

(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）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赤潮の発生件数が増加している。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疑われている。貝類の減少も起きている。この原因の一つとして硫化物の生成が考えられている。有明海の底泥からの鉄の溶出および硫化物の生成に関する情報を得るための一つの方法として、底泥中および浮泥中での鉄の存在形態を調べた。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11種類、 FePO_4 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_3O_4 、 FeS 、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、クエン酸鉄（Ⅲ）、乳酸鉄（Ⅱ）、 $\text{Fe}(\text{II})$ 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、 $\text{Fe}(\text{III})$ 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示された。底泥中あるいは河口の浮泥中の鉄は、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 Fe_3O_4 、粘土鉱物に吸着した二価鉄、粘土鉱物中の鉄として主に存在している。環境変化に応じて底泥には FeS 、粘土鉱物に吸着した三価鉄、鉄（Ⅱ）の有機錯体も出てくる。有明海の佐賀県海域の海水中に二価鉄が吸着した粘土鉱物が広く存在する可能性が示された。イオン交換によりその二価鉄は粘土鉱物から放出されると考えられる。

(English)

Recently the number of occurrence of red tide a year tends to increase in the Saga area of Ariake bay. One of the reasons may be the dissolution of iron from sediment under anaerobic conditions recently increased at the bottom. The decrease of bivalves has also taken place there. One of the causes is thought the formation of sulfide. In order to get the information about the tendency of iron dissolution and sulfide formation, 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 11 compounds as standards: FePO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_3O_4 , FeS , $\text{FeO}(\text{OH})$, iron(III) citrate, iron(II) lactate, montmorillonite, $\text{Fe}(\text{II})$ - or $\text{Fe}(\text{III})$ -adsorbed on montmorillonite, and hydroxide compounds containing $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Al}(\text{III})$. The results indicate that the muds in river water at five river mouths and the sediments in Saga prefecture area of Ariake bay mainly contain Fe as $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{II})$ adsorbed on clay mineral, and Fe in clay mineral and that FeS , organic complex containing $\text{Fe}(\text{II})$, and/or $\text{Fe}(\text{III})$ adsorbed on clay mineral

appear in the sediments depending on environmental condition. It indicates that the clay minerals which adsorbed Fe(II) may exist in the water over the area. The Fe(II) may be released from clay minerals by ion exchange.

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りますと言われており、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の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、基準物質のデータと実際の底泥のスペクトルを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った。今回は新たに浮泥の測定も行った。また硫化鉄の情報が得られることから、硫化物が生成しやすい場所についても情報を得ることが目的とであった。また前回までの一部の測定結果が正しく測定できていない恐れがあったので再測定を行った。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）

タンニン酸鉄は、タンニン酸を水に溶かした後に、FeO粉末を加えて合成した。タンニン酸水溶液にFeO粉末を加えて1時間攪拌すると上澄みが紫色となった。この水溶液を-20℃で凍結させて凍結乾燥を行った。鉄含有量が少なかったため、そのままペレットにしてXANES測定に用いた。

底泥の実試料は、冷蔵庫で遮光保存していた、2012年度から2014年度にかけて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。0.2 mmの厚みのアクリル板に穴をあけ、片面のみカプトンテープで穴をふさぎ、窒素ガス気流中であらかじめ泥を入れておいたポリエチレン袋にそのアクリル板を入れて、泥をカプトンテープに付着させて測定に使用した。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、測定時に泥の厚みを一定にしてから測定した。



図1. 採泥及び採水地点（地図はgoogle mapからの抜粋）

有明海の底泥に含まれる粘土鉱物は主にモンモリロナイトと言われている。定点⑮で採取した底泥を塩化ヒドロキシルアンモニウム処理し鉄の酸化物を取り除き、次いで過酸化水素処理を行い硫化鉄や有機鉄化合物等を酸化後、酢酸アンモニウムで鉄を取り除いた。この作業を水溶液に色がつかなくなるまで行った。このようにして得られた前処理済みの底泥を実試料と同じ様にアクリル板とカプトンテープを用いてXANES測定に使用した。

