

多摩川底質中に含まれる鉄の化学状態を 指標とした環境特性評価に関する研究

1 9 9 7 年

松 尾 基 之

東京大学大学院総合文化研究科助教授

目 次

I 緒 言	1
1.1 河口域底質	1
1.2 鉄の化学状態	2
II 試料の採取と調製	3
2.1 試 料 採 取	3
2.2 試 料 調 製	9
III 底質中に含まれる鉄の状態分析	11
3.1 はじめに	11
3.2 実 験	11
3.2.1 ^{57}Fe メスバウア一分光法	11
3.2.2 分別溶解法	15
3.2.3 X線吸収微細構造法 (X A F S)	17
3.2.4 粉末X線回折法	18
3.2.5 走査型電子顕微鏡 (S E M) 観察	18
3.3 結果および考察	19
3.3.1 鉄の状態分析に関する予察的研究	19
3.3.2 ^{57}Fe メスバウア一分光法	26
3.3.3 分別溶解法	72
3.3.4 X線吸収微細構造法 (X A F S)	77
3.3.5 粉末X線回折法	82
3.3.6 走査型電子顕微鏡 (S E M) 観察	83
3.3.7 河口域底質中に含まれる鉄の化学状態とその垂直分布	84
IV 硫酸還元菌による培養実験	87
4.1 はじめに	87
4.1.1 本章の目的	87
4.1.2 Pyrite生成過程	87
4.1.3 硫酸還元菌	88

4.2 実験	89
4.2.1 試料調製	89
4.2.2 非破壊状態分析	92
4.2.3 湿式元素分析	92
4.3 結果	97
4.3.1 培養実験	97
4.3.2 非破壊状態分析	99
4.3.3 組成分析	114
4.4 考察	115
4.4.1 硫酸還元菌の活動と硫黄化学種	115
4.4.2 硫化物の熱力学的挙動	117
4.4.3 底質中におけるPyrite生成過程	118
V 結言	119
VI 謝辞	121
VII 参考文献	122

I 緒 言

1. 1 河口域底質

有史以来、世界の大都市の多くは沿岸域あるいは河川流域に存在してきた。それは古代文明の時代から、爆発的な人口増加を経た現在までも変わらぬ傾向であり、今日、沿岸域および河川流域は多くの人々にとって重要な生活の場となっている。特に沿岸域でもあり河川流域でもある河口域には、人口が著しく集中し¹⁾、今世紀中も、世界の多くの河口域で工業地域、住宅地域、レジャー地域として目覚ましい開発が行われてきた^{2), 3)}。このように開発が進むにつれ、河口域の化学環境の監視は国際的に重要視され、そのための国際会議は毎年開かれ、その報告書も数多く出版されている^{4), 5)}。日本においても東京、大阪、名古屋などの大都市はいずれも沿岸域にあり、1960年代の高度成長期には、周辺の河川およびその末端である河口域は都市の下水路のような様相を呈するようになったが、その後、多くの人の努力の結果、水質の改善、河原の自然の保護などが徐々に実行され、今日ようやく環境の回復のきざしが見え始めてきた。一方、最近のアジア地域の著しい経済発展も先例にもれず沿岸域が中心であり、今後、これらの地域の環境汚染が深刻化することが懸念されている。

多くの人々が集まり経済的に興味深い河口域は、地球化学的にも興味深い場所である。河口域は、流速が遅いことに加え、有機物を含む河川水が塩分濃度の高い海水と混合することにより凝集沈殿を起こすため、中・上流に比べて川底の堆積物（底質）の堆積速度の速い場所である⁶⁾。底質表層には河川水中の溶存酸素が接しており、また、特に潮干帯では干潮時に直接大気が触れることがあるため、堆積した有機物をエネルギー源として好気性菌が生息している。一方、底質深層は、表層で酸素が消費されるため嫌気的雰囲気となり、メタン生成菌や硫酸還元菌などの嫌気性菌が生息している。河口域では、海水の影響で硫酸イオン濃度が高いことから、特に硫酸還元菌の活動が活発である。このような点から、多摩川河口域における有機物の嫌気的分解や硫酸還元について、これまでにいくつかの研究が報告されている^{7a-c)}。

河口域ではこのように、硫酸還元菌の活動により、海水や人為起源（硫黄酸化物を含む降水、乾性降下物）の硫酸イオンが硫化水素等に還元されるため、これが河口域における悪臭の原因の一つとなっている^{8), 9)}。一方、底質や間隙水中の鉄化合物は、この硫化水素と反応して鉄の硫化物へと化学変化する。このことは、底質中の鉄化合物が硫化水素を硫化物として固相に固定することで、悪臭物質の低減に寄与していることを示す。実際に、河川底質中からはしばしば、硫化鉄(FeS)やpyrite(FeS₂)が検出されているが¹⁰⁾、これらの化合物の生成過程の解明は、地球化学的に興味深いばかりでなく、悪臭防止技術に役立つ可能性も持っている。

1. 2 鉄の化学状態

本研究では、上記のような観点から多摩川河口域底質中に含まれる鉄の化学状態に着目した。すなわち、底質中に含まれる鉄の硫化物を過去に発生した悪臭物質の指標、残存する酸化状態の鉄の量を底質の持つ悪臭除去能力の指標と考え、試料採取地点の環境的特性を評価することができないかと考えた。そのためにはまず、具体的に底質中のどのような化学状態の鉄が硫化水素と反応し得るのか、また、どのような鉄の硫化物を生成しているかを明らかにする必要がある。これらの反応機構の解明のためには、底質中の鉄化合物の垂直分布を調べることが有効な手段の一つとなる。すなわち、ある化合物が減っているところで別の化合物が増えていれば、減った化合物は増えた化合物に変化したと推定される。また、下の方に堆積している物ほど過去の物なので、垂直分布から経年変化を追うことができる可能性がある。多摩川の環境は先に述べたように年々変化してきているので、垂直分布からその変化を読みとることができれば興味深い。従って、本研究の第Ⅲ章では、実際に多摩川河口域の2つの地点を定点と定め、継続的に深さ約50cmまでの底質のコアサンプリングを行うことにより、鉄化合物の分布と挙動を明らかにした。また、多摩川最上流に位置する奥多摩湖では、湖底のコアサンプリングを行い、人間活動や海水の影響を受けていない地點として、比較対象とした。

固体試料中に含有される鉄の化学状態の決定あるいは鉄化合物の同定を行う方法の一つに⁵⁷Feメスバウアーフィルタ法がある^{11), 12)}。この方法の利点は河川底質などの固体試料を湿ったままの状態、あるいは粉末にするだけといった非破壊の状態（酸などに溶解しないということ）で鉄化合物の同定や定量が簡単にできることにある。我々はこれまでに、⁵⁷Feメスバウアーフィルタ法を用いて、種々の環境試料および地球化学的試料中に含まれる鉄の状態分析を行ってきており、本法の有効性を実証してきた¹³⁾⁻¹⁷⁾。従って、本研究でも、⁵⁷Feメスバウアーフィルタ法が底質中の鉄化合物の分析に極めて有効な手段と考え、主要な分析手段として用いることにした。

また、河口域で採取した底質から実際に分離・純粋培養した硫酸還元菌を用いて、鉄と、硫酸還元菌が生成する硫黄化合物がどのような反応をするのか、硫酸還元菌が底質中における鉄-硫黄系の反応機構にどのように影響しているかを解明するために、本研究の第Ⅳ章では、実験室内で自然環境のシミュレーション実験を行った。ここでは、鉄の硫化物のうち、pHなどの変化にも比較的安定な硫化鉱物であるpyriteの生成が、河口域の悪臭防止に有意義であると考え、特に注目した。分析手段には、ここでも、鉄化合物の非破壊状態分析法として優れた⁵⁷Feメスバウアーフィルタ法を主として用い、これを補う分析法としてXAFS法やX線回折法も利用した。また、これらの非破壊分析の後、生成物を酸分解して組成分析も行った。

以上のように、本研究は、底質中の鉄の化学状態に関して、多摩川河口域を中心とした実試料のサンプリングと非破壊状態分析、及び室内でのシミュレーション実験の両面から検討を加えたものであり、鉄の化学状態を指標とした環境特性評価を行うための基礎研究となっている。

II 試料の採取と調製

2. 1 試料採取

試料採取地点を図2.1に示す。

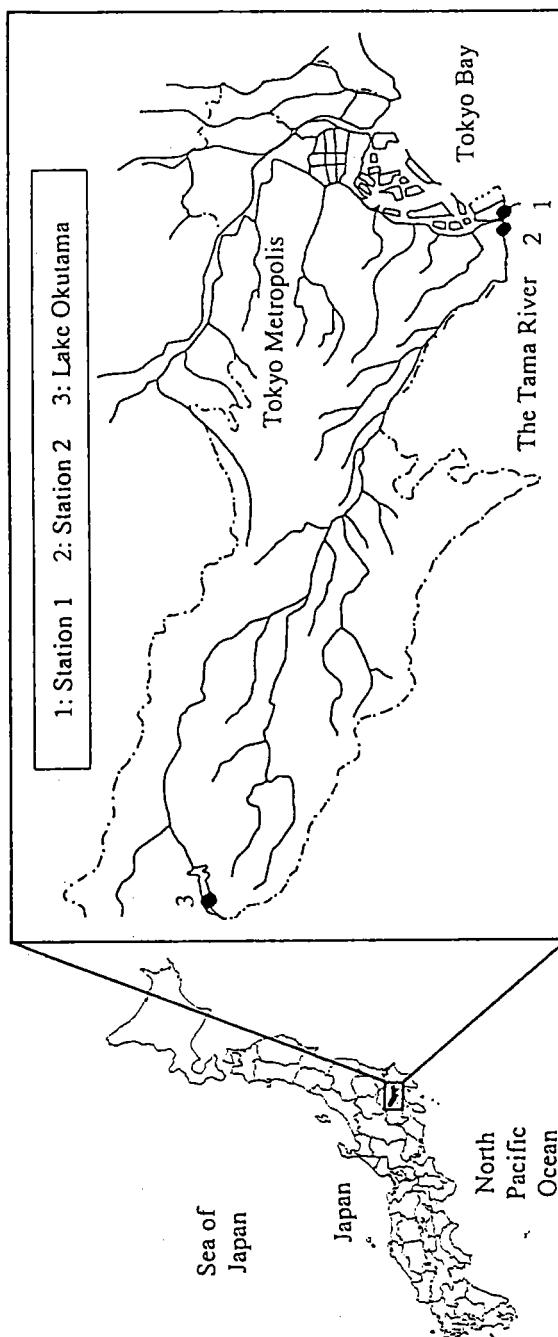


図2.1 試料採取地点

試料採取日および試料採取時の表層水などの水質データを表2.1に示す。1994年6月3日以降の、気温、pH、導電率(conductivity)、濁度(turbidity)、溶存酸素(dissolved oxygen)、水温、塩分濃度(salinity)は水質チェック U-10(堀場製作所)を用いて測定した。この他に、酸化還元電位をポータブルORP計 RM-12P(東亜電波工業)を用いて測定した。また、1995年1月18日以降、堆積物中に直接温度計を差し込み堆積物中の温度も測定したが、その結果は関連の深いと考えられるメスバウア一分光法による季節変動の検討の項に示した。

表2.1 試料採取日および採取時の諸条件

Date	Time	Location	Air temp.	pH	Cond.	Turb.	D.O.	Water temp.	Sal.
			/°C	/mS cm ⁻¹	/NTU	/mg l ⁻¹	/°C	/%	
Dec. 17, 1993		Station 1	- ⁱ⁾	7.10	-	-	-	13.0	-
		Station 2	-	6.99	-	-	-	11.0	-
Jun. 3, 1994	15:00	L. Okutama	-	8.23	0.066	145	8.90	20.2	0.00
Sep. 9, 1994	11:00	Station 2	32.2	7.22	13.3	-	5.44	28.5	0.76
	16:30	Station 1	32.2	7.44	21.1	-	6.04	29.5	1.27
Jan. 18, 1995	9:30	Station 2	8.9	7.39	25.6	5	8.83	7.9	1.52
	12:30	Station 1	9.9	7.50	28.5	13	8.60	9.0	1.72
Apr. 17, 1995	9:30	Station 2	-	7.29	14.5	12	5.70	16.5	0.83
	12:00	Station 1	17.6	8.11	34.6	31	7.61	25.6	2.19
	12:30	Ebitori R. ⁱⁱ⁾	17.6	7.35	21.3	28	6.50	17.0	1.28
Jul. 13, 1995	9:00	Station 2	23.9	7.10	4.8	21	5.79	23.9	0.25
	14:00	Station 1	30.1	7.23	8.0	139	5.02	27.3	0.43
Oct. 12, 1995	9:00	Station 2	16.6	7.13 ⁱⁱⁱ⁾	15.3	-	6.00	18.8	0.90
				7.10 ^{iv)}	15.0	-	6.74	18.8	0.86
	14:30	Station 1	-	7.16	21.6	10	6.53	19.8	1.34
				7.19	29.1	0	5.70	19.8	1.96
	Feb. 6, 1996	Station 2	9.2	7.60	30.3	9	8.72	7.9	1.82
				7.57	30.5	6	8.57	7.9	1.84
			6.6	7.72	35.2	13	8.64	9.1	2.16
May 20, 1996	9:30	Station 2	-	7.12	13.9	27	5.30	19.4	0.80
				7.11	14.1	21	4.50	19.5	0.81
			23.4	7.59	23.2	372	6.57	20.2	1.41
Sep. 19, 1996	11:30	Station 2	-	7.3	9	10	6.2	24.4	0.5
				7.2	11	20	5.9	24.3	0.6
			-	7.5	14	20	7.1	25.4	0.8
				7.5	14	20	6.7	25.5	0.8

i) not observed

iii) The upper row is the surface water data.

ii) The sediment was not collected.

iv) The lower row is the bottom water data.

多摩川河口域では2つの地点から約3ヶ月毎に計9回、継続的に試料を採取した。多摩川河口域第1地点(Station 1)は河口から2kmほど上流で、多摩川河口域第2地点(Station 2)はそこからさらに2kmほど上流に位置する(図2.2)。1995年7月13日の試料採取以降は、川岸の固定点から方位磁針と巻尺を用いて試料採取地点の位置を確かめ、できるだけ試料採取地点が毎回ずれないように努めた。

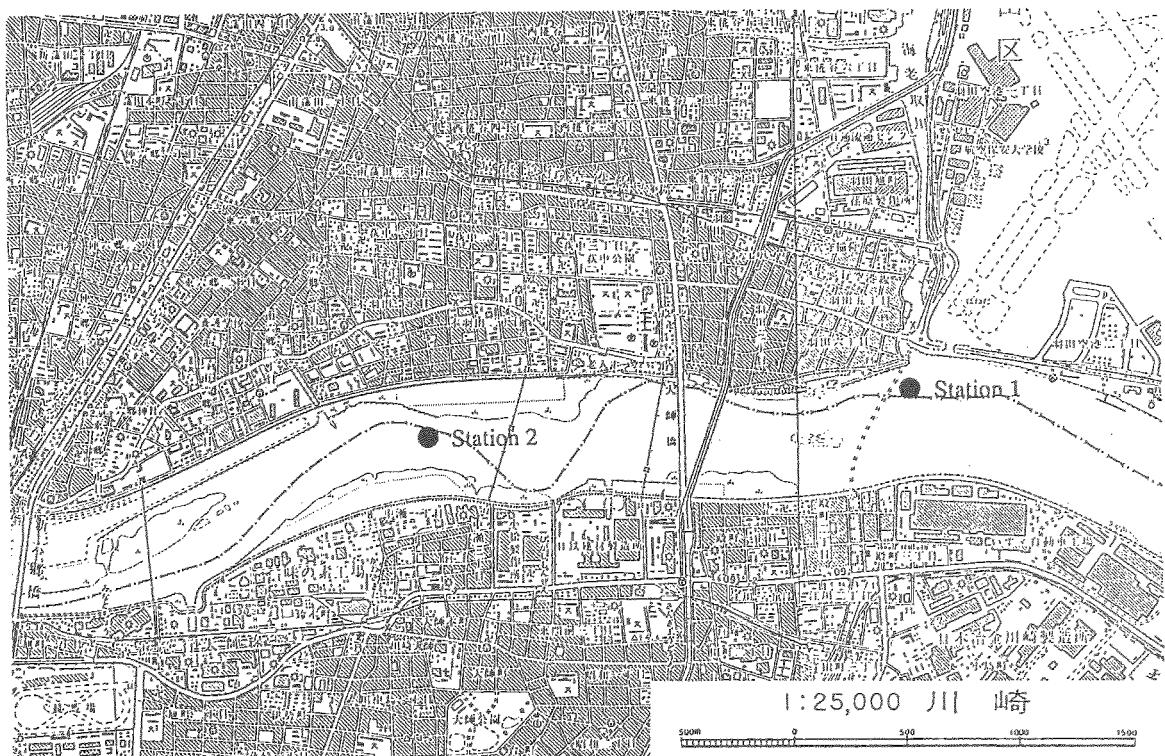


図2.2 河口域第1地点および第2地点の位置

両地点は河口からの距離による違いをみる目的で試料採取のしやすい地点から選んだ。試料採取地点付近の写真を図2.3, 2.4に示す。Station 1はStation 2より海に近いため、より生物活動が盛んでゴカイなどの生物が多く見られた。干潮時に水深50cm程度のところで、広島環境センターが開発したHR型底層しめ式非攪乱柱状採泥器(直径11cm, 高さ最大50cm)を直接差し込んで、深さ約50cmまでの柱状堆積物を採取した。Station 1は深層部にやわらかい層があるらしく、50cmの採泥器を差し込んでも内部には30cm以下しか底泥が入らないことがしばしばあり、これも海に近く生物活動が盛んであることと何らかの関係があるのではないかと考えられる。多摩川河口域の堆積物は、表層は茶色がかかった灰色で砂状だが約20cmより深い層は黒く粘土状であった。また、表層は特に異臭はないが、深層部では硫化水素などと思われる悪臭がした。これらの傾向はStation 1と2の両方で見られたが、Station 1の方が、より浅い層から黒くなっており、また深層部での硫化水素臭が強かった。さらに、Station 1の深層部には油状の物質が多く存在していた。酸化還元電位については、ORP計の電極を



図 2.3 河口域第 1 地点



図 2.4 河口域第 2 地点

直接堆積物中に差し込むのは難しいので、採取した堆積物を深さごとに分けて小袋にとったものに電極を差し込み酸化還元電位を測定したが、値が安定せず目安程度にしか使用できないと思われる。1995年7月13日に採取した試料について酸化還元電位を測定した結果を表2.2に示す。傾向として深層部ほど酸化還元電位が低いこと、全体的にStation 1の方がStation 2よりも酸化還元電位が低いことがわかる。

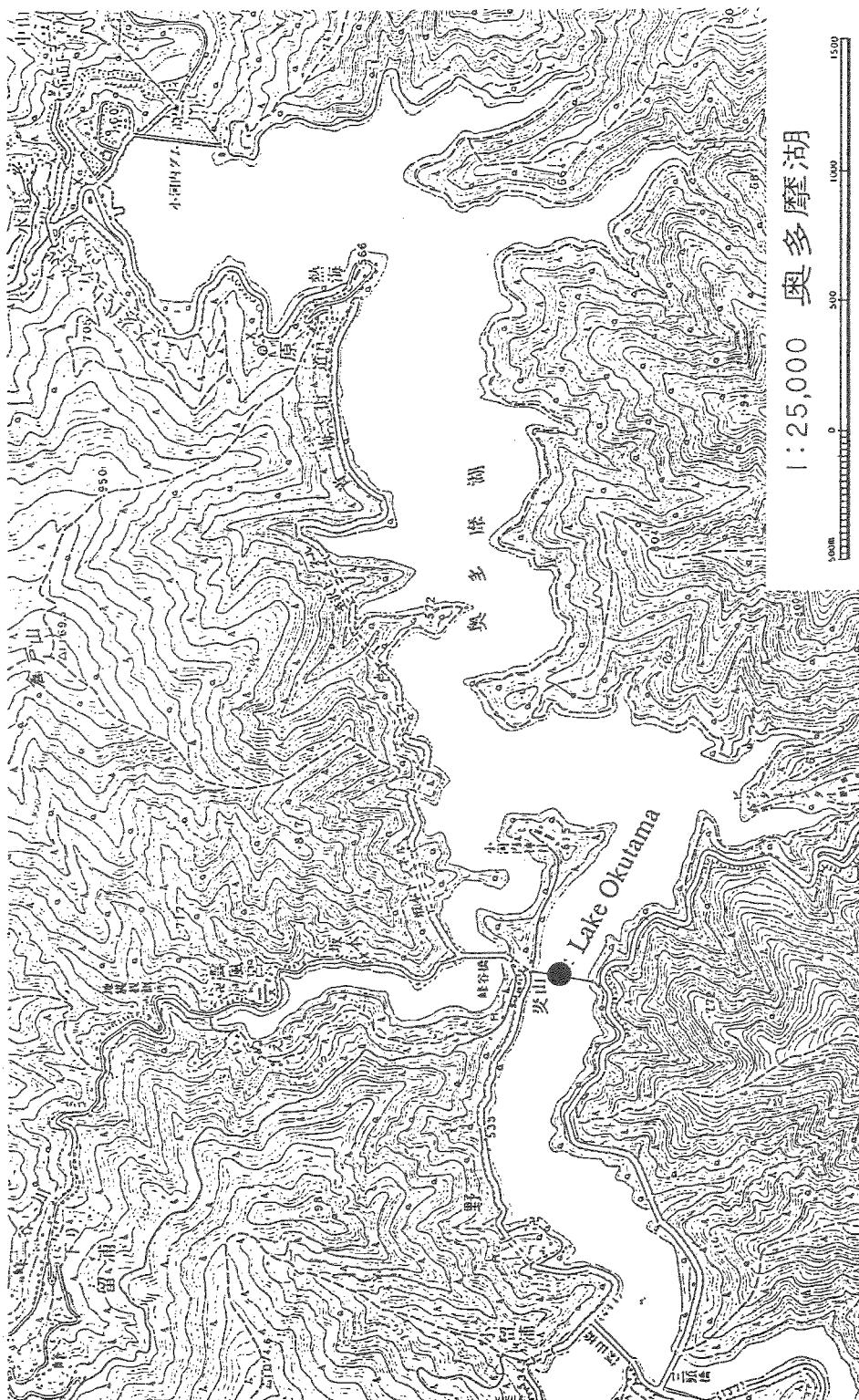
表2.2 1995年7月13日に採取した底質試料の酸化還元電位(mV)

