

2012年の夏と冬、2013年と2014年の夏の有明海佐賀県海域の底泥中の鉄の状態

県立広島大生命環境¹・佐賀大院工²・九州シンクロトン光研究セ³ 佐賀有明水振セ⁴
○西本 潤¹・竹本 鮎美¹・田端 正明²・瀬戸山 寛之³・松原 賢⁴

(序) 以前の有明海と異なり、最近では赤潮や海苔の色落ちなどの問題が起こるようになった。そのため有明海の変化を明らかにすることが社会的に求められており、私たちは赤潮について研究を行ってきた。冬季に赤潮が起こったり、窒素やリンの増減と関係ないところで起こったりする場合があるとされており、その原因は鉄ではないかと疑われている。これらのことを背景にして、底泥からの鉄の溶出に注目し、泥中の鉄の状態分析に取り組んだ。

(実験) Fe K-edge の XANES 領域及び EXAFS 領域のスペクトルを室温・大気圧下で透過法により測定した。標準試料として Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeS 、 FePO_4 、 FeO 、酸洗浄したモンモリロナイト、Fe(II)あるいはFe(III)を吸着させたモンモリロナイト、タンニン酸に鉄を反応させたもの、等を測定した。泥のサンプルは2012年から2014年の8月に有明海の佐賀県海域4か所で採取し、遮光、4°Cで冷蔵保存しておいたものをポリエチレン袋に入れて測定した。2012年12月及び2013年2月サンプリングした泥1か所の測定も行った。XANES 領域を用いて解析した。

(結果と考察) 全ての泥サンプルのスペクトルを再現するのに Fe_3O_4 と酸洗浄したモンモリロナイト(粘土鉱物内に Fe を含む)が必要であった。これらの鉄は泥から容易には溶出してこないと考えられる。ほぼ全ての8月のサンプルに Fe(II)を吸着したモンモリロナイトが含まれていた。この2価鉄はイオン交換反応によって簡単に溶離するため、植物プランクトンの栄養である鉄が容易に海水中に放出される可能性があることを示している。冬は、基本的に還元的であった夏と比べて、酸化的になったりまた還元的になったりしている可能性が示唆された。

2012年の夏と冬、2013年と2014年の夏の有明海佐賀県海域の底泥中の鉄の状態

県立広島大生命環境¹・佐賀大院²・九州シンクロトロン光研究セ³・佐賀有明水振セ⁴
○西本 潤¹・竹本 鮎美¹・田端 正明²・瀬戸山 寛之³・松原 賢⁴

背景

- ・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おり赤潮もあまり発生していなかった。
- ・最近では、赤潮の発生件数の増加、海苔の色落ち、貧酸素水塊の発生など様々な問題が起こっている。
- ・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。
- ・リンや窒素が増えていない時に赤潮の発生が起こったり、最近では冬季に赤潮が起こったりする。そうなった原因の一つとして底泥からの鉄の溶出が疑われている。

背景

- ・私たちは一昨年度までの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結果、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った。
- ・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。
- ・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の存在が示され、時期によっては底泥がかなり嫌氣的になっていることがわかった。

目的

- ・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本研究の目的である。
- ・植物プランクトンの数に影響を与えている因子の一つが溶存態鉄の濃度である。
- ・鉄は底泥から溶出してくる可能性があるため、底泥に存在すると考えられる様々な鉄化合物のXANESを測定し、実際の底泥の鉄のXANESと比較することにより、鉄の存在状態に関する知見を得る。

実験手法(試薬とサンプル調製1)

- ・FeS、Fe₂O₃、Fe₃O₄、FePO₄、クエン酸鉄(Ⅲ)はBNペレットにして測定した。
- ・タンニン酸鉄はタンニン酸と塩化鉄(Ⅲ)六水和物から合成した。タンニン酸と塩化鉄(Ⅲ)六水和物の質量比は3:1。これもBNペレットにして測定した。
- ・交換可能な鉄を含まない(酸洗浄した)モンモリロナイトは0.1M HClで1回洗浄し、その後超純水で洗浄したものをを用いた。

実験手法(試薬とサンプル調製2)

