



## 湖底堆積物中の硫黄 S の酸化還元状態の解明

村上拓馬<sup>1)</sup>、勝田長貴<sup>2)</sup>、池田久士<sup>2)</sup>

1) 日本原子力研究開発機構 2) 岐阜大学教育学部

### 1. 背景と研究目的

堆積物中の元素組成は環境変動指標の一つとして、周囲の生物生産量、流域からの碎屑物流入量、湖内の水質などの変化を反映しており、水質や流域の環境変動を推定する上で有効な指標となる。しかし、一部の元素は周囲の環境、例えば、底層水や表層堆積物の環境に依存し、堆積後も変質や移動・濃集といった続成作用を受けるため、その組成は堆積当時の状態を保っているわけではない。そのため、元素組成を用いた環境変動の推定には、堆積物中の酸化還元状態を考慮し、そうした酸化還元状態が各元素の挙動に対して、どのように影響するかを評価することが重要である。

そこで著者らは酸化還元状態に敏感で、堆積物中に比較的多く含有されている硫黄 (S) の化学状態に着目した。本報告書では、淡水湖で採取された湖底堆積物中の酸化還元状態を還元することを目的とし、実施した硫黄の化学状態分析について報告する。

### 2. 実験内容

今回の実験には、酸素不透過性フィルムに密封・冷凍保存された堆積物を硫黄を含まないフィルムに取り分け、XAFS 測定を実施するまで冷凍保存した試料を用いた。また、取り分け作業に関しては、硫黄の酸化を防ぐために、窒素ガスを充填したグローブボックス内にて行った。測定した試料は、淡水湖 (バイカル湖) でグラビティーコアラーを用いて、採取されたショートコア (39cm) の深度 0-1、1-2、7-8、16-17、30-31 および 38-39 cm の湖底堆積物である。

本 XAFS 測定では、硫黄の K 吸収端 (2470 eV) 付近の 2440-2550 eV の範囲を、シリコンドリフト検出器を用いた蛍光収量法で測定した。リファレンス試料としては、硫黄化合物である  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{FeS}$  および  $\text{FeSO}_4$  を測定した。これらの測定に関しては、あいちシンクロトロン光センターの専用ビームライン (BL6N1) で行った。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 に湖底堆積物試料の硫黄の XANES スペクトルを示す。リファレンス試料については、 $\text{S}^{2-}$ イオンとして  $\text{FeS}$  と  $\text{SO}_4^{2-}$ イオンとして  $\text{FeSO}_4$  を示した。Fig. 1 のスペクトルを見ても、 $\text{FeS}$  は 2471 eV 付近に、 $\text{FeSO}_4$  は 2482 eV 付近にピークを有する。一方、バイカル湖堆積物の試料は深度によってピーク強度は異なるが 2471 eV および 2482 eV 付近に 2 つのピークを有する。このことから、堆積物に含まれる硫黄は  $\text{SO}_4^{2-}$  および  $\text{S}^{2-}$  の影響を受けていることがわかる。また、それらの強度を比較すると、表層から深度が深くなるにつれて、 $\text{SO}_4^{2-}$  の影響が小さく、 $\text{S}^{2-}$  の影響が大きくなるが見てとれる。これは堆積後の続成作用により堆積物中の硫酸塩や間隙水中の硫酸イオンが硫酸還元菌によって  $\text{S}^{2-}$  に還元さ

れたためであると考えられる。一般的に酸化還元段階の異なる続成過程では、酸素、硝酸、マンガン (IV)、鉄 (III)、硫酸の順で還元されることを考慮すると、上記の結果は、Murakami et al. (2013)によって見積もられた同コアの Mn の価数の変化とも整合的である。

Murakami et al. (2013)は、Mn の XANES スペクトルのプレエッジピークを中心位置から湖底堆積物中の Mn の  $f(\text{Mn}^{4+}) = \text{Mn}^{4+}/(\text{Mn}^{4+}+\text{Mn}^{2+})$  比を見積もっている。その結果、 $f(\text{Mn}^{4+})$  は 0–1 cm 部分においてのみ 0.41 を、それ以深の深度では 0.1 未満を示す。このことから、湖底堆積物の最表層の酸化還元電位は  $\text{Mn}^{4+}$  と  $\text{Mn}^{2+}$  の境界付近であり、さらにそれ以深では、 $\text{Mn}^{2+}$  として存在するような還元環境下であることが明らかにされている。

以上のことから、本堆積物の深度 0–1 cm 部分は、 $\text{Mn(IV)/Mn(II)}$  の酸化還元境界に加えて、 $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$  の境界を含んでおり、強い還元環境下になっていることが明らかになった。

#### 4. 今後の課題

今後の課題として、今回得られた堆積物中の酸化還元状態と環境変動指標とされる元素の鉛直分布を比較し、それら元素の指標としての妥当性を検討する。

#### 5. 参考文献

Murakami et al. (2013) Centennial- to millennial-scale climate shifts in continental interior Asia repeated between warm-dry and cool-wet conditions during the last three interglacial states: evidence from uranium and biogenic silica in the sediment of Lake Baikal, southeast Siberia. *Quat. Sci. Rev.* 52, 49-59.

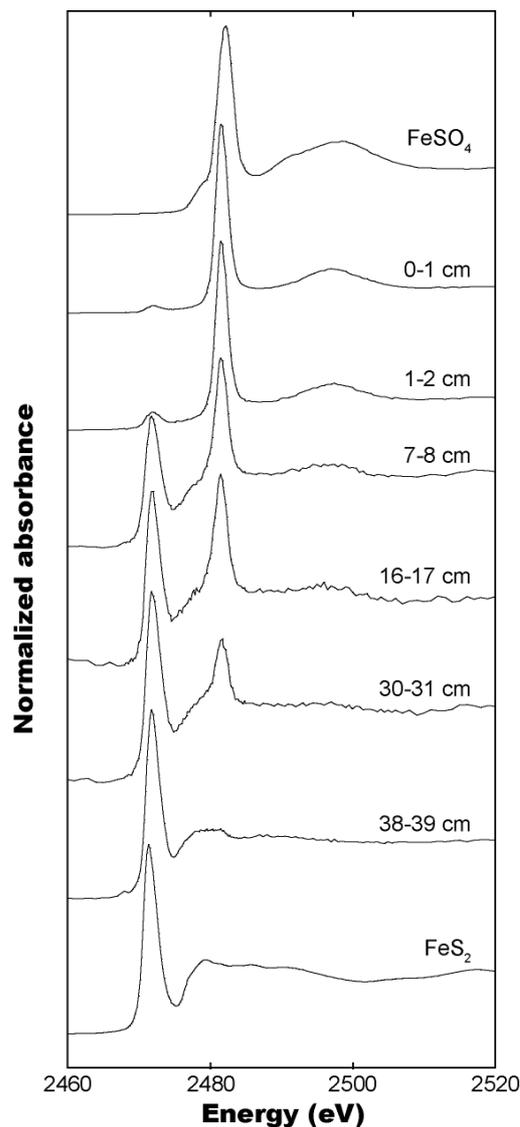


Fig.1 硫黄 S の XANES スペクトル