

(様式第5号)

閉鎖系である有明海における粘土鉱物中および粘土鉱物上の鉄の 状態分析

Determination of state of iron compounds in and on clay in closed Sea Ariaka Bay

西本潤¹・佐藤仁¹・田端正明²

Jun Nishimoto¹, Jin Satou¹, Masaaki Tabata²

¹ 県立広島大学・² 佐賀大学

¹Prefectural University of Hiroshima, ²Saga University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）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（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

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貝類が減少した原因の一つとして底層における硫化物の影響が考えられている。有明海の底泥の状態変化に関する情報を得るために、底泥中の鉄の存在形態を XANES により、泥中に存在すると考えられる代表的な鉄化合物を（基準物質として）用いて指紋認証法により調べてきた。硫黄ではなく鉄を測定元素として選んだ理由は、好気性、嫌気性、硫化物が生成するほどの無酸素状態に依存して異なった鉄化合物が生成するからである。これまで用いてきた基準物質は 11 種類、FePO₄, Fe(OH)₃, Fe₃O₄, FeS, FeO(OH), クエン酸鉄(III)、乳酸鉄(II)、Fe(II)を吸着させたモンモリロナイト、Fe(III)を吸着させたモンモリロナイト、モンモリロナイト、Fe(III)と Al(III)を含む水酸化物塩である。しかしながら、これらを用いても実試料の XANES が再現できないものがあつた。そこで今回は、有明海の泥から有明海の粘土鉱物を取り出し、粘土鉱物の構造内にある鉄の酸化数を変えて測定を行った。この目的は、これを基準物質の一つとして用いるためである。これを基準物質として用いた結果、以前よりも有明海の泥の XANES の指紋認証法による再現性が高くなった。

(English)

Recently the decrease of bivalves has also taken place in the Saga area of the Ariake bay. One of the causes is thought of the formation of sulfide at the bottom. In order to get the information on the sediment, 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 iron compounds of several iron standard compounds. The reason why iron is selected instead of sulfur is that the chemical species of iron with two kinds of oxidation state of iron are formed depending on the oxic, anoxic and hypoxic conditions that sulfide formation occurs. The standard compounds we used were FePO₄, Fe(OH)₃, Fe₃O₄, FeS, FeO(OH), iron(III) citrate, iron(II) lactate, montmorillonite, Fe(II)- or Fe(III)-adsorbed montmorillonite, and hydroxide compounds containing Fe(III) and Al(III). However all the XANES spectra of sediments in Ariake bay could not be reproduced completely by them. This time, the Ariake clays with different oxidation state of structural Fe in clay were measured with XANES. By using the clays as one of the standards, the XANES spectra of sediments could be reproduced more correctly than before.

2. 背景と目的

有明海は、閉鎖的海域のひとつであり、大きな潮位差と広大な干潟・汽水域が広がること、海水は濁りを有していることなどの特徴がある。これらのことより、湾奥部浅海域において独特の生態系が発達し、高い生物多様性と豊かな生物生産性を有しているおり、希少な生態系を有した「水産資源の宝庫」と呼ばれていた¹⁾。しかし近年、赤潮の多発によりノリ養殖は生産が不安定な状況となっており、特に冬季に起こる赤潮は養殖ノリを色落ちさせ、価格などの価値を低下させる²⁾。またタイラギやアサリなどの貝類生産も激減している。植物プランクトンの捕食者である貝類が激減すると赤潮になりやすくなることから、その原因の解明が求められている。赤潮や貧酸素水塊が発生することで底泥環境がより嫌気性になり、泥中で生息している貝類が生きづらくなっていると考えられることから、泥の環境を調べ評価する必要がある。

