての違いが顕著に認められた。黄褐色バイオマットはFeの含有量が最も高く、Ca, P, Si, Znも多く含んでいる。一方、青緑色バイオマットはZnの含有量が最も高く、S(3~10 wt%)を多く含んでいるが特徴である。青緑色バイオマット中のZnは、黄褐色バイオマット中のZnの約3.3倍含んでいる。このZnは、ポンプに付着した砂や井戸水の蒸発乾固した物質からは検出されないことから、揚水管の内・外壁は亜鉛メッキされた鉄管であるために、Znを含むバイオマットが形成したものと推察される。また、蒸発乾固した地下水の分析結果では硫黄が検出されていることから、硫黄は地下水中の存在しており、硫黄還元細菌によって還元されて、析出したものと推測される。さら

Table 3 ED-XRF analysis of microbial mats on outer surface of well riser pipes

(wt %)

Pipe No.	Depth (m)	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Zn	Ba	Pb	Zr
15	36.4	-	0.6	0.1	5.6	0.7	0.1	-	4.1	-	0.8	55.5	-	26.2	2.5	3.6	-
14	39.2	-	0.9	-	9.4	2.0	-	-	5.8	-	0.4	38.8	-	31.5	6.3	4.6	-
13	42.0	-	-	-	11.4	2.2	-	-	5.6	0.04	3.6	73.9	-	3.3	-	-	-
12	44.8	-	-	-	8.1	2.2	-	-	3.7	-	1.9	70.8	-	13.2	-	-	-
11	47.6	-	-	-	7.9	2.0	-	-	3.7	-	0.7	71.2	-	14.6	-	-	-
10	50.4	-	-	-	9.9	2.0	-	-	4.6	-	0.8	75.4	-	7.3	-	-	-
9	53.2	-	-	0.1	10.1	2.3	-	-	4.0	-	0.6	68.9	-	13.9	-	-	-
8	56.0	-	-	-	9.6	1.4	-	-	2.0	-	0.4	74.3	-	12.3	-	-	-
7	58.8	-	-	0.4	13.0	1.7	-	-	3.0	0.1	0.5	70.8	-	10.6	-	-	-
6	61.6	-	-	0.2	10.6	2.2	0.6	-	4.0	-	0.6	67.6	-	14.2	-	-	-
5	64.4	-	-	1.2	18.9	0.4	8.5	0.6	1.5	0.1	0.2	26.0	-	42.5	-	-	-
4	67.2	-	-	0.8	13.2	0.7	10.0	-	1.1	-	0.2	21.8	Tr.	52.2	-	-	-
3	70.0	-	-	-	15.3	0.5	3.4	-	0.9	-	0.2	35.3	Tr.	44.2	-	-	-
2	72.8	-	-	-	14.5	0.4	5.2	-	0.9	-	0.2	32.4	Tr.	46.3	-	-	-
1	75.6	-	-	0.2	12.4	0.3	6.0	-	0.9	-	0.2	23.3	Tr.	56.6	-	-	-
Sand on a pump	77.0	-	1.2	7.0	46.5	-	0.6	5.2	6.1	2.7	0.6	29.4	-	0.3	-	-	0.4
Residue after evaporation of groundwater		4.3	4.7	-	18.8	-	3.7	0.1	68.1	-	-	0.3	-	-	-	-	-

