

(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高止まりしている。この原因の一つとして底泥からの栄養塩の溶出が疑われている。貝類の減少も起こっている。この原因の一つとして硫化物の影響が考えられている。これらは貧酸素水塊が発生しやすくなったことと関連している可能性がある。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調べてきた。今回は底泥と比較するための海岸の泥や浮泥を測定した。これまで測定してきた泥中に存在すると考えられる代表的な鉄化合物のXANESスペクトルを用いて、海岸の泥及び浮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明らかとなった。海岸の泥及び（塩田川の）河口の浮泥中の鉄は、 Fe_3O_4 と粘土鉱物に吸着した二価鉄、粘土鉱物中の鉄は必ず存在し、 $\text{FeO}(\text{OH})$ と粘土鉱物に吸着した三価鉄のどちらか一方あるいは両方が含まれる形で主に存在しており、底泥と比べると酸化した状態にあることがわかった。有明海は泥で濁った海であることから、泥は底層と表層の間を移動しやすく、通常の手海よりも鉄の酸化と還元が起りやすい場所であると言える。これらのことから泥中の鉄は頻りに酸化と還元を繰り返しており、泥中の有機物の分解が起りやすくなり、底泥からの栄養塩の溶出が容易になっていると考えられる。

(English)

Recently the number of annual occurrence of red tide is high in the Saga area of the Ariake bay. One of the reasons may be the increased dissolution of nutrients from the sediment under anaerobic conditions. The decrease of bivalves has also taken place there. One of the causes is thought of the formation of sulfide at the bottom. It has been thought that these phenomena are related to the generation of anoxic water zone. 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 11 iron standard compounds: 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 montmorillonite, and hydroxide compounds containing $\text{Fe}(\text{III})$ and $\text{Al}(\text{III})$. Mud in the mouth of Shiota river and

sediments at the seashores of the inner part of the Ariake bay were investigated this time. The results indicated that the mud and the sediments at the seashores mainly contained Fe as FeO(OH), Fe₃O₄, Fe(II)-adsorbed on clay mineral, Fe(III)-adsorbed on clay mineral, and Fe in clay mineral and that the oxidation numbers of iron in the mud and the sediments at the seashores were higher than that in the sediments at the bottom of the sea. The Ariake bay is the sea which is muddy with mud, indicating that the mud (sediment) are easy to move between under oxic and anoxic conditions and that the redox reaction of iron are repeated. The reduction of iron makes it easy to decompose the organic materials, leading that the nutrients are released from sediments.

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年続いている状況であり、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。栄養塩である窒素やリン及びCODで測定された有機物の河川からの流入量は長年変化しないか若干減少傾向にある。しかしながら、佐賀県海域の赤潮発生件数は以前より増加したままの状態が続いている。さらに冬季に赤潮が発生することもある。そのため底泥からの栄養塩の溶出が疑われており、底泥の環境変化を明らかにすることがこの研究全体の目的である。

これらのことを背景にして、私たちは2012年度から2014年度にかけて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った。つまり赤潮と鉄の間には、直接的か間接的かは不明だが、関係があることがわかった。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やSの存在が示されたこと、鉄のXANES測定からもFeSや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り、還元が進みやすい場所があることも明らかとなった。

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本研究の目的である。今回は新たに海岸の泥の測定も行った。また基準物質として炭酸鉄(II)の測定も試みた。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)

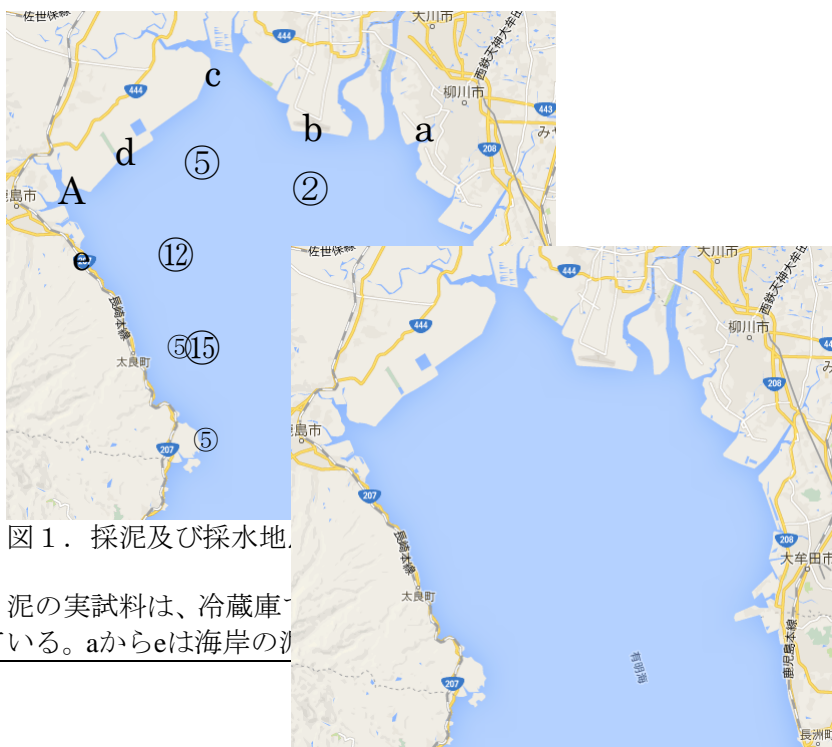


図1. 採泥及び採水地.