硫黄や鉄は自然界において酸化還元反応に関与している元素であり、酸化還元電位に応じて化学種が変わる。硫黄は嫌気性になると動物にとって毒である硫化物に変化する。一方鉄は、好気性において三価の鉄、嫌気性になると硫黄が硫化物になるより早い段階で二価鉄になり、硫化物が生成すると硫化鉄に変化する。したがって、少なくとも鉄は3段階で、つまり好気性、嫌気性、硫化物が生成する状態の3段階で、化学種が変化することが期待される。しかしながら三価鉄でもリン酸鉄(III)や水酸化鉄(III)、酸化水酸化鉄(III)などが存在し、二価鉄でも炭酸鉄(II)や硫化鉄(II)などが存在することが予想される。さらに有明海の泥にはアルミノケイ酸塩と呼ばれる粘土鉱物が含まれることが分かっている。有明海の底泥の表層付近の試料において、モンモリロナイト、イライト、クロライト(chlorite)、さらにカオリナイトが含まれていた³⁾。モンモリロナイトはスメクタイト族に含まれる。スメクタイト族の粘土鉱物の構造に含まれる鉄は化学的あるいは微生物により酸化還元することが知られている^{4,5)}。

これまで貝類が生息する泥の環境を評価できないかと考えて鉄の XANES 測定を行ってきた。今回は粘土鉱物の構造に含まれる鉄の酸化還元に注目して実験を行ったので報告する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料の作製方法は次のA、B、Cの3通り。泥は佐賀県太良町沖の有明海の底泥である。

	1段階	2段階	3段階	4段階
A	還元①	酸化①		
B	還元①	酸化①	還元①*	
C	還元①	酸化①	還元②	
D	還元①	酸化①	還元①*	酸化②

還元①：泥3 gに0.5 M塩化ヒドロキシルアンモニウム20 mlを加えて30℃で16時間振とうを行った。2500 rpmで3分間遠心分離をした後上澄みを取り除いた。水で泥を1回洗浄した。60℃で3日間乾燥させた。

還元①*：60℃で3日間乾燥させない以外は還元①と一緒に。

酸化①：還元①の後に過酸化水素を10 ml入れて2時間放置した。温度を徐々に上げていき、吹きこぼれないように注意しながら85℃まで最終的に上げた。2500 rpmで3分間遠心分離をした後、上澄みを取り除いた。1.0 M酢酸アンモニウム25 mlを加えて1500 rpmで20分間振とうを行った後、1500 rpmで5分間遠心分離をした後上澄みを取り除いた。

還元②：塩化ヒドロキシルアンモニウムの濃度を変えて還元度合いを変えた。0.025 M、0.050 M、0.075 M、0.0100 Mの4パターン。30℃で1500 rpmで20分間振とうし、1500 rpmで10分間遠心分離をした後上澄みを取り除いた。

酸化②：過酸化水素の濃度を変えて酸化度合いを変えた。過酸化水素水原液の20分の1、20分の2、20分の3、20分の4の4パターン。30℃で1500 rpmで10分間振とうし、1500 rpmで10分間遠心分離をした後上澄みを取り除いた。

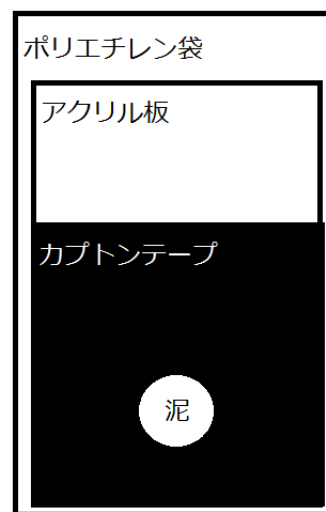


図1 測定試料のイメージ図

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。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（図1）。測定時には泥の高さを0.2 mmで一定にした。ガスはIC₀はHe 50% N₂ 50%、IC₁はN₂ 85% Ar 15%を用いた。X線のエネルギー補正を行うためにサンプルの後に鉄ホイルを測定した。

解析はAthenaを用いた。Energy shift値を求め、pre-edge lineとpost-edge lineを決めてNormalizationを行ってXANESを求めるという通常の手順で行った。

4. 実験結果と考察

まず有明海の粘土鉱物の酸化還元を行った結果を図2に示す。一つの処理パターンに対して複数回実験を行った。同じ処理を行っても再現性は低かった。その原因として考えられるのは、処理の途中で遠心分離を行っているため泥の粒径分布が均一ではなくなり、酸化還元が起りやすい泥と起りにくい泥に分かれたと考えられる。

