

R1422

底質中の硫黄の深さ方向 XANES 分析

Depth-related change of sulfur compounds in bottom sediments by K-edge XANES

竹本 邦子^a, 馬場 大哉^b, 小川 雅裕^c, 太田 俊明^c
Kuniko Takemoto^a, Daiya Bamba^b, Masahiro Ogawa^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

湖沼では、底質環境の嫌気化が進むと、硫酸還元菌が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(S²⁻)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。琵琶湖の底質の底質環境を調べるため、S の K 吸収端 XANES 測定を行った。尾上港の底質で FeS の存在は確認されず、全ての FeS は FeS₂ の生成に利用されたと予測される。

As the anaerobic reduction of sediment environment progresses, sulfate reducing bacteria (SRB) can reduce sulfate ions in pore water, and produce a sulfide ion. In addition, sulfur bacteria, *Beggiatoa* sp., utilize hydrogen sulfide as an energy source, and produce elemental sulfur. In order to examine the sediment environment of Lake Biwa, S K-edge XANES measurements were performed. In sediments of Onoe Port, Lake Biwa, the presence of FeS was not confirmed. This result suggests that FeS was used all as a precursor of pyrite.

Keywords: Lake Biwa, Sulfur compound, sediment, FeS, S K-XANES

K-XANES 分析を行った。

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を(S²⁻)生成し、硫黄酸化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(S)を生成することが知られている[1]。S は-2 から+6 価の様々な価数を取り、S 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。我々は、底質環境の S の存在状態から、底質の酸化還元状態を理解することを目指している。

これまで、琵琶湖の沖帯および沿岸域の底質について、S K 吸収端の XANES 分析を行い、採取直後の底質中から還元型 S の存在を確認した。さらに、この還元型 S が底質の大気酸化により硫酸イオン(SO₄²⁻)にまで酸化されることを XANES で追跡した。

底質中の有機物等が底質中で分解されるとき、底層水中の溶存酸素 (Dissolved Oxygen: DO) が消費される。汚濁の程度によっては、底層水中の DO が少ない貧酸素水塊の発生や底質からの栄養塩類の溶出も促進する可能性があることから、直上水と底質の深さ方向 S

実験: 2015年2月10日、琵琶湖尾上港湾内において底質を採取した。ダイバー作業によって、内径6.4cmの亚克力製コアサンプラーによって採取され底質は、大気曝露を避けた状態で実験室へ直ぐに輸送した。

以下の全ての試料操作は窒素を充填し、内部の酸素濃度を1%以下にした窒素ブース内で行った。窒素ブース内でロッドを開け、指定の深さの底質を採取し、開発した専用の凹型セルに充填した。直上水はSを含まないろ紙に吸収させ試料セルに入れた。薄膜で密閉した試料セルは、セルラックに取り付けられ、BL10専用のトランスファーベッセルに挿入した。

S K-XANES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K₂SO₄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 に底質表面から 2mm の底質と 20mm から 22mm の底質の XANES 測定の結果を示す。比較のため、2013 年 7 月に長浜沖で採取した底質の結果も示した。

S 化合物 のピークは価数により、2 つのエネルギー帯に出現することが知られている。2468-2474 eV のエネルギー帯に、還元型の無機態 S および有機態 S の還元型 S のピークが出現し、2478-2484 eV のエネルギー帯に、酸化型 S が出現する。

7 月に長浜沖で採取した底質の還元型 S は、標準試料の XANES スペクトルおよび底質の定性・半定量分析の結果からの無機態 S である FeS、単体 S、FeS₂ とメチオニンなどの生体構成成分である還元型有機態 S で構成されていると推定した。酸化型 S のピークは、+4 価の SO₃⁻ と +6 価の SO₄²⁻ と推定した。以上の結果より、長浜沖の底質は、高い還元状態にあることが分かった。

尾上港の底質において、還元型 S と酸化型 S の存在が確認できた。酸化型 S として、SO₃⁻ と SO₄²⁻ の存在を確認した。SO₄²⁻ は湖水由来であることから、尾上港では深さ 20mm の地点にも直上水と同じ程度の湖水が流入していると考えられる。還元型 S として、単体 S、FeS₂ および有機態 S の存在を示唆するピークは確認できたが、FeS の存在を示唆するピークは確認できなかった。

生物学的および非生物的な FeS₂ の生成には、前駆体として FeS が必要とされ、H₂S や単体 S と反応し FeS₂ が生成することが知られている[3]。尾上港の底質で FeS が確認できなかったことから、嫌気状態の底質で生成した全ての FeS が、FeS₂ の生成に利用されたと考えられる。

今後、物理化学データや微生物データの蓄積のある地点の底質の分析を行い、S 化合物と底質の酸化還元状態の関係を詳細に調べていきたい。

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] M.A.A. Schoonen: Mechanisms of sedimentary pyrite formation, In “Sulfur

biogeochemistry—Past and present”, Edited by: Amend JP, Edwards KJ, Lyons TW. Boulder, Colorado; 2004:117–13.

論文・学会等発表（予定）

- [1] 日本水環境学会（予定）

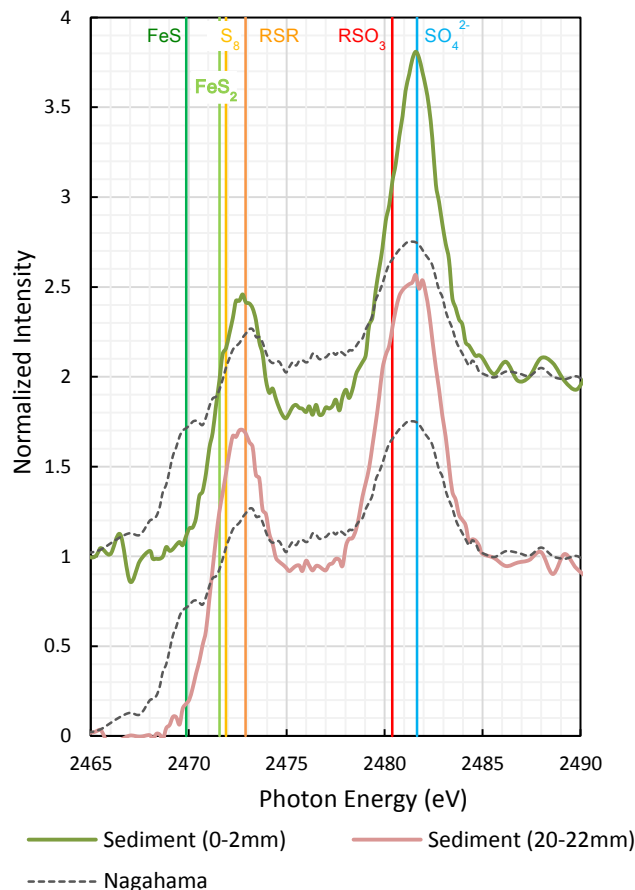


Fig. 1. Observed S K-edge XANES spectra.