-, Not detected, Tr.; Trace element

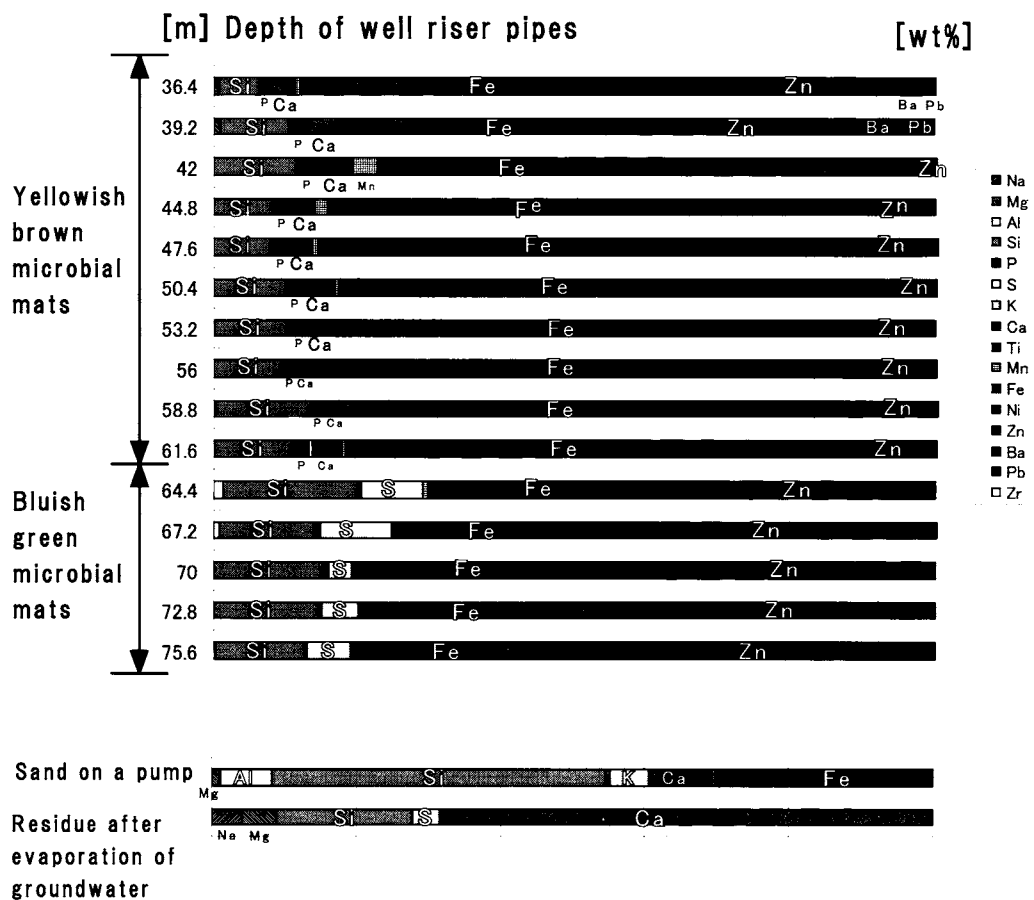


Fig.5 Energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF) of microbial mats. There is a remarkable difference of chemical composition between both microbial mats. Yellowish brown microbial mats are rich in Fe associated with high contents of Ca, P, Si and Zn. While, bluish green microbial mats are rich in Zn, characterized high contents of S, Fe and Si.

に、黄褐色バイオマットのうち深度が浅いところから採取したバイオマット2つについては、比較的Znの量が多く、BaとPbが認められた。バイオマットの形成が他のバイオマットと比べて薄かったことからみて、ZnとPbはスパチュラでサンプリングする際に、揚水管外壁の塗料が少量こそぎ落とされたものであると考えられる。

4.2 バイオマットの鉱物組成

バイオマットのXRD分析結果をTable 4に示した。黄褐色と青緑色のバイオマットは、いずれもブロードなパターンを示し、どちらも非晶質の物質から構成されていることが明らかとなった。なお、一部のバイオマット中には微量に、石英および長石類の反射が認められた。ポンプに付着した砂の中に石英、長石類、粘土鉱物が認められたことから、地下水に含まれている微細粒子がポンプの稼動時に懸濁し、バイオマットに付着したことによるものと考えられる。また、黄褐色バイオマットのうち深度が浅いところから(40 m以浅)採取したバイオ

マット2つについて、バライト (BaSO₄)、バサルミナト (Al₄(SO₄)(OH)₁₀・5H₂O)、カルサイト (CaCO₃)、ジブサム (CaSO₄・2H₂O) が微量認められた。これらの鉱物が認められるバイオマットの深さは36.4 mと39.2 mであり、今回浚渫する前約5ヶ月間の動水位より浅い部分にあたる (Fig.3)。すなわち、浚渫される直前まで1日に1~2度、揚水時に1時間ほど外気に暴露されていたために硫酸塩や炭酸塩が析出して、溶けずに残っていたものと考えられる。

4.3 光学顕微鏡観察

黄褐色バイオマットは、主にガリオネラ (*Gallionella ferruginea*) の代謝物と見られるらせん状物質で構成されている¹⁹⁾。また、56.0 m ~ 61.6 mの深い部分では、ガリオネラの他に別の鉄酸化細菌トキソシリックス (*Toxothrix* spp.) の代謝物と見られるハープ状の代謝物が認められた¹⁹⁾。落斜蛍光顕微鏡での観察では、らせん状物質の集合体中に球菌、桿菌および糸状細菌が多量に生息していることが明らかとなった (Fig.6A, B, C,

Table 4 XRD analysis of microbial mats on outer surface of well riser pipes

	pipe No.	Depth (m)	Major minerals	Minor minerals
Yellowish brown microbial mats	15	36.4	amorphous iron hydroxide	barite (BaSO ₄) basaluminite [Al ₄ (SO ₄)(OH) ₁₀ ·5H ₂ O] calcite (CaCO ₃) gypsum (CaSO ₄ ·2H ₂ O)
	14	39.2	amorphous iron hydroxide	barite, basaluminite, calcite
	13	42.0	amorphous iron hydroxide	
	12	44.8	amorphous iron hydroxide	quartz, feldspar
	11	47.6	amorphous iron hydroxide	
	10	50.4	amorphous iron hydroxide	
	9	53.2	amorphous iron hydroxide	
	8	56.0	amorphous iron hydroxide	
	7	58.8	amorphous iron hydroxide	quartz, feldspar
	6	61.6	amorphous iron hydroxide	quartz, feldspar
Bluish green microbial mats	5	64.4	amorphous material	quartz, feldspar
	4	67.2	amorphous material	quartz, feldspar
	3	70.0	amorphous material	
	2	72.8	amorphous material	
	1	75.6	amorphous material	feldspar
	Sand on a pump	77.0	quartz, feldspar clay minerals: smectite (14.2 Å) mica clay minerals (10.3 Å) kaolin minerals (7.1 Å)	

D). その集合体中でも、部分的に球菌、桿菌が密集しているところも認められた (Fig.6D 矢印). また、深度が浅い36.4 m と39.2 m の黄褐色バイオマットでは、球菌、桿菌の割合が多く、深くなるにつれて、糸状細菌の割合が増加する. 一方、青緑色バイオマットは主に数 μm の細かな粒子で構成されている. また、大きさ数10 μm 、半透明の青緑色粒子や湾曲した鞘状の物質が所々に認められる (Fig.6E, F, 矢印). また、深度67.2 m および 64.4 m の青緑色バイオマットからは黄褐色バイオマット中でも認められたらせん状物質がまれに認められた. 落斜蛍光顕微鏡での観察では、黄褐色バイオマットに比べ、青緑色バイオマット中の微生物量が著しく少なく、細かな粒子の中に球菌、桿菌が少量認められるにすぎない.