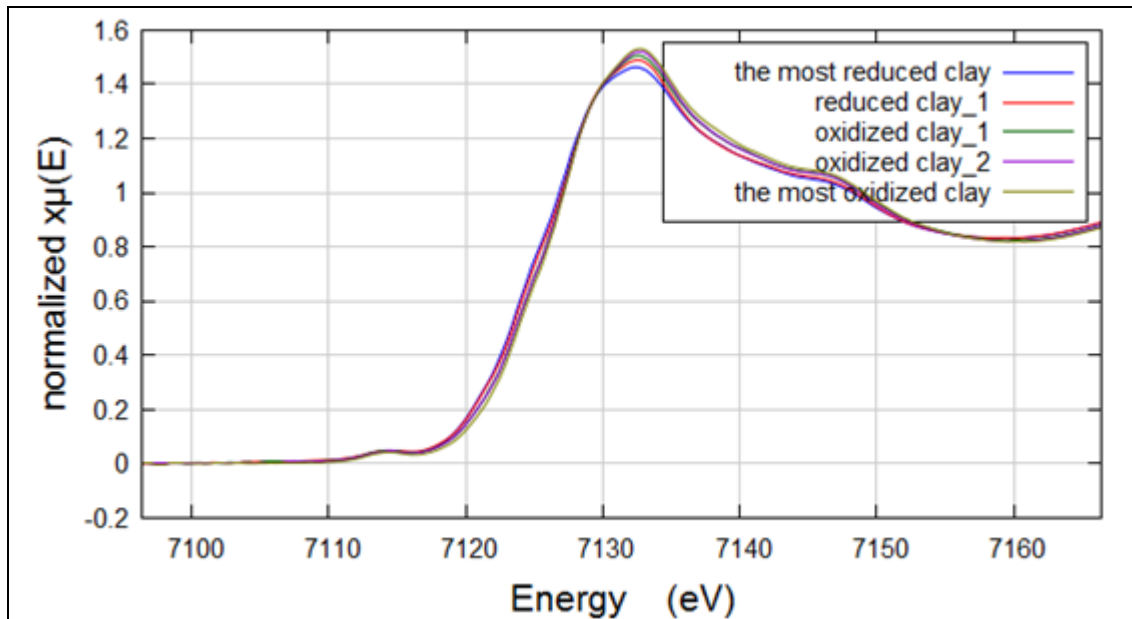


図2 酸化還元処理した有明海の粘土鉱物のXANES

The most reduce clayとはBパターンの処理を行ったもの

Reduce clay_1とはCパターンの処理を0.0100M塩化ヒドロキシルアンモニウムで行ったもの

Oxidized clay_1とDパターンの処理を過酸化水素水原液の20分の1で行ったもの

Oxidized clay_2とThe most oxidized clayとはAパターンの処理を行ったもの

引き続き得られたスペクトルを用いて有明海の底泥のサンプルのフィッティングを試みた。その結果を図3に示す。粘土鉱物として最も酸化されたものと還元されたものを用いた。市販のモンモリロナイトを基準物質の一つとして使用した場合と比べ明らかにフィッティングが良くなった。最も酸化された粘土鉱物のスペクトルがマイナスになっていることは、今回測定した最も還元された粘土鉱物よりも、実試料の泥の粘土鉱物の構造中にある鉄がさらに還元されていることを示していると考えられる。なおFe(OH)₃はFe³⁺の溶液のpHを上げて沈殿させた水酸化物塩のことである。フィッティング結果は、この組み合わせが一番良いが、実際には粘土鉱物以外には三価の鉄化合物が主に存在していることを示しているにすぎないと考えている。というのも三価の鉄化合物を別の物に変えてもフィッティング結果はあまり変わらないことが多いからである。その原因の一つは粘土鉱物の構造内の鉄の割合が高く、粘土鉱物外の鉄の割合が低いことにあり、もう一つの原因は最大のu(E)をとるエネルギーが化合物によって違いがあまりないことであると考えられる。一方、二価の鉄化合物には、最大のu(E)をとるエネルギーが化合物によって違いがあり、区別できる可能性がある。