Depth/cm	Station 1	Station 2
Surface water	148	160
0- 3	-144	-30
6- 9	-158	90
18-21	-434	-330
24-27	-441	-440
33-36	-435	-440
45-48	-455	-430

多摩川最上流に位置する奥多摩湖でも1994年6月3日に試料を採取した。奥多摩湖堆積物は、人間活動や海水の影響を受けていないと考えられ、且つ、多摩川河口域堆積物と同質の母岩に由来すると考えられるため、これらの比較は人間活動や海水の影響を考える上で重要な知見を与えると考えられる。そういう意味では、堆積環境の異なる湖底堆積物よりも多摩川上流域の河川堆積物の方が適しているが、上流域（奥多摩湖より下流）はゴツゴツした岩場が多く柱状堆積物採取が可能なのは奥多摩湖以外にない。奥多摩湖は谷をせき止めて造った人工湖であり、湖岸は急斜面で柱状堆積物採取に向かないため、湖に架かっている浮橋の中央付近（図2.5）から水深57mの湖底にワイヤーで採泥器を下ろして堆積物を採取した。奥多摩湖の堆積物は深さによる外見上の変化が見られず、すべて灰色で粘土状であった。

奥多摩湖堆積物と多摩川河口域堆積物は同質の母岩に由来すると考えられるため、奥多摩湖堆積物に比べ多摩川河口域堆積物に多く含まれる成分は人間活動や海水の影響と考えることができるが、それが人間活動の影響であるのか海水の影響であるのかを判断することは難しい。人間活動の影響を評価するためには、海水の影響は同程度に受けているが人間活動の影響は異なる河口域堆積物との比較が必要である。そこで、大分県八坂川河口域でも1996年4月20日に干潟(Y1)および川岸(Y2)において堆積物を採取した。八坂川河口域は天然記念物のカブトガニが産卵することでも知られる汚染の少ない河口域である。これらの試料の詳細に関しては当研究室の卒研生、三瓶が卒論に記述している¹⁸⁾。本研究では、これらの試料に対する結果のみを考察の際の比較対象として用いた。

図2.5 奥多摩湖における試料採取地点



2. 2 試料調製

得られた柱状堆積物は現地で速やかに深さ 3 cm 間隔にカットし、酸化による変質を防ぐために空気を通さないパウチ袋（三菱ガス化学）に窒素ガスとともに封入して、研究室に持ち帰った。1994年 9 月 9 日以降の試料採取では、ビニール袋で作った簡易グローブボックスを用いて試料の分別と封入を行い、現地処理の間の変質をも防ぐように努めた。持ち帰った後、微生物の活動を抑えるため 5 °C で冷蔵保存した。

得られた試料は窒素ガス 5 気圧で加圧ろ過することによって間隙水を抽出した。加圧ろ過器は東洋ろ紙株式会社のUHP-62を用い、ろ紙は予備実験による検討の結果、東洋ろ紙株式会社のNo. 5C（保留粒子径 1 μm ）を用いた。1993年12月17日採取の多摩川河口域試料と1994年 6 月 3 日採取の奥多摩湖試料は1994年 7 月上旬に加圧ろ過を行ったが、1994年 9 月 9 日採取の河口域試料は、半分程度はその日の内に加圧ろ過し、遅いものでも 5 日間以内に加圧ろ過した。1995年 1 月 18 日以降の試料は、試料を持ち帰ってから24時間以内に加圧ろ過した。加圧ろ過により、試料によって異なるが100 g 程度の底泥から20 ml 程度の間隙水を得た。加圧ろ過後の堆積物は再びパウチ袋に窒素ガスとともに封入し、メスバウア一分光法、分別溶解法、XAFS法に用いた。試料の一部は 2 週間以上風乾し、めのう乳鉢で粉碎した。風乾時の重量減少から加圧ろ過後の試料の含水率を求めた結果、30%前後であった。また、同一試料の繰り返し測定から、含水率の絶対誤差は 1 % 程度であることがわかった。これらの風乾試料は、元素分析、粉末X線回折法、SEM観察に用いた。これらの内、考察のために必要と考えられる一部の試料の含水率を表2. 3に示す。1995年 7 月 13 日採取のStation 2 の試料については加圧ろ過後の試料と加圧ろ過前の試料の含水率を求めたが、加圧ろ過による含水率の減少は 5 – 10% 程度であった。

表2.3 底質試料の含水率

Site	Depth/cm	Moisture/%
Station 1 (pressure-filtered) (Dec/17/1993)	0- 3	23.7
	9-12	23.3
	18-21	32.0
	27-30	24.4
	36-39	36.9
	42-45	31.9
Station 2 (pressure-filtered) (Dec/17/1993)	0- 3	22.6
	9-12	19.0
	18-21	19.9
	27-30	25.0
	36-39	31.1
	42-45	31.9
L. Okutama (pressure-filtered)	0- 2	41.5
	5- 8	39.4
	14-17	35.0
	23-26	40.9
	32-35	37.4
	37-39	36.8
Y1 (not filtered)	0- 3	23.4
	9-12	26.5
	18-21	26.6
	27-30	25.9
	33-36	24.1
	36-39	28.5
Y2 (not filtered)	42-45	32.1
	45-48	27.3
	0- 3	39.3
	9-12	28.2
	18-21	33.4
	27-30	32.0
	33-36	27.7
	36-39	26.0

表2.3 つづき

Site	Depth/cm	Moisture/%
Station 1 (pressure-filtered) (Jul/13/1993)	0- 3	22.9
	6- 9	20.2
	18-21	38.5
	24-27	35.5
	33-36	38.9
	45-48	38.5
Station 2 (pressure-filtered) (Jul/13/1993)	0- 3	20.0
	6- 9	19.9
	18-21	25.4
	24-27	32.2
	33-36	38.6
	45-48	40.6
Station 2 (not filtered) (Jul/13/1993)	0- 3	24.6
	6- 9	24.1
	18-21	34.4
	24-27	37.7
	33-36	47.0
	45-48	45.2

III 底質中に含まれる鉄の状態分析

3. 1 はじめに

本章では、多摩川河口域底質中に含まれる鉄の化学状態に着目し、具体的にどのような化学状態の鉄が悪臭物質の根源である還元態硫黄化合物と反応し得るのか、また、どのような鉄の硫化物を生成しているかを明らかにするために、多摩川河口域の2つの地点を定点と定め、深さ約50cmまでの底質のコアサンプリングを行った。微生物が反応に関与する場合、生成物の量比に季節変動が見られる可能性があると考え、各季節少なくとも1回ずつ試料採取を行うこととし、継続的に9回のサンプリングを行った。また、多摩川最上流に位置する奥多摩湖では、湖底のコアサンプリングを行い、人間活動や海水の影響を受けていない地点として、比較対象とした。

これらの試料中に含まれる鉄化合物の検出と同定には、試料の化学的前処理を全く必要とせずに、鉄の化学状態の分析を行うことができる⁵⁷Feメスバウアーフィルタ法を用いた。鉄の酸化数(Fe²⁺やFe³⁺)ごとの定量のみならば、従来の湿式分析法でも知ることができるが、本法を用いることにより初めて化学種まで特定することができる。同じ酸化数の鉄でも、造岩鉱物や粘土鉱物の結晶格子中に存在するものは、遊離のイオン結晶や有機酸に取り込まれた状態の鉄とは異なり、硫化水素とは反応せず、悪臭物質の除去には関与しないと考えられるので、この両者の鉄の化学状態を区別することは、本研究の目的達成の上で必要条件となる。また、対象とする鉄化合物がX線回折法では検出できない非晶質物質であっても、本法は適用可能である。

本章では、この他に、分別溶解法、X線吸収微細構造法(XAFS)、粉末X線回折法、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を併せて適用することにより、底質中に含まれる鉄化学種の分布と挙動について、詳細に検討を行った。

3. 2 実験

3. 2. 1 ⁵⁷Feメスバウアーフィルタ法

(1) 原理

メスバウアーフィルタ法は原子核の基底順位と励起順位の間で起こるガンマ線の無反跳共鳴吸収の現象(メスバウアーフィルタ効果)を用いた分光法である。鉄やスズなど多くの元素についてメスバウアーフィルタ効果が知られており^{18), 20)}。それらの元素を含む固体試料について非破壊で状態分析を行うことができる²¹⁾。試料中の酸化状態の異なる成分を分析する際に、酸を用いた湿式化学分析に比べて試料の酸化状態を変えずに行えることが、メスバウアーフィルタ法の利点である。

メスバウアーフィルタ法では、ガンマ線源にドップラー速度を与えてガンマ線のエネルギーを連続

的に変え、共鳴位置を探すことによって定性分析ができる、またその吸収強度（吸収面積）から定量分析ができる。図3. 1aに、メスバウアーフィルタの概念図を示す。試料は粉末や低温固相化したものを受け取る。ガム線の検出器としてはXe-CO₂ガスを密封した比例計数管がよく用いられ、試料を透過したガム線を測定することにより、メスバウアーフィルタスペクトルが得られる。

スペクトルの形状は、常磁性および反磁性の化合物ではダブルレット（2本ピーカー）またはシングルレット（1本ピーカー）を示し、強磁性および反強磁性の化合物ではセクステット（6本ピーカー）を示す。メスバウアースペクトルの吸収ピーカーの位置から得られるパラメーターとしては、ピーカーの中心位置を表す異性体シフト（isomer shift, ISまたは δ ）、ダブルレットの分裂幅を表す四極分裂（quadrupole splitting, QSまたは ΔEq ）、セクステットの両端のピーカー間の磁気分裂幅を表す内部磁場（Hi）がある（図3. 1b）。異性体シフトは、メスバウアーネルギー核付近の核外電子密度を示すパラメーターであるから、酸化状態を推定する手がかりとなる。四極分裂は、メスバウアーネルギー核のまわりの配位子やイオンの配置のかたよりから生ずる電場勾配の大きさを示し、近傍の構造やサイトの対称性についての情報をあたえる。種々の鉄化合物における上記のパラメーターは文献²²⁾によりまとめられているので、検索により試料中に含まれる鉄化合物の同定が可能であるが、お互いに類似したパラメーターを持つ化合物も多く、一つに決まらない場合もある。

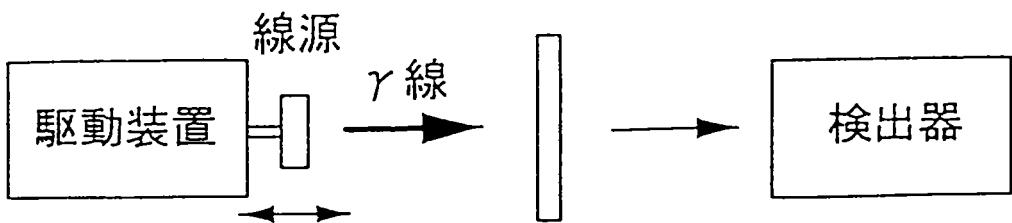
様々な化学状態の鉄の混合物である天然土壤試料のメスバウアースペクトルはそれらの化合物に対応するピーカーの線形結合として現れるが、それぞれの成分の異性体シフト、四極分裂、内部磁場などのメスバウアーパラメーターから、それぞれの成分の化学状態（酸化数、スピニ状態、磁性、配位状態）に関する情報が得られる。また、ピーカーの相対面積から含まれている化学状態の異なる成分の存在比を求めるなどの定量分析も行える。

また、粒径が10nm程度以下になると磁気分裂セクステットは、室温での測定では磁気分裂を示さなくなりダブルレットになる。これは超常磁性と呼ばれ、磁性体の体積が小さくなると、磁化を一定の方向に止めているエネルギーよりも熱エネルギーのほうが大きくなり、磁化の方向がふらついてしまう現象である。そのため、磁気分裂スペクトルが観測されなくなる。温度を極低温まで下げれば、粒径に応じて磁気分裂スペクトルが観測されるようになる。そこで、一部の試料では、クライオスタットを用いて、液体窒素温度(78 K)で測定を行った。本態性ダブルレットと見かけのダブルレットの量比を正確に求めるには液体窒素温度での測定でも不十分なことが多いが、ここでは室温測定と液体窒素温度測定との比較により超常磁性効果を示す成分の有無を知る目的で検討した。

メスバウアーフィルタ法の非破壊分析法としての特長を活かし、試料はできるだけ *in situ*な状態を保存する²³⁾ように、窒素ガスによる加圧ろ過、窒素封入、冷蔵保存などの処理を用いた。我々の研究グループでは既に、このように処理された試料のメスバウアースペクトルと風乾試料

(a)

吸收体(試料)



(b)

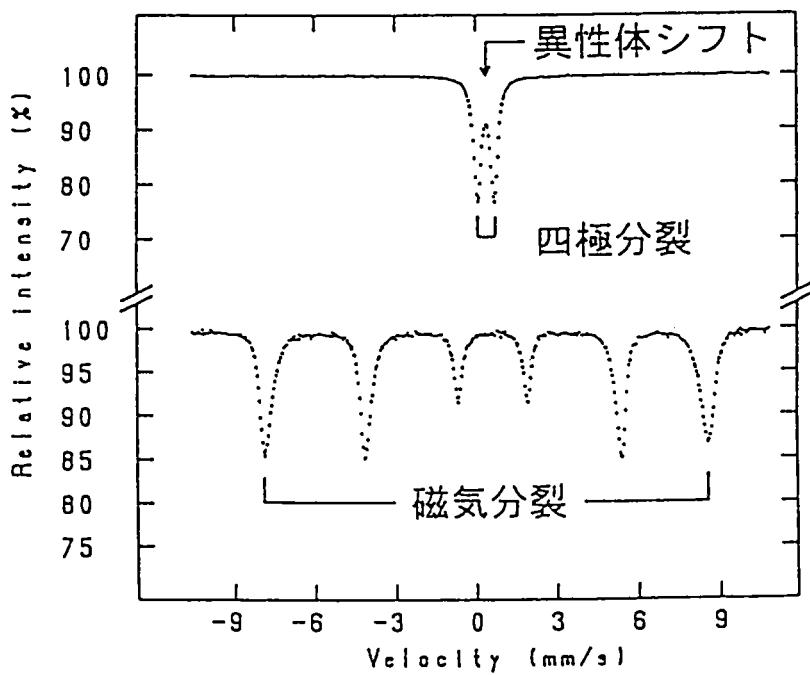


図 3.1 メスバウアーフ分光法の原理

(a) メスバウアーフ分光器の概念図

(b) メスバウアーパラメーター

のメスバウアースペクトルとの比較を試み、風乾により主に2価鉄の酸化などの変化が生じることを示したが²⁴⁾、その変化のしかたが深さによってどのように変わるかについても検討を加えた。

(2) 試料調製および測定

加圧ろ過後の底質は湿った状態のまま、メスバウアースペクトル測定用真ちゅう製ホルダー（内径16mm、厚さ1mm）にマウントして、パウチ袋に窒素とともに封入し、保存は冷蔵室で行った。測定試料の量は、1cm³あたりFeが20mg以上になると吸収強度の飽和の影響が生じることを考慮し、約350mgとした。メスバウアースペクトルは、AUSTIN SCIENCE S-600型スペクトロメーターに、1.1GBqの⁵⁷Co/Rh線源を用いて、室温において1試料につき24時間程度測定した。スペクトルの解析は、個々のピークをローレンツ型として、その線形結合によるカーブフィッティングを計算機によって行った。ただし、FeS₂(pyrite)は反磁性低スピニ2価であり、常磁性高スピニ3価の鉄化合物とピーク位置が近接しているので、そのままでは分離することができない。しかし、pyriteのメスバウアーパラメーターについては多くの研究者らによってほぼ同じパラメーターが得られている²¹⁾ことから、pyriteのピーク位置は比較的の変動が少ないと考え、pyriteのピーク位置を固定してフィッティングを行った。つまり、同じ装置で実際に天然鉱物のpyrite(ペルー産)の粉碎試料を測定して得られた値($IS=0.307\text{mm s}^{-1}$, $QS=0.610\text{mm s}^{-1}$)にピーク位置を固定しフィッティングを行い、強度が負の値を示したらpyriteが存在しないと判断し、正の値であればその値を用いた。また、セクステットの中央の2本のピークは他の大きなピークに重なってしまうので、外側の4本のピーク位置から計算される値に固定してフィッティングを行い、メスバウアーパラメーターの計算には外側の4本のピーク位置を用いた。また、特にセクステットの半値幅が広く強度が小さい場合、そのままフィッティングするとベースラインが実際よりも高く計算され、そのためセクステットのピーク面積強度を過大評価してしまうことがあるので、ベースラインは適切な値に固定してフィッティングを行った。メスバウアースペクトルの図には吸収ピークの位置を各成分ごとにまとめ、最上段にガイドラインで示した。ドップラー速度軸の校正は、 α -Fe箔を用いて行った。これらの解析により、底質中の鉄の各成分の相対ピーク面積強度を求めた。

1995年4月17日にStation 2で採取した試料についてはクライオスタットを用いて液体窒素温度での測定も行った。また、1995年7月13日にStation 2で採取した試料については風乾試料(約200mgマウント)についても室温での測定を行った。フィッティングの詳細などは上記と同様である。ただし、液体窒素温度で測定したメスバウアースペクトルのフィッティングの際、pyriteのピーク位置は、やはり同じ装置で実際に天然鉱物のpyrite(ペルー産)の粉碎試料を液体窒素温度で測定して得られた値($IS=0.405\text{mm s}^{-1}$, $QS=0.629\text{mm s}^{-1}$)に固定した。

3.2.2 分別溶解法

(1) 原理

底質中に含まれる鉄の硫化物は主に Fe_{1-x}S (pyrrhotite)と FeS_2 (pyrite)が知られているが、メスバウアーフルクス法では、pyrrhotiteは強度の小さいセクステットとして他のセクステットに重なってしまい、またpyriteも反磁性低スピニン2価であるため常磁性高スピニン3価の鉄化合物のピークに重なってしまい比較的の分離が難しい。そこで、一部の試料については分別溶解法を用いて分析し比較した。

種々の溶液中に試料を浸潤させることによって分別的に構成成分を溶解させ、それに伴って溶出する元素を定量することにより、それぞれの構成成分への元素の分配を調べる方法を分別溶解法という⁸⁾。

従って、用いる溶液によって様々な分別溶解法が存在するが、今回の実験では、pyrrhotiteが酸化能を持たない酸を添加することによって硫化水素を発生して溶解するのに対し、pyriteは酸化能を持たない酸を加えても溶解せず²⁵⁾酸化能を持つ王水などによって溶解することに着目し、塩酸に可溶な成分、塩酸に不溶で王水に可溶な成分、塩酸にも王水にも不溶な成分の3成分に分別後、各成分に含まれるFeを定量することとした。塩酸に可溶な鉄化合物としては、pyrrhotite、水和酸化鉄、粘土鉱物の一部などが含まれる²⁶⁾。塩酸に不溶で王水に可溶な鉄化合物としては、多摩川河口域底質中のこの成分に含まれるFeとSのモル比がほぼ1:2である²⁷⁾ことからも、ほとんどがpyriteと考えられる。塩酸にも王水にも不溶な成分に含まれる鉄化合物としては、一次鉱物および一部の粘土鉱物²⁸⁾などが含まれる。また、塩酸を加える際に発生した硫化水素を定量することにより、酸可溶硫化物 (acid-volatile sulphides, AVS) の存在量がわかる。

(2) 手順

1995年7月13日にStation 2で採取した試料に対し分別溶解法を適用した。まず、加圧ろ過後の試料から約1.5gを三角フラスコに分取し、6M HCl約20mLを加えて窒素気流中でPTFE製の攪拌子で攪拌しながら2時間程度、約70°Cで加熱溶解する。発生する硫化水素を窒素ガスにより追い出して0.1M酢酸亜鉛-0.3%酢酸溶液で捕捉し、硫化物イオンをヨウ素滴定法により定量する^{29), 30)}。硫化水素の捕捉容器はそれぞれ15mLの捕捉溶液を入れたものを2つ連結したが、2番目の捕捉溶液中の硫化物イオンの量は1番目の溶液中のそれに対し2桁ほど少なく、捕捉容器は2つで十分と判断した。捕捉溶液は2つを合わせ洗浄液も一緒にし、容量分析用0.05M I₂溶液4mLを加え、過剰のヨウ素を0.05M Na₂S₂O₃溶液で逆滴定する。ただし、0.05M Na₂S₂O₃溶液は前もって容量分析用0.05M I₂溶液で標定しておく。一方、酸溶液は桐山漏斗を用いて東洋ろ紙No. 5Cで吸引ろ過し、0.1M HClで数回洗浄後、ろ液と洗浄液を合わせて蒸留水で100mL定容とする。

残存不溶物はろ紙とともにビーカーに入れ、0.1M HClで十分に洗浄した後、ろ紙を取り出す。まず、洗浄液を蒸発させた後、王水（濃塩酸30mL、濃硝酸10mL）を加え、PTFE製の攪拌子で攪拌しながら3時間程度、約70°Cで加熱溶解する。硝酸イオンと塩化物イオンを除去するために溶液を蒸発乾固した後、0.1M HClで溶解して再び上記と同様にろ過して、ろ液を100mL定容とする。

