



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：1611134R

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。底泥中に鉄は、 $\text{FeO}(\text{OH})$ 、 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 FeS 、鉄（Ⅱ）の有機錯体、粘土鉱物に吸着した三価鉄も出現する。

(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 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 sediments in Saga prefecture area of Ariake Sea mainly contain Fe as $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{II})$ adsorbed on clay mineral, 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 depending on environmental condition.

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る。ただし前回までの一部の測定結果がこれまでに測定した基準物質ではうまく再現できていない可能性があったので、追加の基準物質の測定、基準物質の再測定、及びサンプルの測定方法の再検討を行った。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)

市販のリン酸鉄 (III) と合成したものととは結晶構造が異なる可能性を考慮して新たにリン酸鉄 (III) を合成した。リン酸鉄 (III) は塩化鉄 (III) 六水和物を少量の塩酸で溶かし、リン酸を加えた後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて沈殿させて合成した。沈殿は肌色で上澄みと分離した時の上澄みの pH は 1.64 であった。これを BN 粉末と混ぜてペレットにして XANES 測定に用いた。

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。上澄みの pH は 3.10 であった。ロータリーエバポレーターを用いてこの水溶液を濃縮した。生成した固形物を溶かして原子吸光装置により鉄濃度を決定した。固形物中に鉄は 0.56% 含まれていた。鉄含有量が低いため、また固形物が水を含んでいたため、固形物をアルミの筒に入れて手押しでペレットの形に整えてから XANES 測定に用いた。

乳酸鉄 (II) は市販のものを BN 粉末と混ぜてペレットにし XANES 測定に用いた。

BN 粉末を除くすべての試薬は Wako 社から購入したものである。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。

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。前回まではポリエチレン袋に底泥を入れたものを測定していたが、測定に適した位置を決めるのに時間がかかったため、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、そこに泥を付着させてポリエチレン袋に入れて測定に使用した。作業はすべてグローブボックス中で窒素ガスを流しながら行った。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. 採泥地点 (地図は google map からの抜粋)

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合成した。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。Fe (II) が吸着したモンモリロナイトは、硫酸鉄 (II) 七水和物を水溶液にしてイオン交換可能な鉄を取り除いたモンモリロナイトと混ぜて合成した。反応後の水溶液の pH は

2.8であった。Fe(III)が吸着したモンモリロナイトは、塩化鉄(III)六水和物の塩酸水溶液とイオン交換可能な鉄を取り除いたモンモリロナイトと混ぜ、KOH水溶液を用いてpHを上げ、4.3になったところでKOH水溶液を加えるのをやめた。吸着量は上澄み中の残存鉄量を原子吸光度計を用いて測定し求めた。モンモリロナイト1gに対してFe(II)は0.089 g、Fe(III)は0.055 g 吸着していた。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。

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すので、加えた。

4. 実験結果と考察

合成したリン酸鉄のスペクトルは市販のものを測定したものとほぼ違いが無かった。タンニン酸と鉄から合成をしたものは今回で3回目の測定であったが、スペクトルに再現性が乏しく、特に今回のサンプルは、鉄の含有量が少ないためと考えられるが、酸化された鉄の割合が高かった。そこで今回は鉄(II)の有機化合物として乳酸鉄(II)を用いて解析を行った。二価鉄と三価鉄が吸着したモンモリロナイトも測りなおした。そのスペクトルを図2に示す。

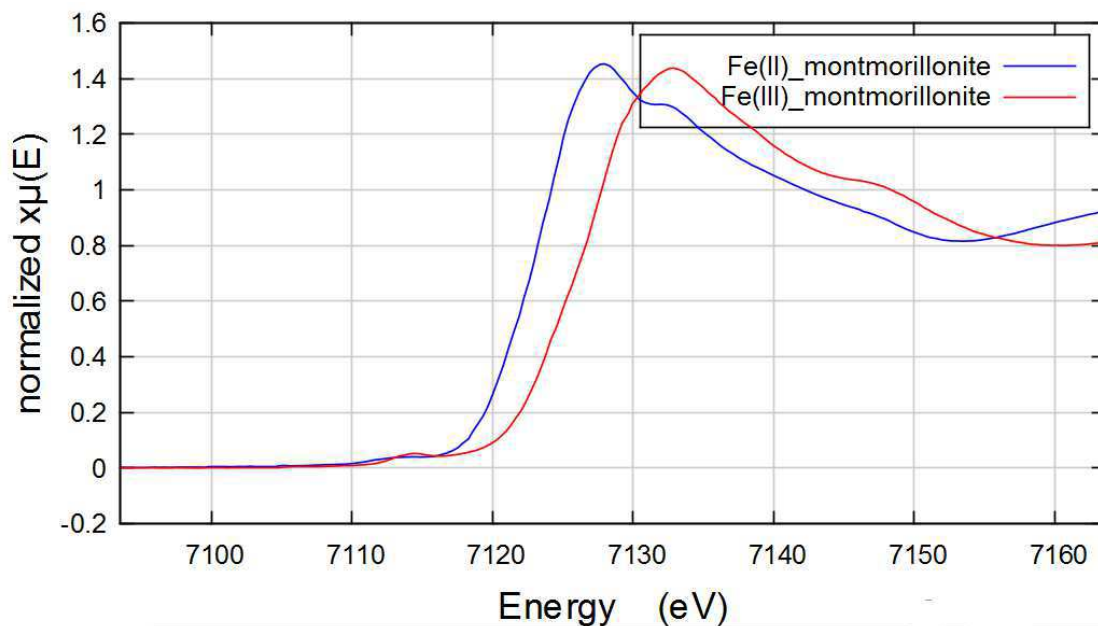


図2 二価鉄を吸着させたモンモリロナイト(青)と三価鉄を吸着させてモンモリロナイト(赤)のFeのXANESスペクトル

今回測定しなおした基準物質を含め、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。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。それらの割合は変化するが季節(夏、晩秋、冬のサンプル)との関係は見いだせなかった。よってこれらが有明海の底泥中の鉄の基本形なのと思われる。採泥地点⑩も基本形は同じであるが、三価鉄を吸着させたモンモリロナイトやFeSが時々再現に必要なものとなる。この傾向は採泥地点②も同じであったが、採泥地点⑩と比べるとそれらの出現頻度が多かった。採泥地点②には2012年8月はFeSが存在しなかったが、2013年7月と8月、2014年6月から8月にかけてFeSが存在したことより、夏に酸素の少ない状態が起こりやすいことがわかった。三価鉄が吸着したモンモリロナイトがしばしば現れることより、近くの一級河川である筑後川の影響があると考えられる。採泥地点⑤では2012年8月、11月、12月、2013年2月にFeSが検出された。2012年度は赤潮の発生数が多い年であったことと、有明海の佐賀県海域の表層の潮の流れは長期に見ると反時計回りでありこの場所に有機物が溜まりやすい傾向があることを反映していると思われる。2013年7月はFeSが、2013年8月はFeSと乳酸鉄(II)が再現に必要なものであった。2014年8月は乳酸鉄(II)が再現に必要なものであったが2014年6月と7月はFeSも乳酸鉄(II)も再現には必要ではなかった。2012年~2014年にかけて徐々に酸素が消費されやすい環境からされにくい環境へと改善していることがわかった。

5. 今後の課題

追加で測定したほうが良いサンプルが残っている。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.

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)