黄褐色バイオマットについては、光学顕微鏡観察結果によると、深度が浅いところと深い部分では微生物の種類が異なっていた. 両者の境界は、鉱物組成分析から硫酸塩や炭酸塩が認められたところと一致する. すなわち、今回の浚渫前の5ヶ月間の動水位の位置の変化によると考えられる. 一方、黄褐色バイオマットと青緑色バイオマットとの境界は深さ61 mで、今回の浚渫から5ヶ月前の2004年10月以前の動水位である深さ56 m前後とは一致しない (Fig.4). しかし、動水位が深さ56 mであったとしても井戸水の拡散による空気の供給はもう少し深くなる. 黄褐色バイオマットの微生物が溶存酸素量に大きく影響を受けていたのであれば、多数認められた鉄細菌が好気性であることを考慮すればこのずれ

は、むしろ当然である.

4.4 走査型電子顕微鏡観察およびエネルギー分散型X線分析 (SEM-EDX)

深さ44.8 m, 50.4 m, 61.6 m から得られた黄褐色バイオマットのSEM観察では、らせん状物質の太さや長さに違いが認められた (Fig.7A, B, C). また、50.4 m から得られたバイオマットのEDX分析では、らせん状物質中からSi, P, Ca, Feが検出された (Fig.7B). 一方、深さ67.2 m, 72.8 m から得られた青緑色バイオマットのSEM観察では、いずれも均一な大きさ1 μm 前後の細かな球状粒子の凝集体で構成されており、互いに付着し、大きな粒子になっている (Fig.7D, E, F). また、72.8 m から得られたバイオマットのEDX分析では、粒状物質の凝集体からSi, P, S, Fe, Znが検出された (Fig.7F). すなわち、深度42 m ~ 50 m の黄褐色バイオマットにはSiとFeが卓越しており、一方、深度67 ~ 75 m の青緑色のバイオマットはSi, Feに加えZnが顕著に認められることが特徴的である. また、黄褐色バイオマットは、鉄バクテリアが優勢であるのに対し、青緑色バイオマットには微生物が非常に少なく、むしろ無機的な微粒子が顕著である.

4.5 透過型電子顕微鏡観察 (TEM) および化学組成マッピング (FE-TEM)