さらに残存不溶物はろ紙とともにシャーレに入れ、0.1M HNO₃で十分に洗浄した後、ろ紙を取り出す。洗浄液を蒸発乾固させ残存不溶物の重量を測定する。その内、一部を精秤し、PTFE製容器内蔵試料分解容器ユニシール（Uniseal Decomposition Vessels Ltd., Haifa, Israel）³¹⁾を用いて完全分解する。具体的には試料約50mgを精秤しPTFE製容器（容量23mL）に入れ、濃硝酸2mL、フッ化水素酸5mL、過塩素酸1mLを加え、ステンレス製容器中に密閉し140°Cの電気乾燥機（Seiwa理工DTA-45MS）で4時間加熱する。空冷後、内容物をPTFE製ビーカーに移し、150°Cのホットプレート上で過塩素酸による白煙が出なくなるまで蒸発乾固する。さらに30%過酸化水素水5mLを加え70°Cで1時間ほど加熱し有機物を完全に分解した後、蒸発乾固する。濃硝酸1mLを加え蒸発乾固を3回繰り返しフッ化物イオンを除去した後、0.1M HNO₃で50mL定容とする。

これにより、塩酸に可溶な成分、塩酸に不溶で王水に可溶な成分、塩酸にも王水にも不溶な成分に分けることできるので、それぞれの溶液中のFeをICP発光分光分析法で定量する。また、これらの処理における回収率を検討するため、別に、何も処理をしていない風乾試料を約50mg精秤し、ユニシールを用いて同様に分解後、0.1M HNO₃で50mL定容とし、全FeをICP発光分光分析法で定量する。

なお、分別溶解法における反応時間については、上述したように塩酸で2時間、王水で3時間で十分反応が完了することは予備実験により確認した。また、多量の酸を加えるが、特級試薬を用いれば試薬中に含まれるFeによるコンタミネーションは無視できる。

(3) ICP発光分光分析法

ICP発光分光分析法はICP（高周波誘導結合プラズマ、inductively coupled plasma）を光源とする発光分光分析であり、アルゴンガスに高周波電流をかけて電離させたアルゴンプラズマ中に溶液試料を噴霧し、試料中の各元素を原子化、イオン化させると、各元素に特有の波長の紫外光を発生する。これをエシェル回折格子を用いた分光器に通し、光電子増倍管で検出して定量分析を行う³²⁾。ここでは、外乱による測定値の変動を補正するため、内標準元素としてYを10ppm含むように原子吸光分析用Y標準液(1000ppm)を加えて、卓上型プラズマ発光分光分析装置SPS7700（セイコー電子工業）を用いて測定を行った。塩酸に可溶な成分は50倍に希釈、塩酸に不溶で王水に可溶な成分は10倍に希釈、塩酸にも王水にも不溶な成分はそのまま、全Fe定量用試料は5倍に希釈して測定試料とした。検量線は原子吸光分析用Fe標準液の希釈液を用いて作成した。

3.2.3 X線吸収微細構造法 (XAFS)

もう1つの状態分析法としてX線吸収微細構造法 (X-ray absorption fine structure, XAFS) を用いた。XAFS法はX線吸収スペクトルに現れる振動の微細構造から、吸収原子周辺の局所構造に関する情報を得る分析法である。化合物のX線吸収スペクトルを測定すると、スペクトル上に振動構造が現れることが知られている。これらの内、吸収端近傍約150eVの領域に現れる振動をXANES (X-ray absorption near edge structure)と呼ぶ(図3.2)。この領域の振動構造は、吸収原子の化学状態(電子状態や配位環境)により大きく変化するので、中心原子の酸化数や配位対称性に関する情報を得ることができる。一方、XANES領域より高エネルギー側約1000eVの領域に現れる微細な波打ち構造を、EXAFS (extended X-ray absorption fine structure)と呼ぶ。原子がX線を吸収する際、励起された内殻電子は光電子の波として放出されるが、その光電子の一部は周辺の原子により散乱を受け、中心原子から放出される光電子波との間で干渉を起こす。その結果、吸収原子周りのポテンシャルが変化し、X線の吸収確率に影響を与える。これが、スペクトル上に現れる複雑な波打ち構造の原因である。このEXAFSの振動構造を解析することにより、中心原子周辺の局所構造(結合距離や配位元素、配位数)を知ることができる。近年では、XANESとEXAFSを合わせてXAFSと呼んでいる。XAFS法は、固体・液体・気体、または結晶質・非晶質という試料の状態によらず適用が可能で、加えて非破壊で分析できるという利点を兼ね備えている³³⁾。本研究で取り

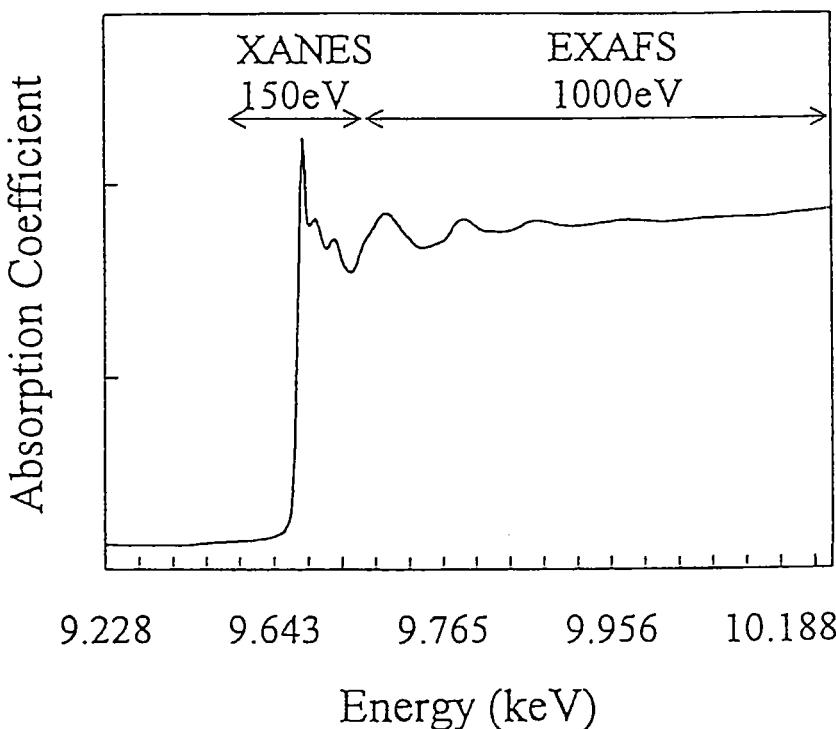


図3.2 XAFSスペクトル (XANES領域とEXAFS領域)

扱う試料は混合物であるため、定性的ではあるが、主にXANESスペクトルの比較から底質中に含まれるFeの状態分析を試みた。

1995年1月18日にStation 2で採取した深さの異なる2つの試料についてXANESおよびEXAFSスペクトルを測定した。また、1995年7月13日にStation 2で採取した深さの異なる6つの試料についてXANESスペクトルを測定した。

XAFSの測定は、つくば市の高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設BL7Cにて、Lytle型検出器を用いた蛍光法で行った。蛍光XAFS法は透過法に比べて感度が高く、また必ずしも試料調製に気をつかう必要がないので、本研究で用いるようなウェットな試料に適している。X線の吸収に伴い発生する蛍光X線強度は吸収強度に対応するので、透過法と等価なものとして蛍光法によるスペクトルを取り扱った。また、バックグラウンドを除去するためにMnフィルターを用いた。測定試料にはメスバウアースペクトル測定に用いた試料をそのまま用いた。

3.2.4 粉末X線回折法

底質中にどのような結晶成分が含まれるか確かめるために、粉末法³⁴⁾により、1995年7月13日にStation 2で採取した試料を風乾したもののがX線回折パターンを測定した。測定は理学電機社製RAD-3C型X線回折装置を用い、印加電流40kV、20mA、対陰極にはCu、フィルターにはNiを使用して行った。

3.2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

海底堆積物中のpyriteは、続成作用により生成されたpyrite鉱石と異なり、立方体の自形をとらず、framboideと呼ばれるμm単位のキチゴ状の形態をとっていることが知られている³⁵⁾。そこで、河口域底質についても走査型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)で観察した。

1995年7月13日にStation 2で採取した試料を風乾したものをSEM観察に用いた。電気伝導性を与えるため、アルミ箔で覆った硬貨に両面接着テープを貼り、その上に風乾試料をうすく散布したものに対し、真空蒸着装置を用いて炭素蒸着を施し、測定試料とした。測定には日本電子製の走査型電子顕微鏡JSM840を用いた。加速電圧は15kVでフィラメントに 1.0×10^{-9} Aの電流を流し、発生した電子線を試料上で走査することによりSEM像を得た。同時に、観察している試料についてエネルギー分散型X線検出器(EDS)による元素分析を行った。実試料の分析を行う前に、Coを平滑に研磨した標準試料により検出系および解析システムのキャリブレーションを行った。また実試料、標準試料とともに分析は電子顕微鏡の倍率を40000倍に上げて、その倍率で電子線が走査する領域について行った。EDSにより得られた特性X線強度のデータから、装置に付属のコンピューター解析システムで、試料に含まれる重量元素比を換算した。ただし、試料をそのまで見るために、試料の表面研磨などを行っていないので、これらの元素分析値は参考程度に扱った。

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 鉄の状態分析に関する予察的研究

本研究の主研究では、多摩川河口域の2つの定点において9回の試料採取を行い、主として⁵⁷Feメスバウア一分光法を用いることにより、底質中に含まれる鉄の化学状態を分析する。しかし、実際にこのような定点における継続的なサンプリングを開始するに当たり、まず初めに予察的研究を行ったので、その結果をここに報告する。予察的研究においては、①硫酸還元菌が多摩川河口域に実際に生息していることを確かめ、②間隙水中の硫黄を含む陰イオンの垂直分布から、鉄と硫黄が反応している証拠を示し、③⁵⁷Feメスバウア一分光法により、鉄の硫化物が検出されることを明らかにした。その上で、底質中に含まれる鉄化学種の垂直分布から、鉄と還元態硫黄化合物の化学反応について推定した。なお、予察的研究において試料を採取した地点は、後に、河口域第2地点として、継続的に試料採取を行う地点のうちの一つとなった。

(1) 硫酸還元菌の検出

多摩川河口域底質中に生息する硫酸還元菌の分離および生菌数の測定は、乳酸を電子供与体とした硫酸還元菌用寒天培地を用い、嫌気的条件下、30°Cで培養することにより行った。その手順の概要を図3. 3に示す。また、底質を採取した地点の表層水および底層水も試料として採取し、同様の手順にて培養を行った。これらの試料を培養した際の培地の状態（硫化水素臭の有無、黒色沈殿の有無）および硫酸還元菌の有無を表3. 1に示す。いずれの試料も、約1週間で硫化水素臭がし、黒色沈殿の生成が見られ、硫酸還元菌が検出された。表3. 2に、底質中の各深さにおける硫酸還元菌数を示す。いずれの深さでも硫酸還元菌が検出され、その数は $5.0 \times 10^4 \sim 2.4 \times 10^5 \text{ cells/g mud}$ であった。

表3. 1 試料を培養した時の培地の状態と硫酸還元菌

Smell of H ₂ S	Surface water	+
	Bottom water	+
	Bottom mud	+
Black precipitation	Surface water	+
	Bottom water	+
	Bottom mud	++
Detection of sulfate reducing bacteria	Surface water	+
	Bottom water	+
	Bottom mud	++

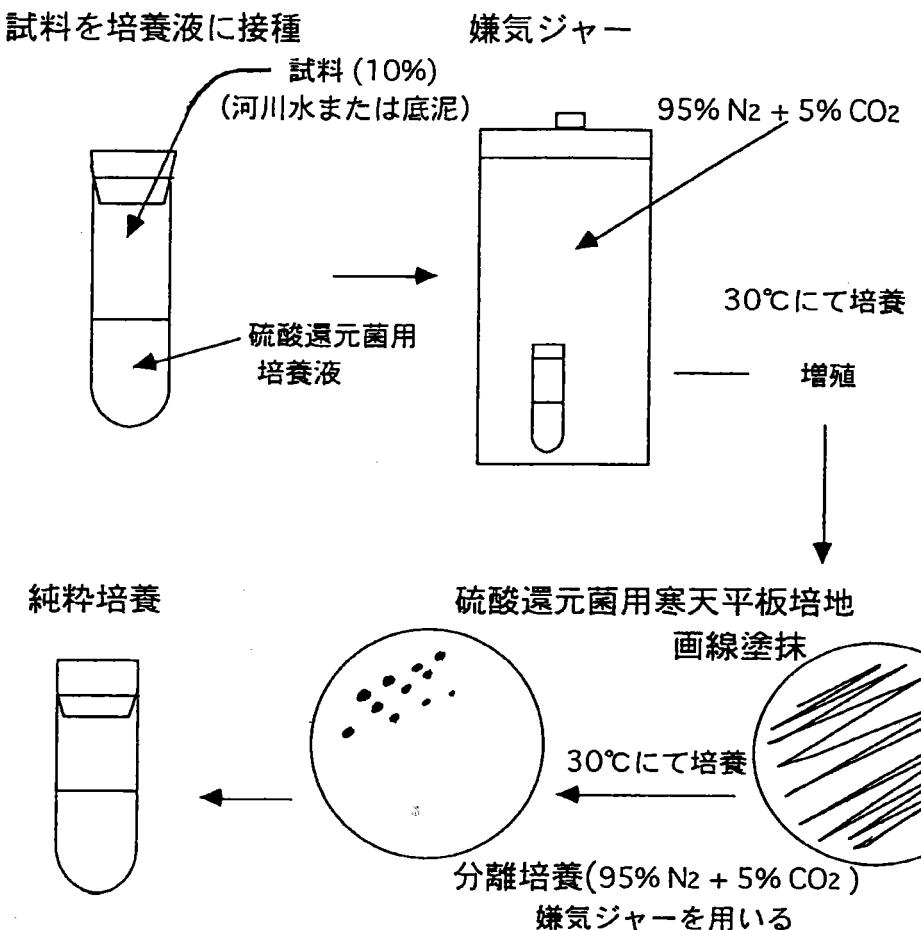


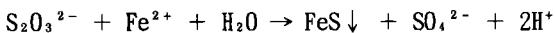
図 3.3 硫酸還元菌の分離と培養

表 3.2 各深さにおける硫酸還元菌数

Depth (cm)	Number of bacteria (cells/g mud)
0~ 3	5.0×10^4
18~21	2.4×10^5
33~36	5.8×10^4

(2) 間隙水中の陰イオンの垂直分布

多摩川河口域底質から抽出した間隙水中に含まれる Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 及び Fe^{2+} を各イオンの垂直分布を図3. 4に示す。 SO_4^{2-} の垂直分布(図3. 4b)は、海水起源の Cl^- の垂直分布(図3. 4a)とほぼ同様の形をしており、 SO_4^{2-} も主として海水起源であると推定された。しかしながら、深さ30cm付近に注目すると、 Cl^- 濃度がまだ十分に減少していないにもかかわらず、 SO_4^{2-} は急激に減少していることがわかる。これは、 SO_4^{2-} の一部が化学反応を起こし、硫黄の酸化数が6よりも小さい SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ などの化学種に変化したものと思われる。これらの化学種のうち、実際に $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が間隙水中に検出され、その垂直分布(図3. 4c)を見ると、ちょうど SO_4^{2-} が急激に減少している深さ30cm付近に1つのピークがあることがわかった。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 濃度自体は、 SO_4^{2-} の急激な減少を説明するには小さすぎるが、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ がさらに次のような化学反応により、硫化物として液相から除去されると考えれば説明がつく。



このことは、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の垂直分布(図3. 4c)と Fe^{2+} の垂直分布(図3. 4d)を比べることによっても支持される。すなわち、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が存在するところでは Fe^{2+} が存在せず、 Fe^{2+} が存在するところでは $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が存在しないということから、両者がお互いに反応しやすいことが推定されるわけである。

以上のことから、海水起源の硫酸イオンがチオ硫酸等に還元されれば、液相から除去され、固相中に鉄の硫化物の形で固定化される可能性があることが明かとなった。

(3) 底質中に含まれる鉄の化学状態

図3. 5に、深さ別に採取した多摩川河口域底質16試料中5試料の、室温におけるメスバウアースペクトルを示す。最小自乗フィッティングの結果、これらのスペクトルは、最上段にガイドラインで示したように3組のダブレットと1組のセクステットからなることがわかった。このうち、四極分裂の大きなダブルートは常磁性高スピニ2価、四極分裂の小さなダブルートは常磁性高スピニ3価の鉄に対応する。これらの成分はいずれも、ケイ酸塩鉱物や粘土鉱物等の岩石・土壤に由来するものと推定された。一方、磁気分裂セクステットは、内部磁場の値が約490kOeであり価数としてはほとんど3価であることから、酸化鉄や鉄の水和化合物に由来するものと推定された。この他に高スピニ3価のダブルートにかなり重なるが、明らかに異性体シフトの小さな第3のダブルートの存在が、特に深い方の3試料において確認された。これらの試料中には、塩酸に不溶で王水に可溶な硫黄化合物が存在することから、この第3のダブルートは低スピニ2価の鉄を含むpyrite (FeS_2 : 異性体シフト $\delta = 0.315\text{mms}^{-1}$, 四極分裂 $\Delta E_{\text{q}} = 0.612\text{mms}^{-1}$)に対応するものと推定された。

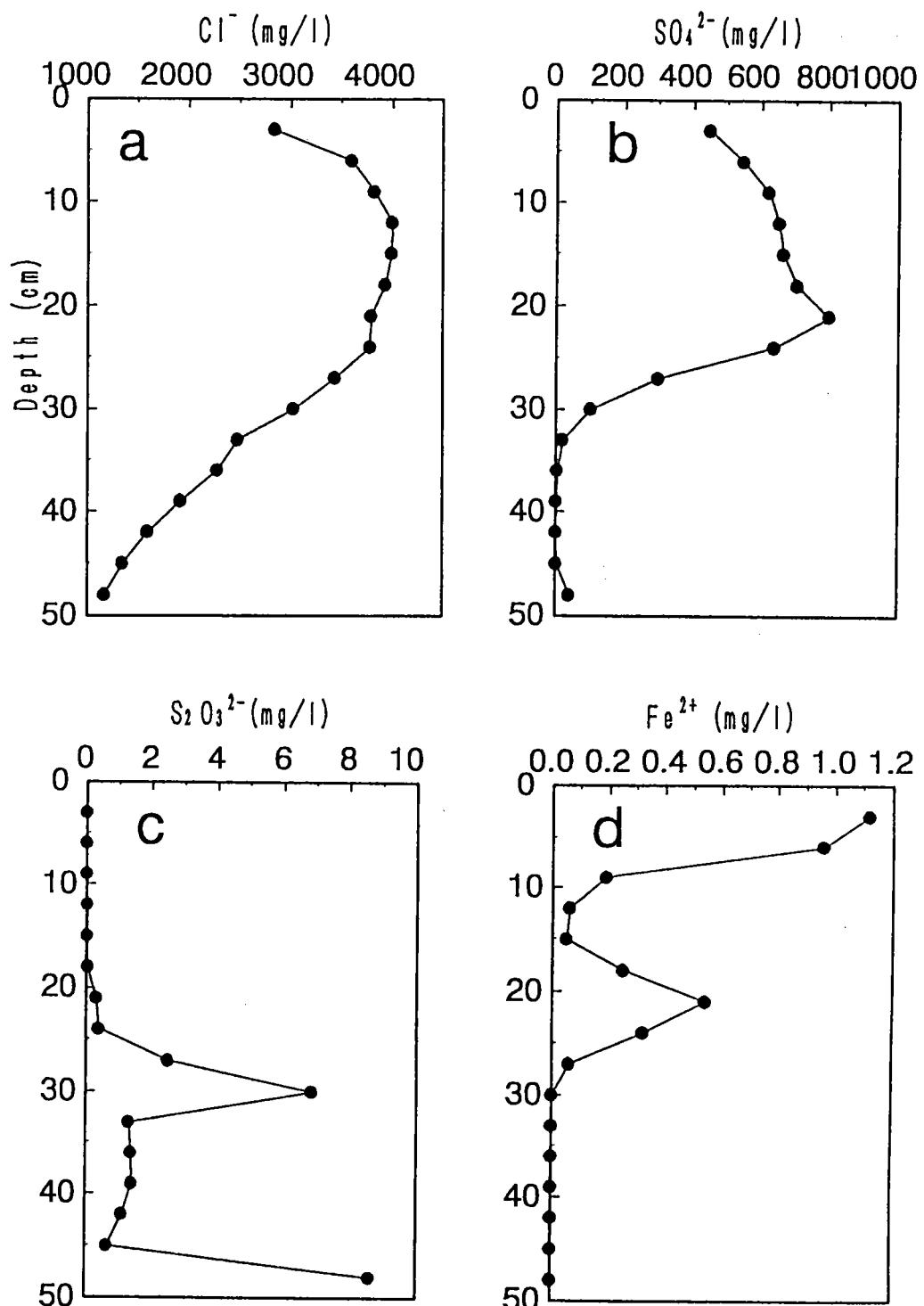


図3.4 多摩川河口域底質から抽出した間隙水中に含まれる
 (a) Cl^- (b) SO_4^{2-} (c) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (d) Fe^{2+} の垂直分布

