



AichiSR

S-K 吸収端 XAFS による琵琶湖底質の季節調査

竹本 邦子¹, 陰地 宏^{2,3}, 渡辺 義夫³

1 関西医科大学, 2 名古屋大学シンクロトロン光研究センター, 3 あいちシンクロトロン光センター

キーワード：S-K XAFS, 琵琶湖, 底質, 季節変動, 硫化物

1. 背景と研究目的

琵琶湖では水質保全だけでなく、沿岸域の生態系改善に向けた取り組みを行っている。このため、底生生物の生育環境である底質（湖沼の水底を構成している表層の堆積物、岩盤など）の詳細な評価が求められている。我々は、底質の化学状態を S-K 吸収端 XAFS を底質環境分析法として利用するための方法を検討している。今回、底質の季節調査として、今年 5 月に採取した底質の硫黄(S)の K 吸収端 XAFS 測定と、標準試料として必要な硫化物の XAFS 測定を行った。

2. 実験内容

琵琶湖北湖で採取した底質の表層 10 mm を測定までの期間、採取時の底質環境に近い暗好気状態で保管した。底質は、それぞれ底質専用セルに約 0.1 ml 充填し、厚さ 6 μm のポリプロピレン薄膜で覆い、専用ホルダーに O リングで密封し、固定した。硫化物の標準試料として磁硫鉄鉱石 (FeS) を用いた。ケミカルグローブボックスの中で大気非暴露の面を測定面となるように試料セルに取り付けた後、トランスファーベッセル内にセットし真空 XAFS チャンバーに導入した。

底質の測定は He ガス置換の大気圧条件下で行い、検出はシリコンドリフト検出器 (SDD) を用いた部分蛍光収量法 (PFY) で行った。硫化物の測定は、真空中で PFY と試料電流を検出する全電子収量法 (TEY) の同時測定を行った。分光結晶には InSb (111)を用い、S の 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。

3. 結果および考察

Fig. 1 に今回測定した鉱石 (Mineral) と、薬品会社から購入し 2018 年に測定した粉末試料 (Chemical) の FeS の S-K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。粉末試料のスペクトルには大気暴露により 2482 eV に鋭いピークが出現しているが、鉱石の TEY スペクトルには酸化によるピークが認められない。PFY では、鉱石と粉末の両方で 2482 eV に鋭いピークは認められないことから、粉末試料の大気暴露による酸化は表面のみで起こっていることがわかる。PFY のスペクトルはいわゆる「自己吸収効果」により TEY に比べゆがんだスペクトルになっている。FeS の標準スペクトルとして、今回測定した鉱石の TEY スペクトルが最も適切なものであるため、解析ではこのデータを用いることにする。

Fig. 2 に今年の 5 月の底質の S-K 吸収端 XAFS スペクトルを示す。これまでに測定した底質と同様に 2472.5 eV 付近と 2482 eV 付近にピークがみられた。2482 eV 付近のピークは主に湖水に含まれる SO_4^{2-} に由来する。2472.5 eV 付近のピークは、シスチンやシスチンの含有アミノ酸の S-S 結合および S-C 結合のピークと重なることから、有機態 S に由来する。電子収量モードで測定した標準試料のスペクトルを用い Athena で線形結合フィッティング解析を行ったところ、硫黄化合物に占める有機態 S の比率は、2020 年度夏に採取したものよりも多かった。今後、底質環境と有機態 S および底生生物の生息数と有機態 S の関係について解析を進める予定である。

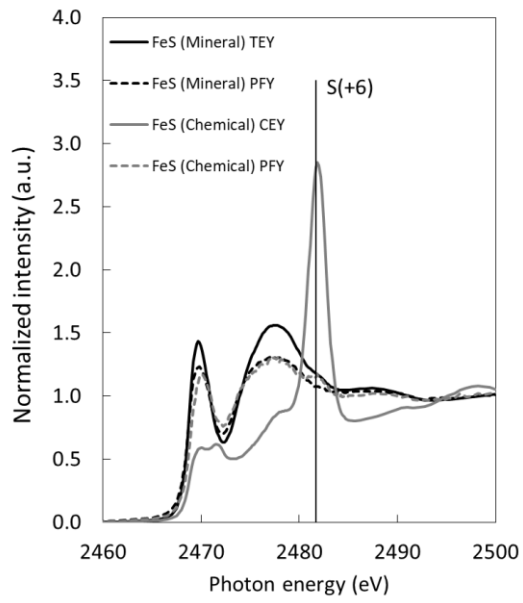


Fig. 1. S K-edge XAFS spectra for natural and chemical FeS.

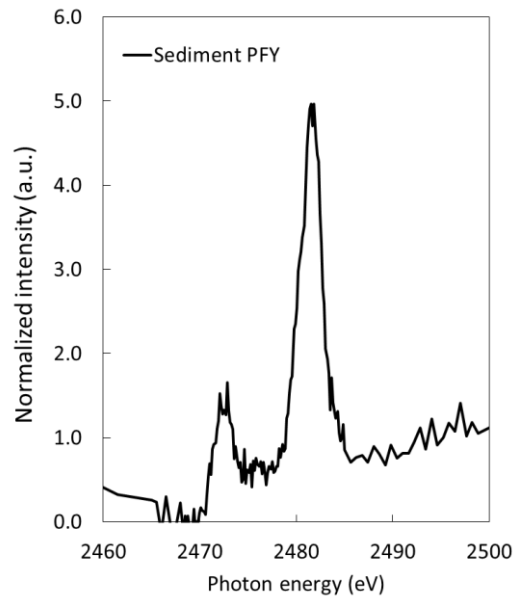


Fig. 2. S K-edge XAFS spectrum for the sediment.