



# 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：1503018R

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）

最近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、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。筑後川から離れた場所の底泥においては  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、3 価の鉄を含む化合物および 2 価の鉄を吸着したモンモリロナイトの足し合わせでかなり再現できることが分かった。

### (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 three kinds of iron compounds., for example  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{FeS}$ , montmorillonite adsorbing  $\text{Fe}(\text{II})$  or  $\text{Fe}(\text{III})$ , tannate complex containing  $\text{Fe}$ , hydroxide compounds containing  $\text{Fe}(\text{III})$  and  $\text{Al}(\text{III})$ . These results suggest that the main iron compounds in the sediments at the spots far from Chikugo river in August, from 2012 to 2014, are  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , the compounds containing  $\text{Fe}(\text{III})$ , for example  $\text{FePO}_4$ , and montmorillonite adsorbing  $\text{Fe}(\text{II})$ .

### 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 の存在が示唆されたこと、本年度行った鉄の XANES 測定からは Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及び 3 価の鉄の存在が示唆されたことから、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、標準物質として様々な鉄化合物を測定し、実際の底泥のスペクトルと比較することにより、鉄の存在状態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測定の目的である。今回は標準物質を追加するとともに、前回測定した標準物質のデータも加えて、2012 年から 2014 年にかけての有明海佐賀県海域 4 か所でサンプリングした底泥の分析を行ったので報告する。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<sup>1)</sup>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）

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O、タンニン酸、塩化ヒドロキシルアンモニウム、モンモリロナイト、KOHはWako社から購入した。ただしモンモリロナイトはWako社がAlfa Aesar社から輸入したものである。

タンニン酸鉄を以下の様にして合成した。タンニン酸を水に溶かし、その水溶液に塩化鉄（Ⅲ）六水和物を加えて攪拌して溶かした。それを 5C のろ紙でろ過した後、40℃ で乾燥し固形物とした。タンニン酸と塩化鉄（Ⅲ）六水和物の質量比は 3:1 であった。

モンモリロナイトに鉄（Ⅲ）を吸着させた試料は、次の様にして作製した。まずモンモリロナイトは 1M 硝酸を使って洗浄後、遠心分離し、純水で洗浄を 2 回繰り返した。硝酸鉄（Ⅲ）九水和物に 1M 硝酸水溶液を加えて硝酸鉄（Ⅲ）水溶液を作製し、モンモリロナイトを混ぜた。その時の pH は 0.60 であった。これに 1M の KOH 水溶液を加えて pH を 7.75 まで上げた。生成した沈殿を遠心分離した後純水で洗浄し、30℃ で乾燥させた。モンモリロナイトの質量に対して約 2.5% の鉄が含まれていた。

鉄とアルミニウムの混合水酸化物塩は次の様にして作製した。硝酸鉄（Ⅲ）の 1M 硝酸水溶液と硝酸アルミニウムの 1M 硝酸水溶液を作製し、それを任意の割合で混ぜた。1M KOH 水溶液を加えて pH 7.5±0.2 の範囲に保ちながら 2 時間攪拌し続けて沈殿を得た。この時の水温は 20 から 22℃ であった。鉄とアルミニウムの割合は 1:4、1:1、4:1、1:0 の 4 種類とした。

実試料は、冷蔵庫で遮光保存していた、2012 年 8 月 23 日と 12 月 28 日、2013 年 2 月 12 日と 8 月 22 日、2014 年 8 月 27 日に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。今回の測定では 8 月の 3 年間分は 4 つの測定点全てを測定し、2012 年 12 月と 2013 年 2 月の底泥は採泥地点⑮のみ測定した。測定には湿ったままの底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詰めたものを使用した。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した。



図 1. 採泥地点（地図は google map からの抜粋）

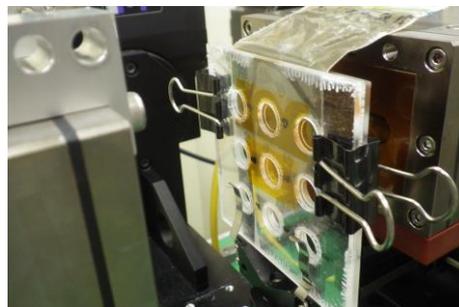


図 2. 実試料測定時の様子

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・大気圧下で測定を行った。モンモリロナイト以外の標準試料は最適なエッジジャンプの大きさの濃度に調整された BN 粉末と混合したペレットを作製し、透過法で測定した。BN ペレットの作製条件は表 1 に示す。標準試料の一つである 3 価鉄を吸着させたモンモリロナイト及び実試料は、試料を X 線が十分に透過する厚みのポリエチレン袋に密封したものを穴あきのプラスチック板で挟み、穴の部分にある実試料に放射光をあてて透過法で測定した。サンプルの厚みを変えてサンプルの後にある Calibration 用の鉄物質

への入射光強度が弱すぎないところで測定を行った。図2に実試料測定時の様子を撮った写真を示した。

解析はAthenaを用いた。EXAFS領域のデータはXANES領域のノーマリゼーションラインを見積もるのに使った。ノーマリゼーション

ラインは3次式を採用し、フィッティング範囲をできるだけ広くすることによって調整した。規格化したXANESスペクトルを用いて、基準物質のスペクトルの足し合わせで実試料のスペクトルを再現できないか検討を行った。実試料の数は14個であった。解析に用いたスペクトルは規格化したものを用い、 $E_0$ の-20から30 eVの範囲で行った。かなりの割合でデフォルトの設定でうまく再現できたが、いくつかはどの基準物質を用いても明らかにずれていたため規格化をやりなおしてから再解析を行った。なお前回測定したFeOと今回測定したFeOの結果を比較したところ、2.12 eVの差が見られたので今回測定したデータ全てに対して2.12 eVを足して解析を行った。