浮泥は筑後川（図1の a）、早津江川（図1の b）、嘉瀬川（図1の c）、六角川（図1の d）、塩田川（図1の e）の河口付近で2017年11月に海水ごと満潮時に近い時間帯に採取した。遠心分離して海水から浮泥を分離し、底泥と同じ様にアクリル板とカプトンテープを用いてXANES測定に使用した。

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・大気圧下で透過法により測定を行った。解析はAthenaを用い、解析に基準として用いたものはFeO(OH)、Fe₃O₄、FeS、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、モンモリロナイト（酸洗浄したもの）、乳酸鉄（II）、クエン酸鉄（III）、Fe(OH)₃、鉄とアルミニウムの混合水酸化物塩（Fe：Al=1：4）、FePO₄である。鉄とアルミニウムの混合水酸化物塩は、アルミニウム含有割合が増えるとFe(OH)₃とは異なるスペクトルを示したので、加えた。

4. 実験結果と考察

今回測りなおした底泥も含め、4つのスペクトルの足し合わせで実試料のスペクトルをフィッティングする解析方法でやりなおした。再現に必要なものは用いた11種類の内、FeO(OH)、Fe₃O₄、FeS、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、モンモリロナイト、乳酸鉄（II）であった。底泥はある一定期間の環境を反映させていると考えられる。影響を与えている因子は、直上水のDOの変遷と底泥中に含まれる有機物が酸素を消費しやすいかどうかであると考えている。実際には泥に接触した海水のDOを測っているわけではなく海底1mの地点でのDOを測定しているので多少ずれはあると考えられるが、傾向は見て取れた。また一般に海由来の有機物は分解されやすいため酸素を消費する速度が高く、陸由来の有機物は逆に酸素消費する速度が低いとされており、その傾向とも一致した。採泥地点②では泥に含まれる有機物は泥1gあたり9mg程度（炭酸カルシウム除去のための処理は行った）と少ないがC/N比から判断すると海由来の有機物が多い地点であり、そのため硫酸還元菌が働くほどの嫌気状態になりやすくFeSができやすい傾向があった。採泥地点⑮では泥に含まれる有機物がC/N比で判断すると採泥地点②よりは陸由来の有機物の割合が増えているが、泥1gあたり炭素は22mg程度と多く、DOも夏の間は低い値を取る期間が長くFeSができやすい傾向があった。一方、採泥地点⑤の底泥は、すべてFeO(OH)、Fe₃O₄、二価鉄を吸着させたモンモリロナイト、モンモリロナイトで再現できた。採泥地点⑤の底泥に含まれる有機物はC/N比が比較的高く分解されにくい傾向があるのに加えてDOも高い傾向があったため、硫酸還元菌が働くほどの嫌気状態にはなりにくい地点であることが判明した。

5つの河川の内、筑後川河口付近で採取した浮泥のスペクトルを図2に示す。河口で採取された浮泥は有明海の底泥が巻き上げられたものである。5か所すべての泥に含まれていたFeはすべて