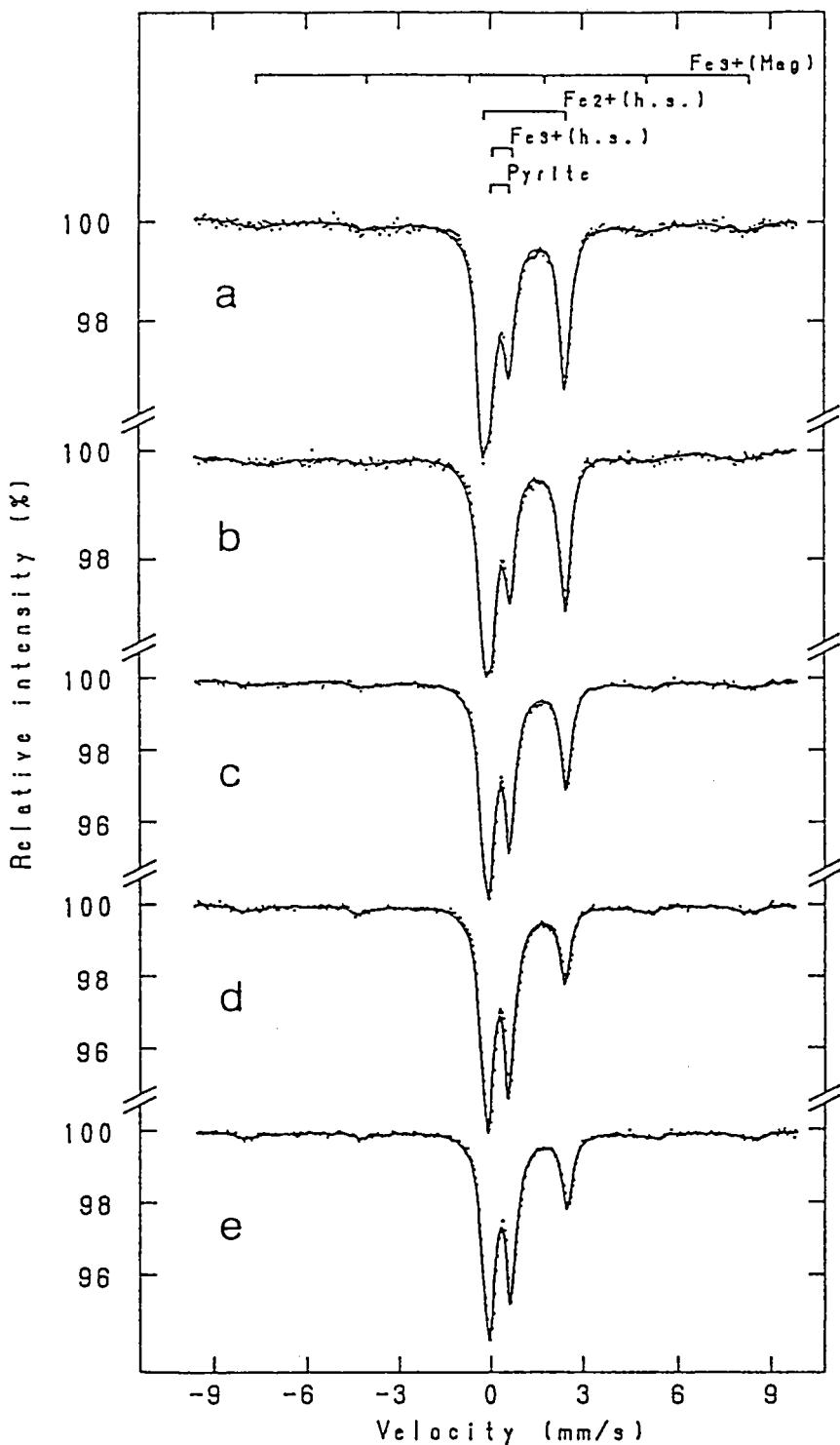
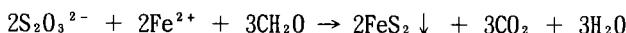


図3.5 多摩川河口域底質のメスバウアースペクトル
 (a) 0-3cm, (b) 12-15cm, (c) 18-21cm, (d) 27-30cm, (e) 45-48cm

図3. 6に、メスバウアーピークの相対面積から推定した各成分の垂直分布を示す。Pyriteの垂直分布を見ると(図3. 6a)、表層ではほとんど存在せず、深さ20cm以降で急激に増加していくことがわかった。一方、磁気分裂セクステット(図3. 6b)および高スピニ2価のダブレット(図3. 6c)の相対面積は、これとは反対に深い方で減少し、特に後者の成分の減少の仕方は、pyriteの変化とちょうど相補的であった。このことから、これら(特に後者)の化学状態の鉄が、還元雰囲気下で固相から間隙水中に溶出し、チオ硫酸等の還元態硫黄化合物と次のような化学反応を起すことにより、悪臭物質の低減に寄与しているものと推定された。



また、常磁性高スピニ2価の鉄は、メスバウアーパラメーターの値($\delta=1.14\text{mms}^{-1}$, $\Delta E_{\text{Q}}=2.67\text{mms}^{-1}$)より水田土壤中¹⁸⁾に見られた2種類の Fe^{2+} のうち、四極分裂の大きい方のダブレットと類似していることがわかり、ケイ酸塩鉱物中の Fe^{2+} が、還元雰囲気下で化学変化を受けたために、 Fe^{3+} になることなく結晶格子中から遊離したものと推定された。

本予察的研究により、河口域の還元態硫黄化合物と底質中の鉄化合物の反応生成物として、⁵⁷Feメスバウアーフルオ法によりpyriteが認められた。しかし、常温では無機的にpyriteを合成することは難しいため、これらの反応には微生物が関与しているに違いないと推定された。

今後、さらに試料採取地点を増やし、継続的にサンプリングを繰り返すことにより、河口域底質中の鉄化合物と還元態硫黄化合物の挙動に対し、さらに詳細な検討を行うことにした。また、これと並行して、河口域で採取した底質から実際に分離・純粋培養した硫酸還元菌を用いて、鉄と、硫酸還元菌が生成する硫黄化学種がどのような反応をするのか、硫酸還元菌が底質中における鉄-硫黄系の反応機構にどのように影響しているかを解明するために、実験室内で自然環境のシミュレーション実験も行うこととした。

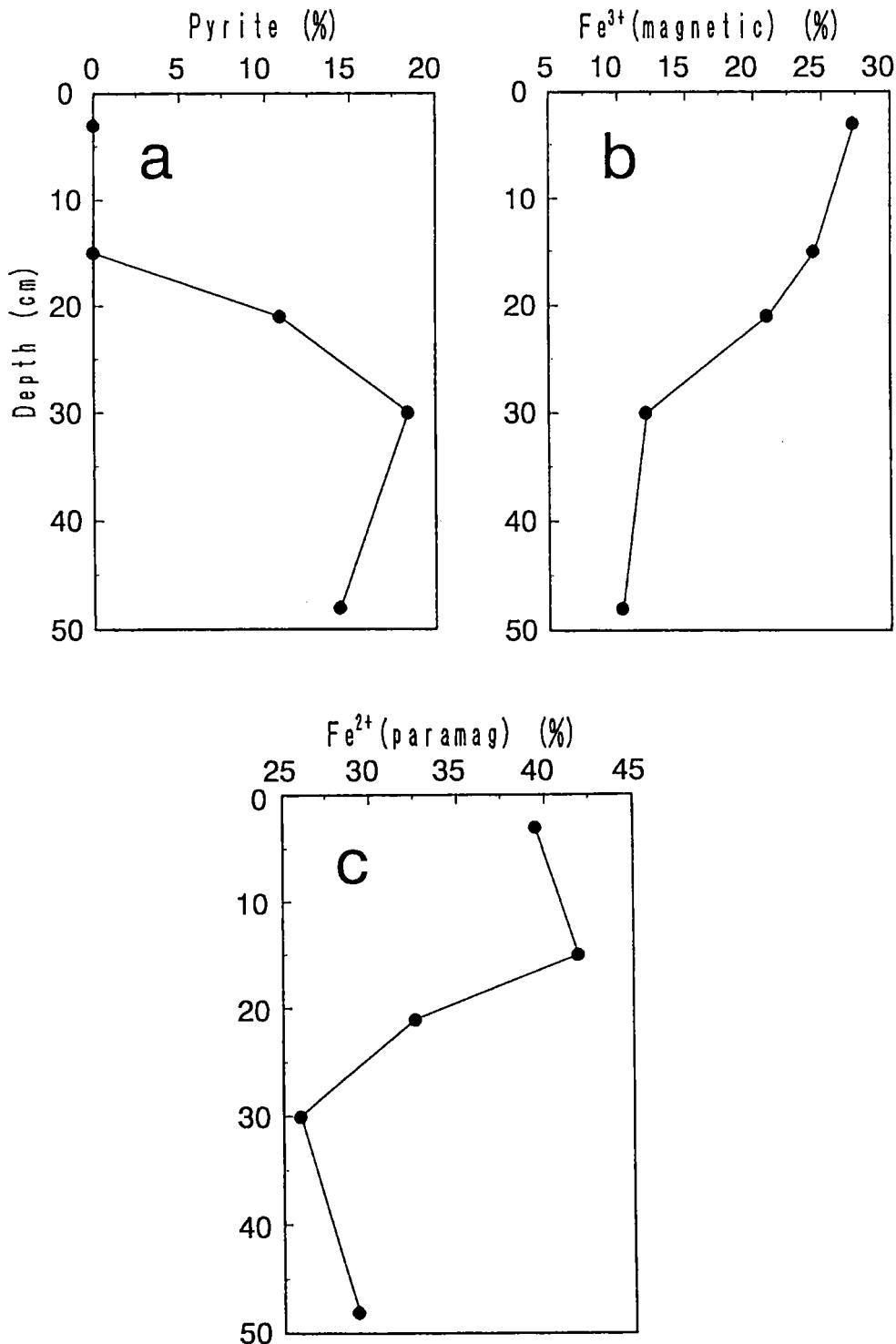


図3.6 多摩川河口域底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(a) pyrite , (b) magnetic Fe^{3+} , (c) paramagnetic high-spin Fe^{2+}

3.3.2 ^{57}Fe メスパウア一分光法

(1) スペクトルの解釈

予察的研究の結果をふまえ、さらに詳細な検討を行うために、1993年12月17日から1996年9月19日まで計9回、多摩川河口域Station 1およびStation 2において継続的に底質試料を採取し、メスパウアースペクトルの測定を行った。スペクトルの解析結果を表3. 3～3. 21に示す。括弧内の数字は最小桁に対する誤差を表す。実際のメスパウアースペクトルの例は、1995年10月12日に採取したStation 2の試料について、図3. 7に示す。

解析の結果、スペクトルは3組のダブレットと1組のセクステットからなることがわかった。これらのピーク位置を各成分ごとにまとめ、最上段にガイドラインで示した（図3. 7）。3組のダブルットのメスパウアーパラメーターはそれぞれ、常磁性高スピニ3価、常磁性高スピニ2価、反磁性低スピニ2価の範囲にあるが、セクステットは強度が小さいためメスパウアーパラメーターの統計誤差が大きく、複数のセクステットが重なっている可能性もある。常磁性高スピニ3価と反磁性低スピニ2価のメスパウアーパラメーターは近接しているが、多摩川河口域底質について塩酸に不溶で王水に可溶な硫黄化合物の存在が確かめられている²⁷⁾ ことから、反磁性低スピニ2価の化合物をpyriteと考え、pyriteのピーク位置にピークを固定することによって分離した。常磁性高スピニ3価および常磁性高スピニ2価の化合物については互いに似たメスパウアーパラメーターを持つ化合物も多いのでここでは敢えて化合物を特定しなかったが、粘土鉱物や一次鉱物などの土壤や岩石に由来する鉄化合物と考えられる。一方、磁気分裂セクステットは酸化鉄や鉄の水和酸化物と推定される。

以上が定性的な分析であるが、それぞれの成分の相対的なピーク面積からある程度定量的な議論をすることができる。相対的なピーク面積とは全成分の総ピーク面積が100%になるように計算したピーク面積である。元素分析の結果^{36), 37)} から多摩川河口域底質中のFeの垂直分布は含有量で考えると深層部ほど増大するが、AIで規格化して実際の移動度を評価するとあまり移動しないということがわかっているので、相対的なピーク面積でFeの化学状態の変化をみると妥当といえる。こうして相対的ピーク面積の変化として深さ方向のFeの化学状態の変化を見たところ（図3. 8～3. 23）、20cm以深でのpyriteの増加が共通して見られた。このpyriteが検出され始める深さは間隙水中の亜硫酸イオンおよびチオ硫酸イオンの濃度^{38), 39)} が急に増大し始める深さと一致している。また、pyriteの存在比は深さに対して単調増加ではなく、ある深さを越えると減少する。即ち、pyriteが層状に生成していることがわかった。他の化学種の挙動を見ると、まず、常磁性高スピニ2価の成分がpyriteの変動に対して相補的に変動していることがわかる。常磁性高スピニ2価の成分の占める比率が深さ20-40cmで最小値をとることは実際のメスパウアースペクトル（図3. 7）からも容易に読み取ることができる。常磁性高スピニ3価の成分もpyriteの生成しているところで減少しているように見えるが、pyriteの生成しているとこ

ろでは常磁性高スピニ3価の成分は誤差が大きくなってしまいあまり確かなことは言えない。一方、予察的研究においてpyriteの垂直分布と逆の傾向を示した磁気分裂成分は、一般に統計誤差が大きく、9回の分析結果を総合的に見ると、変化はあまり顕著でないものと判断された。

なお、1995年4月17日に採取した深さ36-39cmの試料については、通常のように簡易グローブボックスの中でパウチ袋に封入した試料だけではなく、一部を分取し1時間ほど空気に曝してからパウチ袋に封入した試料についてもメスバウアースペクトルを測定し、試料採取時の処理方法による違いを検討した。現地で1時間ほど空気に曝した試料のメスバウアーパラメーターは表3.11に示したが、通常のように簡易グローブボックス内で詰め替えた試料のメスバウアーパラメーター（表3.10）と誤差範囲で一致した。従って、試料の変質の速度はそれほど速くないことがわかった。また、このことは深さごとに分けた試料内でのサンプリング誤差がそれほど大きなものでないということも示している。

(2) 季節変動

季節変動にとって重要な底質中の温度の垂直分布を共に示したが、夏季は深層部の方で温度が低く冬季は深層部の方で温度が高い傾向があり、明確な季節変動が見られた。

しかし、9回にわたり継続的に試料を採取し分析した結果、Feの化学状態に関する上述の傾向には系統的な季節変動が見られなかった。このことは一般に固相反応がそれほど速く進まないことを考えてもリーズナブルである。したがって、この継続的採取は再現性の確認ととらえることができる。メスバウアーフィルタ法によるFeの化学種分離は必ずしも精度はよくないが、このように繰り返し実験を行うことによって、信頼性の高い情報を抽出できると考えられる。これらの繰り返し実験から、多摩川河口域の川岸に近いところではほぼいつでもどこでも、約20-40cmの深さにpyriteが層状に分布していてそれに対し常磁性高スピニ2価の鉄化合物が相補的に変動していると考えられる。このことは常磁性高スピニ2価の鉄化合物がpyriteに変化している可能性を示唆する。

一方、人間活動の影響をあまり受けていないと考えられる八坂川河口域底質に対し、メスバウアーフィルタ法を適用した結果¹⁸⁾と比較すると、干潟底質(Y1)ではやや異なっているが、川岸底質(Y2)ではpyriteの層状分布が見られ、それに対し常磁性高スピニ2価の成分が相補的に変動していた。元素分析の結果によりCa, Tiなどいくつかの元素で多摩川河口域底質と八坂川河口域底質との間に違いが見られたが、メスバウアーフィルタ法の結果により八坂川河口域川岸底質(Y2)と多摩川河口域底質とで同様の傾向が見られたことから、川に近い部分の河口域底質ではどこでも一般に、pyriteが層状に分布し、それに対し常磁性高スピニ2価の成分が相補的に変動しているのではないかと考えられる。

表3.3 1993年12月17日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.360(3)	0.599(5)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	42(1)	1.131(2)	2.627(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	20(2)	0.36(7)	-0.2(1)	481(7)	
9-12	Fe ³⁺ (h.s.)	39(1)	0.349(2)	0.590(4)	-	0.39(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	41(1)	1.132(2)	2.629(5)	-	0.44(1)
	Fe(mag.)	20(2)	0.40(7)	-0.1(1)	480(7)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.349(3)	0.585(7)	-	0.41(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	35(1)	1.132(2)	2.627(4)	-	0.42(1)
	Pyrite	5(1)	0.307	0.610	-	0.17(3)
	Fe(mag.)	22(1)	0.39(4)	-0.1(1)	481(5)	
27-30	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.359(3)	0.579(6)	-	0.40(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	49(1)	1.135(3)	2.585(6)	-	0.46(1)
	Fe(mag.)	13(2)	0.32(4)	-0.2(1)	479(6)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	29(3)	0.373(8)	0.57(2)	-	0.41(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	32(2)	1.131(4)	2.612(8)	-	0.44(1)
	Pyrite	11(3)	0.307	0.610	-	0.31(6)
	Fe(mag.)	28(2)	0.46(6)	-0.2(1)	488(6)	
42-45	Fe ³⁺ (h.s.)	27(3)	0.40(1)	0.59(2)	-	0.44(3)
	Fe ²⁺ (h.s.)	40(2)	1.133(3)	2.638(7)	-	0.46(1)
	Pyrite	11(3)	0.307	0.610	-	0.33(6)
	Fe(mag.)	22(2)	0.33(7)	-0.2(1)	488(6)	

表3.4 1993年12月17日に河口域第2地点で採取した底質の
メスパウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	39(1)	0.370(3)	0.624(7)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	40(1)	1.135(3)	2.650(6)	-	0.44(1)
	Fe(mag.)	21(2)	0.33(6)	-0.3(1)	489(6)	
9-12	Fe ³⁺ (h.s.)	41(1)	0.378(3)	0.633(5)	-	0.48(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	42(1)	1.128(2)	2.638(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	17(2)	0.41(6)	-0.2(1)	481(6)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	33(1)	0.373(3)	0.586(6)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	43(1)	1.133(2)	2.633(4)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	23(2)	0.34(6)	0.0(1)	482(6)	
27-30	Fe ³⁺ (h.s.)	41(2)	0.356(3)	0.628(7)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	32(1)	1.131(3)	2.665(5)	-	0.41(1)
	Pyrite	6(1)	0.307	0.610		0.19(3)
	Fe(mag.)	22(2)	0.46(5)	-0.2(1)	481(5)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	35(2)	0.364(5)	0.61(1)	-	0.50(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	32(1)	1.130(3)	2.642(6)	-	0.44(1)
	Pyrite	11(1)	0.307	0.610	-	0.22(2)
	Fe(mag.)	21(2)	0.35(5)	-0.1(1)	490(4)	
42-45	Fe ³⁺ (h.s.)	52(2)	0.339(3)	0.626(7)	-	0.51(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	29(1)	1.134(4)	2.633(9)	-	0.47(2)
	Pyrite	4(1)	0.307	0.610	-	0.15(5)
	Fe(mag.)	15(2)	0.49(6)	-0.1(1)	481(6)	

表3.5 1994年9月9日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H _v /kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	42(1)	0.363(3)	0.610(5)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	45(1)	1.126(2)	2.642(4)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	13(2)	0.43(7)	0.1(1)	478(8)	
9-12	Fe ³⁺ (h.s.)	42(1)	0.364(3)	0.619(5)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.124(2)	2.644(4)	-	0.41(1)
	Fe(mag.)	11(1)	0.35(7)	0.1(1)	482(8)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	37(2)	0.357(4)	0.597(8)	-	0.42(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	34(1)	1.126(2)	2.637(5)	-	0.43(1)
	Pyrite	16(1)	0.307	0.610	-	0.22(1)
	Fe(mag.)	13(1)	0.32(4)	-0.1(1)	499(4)	
27-30	Fe ³⁺ (h.s.)	39(2)	0.349(4)	0.597(8)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	38(1)	1.126(2)	2.654(4)	-	0.41(1)
	Pyrite	13(1)	0.307	0.610	-	0.21(2)
	Fe(mag.)	10(1)	0.35(3)	-0.2(1)	505(2)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	41(2)	0.338(3)	0.620(7)	-	0.43(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	29(1)	1.125(2)	2.667(5)	-	0.38(1)
	Pyrite	17(2)	0.307	0.610	-	0.23(2)
	Fe(mag.)	13(2)	0.40(6)	-0.1(1)	500(5)	
45-48	Fe ³⁺ (h.s.)	45(4)	0.330(4)	0.592(8)	-	0.38(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	28(2)	1.120(4)	2.627(7)	-	0.45(1)
	Pyrite	8(3)	0.307	0.610	-	0.21(5)
	Fe(mag.)	19(2)	0.33(5)	-0.2(1)	499(5)	

表3.6 1994年9月9日に河口域第2地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	41(1)	0.368(3)	0.612(5)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	42(1)	1.130(2)	2.649(4)	-	0.41(1)
	Fe(mag.)	17(1)	0.46(4)	0.0(1)	471(4)	
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.376(3)	0.609(6)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	43(1)	1.132(3)	2.637(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	19(2)	0.43(8)	-0.2(2)	478(8)	
15-18	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.371(3)	0.606(6)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.129(2)	2.634(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	13(2)	0.35(6)	-0.1(1)	479(6)	
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	36(2)	0.378(5)	0.597(9)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	36(1)	1.138(3)	2.641(5)	-	0.42(1)
	Pyrite	12(1)	0.307	0.610	-	0.23(2)
	Fe(mag.)	16(1)	0.36(6)	-0.1(1)	487(6)	
33-36	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.354(3)	0.608(5)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	38(1)	1.132(3)	2.648(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	24(2)	0.30(5)	0.0(1)	486(4)	

