



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1606041R

BL番号：BL11

(様式第5号)

閉鎖系である有明海における底泥中の鉄の状態分析 Determination of state of iron compounds in sediment in closed Sea Ariaka Bay

西本 潤 県立広島大学
Jun Nishimoto, Prefectural University of Hiroshima

田端 正明 佐賀大学
Masaaki Tabata, Saga University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

有明海の佐賀県海域において赤潮の発生件数が近年増加している原因の一つとして底泥からの鉄の溶出が考えられている。有明海の底泥からの鉄の溶出しやすさに関する情報を得るためには、まず底泥中での鉄の存在形態を調べる必要がある。そのため底泥及び存在すると考えられる代表的な鉄化合物の XANES スペクトルを測定し、4つの物質のスペクトルの足し合わせで底泥のスペクトルが再現できるか検討を行った。用いた基準物質は13種類、 FePO_4 、 Fe_2O_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_3O_4 、 FeS 、 $\text{Fe}(\text{II})$ を吸着させたモンモリロナイト、 $\text{Fe}(\text{III})$ を吸着させたモンモリロナイト、モンモリロナイト、タンニン酸鉄、 $\text{Fe}(\text{III})$ と $\text{Al}(\text{III})$ を含む水酸化物塩である。解析結果から次のことが起こっていると示された。底泥中に Fe_3O_4 とモンモリロナイトに吸着した二価鉄はほぼいつも存在する。 FeS は夏の間に生成し冬の間に消滅する。モンモリロナイトに吸着した三価鉄の量は秋から春にかけて増加し、 FeS へと変化していくことにより減少する。

(English)

Recently the number of times of red tide tends to increase in the Saga area of Ariake bay. We think that one of the causes is the dissolution of iron from sediment over the bottom of the bay. In order to get the information about the tendency of iron dissolution, we have investigated the state of iron in the sediment by XANES, comparing the normalized spectra of iron in the sediment with summation of that of four iron compounds among 13 compounds as standards: FePO_4 , Fe_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , FeS , montmorillonite, $\text{Fe}(\text{II})$ - or $\text{Fe}(\text{III})$ -adsorbed on montmorillonite, tannate complex containing Fe, and hydroxide compounds containing $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Al}(\text{III})$. The results indicate that Fe_3O_4 and $\text{Fe}(\text{II})$ adsorbed on montmorillonite exist for almost all season in the sediment and FeS appears in summer followed by disappearing in winter. The content of $\text{Fe}(\text{III})$ adsorbed on montmorillonite increases from fall to spring and decreases by the change to FeS .

2. 背景と目的

以前の有明海は豊かな海であり魚介類もたくさん取れていた。しかしながら最近では赤潮の発生や海苔の色落ちなど様々な問題が起こっている。また貧酸素水塊の発生が注目を集めており、さらに貝類が獲れない状態がここ2、3年続いている状況もあり、有明海の状態を明らかにすることが社会的に求められている。赤潮は基本的には栄養塩である窒素やリンが増え日射量の多い夏季に起こるとされている。しかしながら最近では冬季に起こったり、窒素やリンの増減と関係ないところで赤潮が発生したりする場合があるとされており、その原因は底泥からの鉄の溶出ではないかと疑われている。

これらのことを背景にして、私たちは昨年度までの3年間有明海の溶存態鉄と珪藻類の増減及び底泥の硫黄の存在状態について調査及び研究を行ってきた。その結果、溶存態鉄に関しては、溶存態鉄の濃度が高いほど夏季の珪藻類の平均数が多い傾向があることがわかり、また溶存態鉄の濃度が低い時は鉄の濃度の増減と珪藻類の増減とが関係していることが明らかとなった。また佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターにおいて行った底泥の硫黄の XANES 測定からは FeS の存在が示唆されたこと、鉄の XANES 測定からは鉄がイオン交換によって溶出する 2 価鉄が吸着したモンモリロナイト存在が明らかになったことから、底泥中での鉄の存在状態が場所や時期によって変化し鉄の溶出のしやすさに影響を与えている可能性が明らかとなった。

