

R1503-R1573

大阪湾と播磨灘の底泥の鉄・マンガンの化学形態の比較

Comparison of chemical species of iron and manganese in marine sediments collected from Osaka Bay and Harimanada

浅岡 聡^a, 岡村秀雄^a, 牛原康博^a, 遠藤 徹^b, 片山真祥^c, 稲田康宏^c
Satoshi Asaoka^a, Hideo Okamura^a, Yasuhiro Ushihara^a
Toru Endo^b, Misaki Katayama^c, Yasuhiro Inada^c

^a神戸大学内海域環境教育研究センター, ^b大阪市立大学大学院工学研究科, ^c立命館大学生命科学部
^aResearch Center for Inland Seas, Kobe University, ^bGraduate School of Engineering, Osaka City University
^cCollege of Life Science, Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

大阪湾と播磨灘から底泥のコアサンプルを採取し、間隙水中の硫化物イオン濃度と底泥の鉄・マンガンの化学形態について議論した。底泥の鉄のXANESスペクトルは、Hematite, Ferrihydrite, Biothite, Pyriteでフィッティングすることができた。底泥間隙水中に硫化物イオンが検出されたサンプリング地点でPyriteの形成が認められた。硫化物イオン濃度が高濃度で検出されたサンプリング地点においては、Hematiteの3価の鉄が還元されるのに伴い底泥間隙水へ溶出し、酸素と触れることで再び酸化されFerrihydriteとして沈殿したと考えられた。

The concentration of hydrogen sulfide in sediment pore water and chemical species of iron and manganese in the sediment cores collected from Osaka Bay and Harimanda were determined. The iron species of sediment cores could be fit by the linear combination of hematite, ferrihydrite, biothite and pyrite. Pyrite was only identified in the sediment core which hydrogen sulfide was detected. At the sampling station where high level of hydrogen sulfide was observed, hematite (trivalent iron) might be dissolved in sediment pore water with subsequent reduction into divalent iron, and further oxidized and precipitated as ferrihydrite.

Keywords: Eutrophication, Hydrogen sulfide, XAFS, Sediment core

背景と研究目的:

大阪湾では陸域からの流入負荷が大きく、海底に堆積したヘドロから有毒な硫化物イオンが発生し、漁業被害、青潮、悪臭をもたらしている。一方、大阪湾に隣接する播磨灘は大阪湾ほど陸からの流入負荷を強く受けず、かつ地形上、海水が滞留せず、夏季でも硫化物イオンが発生しない場所が残されており、全国でも有数のイカナゴの産地となっている。底泥の硫化物イオンは堆積物の鉄、マンガンなどと硫化物を形成して固定化され、好気環境では酸化される。したがって、底泥間隙水に含まれる硫化物イオン濃度の支配的要因のひとつとして底泥の鉄やマンガンの化学形態の違いが挙げられる。

本研究では、非破壊で化学形態分析を行うことができるX線吸収微細構造法(XAFS)によって播磨灘の底泥の鉄・マンガンの化学形態分析を行った。ひいては2012年度に行った大阪湾調査と今回の結果を比較することで環境

条件が異なる大阪湾と播磨灘の底泥の鉄、マンガンの化学形態と硫化物イオン濃度の関係を考察することを本研究の目的とする。

実験:**(1)試料の採取**

2015年に神戸大学の内海域環境教育研究センター調査船「おのころ」にて播磨灘の8地点において、不攪乱柱状採泥器(HR型:離合社)で底泥コアサンプルを採取した。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、間隙水中の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・粉碎し、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。その他、船上で塩分、水温、溶存酸素濃度などを多項目水質計で測定した。

(2)XAFSによる鉄・マンガンの形態分析

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、現場から採取した底泥の鉄およびマンガンのK殻XANESスペクトルを3素子SSD蛍光検出器にて測定した。エネルギー校正は、Hematiteおよび δ -MnO₂のプレエッジのピークをそれぞれ、7112 eV, 6540 eVとした。スペクトルの解析はAthena(0.9.24)を用いた。また、XAFSで得られた組成比から底泥の鉄濃度に換算するため、底泥を湿式分解し、底泥の鉄含有量をICPにて測定した。

結果と考察：

紙面の制約上、播磨灘において硫化物イオンが通年に亘って検出されたSt.HA4(34°-35.0'N; 134°-40.0'E,硫化物イオン濃度： $<0.1\sim 5.5\text{ mg}\cdot\text{S L}^{-1}$)一方、硫化物イオンが検出されなかったSt.HA1(34°-40.0'N; 134°-45.0'E)および、播磨灘調査(今回:2015年)並びに大阪湾調査(2012年)のなかで最も高濃度の硫化物イオンが検出された大阪湾のSt.O5(34°-36.6'N; 135°-24.1'E,硫化物イオン濃度: $1.3\sim 75\text{ mg}\cdot\text{S L}^{-1}$)について鉄、マンガンの化学形態を比較した。