泥の実試料は、冷蔵庫

1に示し採泥地点を記号で示し2018年2月に採取した。定点②、

⑤、⑫、⑮は海底の泥を採取した地点で2012年度から2014年度にかけてサンプリングしたものである。浮泥は遠心分離して水と泥を分けた後、泥のみ測定に用いた。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。

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②、⑤、⑫、⑮で採取した底泥を塩化ヒドロキシルアンモニウムで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。

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。

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以前測定した、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、標準試料のXANES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をおこなった。スペクトルの再現には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)が必要であった。新たに合成した炭酸鉄(Ⅱ)も含めてみたがうまく合わなかった。底泥試料はある一定期間の底泥環境を反映し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条件・環境であると考えている。再測定した底泥も嫌気性条件下になりやすい場所ほど鉄は還元状態になりやすい傾向であった。

今回塩田川河口付近で採取した浮泥(2018年2月採取)中の鉄のXANESは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、三価鉄を吸着させたモンモリロナイトで再現できた。なお二価鉄を吸着させたモンモリロナイトには吸着させた二価鉄とモンモリロ内の鉄が存在する。同様に三価鉄を吸着させたモンモリロナイトには吸着させた三価鉄とモンモリロ内の鉄が存在する。2017年11月に採取した浮泥には三価鉄を吸着させたモンモリロナイトではなくFeO(OH)が入っていた。さらに海岸で採取した泥(2018年2月採取)のうちa地点の泥は2018年2月に採取した塩田川の浮泥と同じであったが、西に行くにしたがいより酸化された状態になりe地点ではFe₃O₄、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、FeO(OH)であった(図2)。底泥の場合と比べると明らかに浮泥や海岸の泥中の鉄は酸化されている。有明海は、泥で濁った海であることから泥は上層と下層の間を移動しやすく、通常の間よりも鉄の酸化と還元が起りやすい場所であると言える。微生物により鉄が還元される際や硫酸イオンが硫化水素に還元される際に有機物の分解が進むと言われているので、窒素やリンの栄養塩の溶出も起りやすいと考えられる。

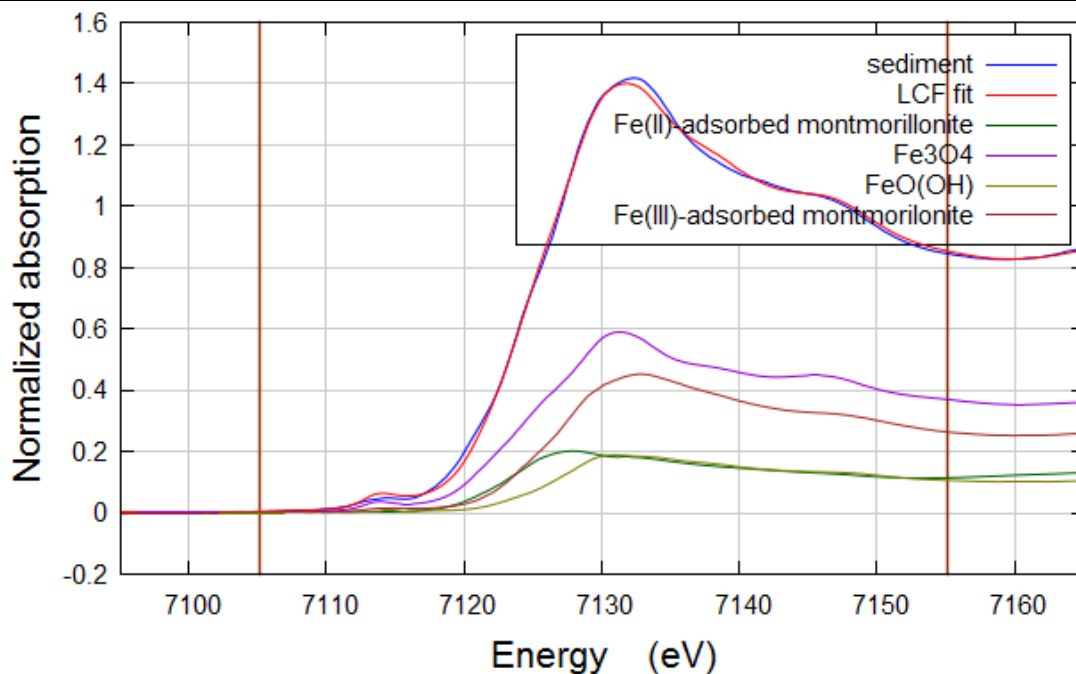


図2 鹿島 (e 地点) で採取した海岸の泥の Fe の XANES スペクトルとそのフィッティング結果

底泥を塩化ヒドロキシルアンモニウムや過酸化水素で何度も処理し、粘土鉱物のみの鉄のスペクトルの測定を試みた。4 か所すべての底泥の処理後のスペクトルはモンモリロナイトと Fe_3O_4 のスペクトルで再現できた。このサンプルに塩化ヒドロキシルアンモニウムを加えても鉄の溶出が見られないことから、有明海の底泥の粘土中の鉄のスペクトルは、市販のモンモリロナイトを酸洗浄したものから得られたスペクトルと Fe_3O_4 のスペクトルを足したもので再現できることがわかった。

5. 今後の課題

浮泥の季節変化を測って、鉄の酸化還元の状態を測る必要がある。

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)