SEM-EDX観察により、黄褐色バイオマットと青緑色バイオマットの間に、構成微生物、鉱物、化学組成に大

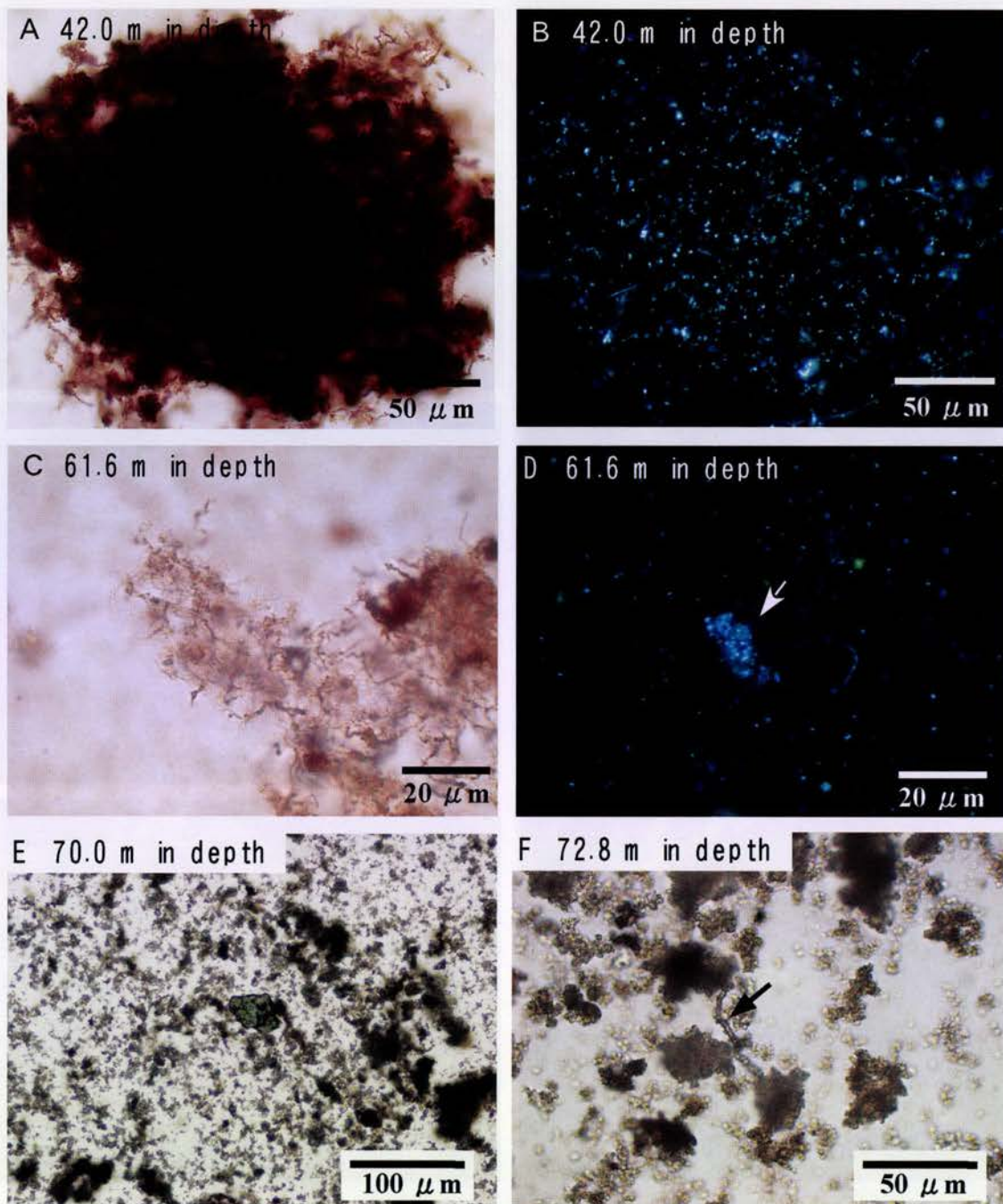


Fig.6 Light (A, C, E and F) and epi-fluorescence (B and D) microscopic photographs of microbial mats. A: Spiral metabolic materials of an iron oxidizing bacterium, *Gallionella ferruginea* in yellowish brown microbial mats from 42.0 m in depth. B: A large amount of coccid-, bacilli- and filamentous form bacteria are found with DAPI stain on the same view of A. C and D (61.6 m in depth): Yellowish brown microbial mats. C: Spiral metabolic materials. D: A mass of coccid- and bacilli- form bacteria are found with DAPI stain in the assemblage of spiral materials (arrow). E (70.0 m in depth) and F (72.8 m in depth): Bluish green microbial mats. Note that the microbial mats mainly consist of spherical fine particles of several μm in size, and contain a few translucent bluish-green particles of several tens μm in size (E) and a few curved sheath-like materials (arrow in F).

きな差異が認められたことから、さらに、TEMを用いて、その実体を詳細に観察した。深さ70.0 m, 72.8 m, 75.6 mから得られた青緑色バイオマットのTEM観察を行ったところ、球菌、桿菌、長桿菌が認められ、その周

囲に球状粒子を付着させている (Fig.8)。その球状粒子の電子線回折からその物質が非晶質であることが認められた (データは示していない)。このTEM観察で発見された微生物の直径は、400 ~ 1500 nmであり、球状

