

R1250

## 閉鎖性水域の底泥の鉄・マンガンの化学形態と 底泥間隙水中の硫化物イオン濃度との関係

### Relationship between hydrogen sulfide concentration in sediment pore water and iron or manganese chemical species in the sediments of enclosed water bodies

浅岡 聡<sup>a</sup>, 青山克己<sup>b</sup>, 片山真祥<sup>c</sup>, 稲田康宏<sup>c</sup>  
Satoshi Asaoka<sup>a</sup>, Katsumi Aoyama<sup>b</sup>, Misaki Katayama<sup>b</sup>, Yasuhiro Inada<sup>b</sup>

<sup>a</sup>神戸大学内海域環境教育研究センター,<sup>b</sup>神戸大学大学院海事科学研究科附属練習船深江丸,  
<sup>c</sup>立命館大学生命科学部

<sup>a</sup>Research Center for Inland Seas, Kobe University, <sup>b</sup>Fukaemaru, Graduate school of maritime Sciences, Kobe University, <sup>c</sup>College of Life Sciences, Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

大阪湾北海域 13 地点から底泥コアサンプルを採取してコアを深度 5 cm 毎に切り分け XAFS にて鉄とマンガンの化学形態を明らかにした。地点間で顕著な差が認められたのは鉄の化学形態であった。間隙水中の硫化物イオン濃度が低い地点ではパイライトの組成比が高い傾向があり、間隙水中の硫化物イオン濃度の変動を支配する一因としてパイライトの形成が関与していることが明らかになった。

The chemical composition of iron and manganese species in marine sediment cores collected from 13 sampling stations around Osaka Bay was identified using XAFS. The composition of the two elements was analyzed at every 5 cm intervals of each core. Iron species varied significantly between sampling stations, notably fraction percentage of pyrite increased with decreasing concentration of H<sub>2</sub>S in the pore water of sediments. Consequently, the formation of pyrite is one of the important factors controlling the concentration of H<sub>2</sub>S in pore water of sediments.

**Keywords:** Hydrogen sulfide, Iron K edge-XANES, Manganese K edge-XANES, Oosaka Bay, Pyrite

#### 背景と研究目的:

閉鎖性水域に堆積した有機物リッチな底泥からは生物に有毒な硫化水素が発生し底生生態系の破壊をもたらしている。また、硫化水素が湧昇して青潮となり、しばしば漁業被害や悪臭などの環境問題も報告されている。したがって、閉鎖性水域の硫化水素の発生を低減するためには、底泥中の硫化水素の挙動を把握することが重要である。

硫化水素は嫌気的環境下で硫酸還元菌による硫酸還元を経て発生する。発生した硫化水素は堆積物の鉄などと硫化物を形成して固定化されたり、好気的環境では、硫黄、チオ硫酸などに酸化されることが知られている。しかし、これまでの申請者らのフィールド調査によると底泥の間隙水中の硫化物イオン濃度は、局所的に高い場所が存在する一方で、陸から

の有機物の流入負荷を顕著に受けている場所にも拘らず、硫化物イオン濃度が低い場所もあり、底泥間隙水中の硫化物イオンの濃度を支配するパラメータは十分に明らかになっていない。

大阪湾北部は淀川からの淡水の流入、生活排水、工場排水の流入、南からは、紀伊水道から太平洋の海水が流入するなど環境勾配が大きい。したがって、多様な環境条件（塩分、酸化還元電位、海水交換時間の差異など）の底泥を採取することが可能である。本申請課題の目的は、閉鎖性水域のひとつである、大阪湾北部海域各所から、多様な環境条件の底泥を採取し、採取した底泥中の鉄とマンガンの化学形態を XAFS 分析し、底泥間隙水中の硫化物イオン濃度との関係を明らかにすることである。

#### 実験:

**(1)試料の採取**

神戸大学海事科学部実習船「白鷗」にて大阪湾北海域13地点にて直径 5 cmの底泥コアサンプルを改良型怪簡易コアサンプラー(離合社)で採取した。底泥コアサンプルは船上で深度5 cm毎に切り分け、酸化還元電位、pH、泥温を測定した。間隙水は土壌採水器(DIK-305A:大起理化学工業)で採取し、間隙水に含まれる硫化物イオン濃度を溶存硫化物検知管(200SA, 2000SB: 光明理化学工業)で測定した。また、XAFS測定用試料はタッパーで密閉し、研究室に迅速に持ち帰り、窒素ガス雰囲気下で乾燥させ、分析までポリエチレンバッグで真空パックして保存した。

