

## XANES による琵琶湖底質中の Fe の状態分析

## Fe K-edge XANES study on sedimentary environment in Lake Biwa

竹本 邦子<sup>a</sup>, 馬場 大哉<sup>b</sup>, 片山 真祥<sup>c</sup>, 稲田 康宏<sup>c</sup>  
Kuniko Takemoto<sup>a</sup>, Daiya Bamba<sup>b</sup>, Misaki Katayama<sup>c</sup>, Yasuhiro Inada<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>立命館大学生命科学部  
<sup>a</sup>Kansai Medical University, <sup>b</sup>Toray Techno Co., Ltd., <sup>c</sup>College of  
Life Sciences, Ritsumeikan University

琵琶湖の底質中に存在している硫化物の存在を調べるため、Fe の K 吸収端 XANES 測定を行った。2013 年 7 月に琵琶湖で採取し、嫌気保管した底質から、Fe(II)の存在を示唆するスペクトルが得られたが、pyrrhotite など硫化物の存在を示すプレピークは確認することができなかった。

Fe K-edge XANES was applied to identify the sulfide in the sediments of Lake Biwa. From anaerobically-stored sediments taken in July, XANES spectrum with an absorption edge of Fe(II) was clearly obtained. However, a characteristic appearance and position of the pre-peak of sulfide could not confirm.

**Keywords:** Lake Biwa, bottom sediment, Fe K-XANES, pyrrhotite

**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水素(H<sub>2</sub>S)を生成する。H<sub>2</sub>Sは、悪臭の原因であるだけでなく、好気性生物に対して強い毒性を持つことから、底質の環境を正確に早く知ることが求められている。我々は、琵琶湖の湖底環境の酸化還元状態を調べるため、底質のS K吸収端のXANES測定を行い、底質の還元性を示す硫化物(S<sup>2-</sup>やS<sup>1-</sup>)やS<sup>0</sup>の存在を確認した。

一般に、底質中で生成したH<sub>2</sub>Sは、底質中の鉄と反応し、硫化物(FeS等)や単体硫黄(S<sup>0</sup>)となり、固定・集積され、無毒化される。また、底質中に存在する硫黄酸化細菌がH<sub>2</sub>Sをエネルギー源として利用し、S<sup>0</sup>を生成することが知られており、細菌によるH<sub>2</sub>Sの半減期は通常1時間から数時間と大変早いとされている[1, 2]。

今回、鉄(Fe)のK吸収端XANES測定を行い、S K吸収端のXANES測定で存在が予測された硫化物の検出を試みた。

**実験:** 試料は、2013年7月4日に長浜沖で採取後、室温・嫌気と室温・好気状態で約七ヶ月間保管した底質を用いた。嫌気性の底質を、嫌気状態を保ったまま、40μm厚のポリエチレン製チャック袋に含水状態のまま密封し、空

気酸化の影響を抑えるため、測定まで脱酸素剤の入った培養ジャーに保管した。

測定は立命館大学SRセンターBL3XAFSビームラインにて行った。検出モードは3素子SSD蛍光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(220)を用いた。標準試料として、pyraite(岡山県久米郡美咲町柵原鉱山産)、pyrrhotite(岡山県久米郡美咲町柵原鉱山産)、FeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。

**結果、および、考察:** Fig. 1に室温・嫌気と室温・好気状態で保管した底質のFe K吸収端XANESスペクトルを示す。吸収端のエネルギー位置やスペクトルより、嫌気保存の底質中の大部分のFeはFe(II)、好気保存の底質中のFeはFe(III)の状態が存在していることが分かった。

嫌気保管の底質は、一週間前に行われた硫黄(S) K吸収端のXANES測定で、硫化物の存在を示唆するエネルギー位置にプレピークが確認されていた。この結果より、pyrrhotite(FeS)やpyraite(FeS<sub>2</sub>)によるプレピーク構造が出現すると予想していたが、その様な明瞭なピーク特徴は認められなかった。硫酸還元菌などの働きにより発生したH<sub>2</sub>Sに対し大量のFeが存在していたため、一部で生成していると考えられる硫化物のスペクトルが水和物および酸化物のO配位のスペクトルに埋も

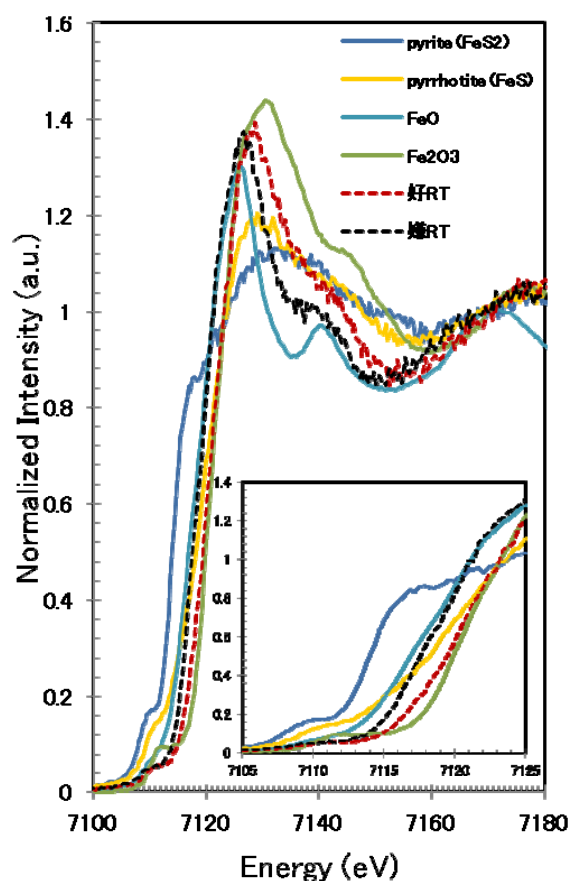
れてしまったのではないかと考えられる。

嫌気性保存の底質中から検出された大量の Fe(II)の形成メカニズムを検討するため、環境中で既にFe(II)の状態が存在していたのか、保管中にFe(II)に成ったのかを調べたい。

## 文 献

[1]国際化学物質簡潔評価文書 (CICAD : Concise International Chemical Assessment Document) 53.Hydrogen Sulfide: Human Health Aspects 硫化水素：ヒトの健康への影響, <http://www.nihs.go.jp/hse/cicad/cicad.html>

[2] Jørgensen BB, Ecology of the bacteria of the sulphur cycle with special reference to anoxic-oxic interface environments, Phil. Trans. R. Soc. Lond. B, 298 (1982) 543-561.



**Fig. 1.** 7月に採取し、室温・嫌気状態（嫌RT）と室温・好気状態（好RT）で七ヶ月保管した底質と標準試のFe K吸収端XANESスペクトル