

# 有明海の泥に含まれるFeのXANES測定 —泥環境の評価に向けて—

西本潤

県立広島大学地域資源科学部

## 1. はじめに

有明海は、九州にある閉鎖的領域であり、干満の差が大きいため広大な干潟が存在する。干潟は砂泥質や泥質のものが多い。潮流が速いため堆積物（底泥）の細かい成分が巻き上がって浮泥となり、海水は濁りを有する。また干満の差が大きいため汽水域が広いことも特徴である<sup>1)</sup>。

有明海では、赤潮の発生、貧酸素水塊の発生、タイラギやアサリなどの貝類の極端な減少という環境問題が存在する。これらは相互に関係があるとされる。その関係は次のようなものである。赤潮が発生すると易分解性の有機物が多量発生し、それらが分解する際に酸素を消費し貧酸素水塊が発生する。貧酸素状態が長期にわたって貝類などが死滅すると、植物プランクトンを食べる生物が減少し赤潮が発生しやすくなる<sup>1)</sup>。

本研究では貝類の極端な減少に注目した。貝類が生息する堆積物（底泥）に環境悪化の証拠が残っているのではないかと考え、鉄のXANESを測定することとした。鉄をターゲットとした理由は次のとおりである。①鉄は自然環境中に豊富に存在する元素である。つまり測定しやすい。②自然界中において鉄は、環境条件に応じて酸化水酸化鉄(III)から炭酸鉄(II)を経て硫化鉄(II)へと変化する。③粘土鉱物内にも鉄が含まれており、鉄も酸化還元し鉄(II)と鉄(III)が存在する。④②と③の現象が起こるため鉄の状態と環境の状態を結びつけることができる。

## 2. 実験

### 2-1 試料

#### (1) 試料調製

炭酸鉄(II)は、次の様にして作った。純水に超音波

をかけてから窒素ガスバブリングを行い、酸素を除去した。その水に硫酸鉄(II)を溶かし炭酸水素ナトリウムを溶かして得られた沈殿を採取した。

鉄の水酸化物塩および鉄とアルミニウムの混合水酸化物塩は論文に従い合成した<sup>2)</sup>。

#### (2) 処理したモンモリロナイトや底泥

イオン交換可能な鉄を取り除いたモンモリロナイトは次のようにして調製した。0.1M HCl に浸けて1分間振とうした。上澄み液とモンモリロナイトを分離した後、何度も純水で洗浄した。最後の洗浄水のpHは3.3であった。このモンモリロナイトはAlfa Aesar社から輸入した天然鉱物である。

底泥から鉄を0.11mol/L酢酸溶液で抽出、続いて0.5mol/L塩酸ヒドロキシルアミン溶液で抽出、さらに過酸化水素で分解し1.0M酢酸アンモニウム溶液で抽出した。これ以外にさらに複数回濃度を変えて塩酸ヒドロキシルアミン溶液や過酸化水素で処理したものも作製した。

#### (3) 試薬

乳酸鉄(II)、四酸化三鉄、リン酸鉄(III)、 $\alpha$ -酸化水酸化鉄(III)、クエン酸鉄(III)も含め、上記の合成および調製に使用した試薬はほとんど和光純薬工業株式会社のもので購入したものをそのまま用いた。異なるのは以下の通り。硫化鉄(II)はキシダ化学株式会社の純度99.9%の試薬を使用した。水酸化カリウムは関東化学株式会社、BN窒化ホウ素は株式会社高純度科学研究所の形状粉末の純度99%以上の試薬を使用した。

#### 2-2 実験方法

底泥試料の採泥日時は2012年8月23日、2012年

11月20日、2012年12月28日、2013年2月12日、2013年6月24日、2013年7月23日、2013年8月22日、2014年6月30日、2014年7月25日、2014年8月27日であり、採泥地点は有明海湾奥部佐賀県海域の4地点 (Station 2、5、12、15) である。採泥はエクマンバージ採泥器を用いた。これらの泥は今回測定したわけではなく以前測定したものを解析に用いた。ただし底泥から粘土鉱物内の鉄以外の鉄を抽出除去したものは今回測定した。