#### 4. 実験結果と考察

2012年8月と12月、2013年2月と8月、2014年8月に採取した有明海の底泥のスペクトルに対して基準物質の足し合わせで再現できるかを試みた。前回測定した結果では $Fe_3O_4$ は必ず入っていないとうまく合わないと報告したが、今回の場合も多くの実試料で $Fe_3O_4$ を基準物質の一つとして用いると再現性が良い事には変わりはない。3種の鉄の中では $FePO_4$ を用いた時に、さらにモンモリロナイトに2価鉄を吸着させたものを基準物質に含めると良い再現性が得られる場合が多かった。ここで重要なことは2価鉄が吸着した粘土鉱物(今回はモンモリロナイトを使用)が15から40%も底泥に含まれていることが示されたことである。この2価鉄はイオン交換反応によって簡単に粘土鉱物から溶離するため、植物プランクトンの栄養である鉄が容易に海水中に放出される可能性があることを示している。

$Fe_3O_4$ 、 $FePO_4$ 、2価鉄が吸着したモンモリロナイトの3種類の基準物質を用いたのではうまく合わない例があった。まず採泥地点②の泥である。2012年8月は上記の3種類の基準物質でうまく再現できたが、2013年8月のもものでは、モンモリロナイトに2価鉄が吸着したもの、モンモリロナイトに3価鉄が吸着したもの、およびFeOが存在するとした場合に一番再現性が良かった。2014年8月のもものではモンモリロナイトに2価鉄が吸着したもの、モンモリロナイトに3価鉄が吸着したもの、

$Fe_3O_4$ が存在するとした場合に一番再現性が良かった。採泥地点②の近くに筑後川がある。有明海のこの海域では反時計回りに表層の海流は動いているとされており、通常は軽いものは西側へ、重たいものは筑後川に近い東側に堆積するとされている。よって採泥地点②には筑後川から流れ込んでくる重たい物質に含まれる鉄が多いと考えられ、時期が異なると底泥に違いがあることをこの結果は示している。

表1 BNペレットの組成比と圧力

化合物名	質量/mg*	圧力/MPa	加圧時間/min
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	3.12	14	5
Fe:Al=1:0	3.25	14	5
Fe:Al=4:1	4.41	14	5
Fe:Al=1:1	7.64	14	5
Fe:Al=1:4	16.61	14	5
タンニン酸鉄	42.31	14	5

\*BN 173.5 mgに対して

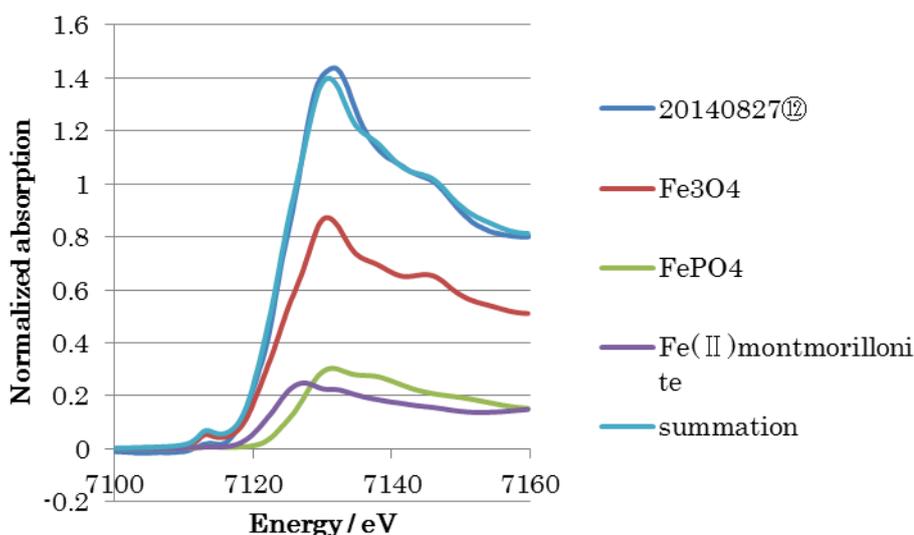


図1 2014年8月採取した有明海底泥のXANESスペクトルとフィッティング曲線の比較。

青線はサンプルのスペクトル、赤線は $Fe_3O_4$ とのスペクトルに存在割合をかけたもの、緑線は $FePO_4$ のスペクトルに存在割合をかけたもの、紫線はモンモリロナイトに2価鉄を吸着させたもの、水色は3種類のスペクトルを足し合わせたものである。

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FePO<sub>4</sub>、2価鉄が吸着したモンモリロナイトの3種類の基準物質を用いたのではうまく合わない他の例は2012年12月の採泥地点⑮の底泥である。この底泥はFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と3価の鉄が吸着したモンモリロナイトの2つの基準物質で再現できた。冬のデータを測定したのは2012年度の採泥地点⑮のみであるが、時期によって底泥は酸化的雰囲気と還元的雰囲気の間で変動している可能性があることが示された。

有明海の底泥は混合物である。前回は、2種類の基準物質を用いて実試料のスペクトルが再現できるか検討したが、今回は3種類の基準物質を用いて、また場所や時期の違いについても検討を行ったところ、底泥の雰囲気が時期によって還元的なものから酸化的なものへと、あるいは逆に変化している可能性が示された。また底泥は河川から入ってきた鉄を含む物質の影響も受けている可能性も示された。

## 5. 今後の課題

今回の測定で有明海の底泥の状態は季節や場所によって大きく異なる可能性が示されたことから有明海の赤潮の発生の原因を明らかにするためには冬のサンプルを含めさらに多くの実試料を測定していく必要がある。

## 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： 2017年 4月)
② 研究成果公報の原稿提出	(提出時期： 年 月)