

## XANES 測定による琵琶湖底質土の分析(2)

## S K-edge XANES study on bottom sediments in Lake Biwa (2)

竹本 邦子<sup>a</sup>, 馬場 大哉<sup>b</sup>, 小川 雅裕<sup>c</sup>, 与儀 千尋<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>  
Kuniko Takemoto<sup>a</sup>, Daiya Bamba<sup>b</sup>, Masahiro Ogawa<sup>c</sup>, Chihiro Yogi<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>関西医科大学, <sup>b</sup>東レテクノ株式会社 環境科学技術部, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Kansai Medical University, <sup>b</sup>Toray Techno Co., Ltd., <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

琵琶湖の湖底環境の酸化還元状態の季節変動を調べるため、S-K吸収端のXANES測定を行った。目視で浮遊性懸濁物質が確認された全ての底質で、硫酸イオンと単体硫黄のピークが検出された。

S K-XANES was applied to research the seasonal variation in redox status of muddy sediments of Lake Biwa. Peaks attributable to solid S<sub>8</sub> and sulphate ion were detected in all sediments in which suspended matter was confirmed by visual.

**Keywords:** Lake Biwa, bottom sediment, S K-XANES

**背景と研究目的:** 湖沼の底質環境の泥質化にともなう嫌気化が進むと、硫酸還元菌が底泥間隙水中の硫酸イオンを還元することにより硫化物イオンが(S<sup>2-</sup>)生成し、硫黄細菌であるベギアトアが硫化水素をエネルギー源として利用し硫黄を生成することが知られている[1]。硫黄は-2から+6価の様々な価数を取り、硫黄化合物は底質・土壌、水、大気中で様々な形態を取って存在している。これらのことから、底質環境の硫黄の存在状態を知ること、底質の酸化還元状態を知る上で重要である。

従来環境分析の分野用いられている吸光光度法、中和滴定法、イオンクロマトグラフ法に比べ試験操作が単純で、操作中の硫黄の化学形態変化が生じ難い X 線吸収端近傍構造(XANES)測定は、底質の酸化還元状態を理解するため有効である。我々は、2011年より琵琶湖の底質中の硫黄の XANES 測定を行っている。今回、季節変動を調べるため、9月に琵琶湖の沿岸帯で採取した底泥について XANES 測定を行った。

**実験:** 2012年9月5日に琵琶湖の沿岸帯で底泥を採取した。各底質は採取後、測定までの間、乾燥を防ぎながら冷暗所(4℃)で保管した。

測定は立命館大学SRセンターBL-10軟X線XAFSビームラインで行った。各泥を9μm厚のポリエチレン袋に含水状態のまま密封し、測定試料とした。

測定はHeガス置換の大気圧条件下で行い、検出モードはシリコンドリフト検出器を用いた蛍光X線収量法にて行った。分光結晶にはGe(111)を用い、S K吸収端のエネルギーはK<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>のホワイトラインを2481.7 eVとして校正した[2]。

**結果, および, 考察:** Fig. 1に9月に採取した沿岸帯環境が異なる2点の底泥のS K吸収端XANESスペクトルを示す。底泥中の硫黄は含有量が少なく、また、主成分であるSiO<sub>2</sub>に由来するSiが大きなバックグラウンドとなり、低S/B比、低S/N比であったが、硫黄の化学状態分析が十分に可能なスペクトルを得ることができた。

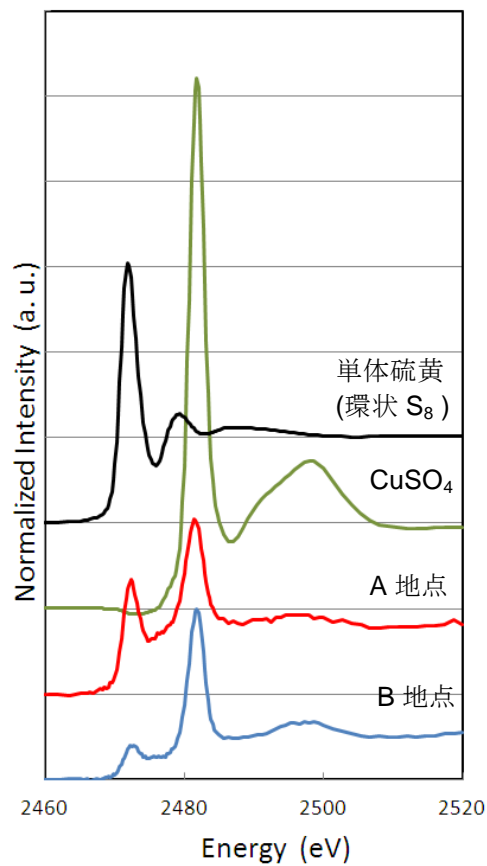
AおよびB地点のスペクトルは、硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)を示すエネルギー位置(約 2481 eV)に鋭いピーク構造を持った。このことから、両地点の底質土には硫酸イオン(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)が含まれていることが分かる。さらに、両地点のスペクトルは、単体硫黄(S<sub>8</sub>リング)を示すエネルギー位置(2472 eV)付近にもピーク構造を持っていた。A地点では、前回(秋、冬)の測定時、硫黄のピークを持たなかった。今回の底質採取時、A地点では目視により浮遊性懸濁物質が確認されていたことから、その中に硫黄を含む物質が含まれていたと考えられる。

鉱物の中には、CaSO<sub>4</sub>やNaSO<sub>4</sub>を含むものが存在する[3]。今回検出した2481eVや2472

eV 付近のピークの由来について今後検討をしていきたい。

### 文 献

- [1] Pickering, I. J., George, G. N., Yu, E. Y., Brune, D. C., Tuschak, C., Overmann, J., Beatty, J. T. and Prince, R. C.: *Biochem.*, **40** (2001) 8138–8145.
- [2] Nakanishi K., Ohta T., Verification of the FEFF simulations to K-edge XANES spectra of the third row elements, *J. Phys.: Condens. Matter* **21** (2009) 104214.
- [3] Michael E. Fleet, XANES SPECTROSCOPY OF SULFUR IN EARTH MATERIALS: *Can Mineral*, **43** (2005) 1811-1838.



**Fig. 1.** 9月に採取した底泥と標準試料 S K 吸収端 XANES スペクトル。