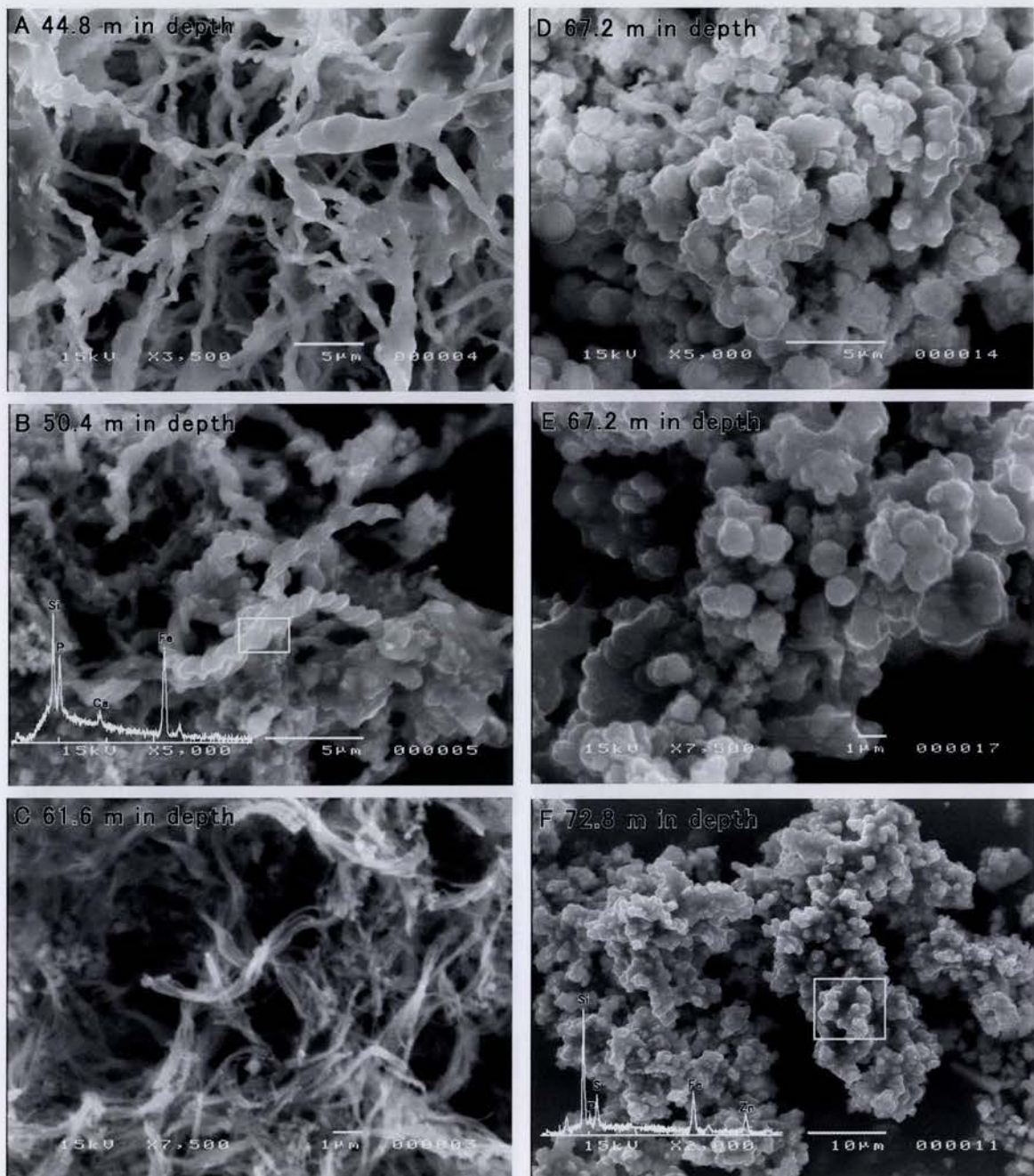


Fig.7 SEM micrographs and EDX spectrum of microbial mats. A (44.8 m in depth), B (50.4 m) and C (61.6 m): Yellowish brown microbial mats. A and B: Spiral materials from an iron oxidizing bacterium, *Gallionella ferruginea*. C: Harp-like materials metabolized from another iron oxidizing bacteria, *Toxothrix* spp. EDX spectrum of a spiral material shows peaks of Fe, Si, P, and Ca (square "□" in B: analytical area). D (67.2 m in depth), E (67.2 m) and F (72.8 m): Bluish green microbial mats. The microbial mats mainly consist of spherical fine particles of several μm in size to aggregate each other. EDX spectrum of spherical fine particles shows peaks of Zn, Fe, Si, S and P (square "□" in F: analytical area).

微粒子に紛れているので、SEMによる表面観察では確認できなかった。また、バクテリアの周囲に付着する電子線密度の高い球状粒子の化学組成分析を行ったところ、Zn, S, Fe, Si, Oが多く検出され、微量にAl, P, Caが検出された。それらの集合体の元素マッピングしたとこ

ろ、ZnとSのみによって構成される部分とFe, Si, Zn, Oによって構成される部分があることがわかった(Fig.9)。このことは、Znが酸化物としてだけではなく硫化物としても存在していることを示している。これは、その生成環境が還元状態になっていることを示している。この

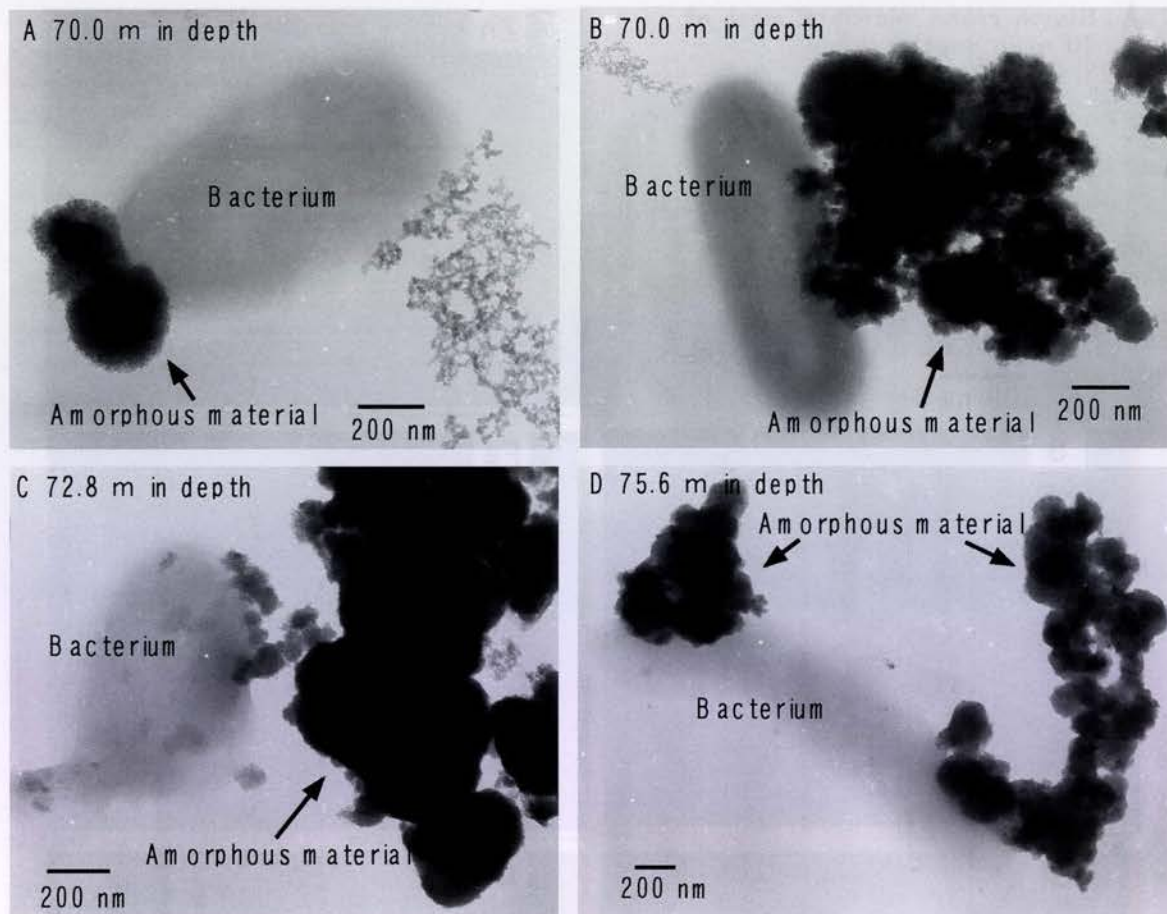


Fig.8 TEM micrographs of bacilli-form bacteria in bluish-green microbial mats from 70.0 m in depth (A and B), 72.8 m (C) and 75.6 m (D), showing that spherical fine particles less than 1 μm in size adhere to cell surfaces of bacteria.