泥の測り方は以下の通り。厚さ 0.2 mm のプラスチック板に穴あけパンチで穴をあけ、プラスチック板の片面にカプトンテープを貼りつけたものを用意した。冷蔵庫で遮光保存していた湿ったままの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入れた。泥試料が入ったポリエチレン袋にそのアクリル板を入れた。カプトンテープの粘着面に底泥試料を薄く貼り付けた。測定時には泥の高さを 0.2 mm で一定にした。

測定はBL11でFe K-edgeの領域を透過法にて行った。標準物質は、硫化鉄(II)、乳酸鉄(II)、四酸化三鉄、リン酸鉄(III)、 $\alpha$ -酸化水酸化鉄(III)、クエン酸鉄(III)、合成した炭酸鉄(II)、合成した水酸化鉄(III)、合成した $Al_{0.8}Fe_{0.2}(OH)_3$ 、2種類のAriake clay、モンモリロナイトとした。粘土鉱物以外の試薬の標準物質はBNペレットにして測定した。粘土鉱物は泥と同じやり方で測定した。XANESの解析はAthenaを用い、標準物質のLinear combination fittingで行った。フィッティングは4パラメーターで行った。その理由は、二価鉄と三価鉄の割合が異なる粘土鉱物を再現するために粘土鉱物は最低2種類必要であり、粘土鉱物外の鉄は好気性条件下にある鉄と嫌気性条件下にある鉄の2種類必要であり、よって合計最低4種類と考えたからである。

### 3. 結果及び考察

泥は均一な場合が多いが、自然の物なので砂や貝殻が入り不均一な場合もある。明らかに不均一なところでは測定しなかったが、不均一であるのかわからない場合もあった。スペクトルにひずみがない範囲で解析をするために、エネルギーの狭い範囲で解析を行うこ

ととした。そのため、Post-edge lineは1次関数を用いることとした。BNペレットにして測定した標準物質のPost-edge lineは2次関数をまず用いて解析し、得られたXANESスペクトルと同じスペクトルになるように1次関数のPost-edge lineを決め解析に用いた。

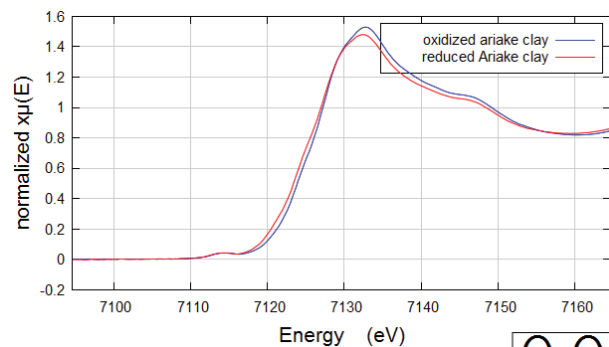


図1 酸化した有明粘土と還元した有明粘土のXANES

図1に有明海の底泥を酸化処理と還元処理を行い粘土鉱物以外の鉄を除去してAriake clayを得た後に、酸化処理あるいは還元処理したもののXANESを示す。7132 eV付近にピークを持つ3価鉄が多いスペクトルとなった。還元剤を加えてもあまり還元が進行しないことが明らかとなった。図には示していないが、イオン交換可能な鉄を取り除いたモンモリロナイトのXANESは7133 eV付近にピークを持つものであった。酸化したAriake clayと還元したAriake clayを用いてこのモンモリロナイトのスペクトルを再現することはできなかった。鉄周りの結晶構造が異なることが示唆される。

底泥試料のフィッティング結果を図2に示す。縦軸は規格化された吸光度、横軸はエネルギーである。2013年2月12日のStation 5の底泥を最もよくフィッティングしたのは、酸化したAriake clayと還元したAriake clay、そしてFeO(OH)とFeSである。酸化したAriake clayはマイナスのスペクトル、還元したAriake clayは一番大きく示されており、2番目に大きいのが実試料のスペクトルである。これに4種類のスペクトルを足し合わせたものがほぼ重なっている。ほぼ吸光度0のスペクトルが2つあり、これがFeO(OH)とFeSである。他の解析結果でも見られた結果であるが、三価鉄の化合物は置き換え可能な場合