表3.7 1995年1月18日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.358(2)	0.608(5)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	41(1)	1.132(2)	2.630(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	19(2)	0.41(6)	0.0(1)	474(6)	
9-12	Fe ³⁺ (h.s.)	39(1)	0.367(3)	0.608(6)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	46(1)	1.130(2)	2.622(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	15(2)	0.53(7)	-0.4(1)	482(7)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	36(2)	0.362(5)	0.604(9)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	41(1)	1.128(2)	2.632(5)		0.42(1)
	Pyrite	11(1)	0.307	0.610		0.20(2)
	Fe(mag.)	12(1)	0.34(4)	-0.3(1)	493(4)	
27-30	Fe ³⁺ (h.s.)	54(1)	0.328(1)	0.585(3)	-	0.35(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	31(1)	1.129(4)	2.607(7)	-	0.48(1)
	Pyrite	1(1)	0.307	0.610		0.08(4)
	Fe(mag.)	14(1)	0.39(4)	-0.2(1)	496(4)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	40(4)	0.331(5)	0.58(1)	-	0.38(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	30(2)	1.126(4)	2.582(7)	-	0.47(1)
	Pyrite	11(3)	0.307	0.610	-	0.22(3)
	Fe(mag.)	19(2)	0.44(6)	-0.2(1)	493(5)	
42-45	Fe ³⁺ (h.s.)	32(2)	0.368(6)	0.56(1)	-	0.48(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	35(1)	1.135(3)	2.598(7)	-	0.48(1)
	Pyrite	21(1)	0.307	0.610	-	0.23(1)
	Fe(mag.)	12(2)	0.41(7)	-0.1(1)	501(4)	

表3.8 1995年1月18日に河口域第2地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0-3	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.369(3)	0.627(6)	-	0.50(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	41(1)	1.130(3)	2.625(5)	-	0.45(1)
	Fe(mag.)	19(2)	0.34(6)	-0.3(1)	485(6)	
9-12	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.359(3)	0.601(5)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	48(1)	1.129(2)	2.630(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	12(2)	0.72(7)	0.1(1)	465(6)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	42(1)	0.349(2)	0.601(4)	-	0.40(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	40(1)	1.129(2)	2.632(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	18(2)	0.34(6)	-0.1(1)	488(4)	
27-30	Fe ³⁺ (h.s.)	40(2)	0.357(4)	0.597(8)	-	0.42(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	38(1)	1.131(2)	2.643(5)	-	0.41(1)
	Pyrite	6(1)	0.307	0.610	-	0.19(3)
	Fe(mag.)	16(2)	0.44(6)	0.0(1)	472(5)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	40(2)	0.347(3)	0.599(6)	-	0.41(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	37(1)	1.131(2)	2.645(4)	-	0.42(1)
	Pyrite	4(1)	0.307	0.610	-	0.17(4)
	Fe(mag.)	19(1)	0.39(5)	-0.3(1)	485(3)	
42-45	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.361(4)	0.584(8)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	42(1)	1.132(2)	2.625(4)	-	0.42(1)
	Pyrite	5(1)	0.307	0.610	-	0.17(3)
	Fe(mag.)	15(1)	0.41(4)	-0.2(1)	481(4)	

表3.9 1995年4月17日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	40(2)	0.367(4)	0.621(8)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	39(1)	1.126(2)	2.641(5)	-	0.43(1)
	Pyrite	3(1)	0.307	0.610	-	0.22(9)
	Fe(mag.)	18(1)	0.34(4)	-0.1(1)	478(4)	
12-15	Fe ³⁺ (h.s.)	42(2)	0.352(3)	0.606(7)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	33(1)	1.128(2)	2.652(5)	-	0.41(1)
	Pyrite	7(1)	0.307	0.610	-	0.19(3)
	Fe(mag.)	18(1)	0.40(4)	0.0(1)	488(5)	
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	32(1)	0.367(4)	0.604(8)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	40(1)	1.129(2)	2.665(3)	-	0.40(1)
	Pyrite	14(1)	0.307	0.610	-	0.20(1)
	Fe(mag.)	14(1)	0.67(7)	0.0(1)	477(7)	
33-36	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.357(2)	0.576(5)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	50(1)	1.126(2)	2.625(4)	-	0.45(1)
	Fe(mag.)	12(2)	0.50(8)	-0.3(2)	475(7)	

表3.10 1995年4月17日に河口域第2地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H_v/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.364(3)	0.603(6)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.126(3)	2.619(5)	-	0.45(1)
	Fe(mag.)	15(2)	0.39(7)	0.0(1)	474(5)	
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	38(2)	0.369(5)	0.60(1)	-	0.46(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	39(1)	1.134(3)	2.630(5)	-	0.42(1)
	Pyrite	4(1)	0.307	0.610	-	0.19(5)
	Fe(mag.)	19(2)	0.39(7)	-0.2(1)	484(5)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	32(2)	0.374(5)	0.59(1)	-	0.50(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	36(1)	1.128(2)	2.644(5)	-	0.44(1)
	Pyrite	11(1)	0.307	0.610	-	0.24(2)
	Fe(mag.)	21(2)	0.62(6)	0.0(1)	476(7)	
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	37(2)	0.359(4)	0.615(8)	-	0.49(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	31(1)	1.127(2)	2.648(5)	-	0.43(1)
	Pyrite	14(1)	0.307	0.610	-	0.22(2)
	Fe(mag.)	18(2)	0.39(7)	0.0(1)	483(6)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	36(1)	0.356(2)	0.588(5)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	44(1)	1.131(2)	2.654(5)	-	0.46(1)
	Fe(mag.)	20(2)	0.34(4)	-0.1(1)	478(5)	
42-45	Fe ³⁺ (h.s.)	37(1)	0.354(2)	0.581(5)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	40(1)	1.130(2)	2.637(5)	-	0.45(1)
	Fe(mag.)	23(2)	0.49(5)	0.0(1)	474(5)	

表3.11 採取後1時間空気に曝してから封入した底質のメスバウアーパラメーター
(1995年4月17日, 河口域第2地点)

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H_v/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	37(1)	0.360(3)	0.600(6)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	42(1)	1.134(3)	2.644(5)	-	0.46(1)
	Fe(mag.)	21(1)	0.30(5)	-0.1(1)	490(5)	

表3.12 1995年7月13日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H_V/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.368(3)	0.603(5)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	44(1)	1.135(2)	2.631(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	16(2)	0.32(7)	0.0(1)	476(6)	
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	34(1)	0.373(3)	0.585(5)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.130(2)	2.632(4)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	19(2)	0.41(6)	-0.2(1)	480(6)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	52(2)	0.335(3)	0.590(6)	-	0.44(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	25(1)	1.133(4)	2.639(7)	-	0.46(1)
	Pyrite	6(1)	0.307	0.610	-	0.18(3)
	Fe(mag.)	17(2)	0.43(7)	-0.1(1)	497(5)	
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	43(2)	0.347(4)	0.592(7)	-	0.46(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	33(1)	1.134(3)	2.653(5)	-	0.44(1)
	Pyrite	11(1)	0.307	0.610	-	0.21(2)
	Fe(mag.)	13(1)	0.38(6)	-0.1(1)	493(6)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	40(2)	0.344(4)	0.596(7)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	26(1)	1.134(3)	2.651(6)	-	0.43(1)
	Pyrite	14(2)	0.307	0.610	-	0.21(2)
	Fe(mag.)	20(2)	0.53(8)	-0.3(2)	490(7)	
45-48	Fe ³⁺ (h.s.)	39(2)	0.361(5)	0.574(9)	-	0.46(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	28(1)	1.129(4)	2.634(8)	-	0.46(1)
	Pyrite	10(1)	0.307	0.610	-	0.19(2)
	Fe(mag.)	23(2)	0.37(5)	-0.2(1)	497(4)	

表3.13 1995年7月13日に河口域第2地点で採取した底質の
メスパウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.378(4)	0.622(8)	-	0.51(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	45(1)	1.134(3)	2.636(5)	-	0.45(1)
	Fe(mag.)	17(2)	0.32(6)	0.0(1)	474(6)	
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	39(1)	0.372(3)	0.622(6)	-	0.48(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	44(1)	1.133(3)	2.644(5)	-	0.45(1)
	Fe(mag.)	17(2)	0.39(6)	-0.4(1)	489(6)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	40(2)	0.356(4)	0.612(9)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	36(1)	1.136(3)	2.659(5)	-	0.44(1)
	Pyrite	7(2)	0.307	0.610	-	0.22(4)
	Fe(mag.)	17(2)	0.29(7)	-0.2(1)	489(7)	
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	29(2)	0.389(7)	0.61(1)	-	0.49(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	35(1)	1.136(3)	2.667(5)	-	0.46(1)
	Pyrite	17(2)	0.307	0.610	-	0.29(2)
	Fe(mag.)	19(2)	0.39(6)	-0.3(1)	495(5)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	39(2)	0.358(4)	0.591(9)	-	0.50(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	37(1)	1.140(3)	2.645(6)	-	0.48(1)
	Pyrite	1(1)	0.307	0.610	-	0.2(1)
	Fe(mag.)	23(2)	0.26(4)	0.0(1)	494(4)	
45-48	Fe ³⁺ (h.s.)	34(1)	0.356(3)	0.587(6)	-	0.48(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	41(1)	1.141(3)	2.656(5)	-	0.48(1)
	Fe(mag.)	25(2)	0.32(5)	0.0(1)	481(4)	

表3.14 1995年10月12日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H_i/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	42(1)	0.364(3)	0.606(5)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.126(3)	2.640(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	11(2)	0.37(6)	-0.1(1)	479(6)	-
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	42(1)	0.365(3)	0.616(5)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	45(1)	1.125(2)	2.639(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	13(2)	0.42(7)	0.0(1)	476(7)	-
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	35(2)	0.356(4)	0.596(8)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	34(1)	1.126(2)	2.641(4)	-	0.43(1)
	Pyrite	12(1)	0.307	0.610	-	0.21(2)
	Fe(mag.)	19(1)	0.39(5)	-0.1(1)	502(4)	-
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	48(3)	0.326(3)	0.592(6)	-	0.41(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	23(1)	1.124(4)	2.634(7)	-	0.48(1)
	Pyrite	5(2)	0.307	0.610	-	0.19(5)
	Fe(mag.)	24(2)	0.32(4)	-0.2(1)	497(4)	-
30-33	Fe ³⁺ (h.s.)	42(2)	0.336(4)	0.587(8)	-	0.45(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	30(1)	1.126(3)	2.650(6)	-	0.43(1)
	Pyrite	6(1)	0.307	0.610	-	0.17(3)
	Fe(mag.)	22(2)	0.37(3)	-0.2(1)	507(2)	-

表3.15 1995年10月12日に河口域第2地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H _f /kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	41(1)	0.365(3)	0.605(6)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.122(2)	2.627(4)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	12(2)	0.46(6)	0.1(1)	465(6)	-
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.374(3)	0.603(6)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.125(2)	2.622(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	13(2)	0.54(5)	0.2(1)	462(5)	-
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	35(2)	0.358(5)	0.589(9)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	40(1)	1.128(2)	2.627(4)	-	0.42(1)
	Pyrite	6(1)	0.307	0.610	-	0.21(4)
	Fe(mag.)	18(2)	0.48(7)	0.0(1)	471(7)	-
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	39(2)	0.354(4)	0.590(8)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	36(1)	1.123(2)	2.634(5)	-	0.43(1)
	Pyrite	8(1)	0.307	0.610	-	0.20(3)
	Fe(mag.)	17(2)	0.37(5)	-0.2(1)	485(5)	-
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	33(2)	0.378(6)	0.57(1)	-	0.49(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	39(1)	1.127(3)	2.628(5)	-	0.44(1)
	Pyrite	15(1)	0.307	0.610	-	0.25(2)
	Fe(mag.)	13(2)	0.29(6)	-0.2(1)	486(5)	-
45-48	Fe ³⁺ (h.s.)	37(1)	0.350(3)	0.581(5)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	48(1)	1.134(2)	2.639(5)	-	0.47(1)
	Fe(mag.)	15(1)	0.24(5)	-0.2(1)	493(5)	-

表3.16 1996年2月6日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H _t /kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	41(1)	0.364(3)	0.618(6)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	44(1)	1.128(3)	2.649(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	15(2)	0.33(5)	-0.1(1)	483(5)	-
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	41(1)	0.366(2)	0.613(5)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	43(1)	1.129(2)	2.645(4)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	16(1)	0.41(5)	-0.2(1)	483(5)	-
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	35(1)	0.378(5)	0.61(1)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	41(1)	1.135(2)	2.649(5)	-	0.41(1)
	Pyrite	9(1)	0.307	0.610	-	0.21(3)
	Fe(mag.)	15(2)	0.52(6)	0.1(1)	472(7)	-
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.363(4)	0.596(8)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	35(1)	1.135(2)	2.649(5)	-	0.42(1)
	Pyrite	9(1)	0.307	0.610	-	0.19(2)
	Fe(mag.)	18(2)	0.33(6)	-0.2(1)	506(5)	-
33-36	Fe ³⁺ (h.s.)	40(2)	0.346(4)	0.600(8)	-	0.44(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	35(1)	1.129(3)	2.617(6)	-	0.44(1)
	Pyrite	4(1)	0.307	0.610	-	0.15(3)
	Fe(mag.)	20(2)	0.30(5)	-0.2(1)	495(4)	-

表3.17 1996年2月6日に河口域第2地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H _v /kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	42(1)	0.371(3)	0.626(6)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	44(1)	1.126(3)	2.626(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	14(2)	0.46(6)	-0.3(1)	465(6)	-
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	41(1)	0.375(3)	0.621(6)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.122(3)	2.617(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	12(2)	0.46(9)	0.1(2)	455(9)	-
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	38(2)	0.360(4)	0.598(8)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	41(1)	1.130(2)	2.635(5)	-	0.42(1)
	Pyrite	4(1)	0.307	0.610	-	0.16(4)
	Fe(mag.)	17(2)	0.40(6)	-0.3(1)	483(5)	-
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	35(2)	0.363(5)	0.594(9)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	36(1)	1.128(2)	2.632(5)	-	0.42(1)
	Pyrite	11(1)	0.307	0.610	-	0.20(2)
	Fe(mag.)	18(2)	0.37(6)	-0.3(1)	486(4)	-
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	36(1)	0.359(3)	0.566(6)	-	0.43(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	39(1)	1.130(3)	2.632(6)	-	0.44(1)
	Fe(mag.)	25(2)	0.37(5)	-0.1(1)	472(4)	-
45-48	Fe ³⁺ (h.s.)	34(1)	0.356(3)	0.598(6)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	44(1)	1.135(2)	2.662(5)	-	0.46(1)
	Fe(mag.)	22(2)	0.44(5)	0.0(1)	479(6)	-

表3.18 1996年5月20日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H_i/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.365(3)	0.612(6)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	42(1)	1.135(2)	2.658(5)	-	0.40(1)
	Fe(mag.)	18(2)	0.56(8)	0.1(2)	474(8)	-
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.364(3)	0.614(5)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	43(1)	1.140(2)	2.661(5)	-	0.44(1)
	Fe(mag.)	17(2)	0.51(8)	0.1(2)	473(8)	-
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	38(2)	0.360(4)	0.597(9)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	28(1)	1.139(3)	2.668(6)	-	0.43(1)
	Pyrite	11(1)	0.307	0.610	-	0.21(2)
	Fe(mag.)	23(2)	0.27(6)	-0.1(1)	503(5)	-
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	35(2)	0.362(5)	0.61(1)	-	0.50(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	33(1)	1.133(3)	2.661(6)	-	0.45(1)
	Pyrite	15(1)	0.307	0.610	-	0.22(2)
	Fe(mag.)	17(2)	0.34(5)	0.0(1)	495(4)	-
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	34(2)	0.360(5)	0.60(1)	-	0.46(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	34(1)	1.143(3)	2.664(5)	-	0.41(1)
	Pyrite	15(1)	0.307	0.610	-	0.22(2)
	Fe(mag.)	17(2)	0.47(9)	-0.4(2)	491(9)	-
45-48	Fe ³⁺ (h.s.)	44(2)	0.348(4)	0.602(8)	-	0.50(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	24(1)	1.133(5)	2.655(9)	-	0.50(2)
	Pyrite	8(1)	0.307	0.610	-	0.21(3)
	Fe(mag.)	24(2)	0.36(6)	-0.2(1)	508(3)	-

表 3.19 1996年5月20日に河口域第2地点で採取した底質の
メスパウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	40(1)	0.373(3)	0.618(6)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	44(1)	1.137(3)	2.651(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	16(2)	0.30(7)	-0.2(1)	483(7)	-
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	41(1)	0.372(4)	0.614(7)	-	0.47(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	49(1)	1.131(3)	2.640(5)	-	0.44(1)
	Fe(mag.)	10(2)	0.39(6)	-0.3(1)	490(5)	-
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	36(1)	0.365(4)	0.595(9)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	36(1)	1.138(3)	2.657(5)	-	0.44(1)
	Pyrite	9(1)	0.307	0.610	-	0.19(2)
	Fe(mag.)	19(2)	0.37(5)	-0.1(1)	489(5)	-
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	40(2)	0.350(3)	0.612(6)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	34(1)	1.135(2)	2.652(5)	-	0.42(1)
	Pyrite	7(1)	0.307	0.610	-	0.17(2)
	Fe(mag.)	19(2)	0.35(7)	-0.3(1)	489(6)	-
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	25(2)	0.389(8)	0.58(2)	-	0.49(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	34(1)	1.134(3)	2.651(6)	-	0.44(1)
	Pyrite	17(1)	0.307	0.610	-	0.27(2)
	Fe(mag.)	24(2)	0.36(9)	-0.2(2)	482(9)	-
45-48	Fe ³⁺ (h.s.)	35(1)	0.364(5)	0.577(9)	-	0.46(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	40(1)	1.131(3)	2.645(5)	-	0.44(1)
	Pyrite	2(1)	0.307	0.610	-	0.13(7)
	Fe(mag.)	23(2)	0.37(7)	-0.3(1)	488(6)	-

表3.20 1996年9月19日に河口域第1地点で採取した底質の
メスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	39(1)	0.360(3)	0.590(5)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	45(1)	1.132(2)	2.635(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	16(2)	0.39(4)	-0.2(1)	485(4)	-
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	35(1)	0.365(3)	0.594(6)	-	0.44(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	44(1)	1.133(2)	2.637(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	21(2)	0.44(9)	-0.3(2)	478(9)	-
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	41(2)	0.349(4)	0.601(7)	-	0.48(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	32(1)	1.129(3)	2.648(5)	-	0.45(1)
	Pyrite	8(1)	0.307	0.610	-	0.22(3)
	Fe(mag.)	19(1)	0.40(4)	0.0(1)	493(4)	-
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	33(2)	0.361(5)	0.597(9)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	31(1)	1.128(3)	2.646(5)	-	0.45(1)
	Pyrite	17(1)	0.307	0.610	-	0.23(2)
	Fe(mag.)	19(1)	0.33(3)	-0.2(1)	497(3)	-
33-36	Fe ³⁺ (h.s.)	38(2)	0.359(5)	0.593(9)	-	0.46(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	29(1)	1.132(4)	2.635(7)	-	0.45(1)
	Pyrite	11(1)	0.307	0.610	-	0.22(2)
	Fe(mag.)	22(2)	0.27(4)	-0.2(1)	490(4)	-

表3.21 1996年9月19日に河口域第2地点で採取した底質の
メスパウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	Fe ³⁺ (h.s.)	35(1)	0.374(3)	0.576(6)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	49(1)	1.133(2)	2.630(5)	-	0.44(1)
	Fe(mag.)	16(2)	0.41(6)	0.1(1)	469(6)	-
6- 9	Fe ³⁺ (h.s.)	38(1)	0.371(3)	0.582(6)	-	0.45(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	47(1)	1.131(3)	2.637(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	15(2)	0.53(8)	0.1(2)	482(8)	-
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	38(2)	0.360(4)	0.595(8)	-	0.42(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	39(1)	1.137(2)	2.646(5)	-	0.42(1)
	Pyrite	4(1)	0.307	0.610	-	0.17(4)
	Fe(mag.)	19(2)	0.44(6)	0.0(1)	481(5)	-
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	38(2)	0.349(4)	0.593(8)	-	0.41(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	38(1)	1.134(3)	2.650(5)	-	0.43(1)
	Pyrite	3(1)	0.307	0.610	-	0.15(5)
	Fe(mag.)	21(2)	0.43(6)	0.1(1)	468(6)	-
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	28(2)	0.389(7)	0.58(1)	-	0.45(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	42(2)	1.136(2)	2.660(5)	-	0.45(1)
	Pyrite	13(2)	0.307	0.610	-	0.28(3)
	Fe(mag.)	17(2)	0.43(6)	-0.2(1)	473(7)	-
45-48	Fe ³⁺ (h.s.)	32(2)	0.367(6)	0.58(1)	-	0.47(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	43(2)	1.141(2)	2.659(5)	-	0.46(1)
	Pyrite	3(1)	0.307	0.610	-	0.23(9)
	Fe(mag.)	22(2)	0.45(5)	0.0(1)	484(5)	-