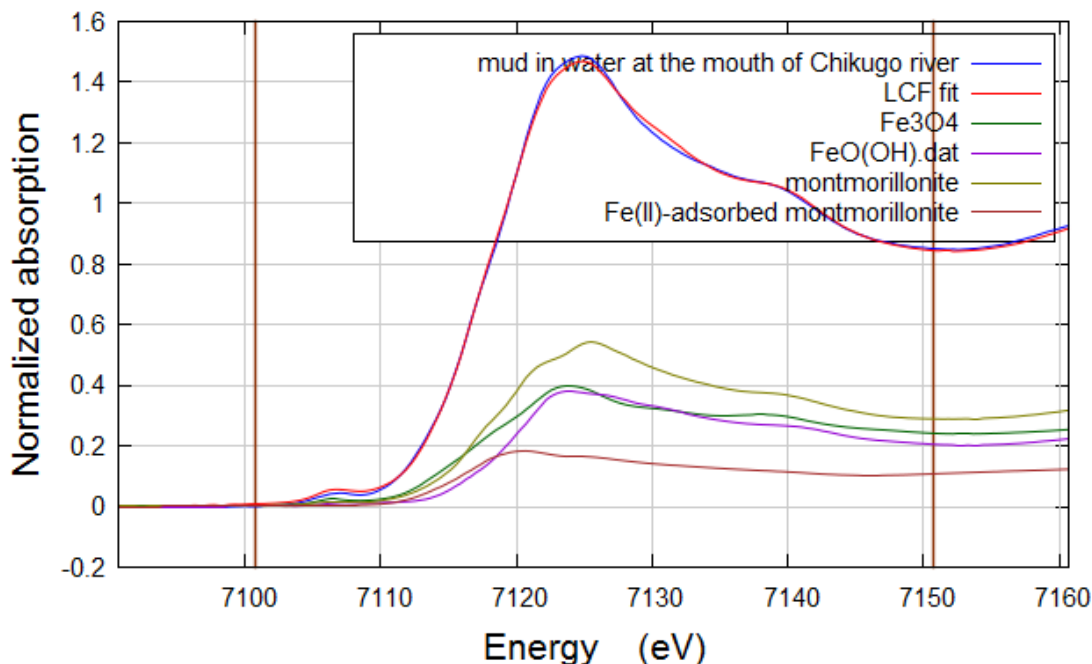


図2 筑後川河口で採取した浮泥のFeのXANESスペクトルとそのフィッティング結果

FeO(OH)、Fe₃O₄、二価鉄を吸着させたモンモリロナイト、モンモリロナイトで再現できた。この組み合わせは採泥地点⑤の場合と一緒である。採泥地点⑤に近い六角川河口や嘉瀬川河口で採取した浮泥のみならず遠く離れた筑後川で採取した浮泥も同じ組成になったことから有明海湾奥全体に 2 価鉄が吸着した粘土鉱物が供給されていることを示していると考えている。

2012 年 11 月に採取した採泥地点⑤の底泥を前処理した後に XANES 測定を行った。その前処理の意図は次の様である。塩化ヒドロキシルアンモニウム水溶液を用いて鉄の酸化物を除去し、次いで過酸化水素水で有機物や硫化鉄を酸化し、酢酸アンモニウムで鉄を除去した。有明海の底泥は粘土鉱物を含んでおり、この前処理により粘土鉱物のみが残ったと考えられる。前処理した底泥の XANES スペクトルは、モンモリロナイトだけでは再現できず Fe₃O₄が必要であった。有明海の粘土鉱物の主成分はモンモリロナイトだと言われているが、イライトやクロライト、カオリナイトなど他の粘土鉱物も存在することがわかっている²⁾。この結果が妥当かどうかを確かめるために別の場所で採取した泥も含めて確認実験が必要と考えている。

最後に補足であるが、タンニン酸鉄は pH4 以下になると還元作用を示すことが知られていたため、その条件になっていることを確認して 2 価鉄と反応させて合成したが、3 価鉄がかなり混じったスペクトルになっていた。前回はロータリーエバポレーターで乾燥させたのが良くなかったと考えて乾燥段階を凍結乾燥で行ったが失敗に終わった。

5. 今後の課題

異なる地点の粘土鉱物の違いを明らかにするために、前処理した底泥をさらに測定することが必要である。浮泥については、海表面で増殖する植物プランクトンへの鉄の供給と関係することから、有機物が多い浮泥も採取して測定する必要があると考えている。2 価鉄が吸着したモンモリロナイトから鉄が溶出してくるかどうかについて検証が必要である。

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.
- 2) 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.

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)

有明海の泥、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(2017年度実施課題は2019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: 2019年 3月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: 年 月) |