- ・モンモリロナイトに鉄(Ⅱ)を吸着させた試料は、ヒドロキシルアミン塩酸塩、硫酸鉄(Ⅱ)7水和物と塩酸処理したモンモリロナイトから合成した。モンモリロナイトの質量に対して約1%の鉄が吸着していた。
- ・モンモリロナイトに鉄(Ⅲ)を吸着させた試料は次の様にして作製した。モンモリロナイトは1M硝酸を使って洗浄、その後純水で洗浄した。硝酸を加えて溶かした硝酸鉄(Ⅲ)水溶液と硝酸処理したモンモリロナイトを混ぜ、1M KOHを用いてpHを上げて鉄(Ⅲ)イオンを吸着させた。モンモリロナイトの質量に対して約2.5%の鉄が含まれていた。

実験手法(試薬とサンプル調製3)

- 鉄とアルミニウムの混合水酸化物塩は次の様にして作製した。硝酸鉄(Ⅲ)の1M硝酸水溶液と硝酸アルミニウムの1M硝酸水溶液を作製し、それを任意の割合で混ぜた。1M KOH水溶液を加えてpH 7.5±0.2の範囲に保ちながら2時間攪拌し続けて沈殿を得た。
- 実試料は、有明海佐賀県海域でサンプリングした底泥である(サンプリング日は2012年8月23日と12月28日、2013年2月12日と8月22日、2014年8月27日)。冷蔵庫で遮光保存していた湿ったままのものを使い、グローブボックス中で窒素ガスを流しながらプラスチック袋に詰めた。
- モンモリロナイト類もプラスチック袋に詰めた。

実験手法(サンプリング場所)



図1. 採泥地点(地図はgoogle mapからの抜粋)

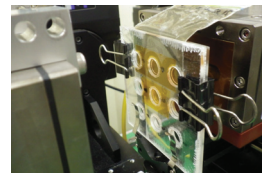


図2. 実試料測定時の様子

Fe K-edge(約7.1keV)領域のXANES領域及びEXAFS領域のスペクトルを室温・大気圧下で透過法で測定を行った。モンモリロナイト以外の標準試料はBN粉末と混合したペレットを作製し測定した。モンモリロナイト類及び実試料は、図2のように、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を測定した。

実験結果(2012/8/23 Station 5)

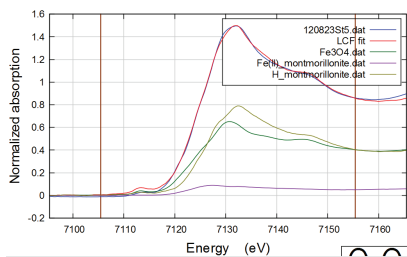


図3 2012年8月23日にStation 5において採取した底泥、 Fe_3O_4 、酸洗浄したモンモリロナイト、二価鉄を吸着させたモンモリロナイトのFeのXANES

実験結果(2013/8/22 Station 2)

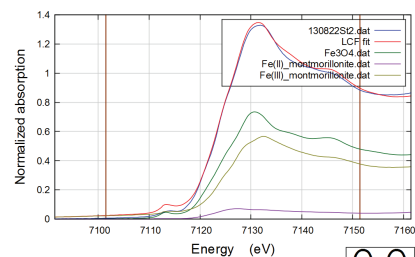


図4 2013年8月22日にStation 2において採取した底泥、 Fe_3O_4 、二価鉄を吸着させたモンモリロナイト、三価鉄を吸着させたモンモリロナイトのFeのXANES

考察

- 多くの底泥が Fe_3O_4 、酸洗浄したモンモリロナイト(粘土鉱物内にFeを含む)、二価鉄を吸着させたモンモリロナイトの足合わせでかなり再現できた。
- 二価鉄を吸着させたモンモリロナイトからはイオン交換反応により二価鉄が溶出される可能性があるため、植物プランクトンの栄養である鉄が底泥から海水中に放出される可能性を示している。
- 筑後川近くのStation 2では夏においても三価鉄を吸着したモンモリロナイトの存在が示唆された。底から1mの位置の海水中の溶存酸素濃度も高いことから酸化的雰囲気であることと一致する。

考察

- 冬は、基本的に還元的であった夏と比べて、底泥は酸化的になつたり還元的になつたりしている可能性が示唆された。
- 底から1mの位置の海水中の溶存酸素量の傾向と一致しない場合もあったことより、冬の底泥をもっと調べる必要がある。