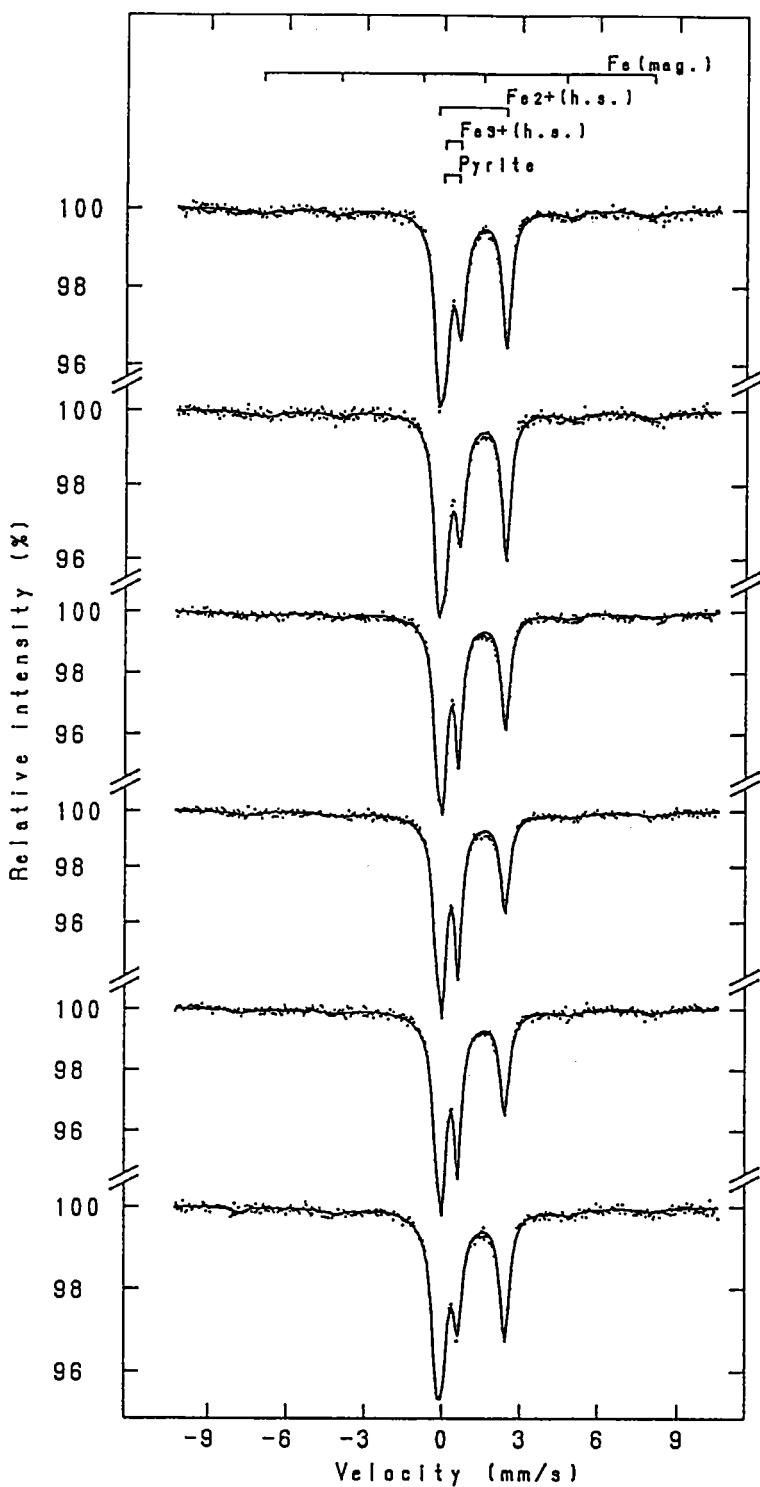


図3.7 1995年10月12日に河口域第2地点で採取した底質のメスバウアースペクトル
(上から順に0-3cm, 6-9cm, 18-21cm, 24-27cm, 33-36cm, 45-48cm)

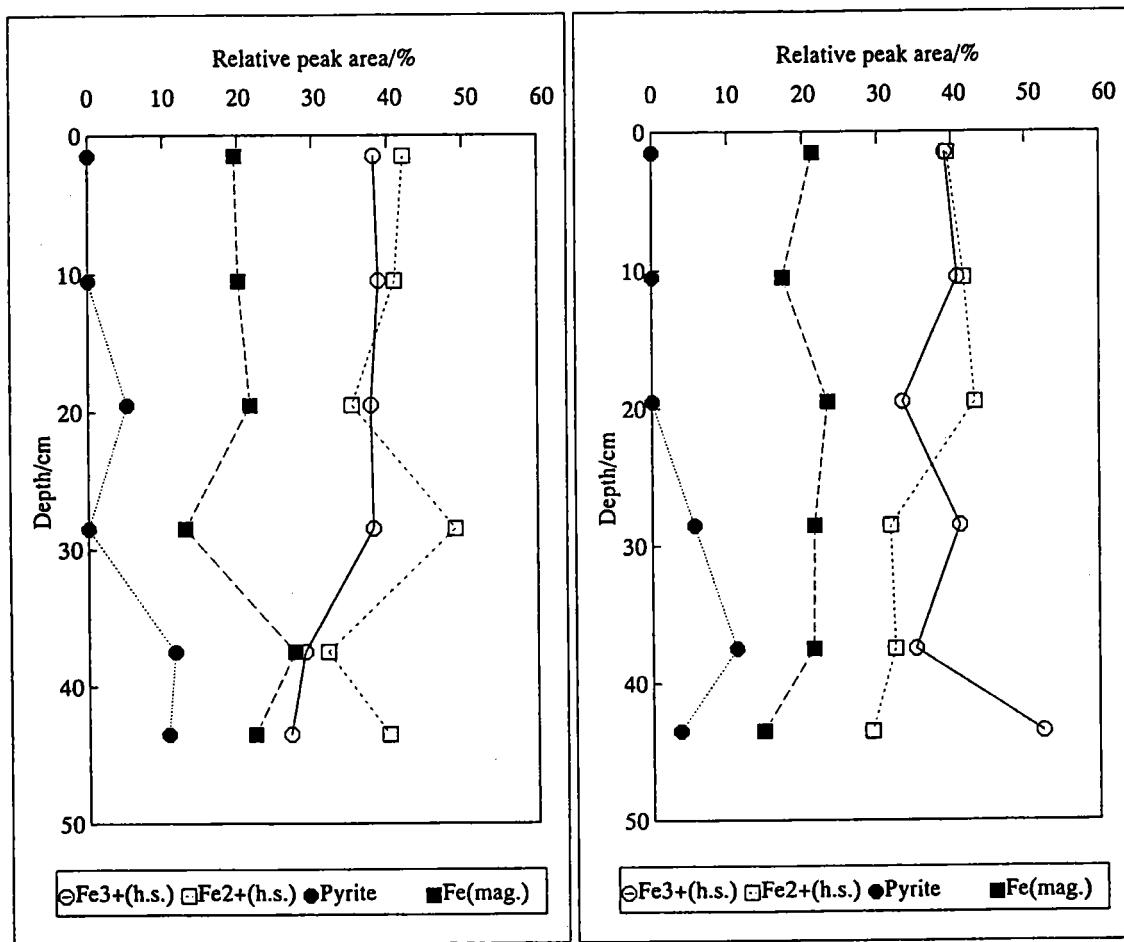


図3.8 1993年12月17日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

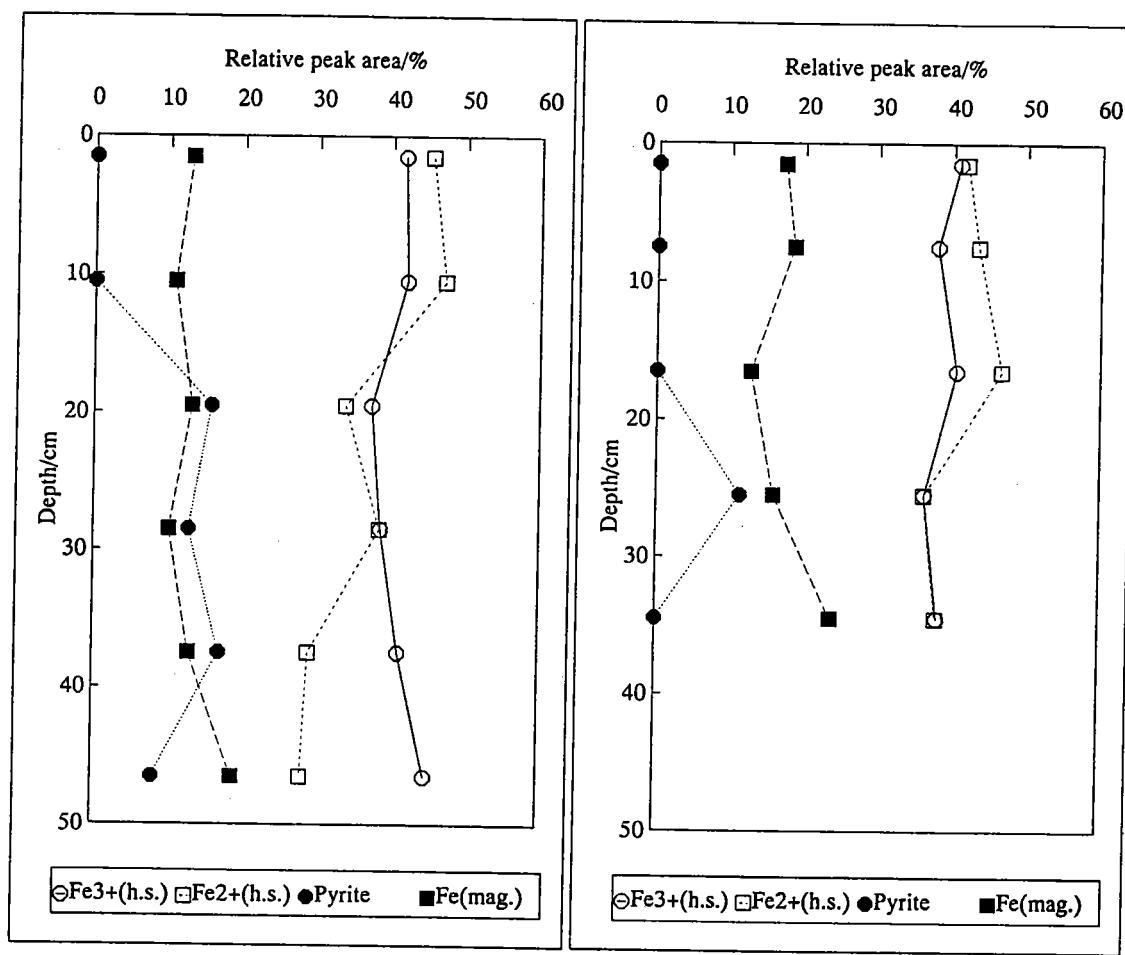


図3.9 1994年9月9日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

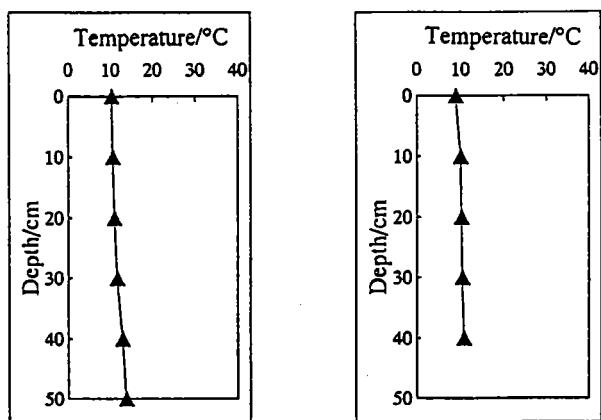


図 3.10 1995年1月18日の試料採取時における底質温度の垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

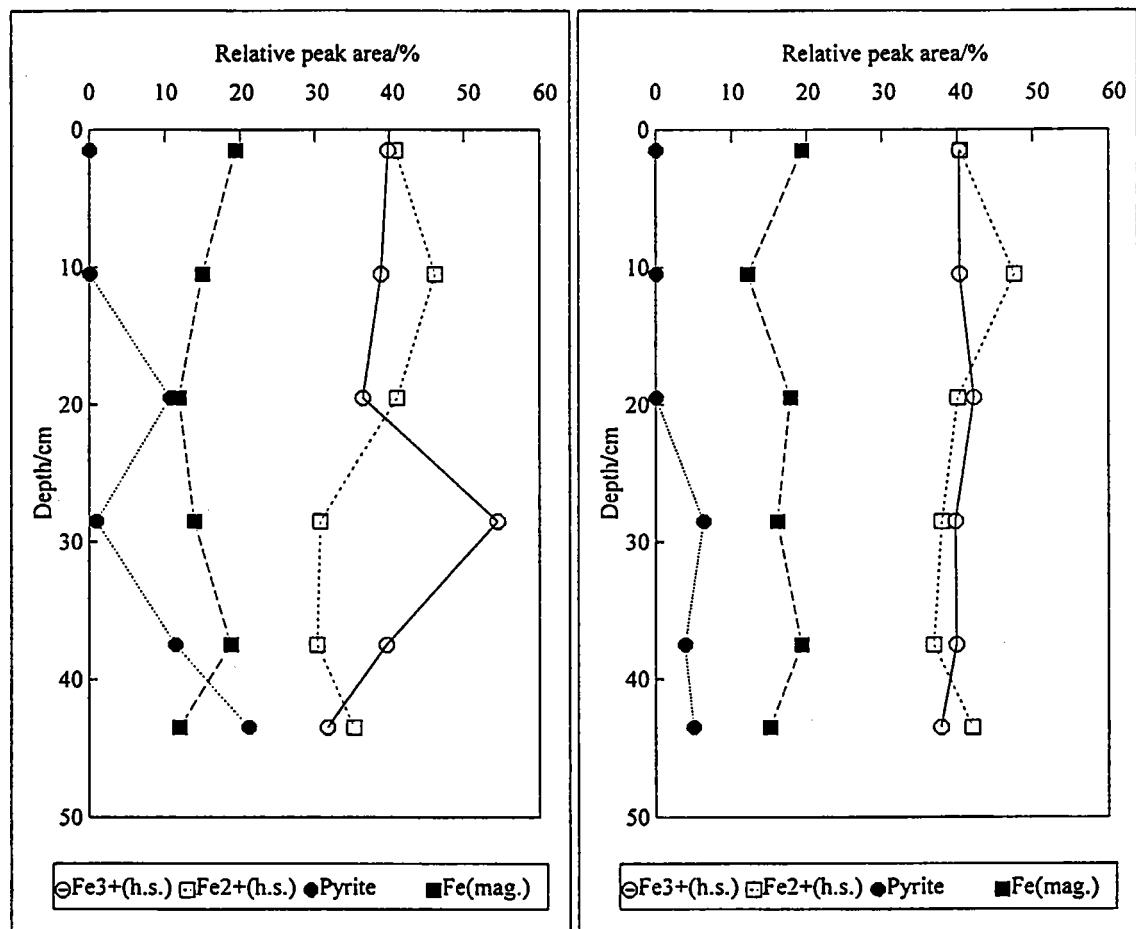


図 3.11 1995年1月18日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

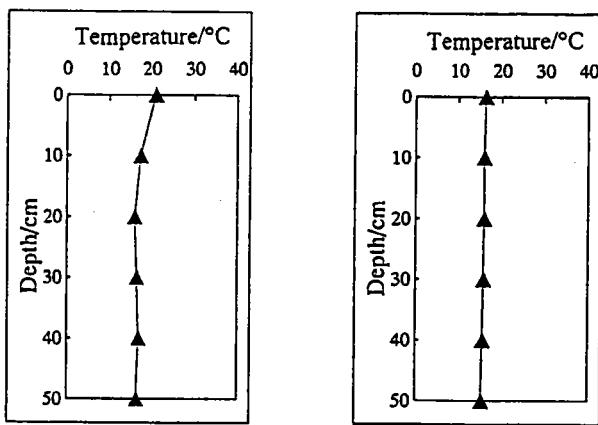


図3.12 1995年4月17日の試料採取時における底質温度の垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

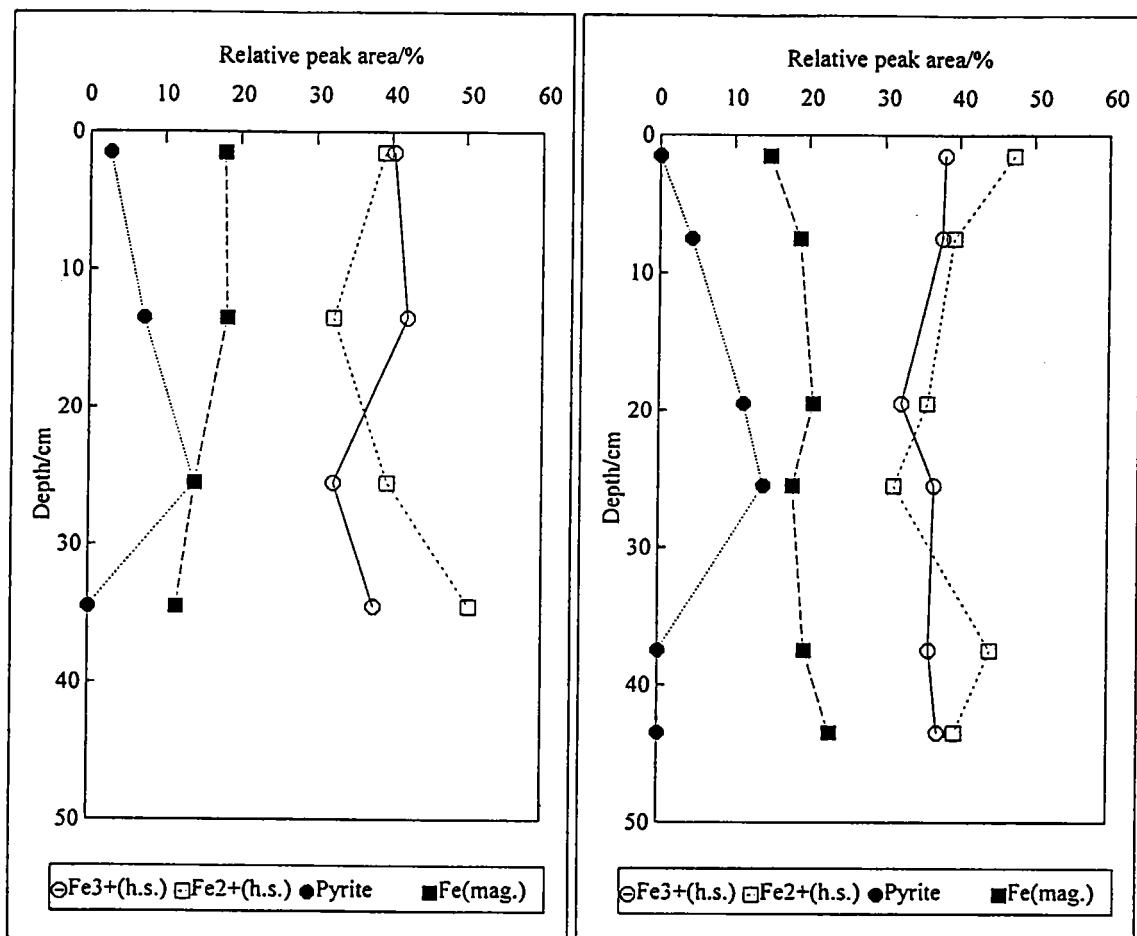


図3.13 1995年4月17日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

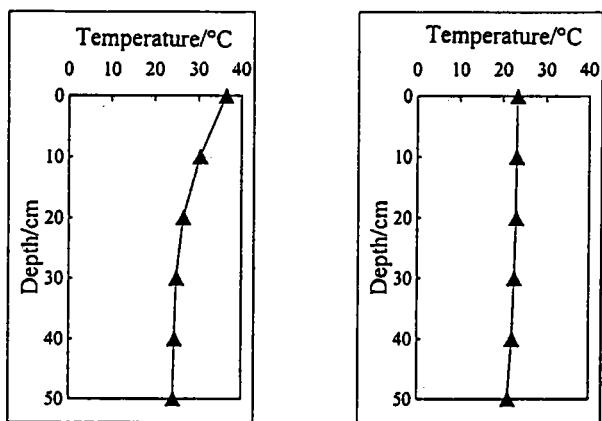


図 3.14 1995年7月13日の試料採取時における底質温度の垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

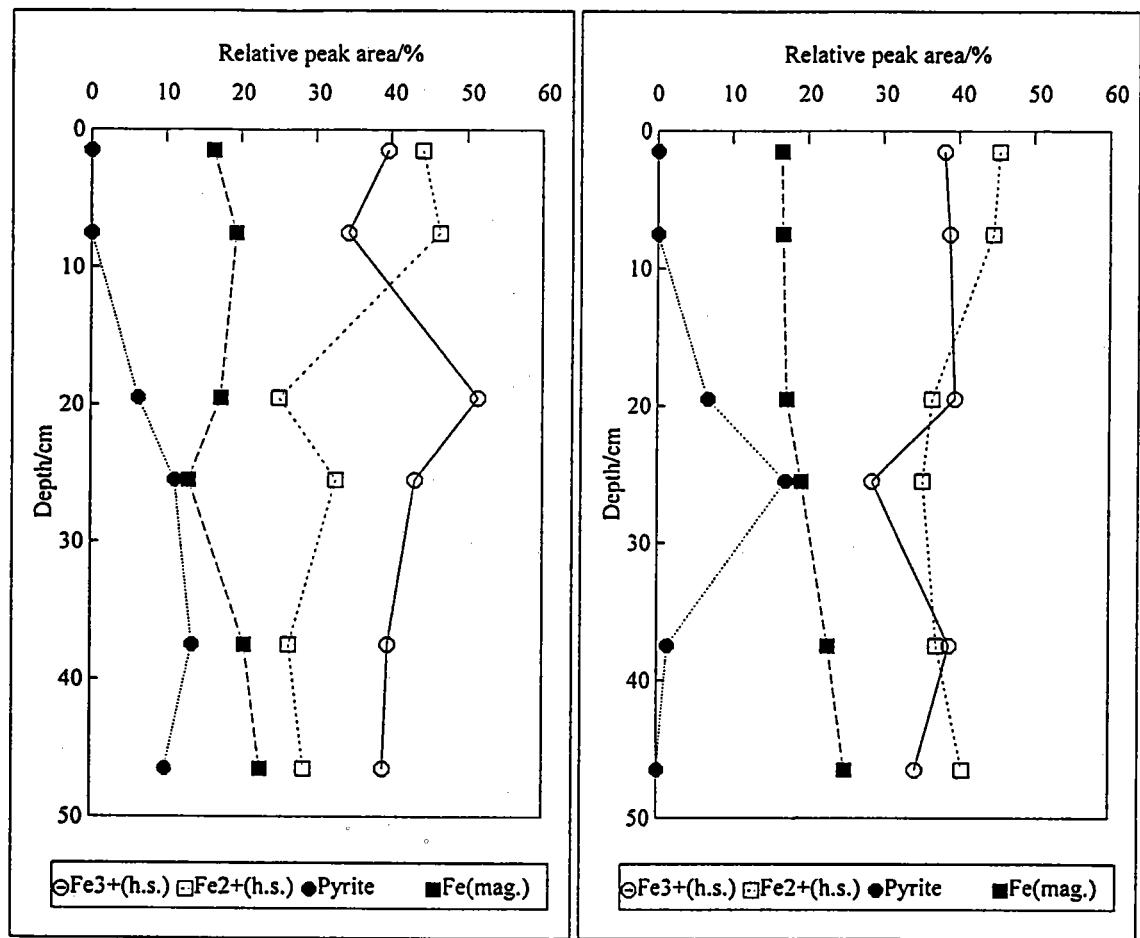


図 3.15 1995年7月13日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

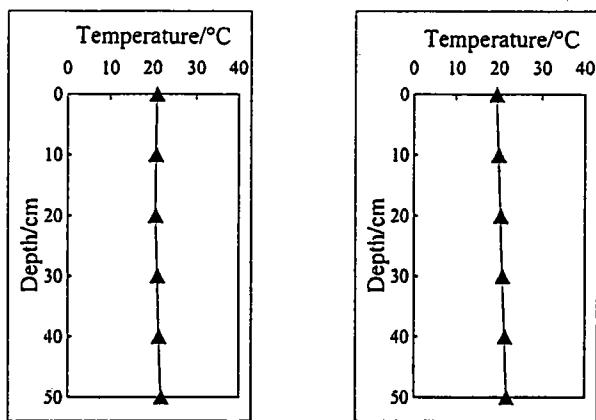


図3.16 1995年10月12日の試料採取時における底質温度の垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