底泥の鉄のXANESスペクトルは、Hematite, Ferrihydrite, Biothite, Pyriteでフィッティングすることができた(Fig. 1)。この各種形態別の鉄の組成比と全鉄濃度から各種形態別の鉄濃度を算出した(Fig. 2)。底泥間隙水中に硫化物イオンが検出されたSt.HA4、およびSt.O5でPyriteの形成が認められた。また、St.O5では、St.HA1,4に比べて、Hematiteの組成比が小さく、且つ、Ferrihydriteが多く形成されていた。St.O5では底泥間隙水から硫化物イオン濃度が最大で $75\text{ mg}\cdot\text{S L}^{-1}$ 検出されており、調査時の酸化還元電位は $-168\sim 90\text{ mV}$ と還元的であった。また、マンガンのK吸収端のエネルギー(一次微分で最大値を与えるエネルギー)もSt.HA1,4ではほぼ3価であったが、St.O5では低エネルギー側にシフトしていることからSt.O5が還元的環境であったことが伺える(Fig. 3)。したがって、St.O5では、Hematiteの3価の鉄が還元され溶出し、季節が冬季に移るなどし、再び酸素と触れることで3価のFerrihydriteとして沈殿したと考えられた。

論文・学会等発表

学会発表1件、国際誌1報を予定している。

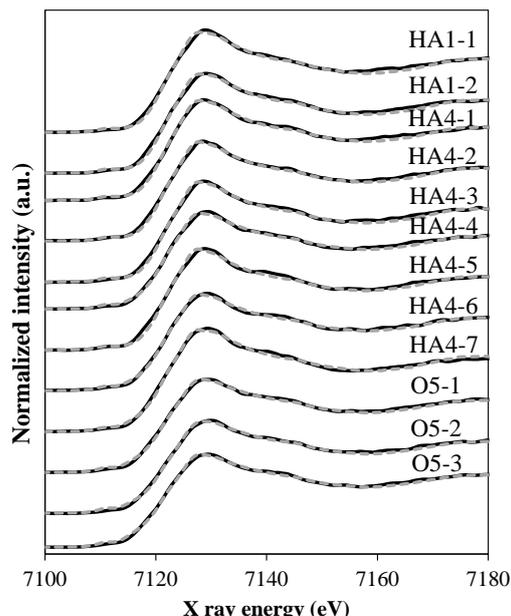


Fig. 1 Iron XANES spectra of marine sediments collected from Harimanada (HA) and Osaka Bay (O) in autumn. Solid line and dotted line are observed and linear combination fit by iron standards, respectively. Branch number represents depth, (1; 0-5 cm layer, 2; 5-10 cm layer, ...; 30-35 cm layer).

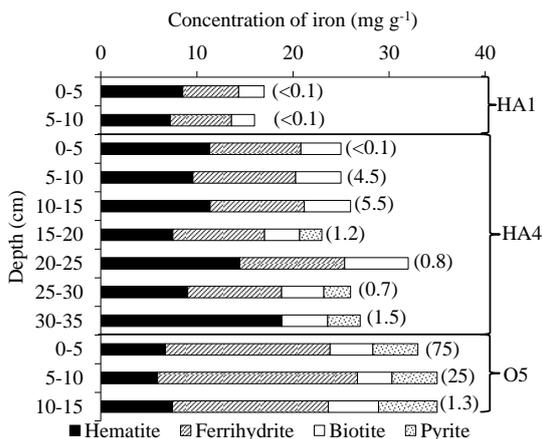


Fig. 2 Concentrations of Iron species in marine sediments collected from Harimanada (HA) and Osaka Bay (O) in autumn.

The concentrations of hydrogen sulfide ($\text{mg}\cdot\text{S L}^{-1}$) in those marine sediment pore water are also shown in parentheses.

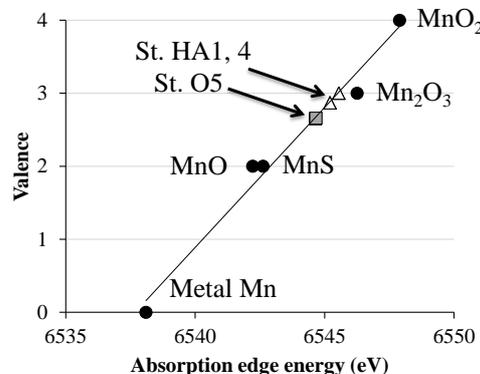


Fig. 3. The X-ray energy of the absorption edge on standards and the marine sediments.