が多く、二価鉄の化合物でも乳酸鉄(II)と炭酸鉄(II)は置き換え可能な場合が多かった。粘土鉱物外の鉄の割合が低いからであると考えられる。同じ二価鉄でも硫化鉄(II) (FeS) の吸収端は他の二価鉄と異なるので他の物質のスペクトルで置き換え可能ではなかった。

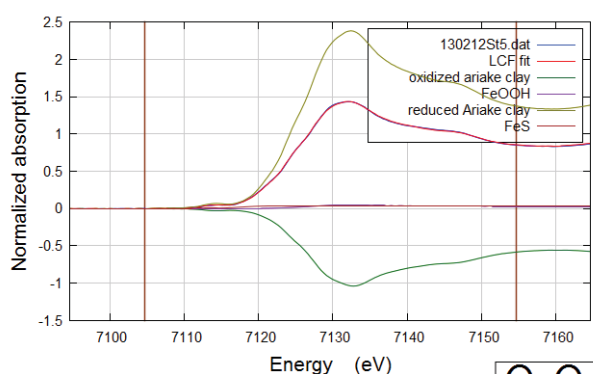


図2 2013年2月12日のStation 5の底泥の解析結果

特徴として2点挙げられる。①粘土鉱物の割合が多い。他の解析結果も同様であり、85%以上は粘土鉱物であった。②酸化した Ariake clay の寄与がマイナスとなっている。還元剤である塩酸ヒドロキシルアミンを用いて処理して得た Ariake clay よりも、有明海底泥の粘土鉱物内の鉄が還元され二価鉄が増えていることを示している。

この解析結果が妥当であるかについてはまだ検討中であるが、塩酸ヒドロキシルアミンは強力な還元剤であるので、還元があまり進まないのは試薬の還元力以外の要因が寄与しているとも考えられる。その要因として考えられるのが細胞外高分子物質によって形成されたバイオフィームの存在である<sup>[3,4]</sup>。そのメカニズムを以下のように考えている。有明海底泥にはバイオフィームが付着しており、その中に微生物が生息し、その微生物が容易に粘土鉱物内の鉄の近くに行き、酸化還元反応を引き起こす。一方、酸化還元処理された後の Ariake clay にはバイオフィームが含まれておらず、処理後の粘土鉱物の膨潤性が低いため還元剤が鉄に届きにくい。

フィッティングが良いか悪いかを目で判断することもできるが、今回は R factor で評価した。R

factor の定義は次の通り。

$$R \text{ factor} = \frac{\sum(\text{data}-\text{fitting})^2}{\sum \text{data}^2}$$

R factor が  $15 \times 10^{-5}$  よりも小さいものをフィッティングしているとした。その判断基準で評価すると、酸化した Ariake clay よりもモンモリロナイトを標準物質として使用した場合の方がフィッティングしているものが多かった。モンモリロナイトは有明海あるいは九州で採取されたものではないので、奇妙である。解析結果において酸化した Ariake clay がマイナスの寄与を示すと同様に、この点についても検討中である。次のようなことを考慮する必要がある。①粘土鉱物は酸化還元反応により不可逆的な構造変化をすることがある<sup>[5]</sup>。②有明海の表層の底泥を採取しているため、すでに続成が進んでいる粘土鉱物に加えて、陸由来の粘土鉱物が含まれている可能性がある。③生成した二価鉄イオンが粘土鉱物にイオン交換可能なイオンとして結合している可能性がある。①と②の理由のためモンモリロナイトを用いるとフィッティングが良い可能性がある。つまり陸にある粘土鉱物の代わりをモンモリロナイトが果たしているという意味である。③のイオン交換可能なイオンは粘土鉱物に結合しているが、解析においては粘土鉱物外の鉄とみなされる。粘土鉱物外の鉄の割合が低いことから、現時点ではイオン交換可能なイオンの寄与は無視できるのではないかと考えている。