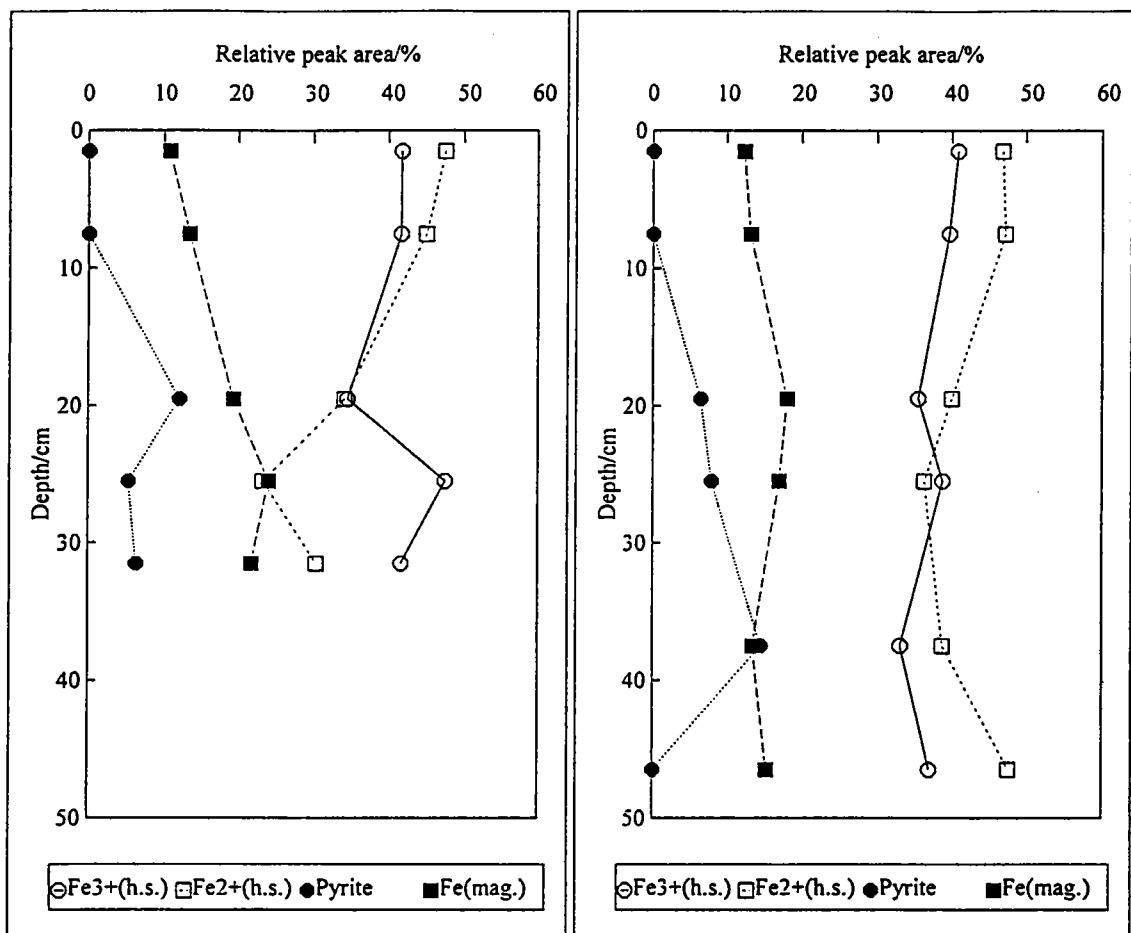


図3.17 1995年10月12日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

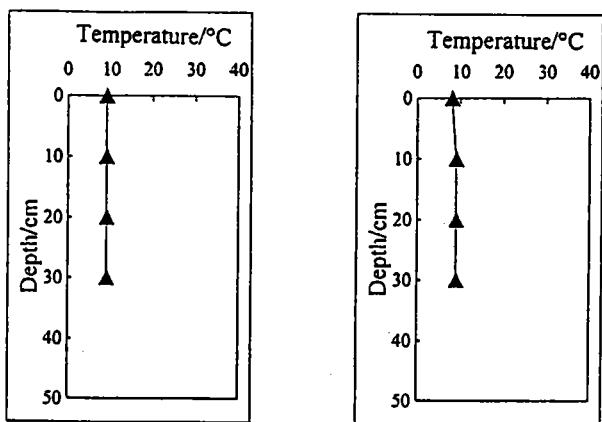


図3.18 1996年2月6日の試料採取時における底質温度の垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

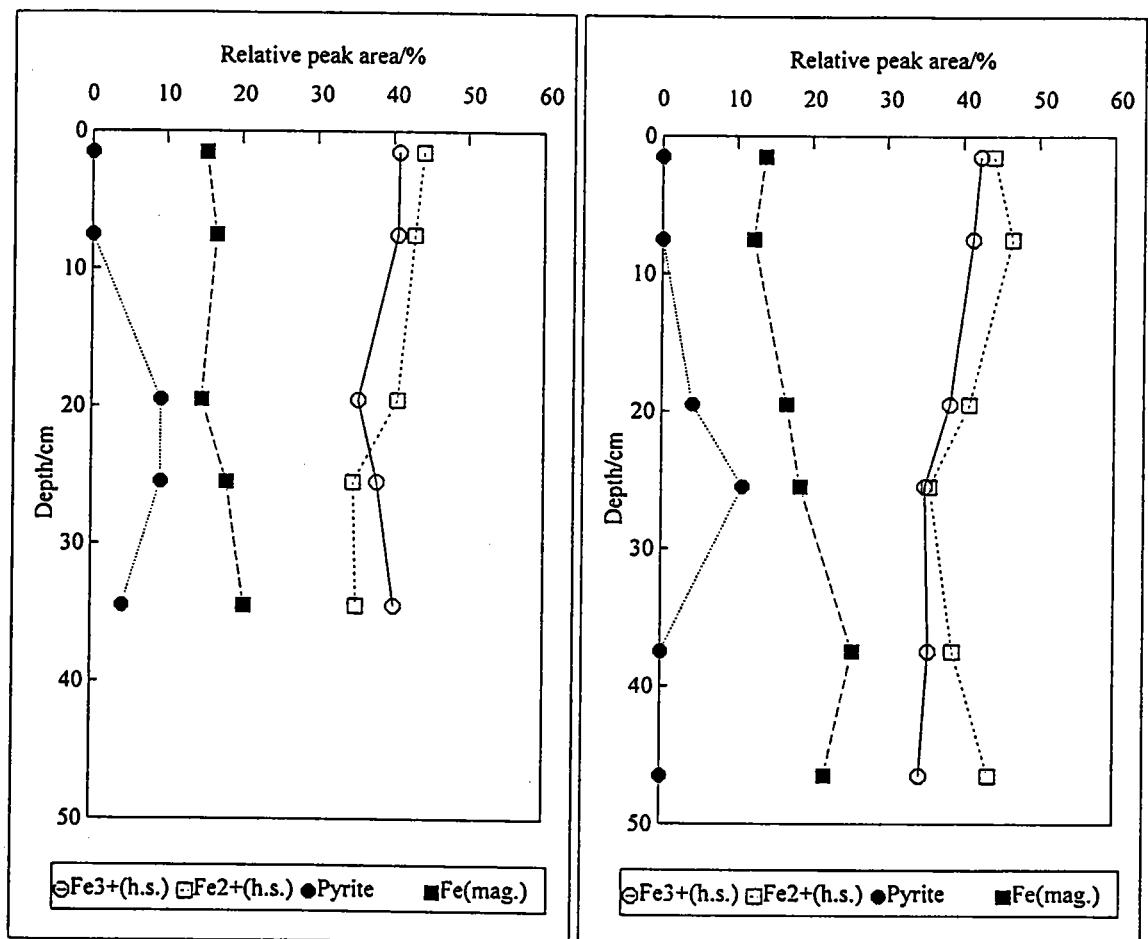


図3.19 1996年2月6日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

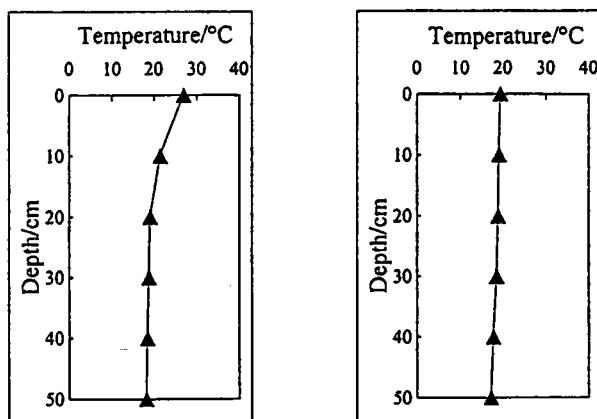


図3.20 1996年5月20日の試料採取時における底質温度の垂直分布
(左:河口域第1地点, 右:河口域第2地点)

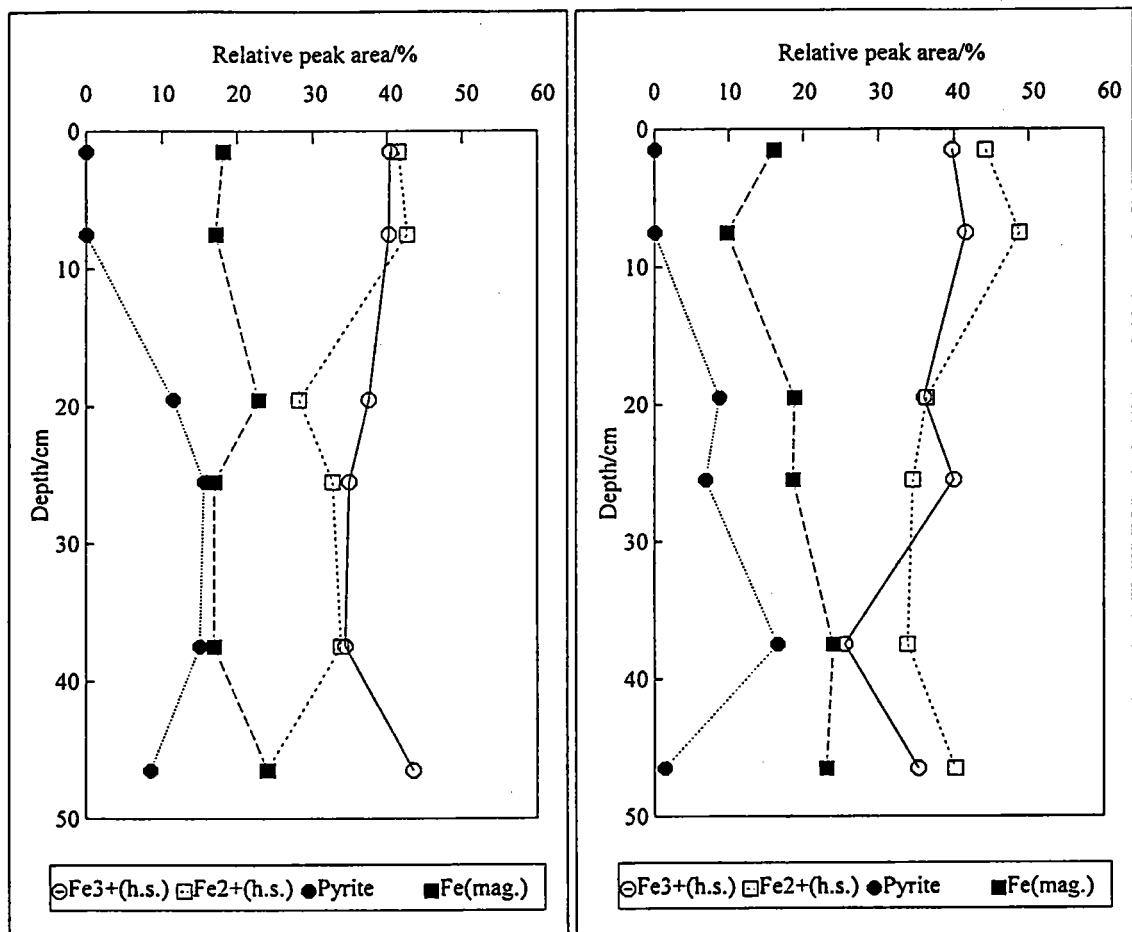


図3.21 1996年5月20日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左:河口域第1地点, 右:河口域第2地点)

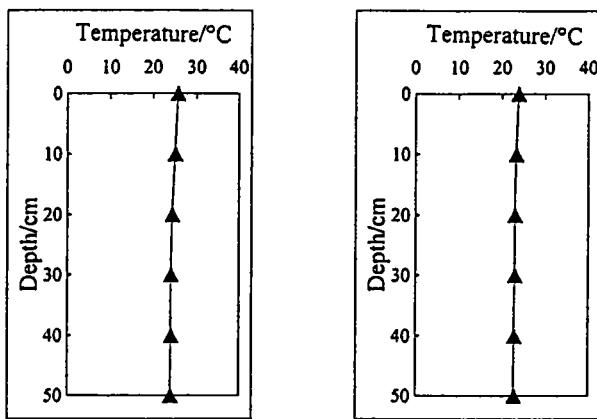


図 3.22 1996年9月19日の試料採取時における底質温度の垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

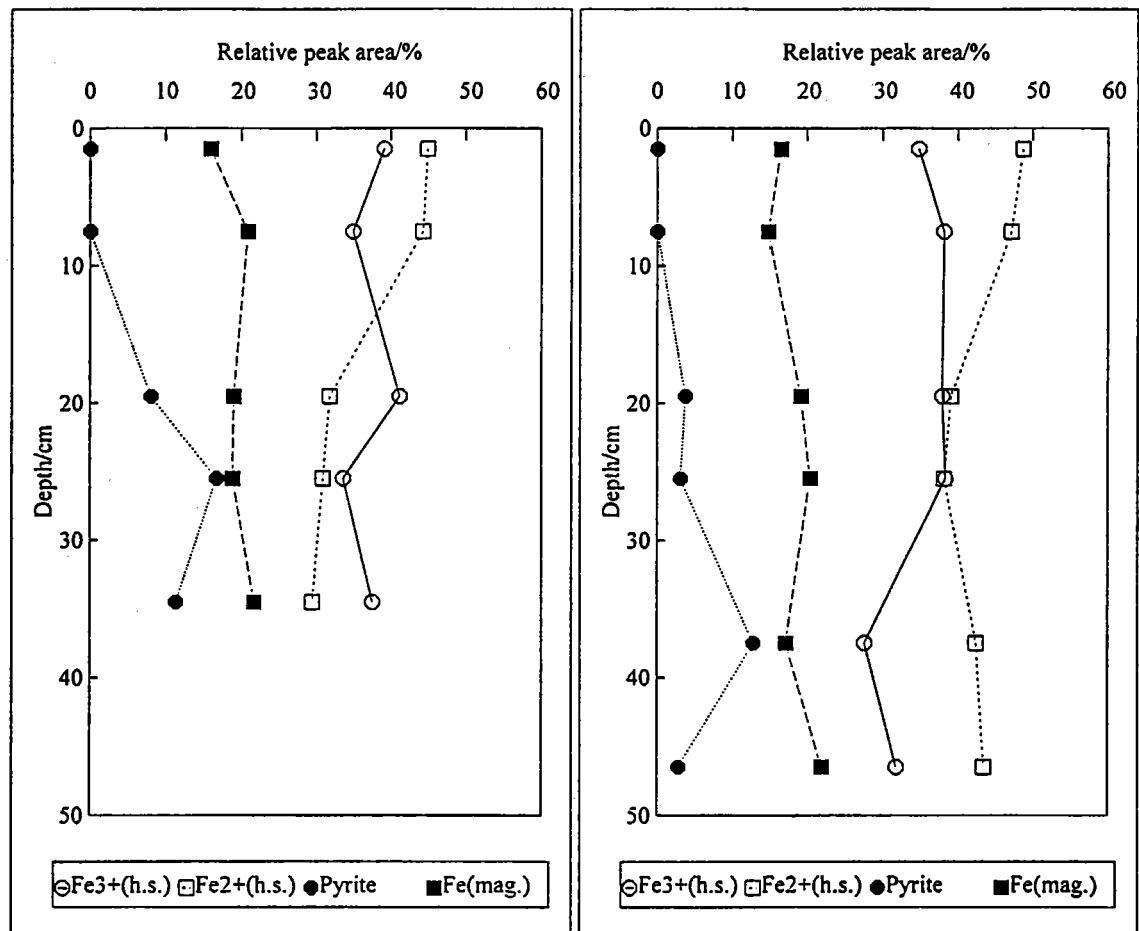


図 3.23 1996年9月19日に採取した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(左: 河口域第1地点, 右: 河口域第2地点)

(3) 奥多摩湖底質との比較

1994年6月3日に奥多摩湖で採取した底質試料のメスバウアースペクトルを図3.24、その解析結果を表3.22、化学状態別垂直分布を図3.25に示す。

奥多摩湖の底質試料のメスバウアースペクトルには、常磁性高スピニ2価および3価のダブレットのみが見られ、pyriteおよび磁気分裂成分は検出されなかった。また、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が河口域に比べて非常に高く、深さによってほとんど変化しないことが特徴的である。これは、河口域では水深が浅く底層水にも溶存酸素が含まれるため、底質中でも表層は酸化的で深層は還元的というような酸化還元電位勾配が現れるのに対して、奥多摩湖底質は水深57mのところにあり、底層水にはほとんど溶存酸素が含まれず、底質中では表層から深層まで等しく還元的雰囲気になっているためであろう。

人間活動に由来する粒子は Fe^{3+} が多いため、人間活動の影響が大きいほど、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が小さくなったり磁気成分が増えたりするのが、大気浮遊粉塵や河川懸濁物について確かめられている¹³⁻¹⁵⁾。今回、人間活動の影響が小さいと思われる奥多摩湖底質について、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比が高く、磁気成分が検出されなかることは、水深57mという特殊な状況のためかもしれないが、必ずしもこの傾向を裏付けるものでないが、少なくとも矛盾するものではないと考えられる。

また、底質中最も表層の試料の常磁性高スピニ3価の半値幅（ピークの太さ）が、他の試料に比べて若干大きかった。これは高スピニ3価の中でも微妙に化学状態の異なる鉄が存在する可能性を示している。

表3.22 1994年6月3日に奥多摩湖で採取した底質のメスバウアーパラメーター

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 2	Fe^{3+} (h.s.)	39(1)	0.361(7)	0.64(1)	-	0.61(3)
	Fe^{2+} (h.s.)	61(1)	1.131(3)	2.611(7)	-	0.47(1)
5- 8	Fe^{3+} (h.s.)	38(1)	0.359(3)	0.608(7)	-	0.44(1)
	Fe^{2+} (h.s.)	62(1)	1.130(2)	2.626(4)	-	0.39(1)
14-17	Fe^{3+} (h.s.)	39(1)	0.367(3)	0.607(5)	-	0.43(1)
	Fe^{2+} (h.s.)	61(1)	1.129(2)	2.637(3)	-	0.39(1)
23-26	Fe^{3+} (h.s.)	42(1)	0.370(3)	0.597(6)	-	0.44(1)
	Fe^{2+} (h.s.)	58(1)	1.129(2)	2.628(4)	-	0.41(1)
32-35	Fe^{3+} (h.s.)	45(1)	0.370(3)	0.612(5)	-	0.45(1)
	Fe^{2+} (h.s.)	55(1)	1.132(2)	2.630(4)	-	0.40(1)
37-39	Fe^{3+} (h.s.)	41(1)	0.369(4)	0.631(7)	-	0.49(1)
	Fe^{2+} (h.s.)	59(1)	1.131(2)	2.632(5)	-	0.43(1)