前回に引き続き、標準物質のデータと実際の底泥のスペクトルと比較することにより、鉄の存在状態の変化に関する知見を得て、有明海における赤潮の発生原因につながる情報を得ることが目的である。今回は、標準物質を追加するとともに、2012 年 11 月と 12 月、2013 年の 2 月、6 月、7 月及び 2014 年 6 月と 7 月に有明海佐賀県海域 4 か所でサンプリングした底泥の分析を行い、季節とともに鉄の状態がどのように変化したのかを報告する。なおこの実験はシンクロトロンによる X 線吸収分光法による天然の泥の分析のための鉄の基準物質に関する報告¹⁾があったのでそれを参考にした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

FeO(OH) と α -Fe₂O₃ は Wako 社から、モンモリロナイトは Sigma-Aldrich 社及び Wako 社から購入した。ただし Wako 社のモンモリロナイトは Alfa Aesar 社から輸入したものである。

モンモリロナイトは両方とも 0.1M HCl に浸けて振とうした。上澄み液とモンモリロナイトを分離し、表面に吸着した鉄を取り除いたモンモリロナイトを調製した。

実試料は、冷蔵庫で遮光保存していた、2012 年 11 月 10 日と 12 月 28 日、2013 年 2 月 12 日と 6 月 24 日と 7 月 23 日、2014 年 6 月 30 日と 7 月 25 日に有明海佐賀県海域でサンプリングした底泥である。図 1 に採泥地点を示した。今回の測定では 2012 年 11 月 10 日のみ採泥地点を ② を除く 3 か所、それ以外は 4 か所の測定点全てで採取した底泥を測定した。測定には湿ったままの底泥をグローブボックス中で窒素ガスを流しながらポリエチレン袋に詰めたものを使用した。クーラーボックスに入れて冷やしたまま九州シンクロトロン光研究センターに持って行き測定した。

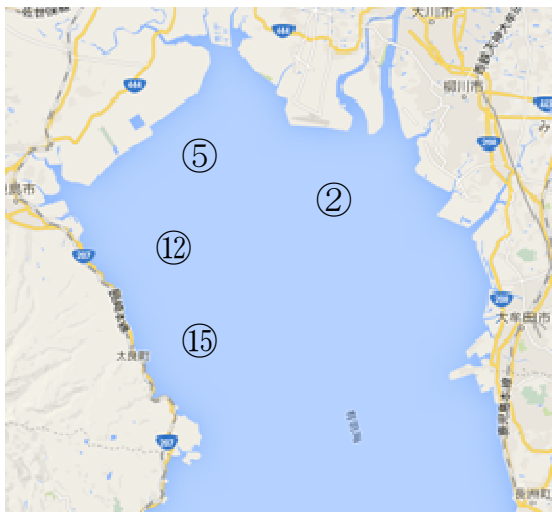


図 1. 採泥地点 (地図は google map からの抜粋)

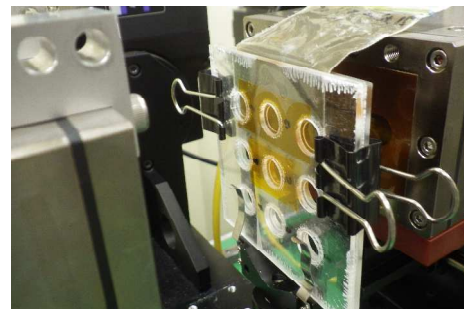


図 2. 実試料測定時の様子

Fe K-edge (約 7.1 keV) 領域の XANES 領域及び EXAFS 領域のスペクトルを室温・大気圧下で測定を行った。FeO(OH) と α -Fe₂O₃ は最適なエッジジャンプの大きさの濃度に調整された BN 粉末と混合したペレットを作製し、透過法で測定した。前回との比較のため前回用いた FeO も測定した。モンモリロナイト及び実試料は、試料を X 線が十分に透過する厚みのポリエチレン袋に密封したものを穴あきのプラスチック板で挟み、穴の部分にある実試料に放射光をあてて透過法で測定した。サンプルの厚みを変えてサンプルの後にある Calibration 用の鉄物質への入射光強度が弱すぎないところで測定を行った。図 2 に実試料測定時の様子を撮った写真を示した。