ことから、青緑色バイオマット中の微生物は、酸素に乏しくかつ亜鉛という重金属が溶出してくる環境でも生息できる能力を持っていることが推察される。Fig.10に本研究結果をまとめた概念図を示す。井戸揚水管外壁に形成されたバイオマットは、動水位の変化による地下水の溶存酸素量に大きく影響を受ける。また、そこに生息する微生物量およびその種類、それらの活動は、揚水管外壁の腐食を促進し、それによって溶出する元素および地下水から元素を取り込み、バイオマットに水酸化鉄や硫化物などの二次鉱物を形成していると結論づけられる。今後、井戸の揚水管やスクリーンおよび地すべり防止のための水抜き管の腐食や耐久性を考える場合、材質を考えるのみではなく、その地域の地質、地層、地下水の挙動と物理・化学的特徴に加え、微生物が形成するバイオマットの特徴についても考慮して対策をたてる必要がある。

5. まとめ

石川県金沢市の金沢大学角間キャンパスに設置されている井戸の揚水管外壁に形成していたバイオマットにつ

いて調査を行った。その結果、1本の井戸でもその深さや環境条件により、異なるバイオマットが形成されることが明らかとなった。

1. バイオマットは30.8～61.6 mまでの黄褐色バイオマットと、61.6～75.6 mの青緑色バイオマットの2種類に大きく分けることができた。
2. それらの形成に関して、今回の浚渫前の地下水位面およびその動水位面が大きく関与していることが示唆された。
3. 黄褐色バイオマットはFeの含有量が最も高く、Ca, P, Si, Znも多く含んでいる。一方、青緑色バイオマットはZnの含有量が最も高く、Sを多く含んでいるが特徴である。
4. 黄褐色バイオマット中には、球菌、桿菌および糸状細菌が多量に生息しており、主にガリオネラ (*Gallionella ferruginea*) の代謝物と見られるらせん状物質で構成されている。また、深度56 mより深い部分では、ガリオネラの他に別の鉄酸化細菌トキシシリックス (*Toxothirix* spp.) の代謝物と見られるハープ状の代謝物が認められた。さらに、深度が浅い黄褐色バイオマットでは、球