モンモリロナイトを標準物質として解析した結果をまとめると以下ようになる。Station ごとに10ずつのサンプルがある。Linear combination fitting で得られたそれぞれの標準物質の割合は Pre-edge line や Pos-edge line の影響を受けるので、どの標準物質を用いてもっともよくフィッティングできたかで評価することとした。解析できなかったサンプルは Station 2 で2個、Station 15 で1個あった。まず粘土鉱物外の鉄についてである。FeS はフィッティングできた全てのサンプルに入っていると示された。FeS 以外の二価鉄化合物 (主に  $\text{FeCO}_3$ ) がフィッティング結果に出てきたのは、Station 2 で8個のうち6個、Station 5 で10個のうち2個、Station 12 で10個のうち

ち零個、Station 15 で九個のうち三個であった。それ以外では  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  や三価鉄化合物が入っていたが、嫌気性状態がどの Station で起こりやすいかを評価するために、示すのは二価鉄化合物のみとした。二価鉄化合物の結果から嫌気性状態になりやすいのは Station 2 > Station 15 > Station 5 > Station 12 との順番が得られた。

次に粘土鉱物における結果を評価する。還元された Ariake clay に対するモンモリロナイトの寄与の比を計算した。還元された Ariake clay の寄与は常にプラスであるが、酸化された Ariake clay と同様、モンモリロナイトの寄与はマイナスのことが多い。この比がマイナスになるほど底泥の粘土鉱物中の鉄が還元されて二価鉄が多いことを示す。平均値を計算した結果は次のとおりである。Station 2 (-0.29) < Station 15 (-0.23) < Station 12 (-0.18) < Station 5 (-0.14)。粘土鉱物外の化合物の順番とは Station 5 と 12 が逆転している。

他の結果から XANES の結果の妥当性を確認する目的で CN コーダにて底泥の CN 比を測定した。CN 比が小さいほど海由来の易分解性の有機物が多く酸素を消費し嫌気性状態になりやすい<sup>6)</sup>。全てのデータの平均をとると Station 2 が 5.8、Station 5 が 9.1、Station 12 が 8.1、Station 15 が 7.6 であった。この結果は粘土鉱物内の鉄の順番と一緒であった。粘土鉱物外の鉄化合物については寄与割合が低いと誤差が大きいため可能性がある。粘土鉱物内の鉄の状態と CN 比の値の傾向が一致していることから、嫌気性になりやすい場所であるかを判断するには粘土鉱物内の鉄を用いることが良いと判断した。

#### 4. まとめ

底泥（堆積物）中で生息している貝類の減少が問題となっている。そのため底泥環境を評価することが求められている。鉄は有明海底泥に多く含まれており、サンプルの厚みを 0.2 mm とすれば、透過法で鉄の XANES は測定できる。有明海の底泥の鉄の XANES のスペクトルを再現するためには粘土鉱物内の鉄で 2 種類、粘土鉱物外の鉄で 2 種類の計 4 種類でフィッティング可能であることが判明した。粘土鉱物内の鉄の

割合が 85%以上を占めているため、粘土鉱物内の鉄を使って底泥環境を評価するのが良いと考えられる。

#### 参考文献

- [1] 有明海・八代海等総合調査評価委員会報告 (2017).
- [2] J. Qiao et al., "Simultaneous removal of arsenate and fluoride from water by Al-Fe (hydr)oxides", *Front. Environ. Sci. Eng.*, **8** 169-179 (2014).
- [3] 原田浩幸他, "有明海底泥への細胞外ポリマー吸着によるレオロジー特性変化", *環境技術*, **41**, 25-29 (2012).
- [4] J. Cuadros, "Clay minerals interaction with microorganisms: a review", *Clay minerals*, **52**, 235-261 (2017).
- [5] C. A. Gorski et al., "Redox properties of structural Fe in clay minerals: 3. Relationships between Smectite redox and structural properties", *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 13477-13485 (2013).
- [6] T. S. Bianchi, "Estuarine chemistry", "Estuarine ecology", Second edition, ed. by J. W. Day Jr. et al., Wiley-Blackwell, 39-84 (2013).