解析は Athena を用いた。EXAFS 領域のデータは XANES 領域のノーマリゼーションラインを見積もるのに使った。ノーマリゼーションラインは 2 次式を採用した。前回までは 3 次式を用いていたので、これまで測定した標準物質のデータを全て解析しなおした。規格化した XANES スペクトルを用いて、基準物質のスペクトルの足し合わせで実試料のスペクトルを再現できないか検討を行った。解析に用いたスペクトルは規格化したものを用い、E₀ の -15 から 30 eV の範囲で行った。エネルギーのずれは Calibration 用の鉄のスペクトルを用いて補正した。

4. 実験結果と考察

前回まではノーマリゼーションラインを3次式でフィットしていたが、測定するエネルギー範囲を狭くしたことに伴い2次式でフィットすることにした。前回までに測定したデータの一部を似たようなエネルギー範囲で解析を行って見たが解析結果に大きな違いはなかった。残りのデータも今後再解析を行っていく。

前回測定した底泥においては、 Fe_3O_4 は必ず入っていないとうまく合わないと報告したが、今回の場合も全ての実試料で Fe_3O_4 を基準物質の一つとして用いる必要がある事には変わりはない。前回報告した結果は2012年、2013年、2014年の共に8月の底泥のものであったが、これらのサンプルにおいては2価鉄を吸着したモンモリロナイトを基準物質に含めると良い再現性が得られる場合が多く、今回も同様であった。前は3種類の基準物質を用いて実試料のスペクトルが再現できるか検討したが、今回は4種類とした。有明海の底泥は混合物であるが、あまり基準物質の種類を増やすとどの組合せでもスペクトルが再現できてしまう危険性がある。解析に用いる基準物質の数を増やした理由を図3に示す。図3に丸で示したところのずれが、3種類の基準物質を用いてフィッティングを行った場合に、みられた（実際には前回測定した8月の底泥においてより明瞭な差を示す傾向が見られた）。ここは2価の鉄が寄与するところであり、主となる3種類の基準物質に加えて FeS を基準物質として用いるとよりフィッティングがよくなる場合が多かった。ただし3価の鉄の寄与する高エネルギー範囲においては、フィッティングに用いる基準物質の数を増やすと曖昧さが出てきた。以下に結果を順番に示す。

採泥地点②では2013年6月、7月、2014年6月のデータが解析できた。 Fe_3O_4 、モンモリロナイトに2価鉄を吸着させたもの以外にモンモリロナイトに3価鉄を吸着させたもの、 FeS の組で

実試料のスペクトルは一番良く再現できた。ただしモンモリロナイトに3価鉄を吸着させたものを FePO_4 やクエン酸鉄(III)など3価鉄を含んでいるものに置き換えてもそれほど違いが無い場合もあったことから、3価の鉄を含む化合物を含んでいると解釈するほうが良いと考えられる。 FeS は多い時で5%くらいであった。再解析した2014年8月のデータでは3価鉄のピークが消えていたので、夏の間は成層ができることより鉄の還元が進むと考えられる。

採泥地点⑤では次の様になった。2012年11月のサンプルは Fe_3O_4 、2価鉄の吸着したモンモリロナイト、モンモリロナイトでほぼ再現できた。繰り返しになるがモンモリロナイトと書いた場合は吸着した鉄を取り除いたモンモリロナイトのことを指す。2012年12月及び2013年2月のサンプルは上記のものに加えて3価鉄が吸着したモンモリロナイトが再現には必要であった。少しずつ鉄の酸化が進んでいると考えられる。2013年6月は同じ組で再現できたが、2013年7月には3価鉄が吸着したモンモリロナイトが消えた。2014年6月は2013年6月と同じ組で再現できたが、2014年7月は3価鉄が吸着したモンモリロナイトが消えた。わずかに FeS が存在した可能性があるが、存在量は2%程度のためはっきりしない。採泥地点⑤でも夏の間鉄の還元がすすみ、冬になるにしたがって酸化が進んでいく様子が明らかとなった。