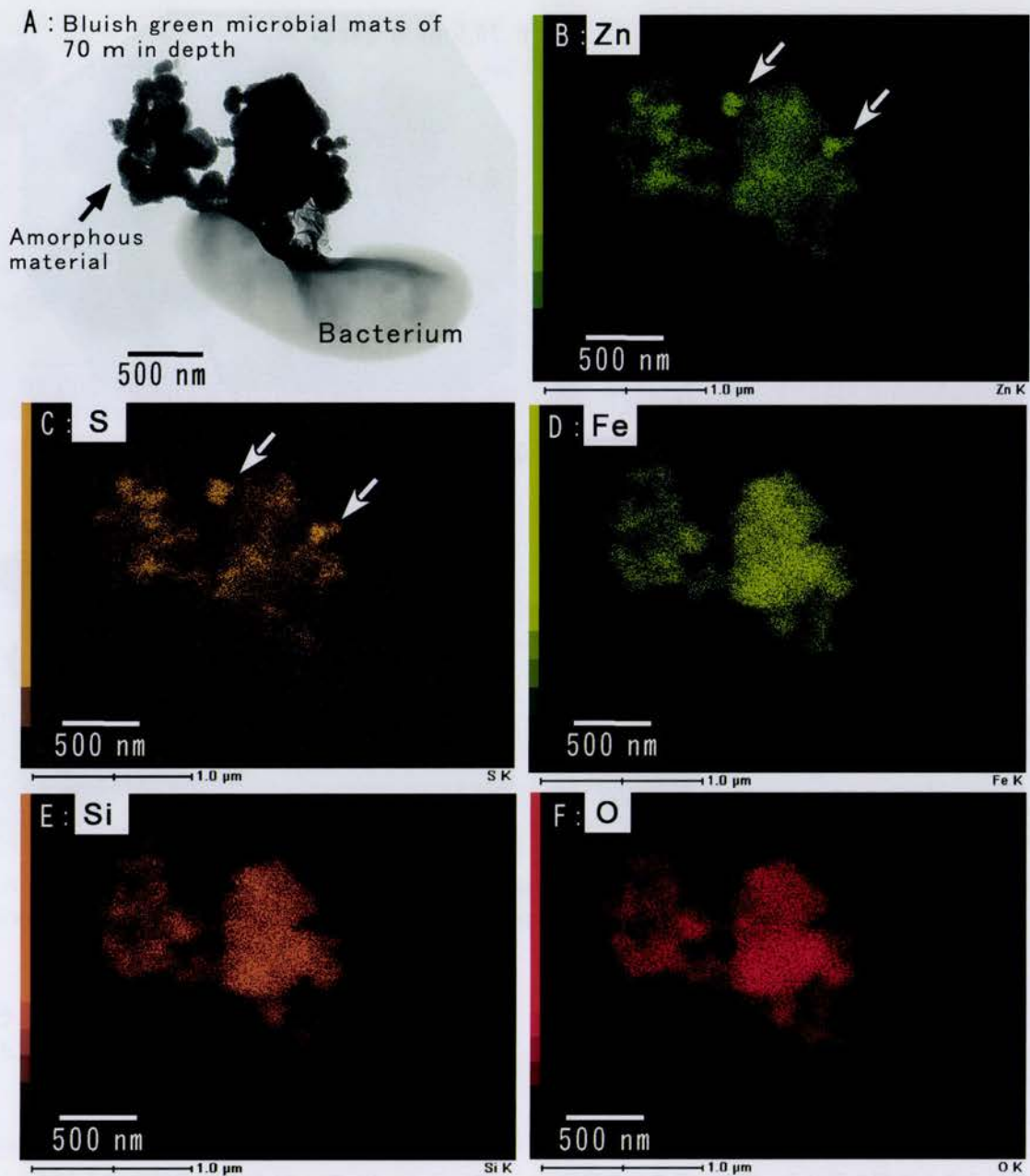


Fig.9 Elemental content maps of spherical fine particles adhering to cell surface of a bacterium in bluish-green microbial mats from 70.0 m in depth by FE-TEM-EDX. A: A scanning-TEM (STEM) micrograph of analytical area. B-F: series of corresponding elemental content maps. B: Zinc, C: Sulfur, D: Iron, E: Silicon, F: Oxygen. Note that some spherical particles on the cell surface of bacteria consist of only Zn and S (arrows in B and C), suggesting that Zn exist as sulfide. The other adhesion materials consisted of Fe, Si, O, and Zn were also formed around cell wall.

菌，桿菌の割合が多く，深くなるにつれて，糸状細菌の割合が増加する．一方，青緑色バイオマットは主に数 μm の細かな粒子で構成されている．また，微生物量が黄褐色バイオマットに比べて青緑色バイオマットでは著しく少なく，細かな粒子の中に球菌，桿菌が少量認められるにすぎなかった．

5. 青緑色バイオマットのバクテリアの周囲に付着する球状粒子の化学組成分析を行ったところ，ZnとSのみ

によって構成される部分とFe, Si, Zn, Oによって構成される部分があることがわかった．このことは，Znが酸化物としてだけではなく硫化物としても存在していることを示している．このことから，青緑色バイオマット中の微生物は，酸素に乏しくかつ亜鉛という重金属が溶出してくる環境でも生息できる耐性を持っていることが推察される．