二価鉄を付着させた有明海の粘土鉱物については現在検討中である。

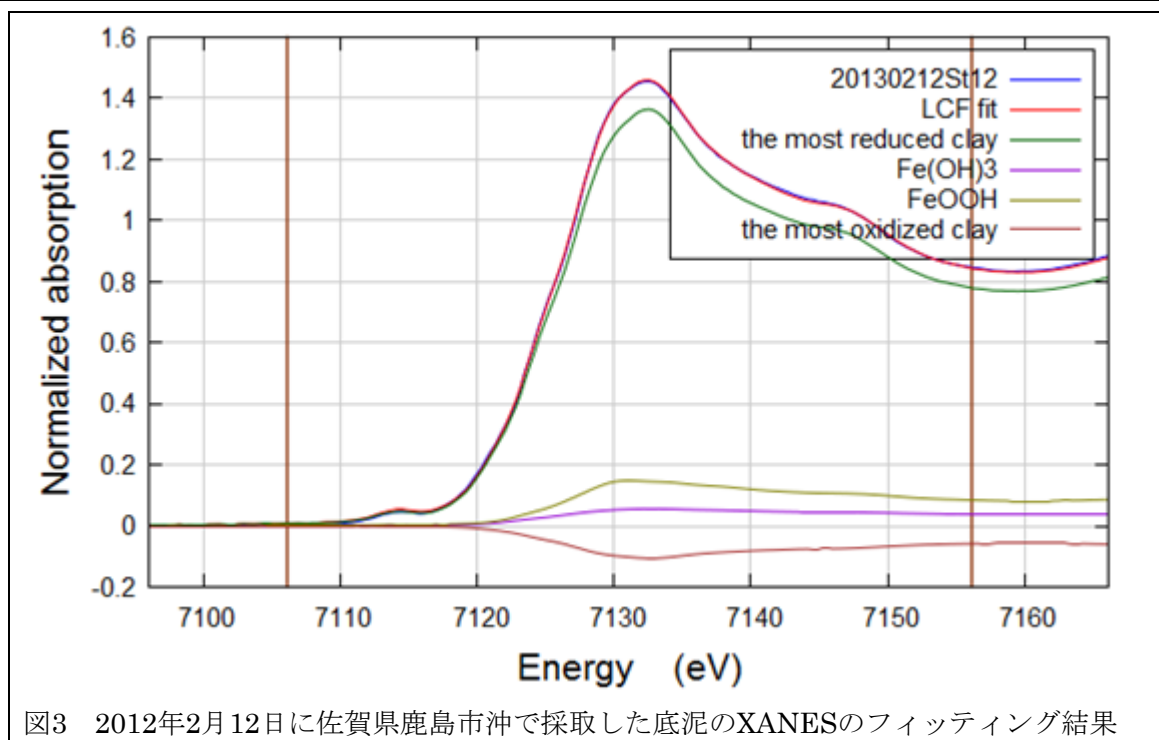


図3 2012年2月12日に佐賀県鹿島市沖で採取した底泥のXANESのフィッティング結果

5. 今後の課題

粘土鉱物外の鉄の割合が増えたときにフィッティング結果が多少悪くなる傾向がみられる。この原因を現在検討中である。

6. 参考文献

1. 環境省, 2017, 有明海・八代海等総合調査評価委員会報告 まとめ集,
https://www.env.go.jp/council/20ari-yatsu/report20170331/report20170331_matome.pdf,
2021年1月25日確認
2. 今井一郎, 山口峰生, 松岡数充編, 2016, 有害有毒プランクトンの科学, 株式会社恒星社厚生閣
3. 川原鳳策, 石井次郎, 米田義昭, 1966, 有明海海底堆積物中の粘土鉱物, 地質学雑誌, 72, 23-34
4. Pentráková, L.; Su, K.; Pentráck, K.; Stucki, J. W., 2013, A review of microbial redox interactions with structural Fe in clay minerals, Clay Minerals, 48, 543–560
5. Neumann, A.; Sander, M.; Hofstetter, T. B., 2011, Redox properties of structural Fe in smectite clay minerals, in Aquatic Redox Chemistry, ed. by Tratnyek, P.; Grundl T.; Haderlein, S., Chapter 17, 361-379.

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)
XANES、有明海の泥、鉄

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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: 2022年3月)