採泥地点⑩では次の様に变化していった。2012年11月は Fe_3O_4 、2価鉄が吸着したモンモリロナイト、モンモリロナイトでスペクトルは再現できた。2013年6月の泥もフィッティングは多少悪いが同じ組で再現できた。2014年6月の泥は、 Fe_3O_4 、3価鉄が吸着したモンモリロナイト、 FeS で再現できた。3価鉄が吸着したモンモリロナイトの割合は50%程度とかなり多い。 FeS の割合は5%程度であった。2014年の春までに相当鉄の酸化が進み、夏になってまた還元が始まったことを示唆している。2014年7月にはまた Fe_3O_4 、2価鉄が吸着したモンモリロナイト、モンモリロナイトに戻った。

採泥地点⑮では次の様に变化していった。2012年11月は Fe_3O_4 、2価鉄が吸着したモンモリロナイト

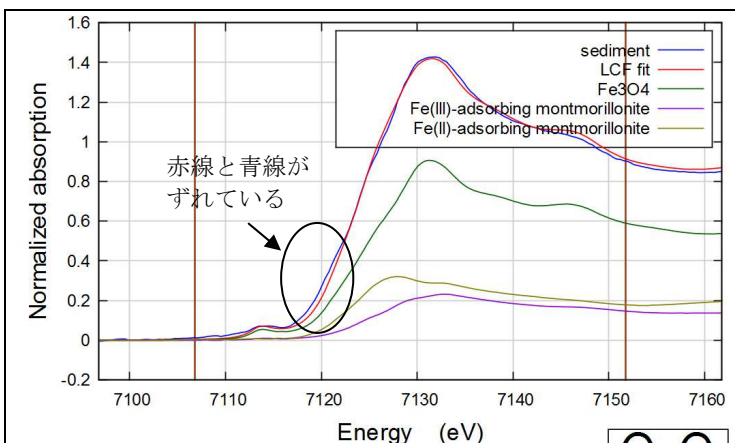


図3 2013年6月24日に採泥地点②にて採取した有明海底泥のXANESスペクトルとフィッティング曲線の比較

青線はサンプルのスペクトル、赤線は以下の3種類のスペクトルを足し合わせたもの、緑線は Fe_3O_4 のスペクトルに存在割合をかけたもの、紫線は三価鉄が吸着したモンモリロナイトのスペクトルに存在割合をかけたもの、黄土色線は二価鉄が吸着したモンモリロナイトのスペクトルに存在割合をかけたもの

ト、モンモリロナイト、3 価鉄が吸着したモンモリロナイトが存在していたと思われる。2012 年 12 月には 3 価鉄が吸着したモンモリロナイトが消え、わずか 3% 程度であるが FeS が出てきた。通常とは異なり鉄の還元が進んだ。2013 年 6 月はまた Fe₃O₄、2 価鉄が吸着したモンモリロナイト、モンモリロナイト、3 価鉄が吸着したモンモリロナイトが存在したが、2013 年 7 月は 4% 程度であるが FeS が出てきた。2014 年 6 月と 7 月はまた Fe₃O₄、2 価鉄が吸着したモンモリロナイト、モンモリロナイト、3 価鉄が吸着したモンモリロナイトあるいは FePO₄ が存在した。

溶存態鉄濃度は 6 月末から 8 月末までの平均濃度を比較すると 2012 年、2013 年、2014 年になるにしたがって下がっていった。XANES の結果によると 2014 年の初夏の時点で底泥中の三価鉄の存在割合が測定したサンプルにおいては二番目に高かったことより、底泥の酸化還元雰囲気は溶存態鉄濃度に影響を与えている可能性がある。

5. 今後の課題

2012 年 12 月と 2013 年 2 月の多くの底泥がうまく測定できていない。測定方法の改善が必要である。サンプルの厚みをさらに均一にすることなどが必要と考えている。

6. 参考文献

1) O'Day, P. A., Rivera Jr., N., Root, R., and Carroll, S. (2004) X-ray absorption spectroscopic study of Fe reference compounds for the analysis of natural sediments. *American Mineralogist*, 89, 572-585.

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)
なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)
有明海底泥、鉄、XANES

9. 研究成果公開について (注：※ 2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください (2015 年度実施課題は 2017 年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文 (査読付) 発表の報告	(報告時期： 2018 年 3 月)
② 研究成果公報の原稿提出	(提出時期： 年 月)