6. 井戸揚水管外壁に形成されたバイオマットは，動水

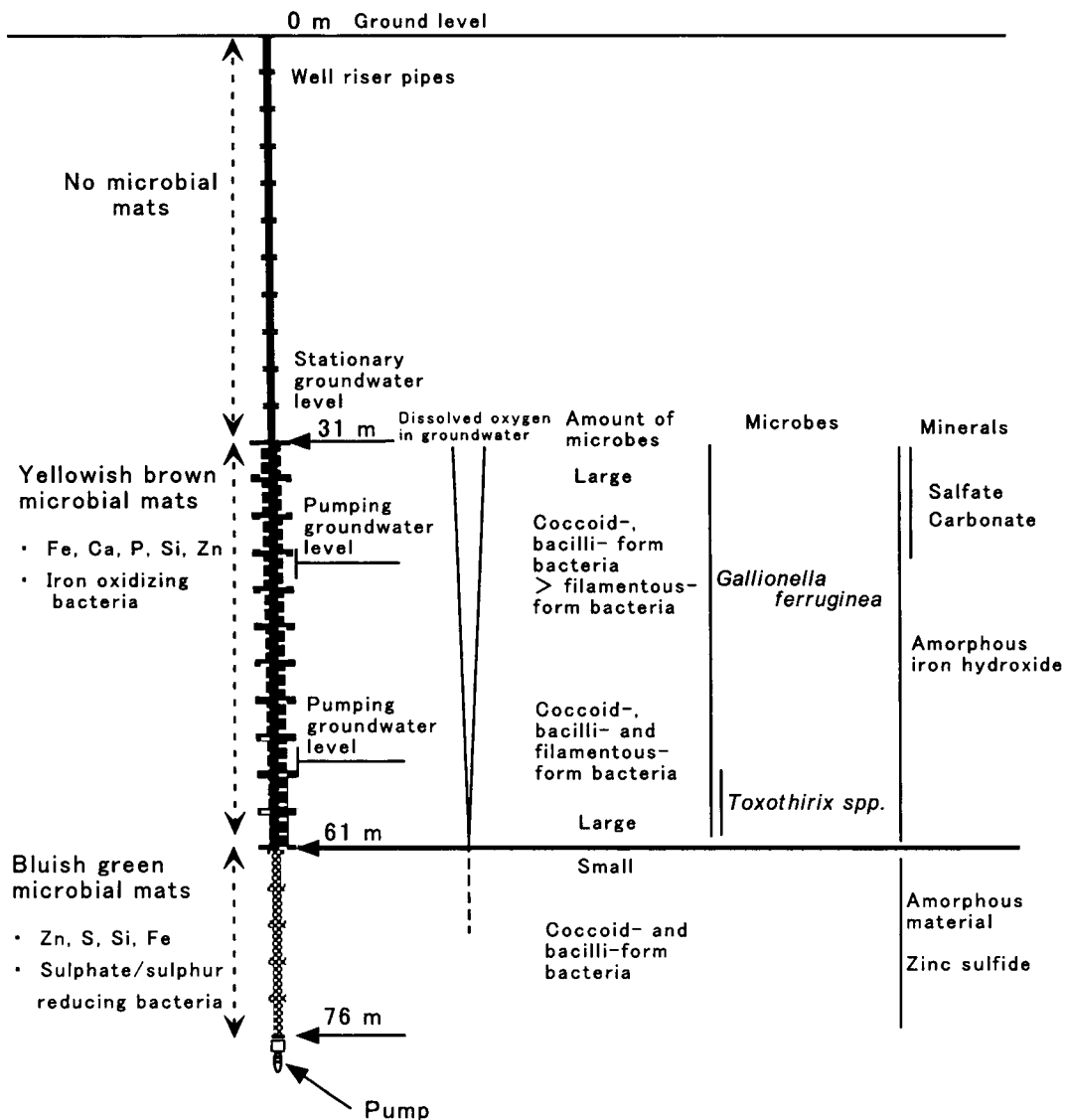


Fig.10 Schematic diagram of microbial mats formation on outer surface of well riser pipes in this study.

位の変化による地下水の溶存酸素量に大きく影響を受け、そこに生息する微生物量およびその種類、それらの活動によって、揚水管外壁の腐食を促進し、それによって溶出する元素および地下水から元素を取り込み、バイオマットに水酸化鉄や硫化物などの二次鉱物を形成している。

7. 井戸揚水管の腐食や耐久性を考える場合、材質、その地域の地質、地層、地下水の性質とその挙動に加え、微生物が形成するバイオマットの特徴についても考慮する必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり、金沢大学理学部地球学教室の桜井健太氏、中村紀裕氏、白木康一博士には試料採取、顕微鏡観察、鉱物同定などにご協力頂いた。厚くお

礼申し上げる。なお、本研究の一部に文部科学省研究補助金（代表、田崎和江）を使用した。

引用文献

- 1) 高橋直人・榎本真嗣・名倉利樹・稗田佳彦・田崎和江・片桐憲一 (2001) 鉄細菌が関与する井戸障害と水質変化, 地下水学会誌, 43, 71-88.
- 2) 日本水道協会 (1999) 井戸等の管理技術マニュアル. 138-149.
- 3) 日さく水質試験室 (1980) 鉄細菌の障害と対策について. (日さく (株) 社内資料)
- 4) Riding R. E. and Awramik S. M. (2000) Microbial Sediments, Springer, Germany, 331pp.
- 5) Lewandowski Z., Dickinson W. and Lee W. (2000)

- Electrochemical interactions of biofilms with metal surfaces. *Water Science and Technology*, 36, 295-302.
- 6) Holden B., Greetham M., Croll B. T. and Scutt J. (1995) The effect of changing inter process and final disinfection reagents on corrosion and biofilm growth in distribution pipes. *Water Science and Technology*, 32, 213-220.
- 7) Sand W. (1997) Microbial mechanisms of deterioration of inorganic substrates-A general mechanistic overview. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 40, 183-190.
- 8) 加藤智弘・田崎和江 (1994) 金腐川周辺における水質, バクテリア, 水酸化鉄の相互関係. 第38回粘土科学討論会講演要旨集, 72-73.
- 9) 田代陽子・田崎和江 (1999) 水酸化鉄を主成分とするバイオマットの初期形成について. *地球科学*, 53, 29-37.
- 10) 佐藤一博・田崎和江 (2004) 中性 pH に生息する *Leptothrix ochracea* の鉄濃集作用. *環境技術*, 33, 57-65.
- 11) 田崎和江・盛一慎吾 (2004) 鉄・マンガン酸化バクテリアによる鉄・マンガン集積構造のメカニズム. *環境技術*, 33, 32-39.
- 12) Ehrlich H. L. (1996) *Geomicrobiology of iron*. Geomicrobiology, Marcel Dekker, Inc., New York, 312-388.
- 13) Stone A. T. (1997) Reaction of extracellular organic ligands with dissolved metal ions and mineral surfaces. In: Banfield J. F., Nealson K. H. (Eds.), *Geomicrobiology; Interactions between microbes and minerals*. Mineralogical Society of America. Washington, DC, 309-344.
- 14) 紺野義夫 (1993) 石川県地質誌. 石川県・北陸地質研究所, 28-30.
- 15) 紺野義夫 (1979) 北陸の地質をめぐって. 築地書館, 89-104.
- 16) 杉本幹博 (1999) 金沢市小二又地域における更新統大桑層基底の不整合, 金沢大学教育学部紀要 (自然科学編), 49, 41-62.
- 17) 白石秀一・高橋直人・久保範典 (2004) 地下水排除ボーリング孔に発生したバイオマットの形成場, 第42回日本地すべり学会研究発表会講演集, 437-440.
- 18) 北戸丈晴・田崎和江 (1996) 金沢市に分布する大桑累層中の微生物被膜, 北陸地質研究所報告, 5, 311-325.
- 19) 小島貞夫 (1964) 水処理のための生物試験の手引き. 月刊「水」発行所, 81-91.