**(2)X線吸収微細構造による底泥コアサンプルの鉄・マンガンの形態分析**

底泥コアサンプルのXAFS分析は立命館大学SRセンターBL3にて行った。放射光をSi(220)の2結晶モノクロメーターで分光し、硫化物イオン吸着前後の炭酸化製鋼スラグに含まれる鉄(7080-7250 eV)およびマンガン(6400-6725 eV)のK殻のXANESスペクトルを3素子SSD蛍光検出器にて測定した。また、標準試料はBNで希釈し厚さ1 mmの錠剤を成型し透過法にて測定した。ヘマタイトおよびδ-MnO<sub>2</sub>のプレッジのピークをそれぞれ、7112 eV, 6540 eVにエネルギー校正した。

**結果と考察:**

全てのサンプリング地点で3種の鉄の占める割合、すなわち、ヘマタイト:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とフェリハイドライト: FeO(OH)の和は 53.7~70.2%であった。紙面の制約上、パイライトの割合と硫化物イオン濃度の関係が明確であったサンプリング地点 No. 4 (湾央; 34°-34.5'N, 135°-16.1'E), サンプリング地点 No. 12 (淀川河口; 34°-39.3'N, 135°-23.9'E) の結果を例にして議論する(Fig. 1, 2)。

パイライト FeS<sub>2</sub>と Fe(OH)<sub>2</sub> の組成比は両地点で異なった。すなわち、地点 12 ではパイライトの割合は Fe(OH)<sub>2</sub> に比べて大きかったのに対して、地点 4 では逆の傾向を示した。

両地点での底泥の間隙水中の硫化物イオン濃度の深度プロファイルを図 3 に示す。パイライトの占める割合が大きい、地点 12 で間隙水中の硫化物イオンの濃度が低く、間隙水中の硫化物イオン濃度の変動を支配する一因としてパイライトの形成が関与していることが明らかになった。今回得られた XAFS 分析の結果と従来の連続抽出法による結果は符合

するものであるが地点 4 でパイライトよりも Fe(OH)<sub>2</sub> が形成されやすく、間隙水中に高濃度の硫化物イオンが存在する原因は明らかになっておらず、今後の課題である。

**論文・学会等発表 (予定)**

国際誌投稿を予定している。(雑誌・学会名は未定)

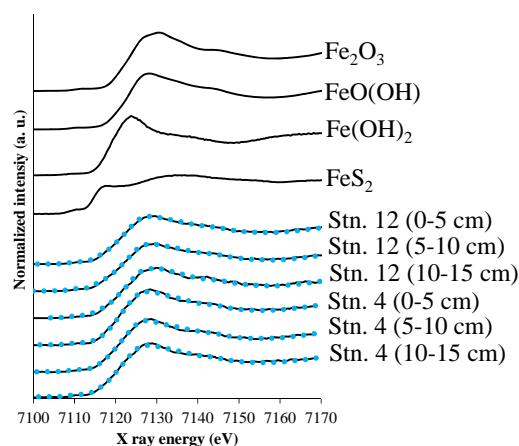


Fig. 1 Iron K-edge XANES spectra of marine sediments collected from Osaka Bay with each depth. The blue colored dotted lines are the linear combination fit by standard spectra.

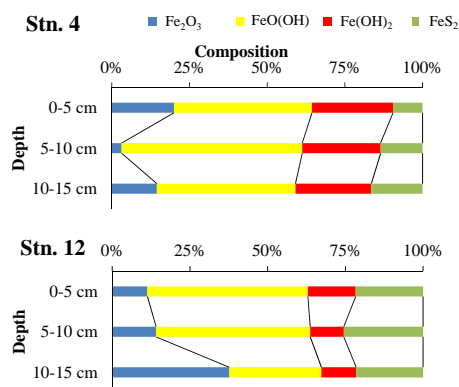


Fig. 2 Depth profiles of iron species in marine sediments collected from Osaka Bay.

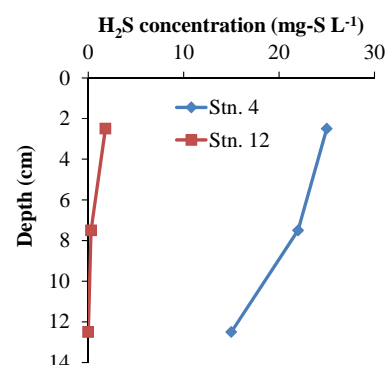


Fig. 3 Depth profiles of hydrogen sulfide in marine sediments pore water collected from Osaka Bay.