

R1322

XANES による底質の保存法と試料調製操作が与える化学状態影響評価

Chemical state impact assessment of air-exposure of sediment by S k-edge XANES analysis

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

^a関西医科大学, ^b東レテクノ株式会社 環境科学技術部, ^c立命館大学 SR センター
^aKansai Medical University, ^bToray Techno Co., Ltd., ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

琵琶湖の湖底環境の酸化還元状態を調べるため、S K 吸収端の XANES 測定を行った。試料採取後、大気非曝露の底質で S^{2-} の存在が確認できたが、大気曝露した底質では S^{2-} の存在が確認できなかった。大気暴露雰囲気下での酸化速度は速く、試料採取から測定まで嫌気状態を保持する必要があることが示された。

S K-XANES was applied to research the variation in redox status of muddy sediments of Lake Biwa. From air-unexposed sediments, spectrum with a peak of S^{2-} was obtained. Because the oxidation rate of the sediment is high, it is important to hold the anaerobic state of the sediments from sampling to measuring.

Keywords: Lake Biwa, anaerobically-stored sediments, S K-XANES, reducing sulfur

背景と研究目的: 琵琶湖の湖底環境の酸化還元状態と元素の存在状態を調べるため沿岸域の底質について、S K 吸収端の XANES 測定を行っている。前回までの測定で試料中（泥質（砂質+付着物）+間隙水）から酸化還元状態の指標となる単体硫黄(S^0)と硫酸イオン(SO_4^{2-})によるピークを検出することができた。考察の結果、泥質には SO_4^{2-} 由来の鉱物は存在しないこと、 S^0 は湖内生産された可能性が高いことが確認された。以上より、本手法が湖底環境の酸化還元状態を理解する上で有効な手法であることが示された。

今回は、現地での底質採取から測定までの底質試料の保存状態や試料調整操作が与える硫黄の化学状態の保存性について調べた。

実験: 2013年7月4日、琵琶湖長浜沖で底質を採取した。採取した底質は大気曝露を避けるため湖水で水封したビニール袋に保管したまま実験室まで輸送し、底質用 XANES セルにセットした。全ての操作は窒素を充填し内部の酸素濃度を 1% 以下にしたブース内で行った。セルをセルラックに取り付け、BL10専用のトランスファーベッセルに挿入した。

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。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 Si(111) を用い、S K 吸収端のエネルギーは K_2SO_4 のホワイトラインを 2481.7 eV として校正した[1]。

結果, および, 考察: Fig. 1 に採取日に測定した採取直後から大気に触れないように操作した底質（大気非曝露）と、採取直後に大気に触れさせた底質（大気曝露）の S K 吸収端 XANES スペクトルを示す。

大気曝露は、間隙水中の SO_4^{2-} を示すエネルギー位置(約 2481 eV)にピーク構造を持っている。さらに、2472 eV のエネルギー位置にも共通のピーク構造が確認できる。これは、RSR' のピーク(約 2473 eV)と一致している。

大気非曝露は、 SO_4^{2-} と RSR' 以外に、 S^{2-} を示すエネルギー位置(約 2470 eV)にピーク構造を持っている。さらに、 S^{2-} の近くには、 S^{1-} および S_8 (約 2471 eV) のピークも存在している。

以上の結果より、 S^{2-} は、大気中の酸素による酸化の影響を受け、その酸化速度はかなり早いと考えられ、試料採取から測定まで嫌気状態を保持する必要があることが分かった。

文献

[1] 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.

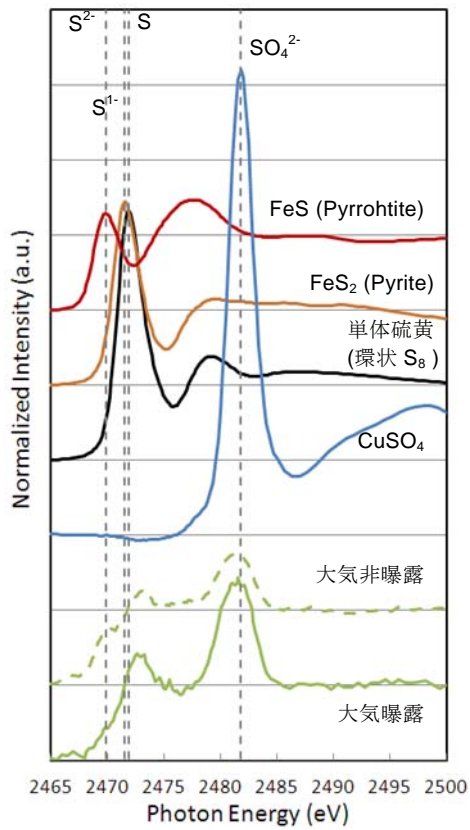


Fig. 1. 試料採取日(7月4日)に測定した底泥と標準試料 S K 吸収端 XANES スペクトル