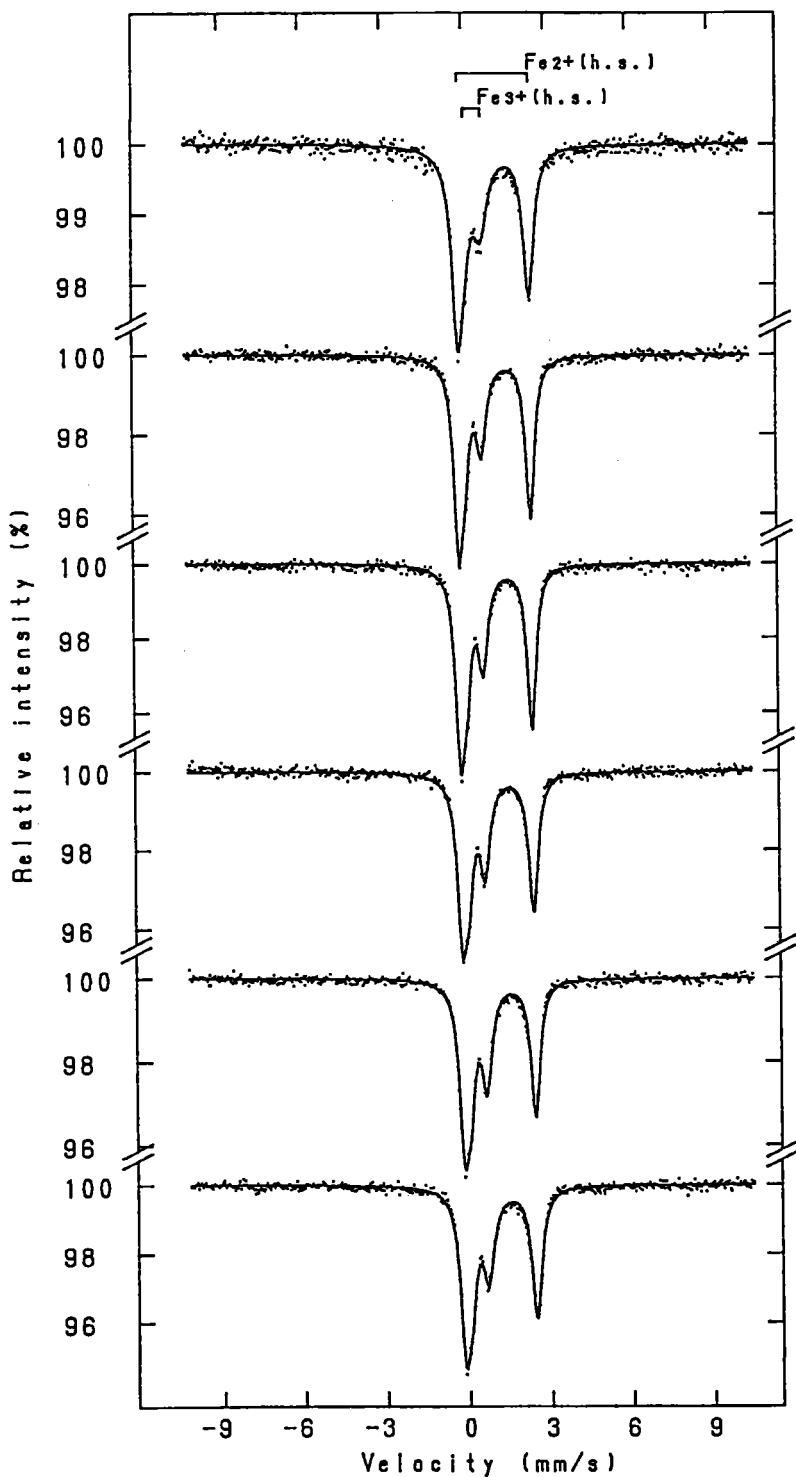


図3.24 1994年6月3日に奥多摩湖で採取した底質のメスバウアースペクトル
(上から順に0-2cm, 5-8cm, 14-17cm, 23-26cm, 32-35cm, 37-39cm)

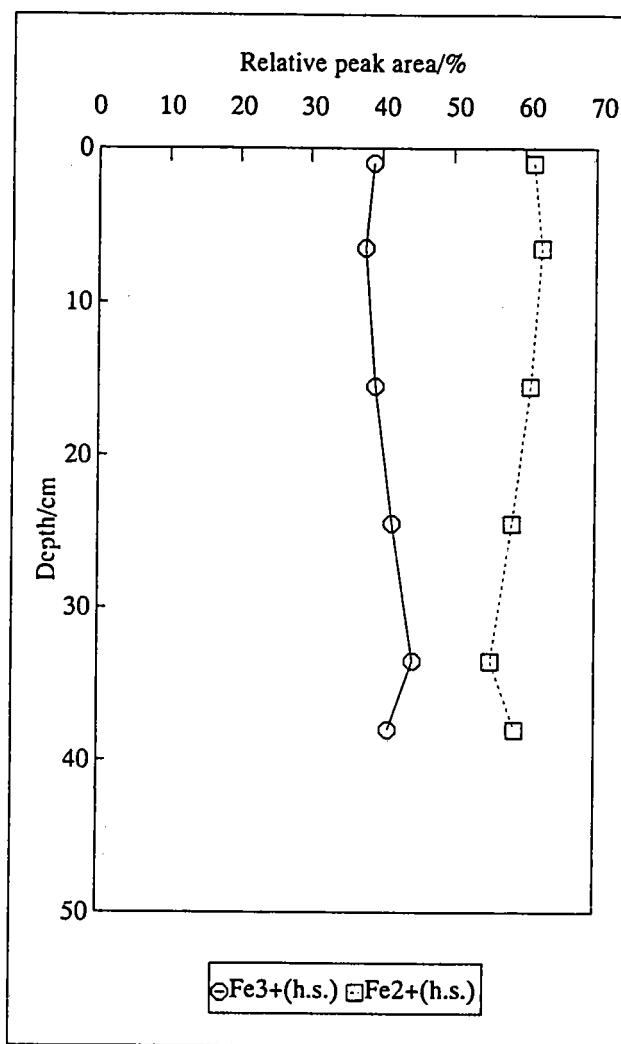


図 3.25 1994年6月3日に奥多摩湖で採取した
底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布

(4) 風乾試料との比較

1995年7月13日にStation 2で採取した試料については、これまでの *in situ*な状態に着目したメスバウアースペクトルの測定だけでなく、風乾後の試料についてもメスバウアースペクトルを測定し解析した。風乾試料のメスバウアースペクトルを図3.27、その解析結果を表3.23、化学状態別垂直分布を図3.28に示す。また、比較のため、同じ試料の風乾していないものについてのメスバウアースペクトルを図3.26に示す。

風乾していない試料の化学状態別垂直分布（図3.15右側）と比較すると、風乾により試料中のFeの化学状態が変化していることがわかる。Pyriteの相対ピーク面積なども変化し、これらの値は誤差が大きいと考えられるが、誤差の少ない常磁性高スピニ2価の相対ピーク面積についてはすべての深さで風乾による減少が見られた。これは空気中の酸素による酸化を受けて失われたものと考えられる。そこで、風乾していない試料の化学状態別垂直分布（図3.15右側）の内、常磁性高スピニ2価の成分について風乾後も残る常磁性高スピニ2価の成分と風乾によって失われる常磁性高スピニ2価の成分とに分けて垂直分布を示した（図3.29）。その結果、風乾後も残る常磁性高スピニ2価の成分は深層部ほど単調減少し、風乾によって失われる常磁性高スピニ2価の成分は深層部ほど単調増加することがわかった。即ち、pyriteの層状分布に対して相補的に変動していた常磁性高スピニ2価を深さに対して単調減少する成分と単調増加する成分とに分けることができた。このことは実際のメスバウアースペクトルを見ても容易に読み取ることができる。加圧ろ過のみを施した通常の試料では常磁性高スピニ2価の成分が中層部で減少し深層部で増大する（図3.26）のに対し、風乾試料では常磁性高スピニ2価の成分が深さに対して単調減少している（図3.27）。

この風乾によって失われる常磁性高スピニ2価の成分は、空気酸化に対して不安定なこと、深層部ほど単調増加することから、pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$)と考えられる。ただし、pyrrhotiteのメスバウアースペクトルは通常4種のセクステットからなる^{21)~40)}。しかし、粒径が10nm程度以下になると超常磁性効果により見かけ上ダブルレットを示すと考えられる。X線的に非晶質である物質に、結晶を表す鉱物名をあてるのは適切でないかもしれないが、メスバウアーフィルタ法ではX線的に非晶質の物質でも検出されるので、これらの鉱物名を用いる。従って正確には、この物質は局的にpyrrhotiteの構造をとっている10nm程度以下の粒子と考えられる。このような微細な粒子の状態分析ができること、また粒径などについての情報が得られることはメスバウアーフィルタ法の特長の1つである。

磁気分裂成分については誤差が大きいと考えられるが、風乾前の試料では深層部で単調増加しているのに対し、風乾後の試料では深さに対してほぼ一定になっており、深層部での増加分が失われている。従って、この成分は、上述のpyrrhotiteの内、粒径の大きい成分である可能性がある。Pyrrhotiteのセクステットは一般に水酸化鉄や酸化鉄の水和物などのセクステットに比べる

と内部磁場が小さいので本来区別できるが、河口域底質中のセクステットは強度が小さいので半値幅の広い1組のセクステットとしてフィッティングしている。従って、風乾前の試料についてはpyrrhotiteがこのセクステット中に含まれるために深層部で増加している可能性がある。

一方、風乾後も残る常磁性高スピノン2価の成分は、空気酸化に対して安定なこと、深層部ほど単調減少しSiなどの分布^{3(6), 3(7)}とよく類似していることから、一次鉱物中のFeである可能性がある。Feは、 Fe^{2+} としてはそれほど移動しにくいわけではなく、この成分がMg, Ca, Baなどのように深層部ほどケイ酸塩の加水分解に伴い溶出すると考えるのは自然な推論である。そして、こうして遊離された Fe^{2+} が中層部ではpyrite、深層部ではpyrrhotiteとして、再び固相中に取り込まれたと考えられる。Pyrite (FeS_2) が中層部に存在し、pyrrhotite(Fe_{1-x}S)が深層部に存在することは、底質中の酸化還元電位が深層部ほど低いと考えられることからも納得のいく分布と言える^{4(1), 4(2)}。

表3.23 風乾した底質のメスバウアーパラメーター
(1995年7月13日、河口域第2地点)

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H_p/kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0- 3	$\text{Fe}^{3+}(\text{h.s.})$	44(1)	0.371(3)	0.626(5)	-	0.50(1)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{h.s.})$	40(1)	1.123(3)	2.636(5)	-	0.43(1)
	Fe(mag.)	16(2)	0.41(6)	-0.2(1)	482(5)	-
6- 9	$\text{Fe}^{3+}(\text{h.s.})$	40(1)	0.374(3)	0.643(7)	-	0.55(1)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{h.s.})$	38(1)	1.129(3)	2.619(6)	-	0.49(1)
	Fe(mag.)	22(1)	0.48(5)	0.1(1)	462(4)	-
18-21	$\text{Fe}^{3+}(\text{h.s.})$	50(1)	0.360(3)	0.640(6)	-	0.53(1)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{h.s.})$	31(1)	1.131(3)	2.654(6)	-	0.44(1)
	Pyrite	5(1)	0.307	0.610	-	0.20(4)
	Fe(mag.)	14(1)	0.43(5)	0.0(1)	479(4)	-
24-27	$\text{Fe}^{3+}(\text{h.s.})$	51(2)	0.351(3)	0.642(6)	-	0.54(2)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{h.s.})$	27(1)	1.131(4)	2.649(7)	-	0.47(1)
	Pyrite	7(1)	0.307	0.610	-	0.22(4)
	Fe(mag.)	15(1)	0.49(7)	0.0(1)	468(7)	-
36-39	$\text{Fe}^{3+}(\text{h.s.})$	35(2)	0.415(8)	0.69(2)	-	0.57(2)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{h.s.})$	26(1)	1.117(3)	2.684(7)	-	0.45(1)
	Pyrite	22(2)	0.307	0.610	-	0.35(3)
	Fe(mag.)	17(2)	0.40(6)	-0.2(1)	480(6)	-
45-48	$\text{Fe}^{3+}(\text{h.s.})$	51(2)	0.374(4)	0.659(7)	-	0.55(1)
	$\text{Fe}^{2+}(\text{h.s.})$	27(1)	1.124(3)	2.656(7)	-	0.44(1)
	Pyrite	7(1)	0.307	0.610	-	0.28(6)
	Fe(mag.)	15(1)	0.34(6)	-0.2(1)	483(4)	-

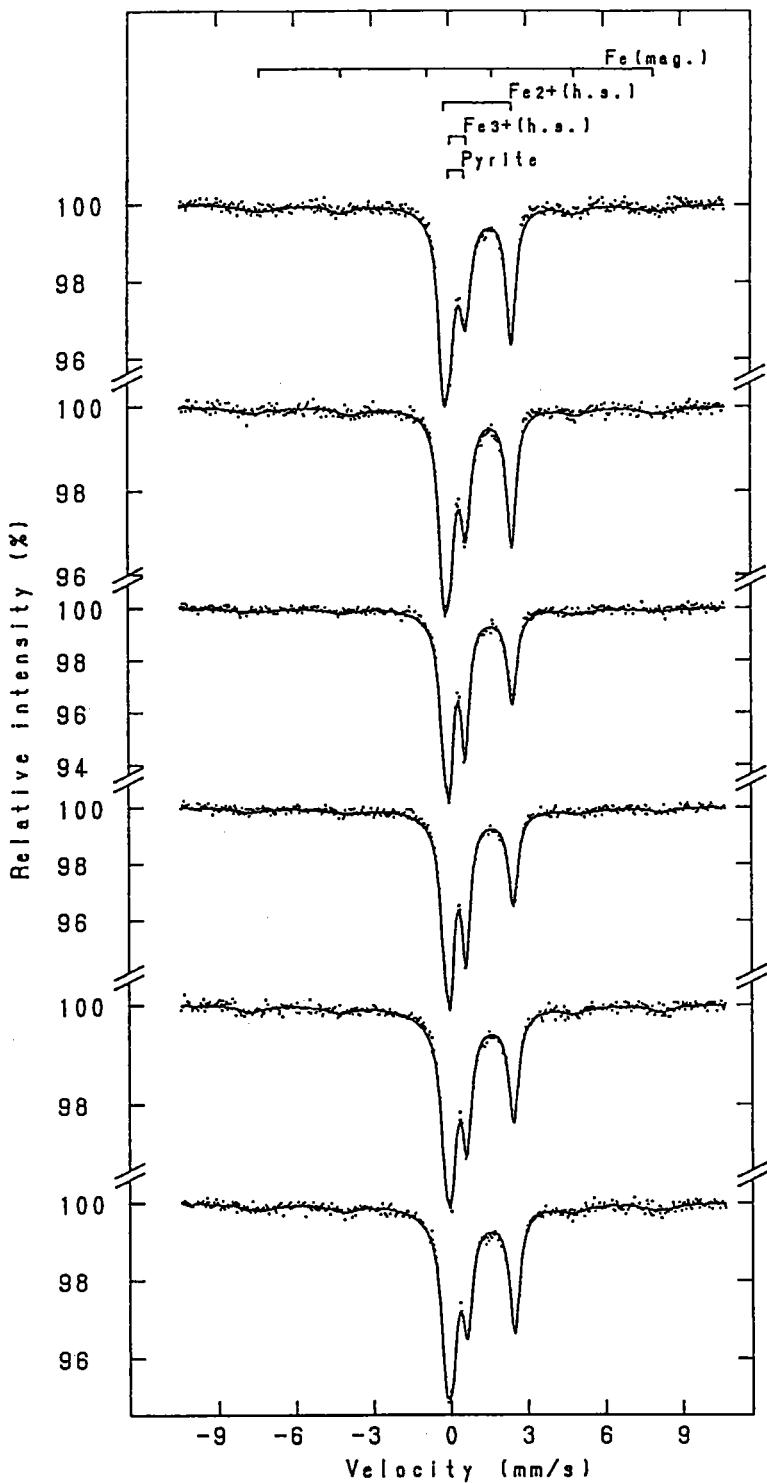


図3.26 1995年7月13日に河口域第2地点で採取した
底質（湿ったままの状態）のメスバウアースペクトル
(上から順に0-3cm, 6-9cm, 18-21cm, 24-27cm, 36-39cm, 45-48cm)

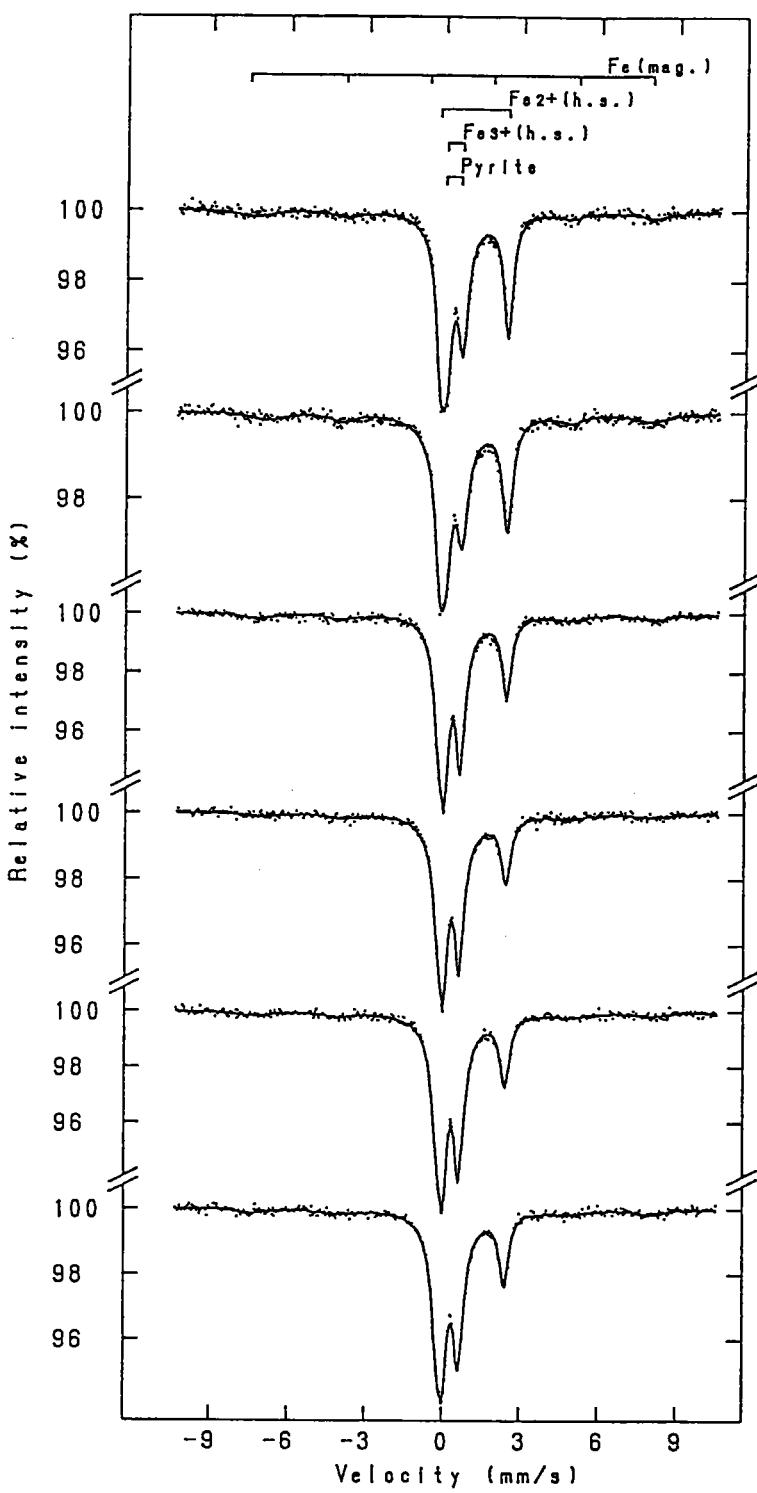


図3.27 1995年7月13日に河口域第2地点で採取し、
風乾した底質のメスバウアースペクトル
(上から順に0-3cm, 6-9cm, 18-21cm, 24-27cm, 36-39cm, 45-48cm)

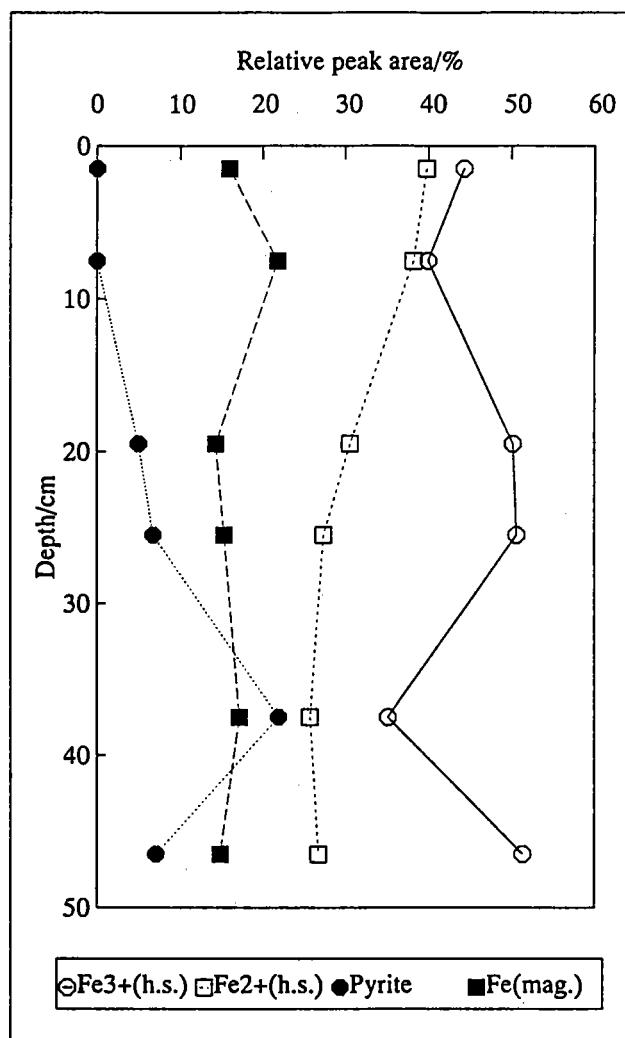


図3.28 風乾した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(1995年7月13日, 河口域第2地点)

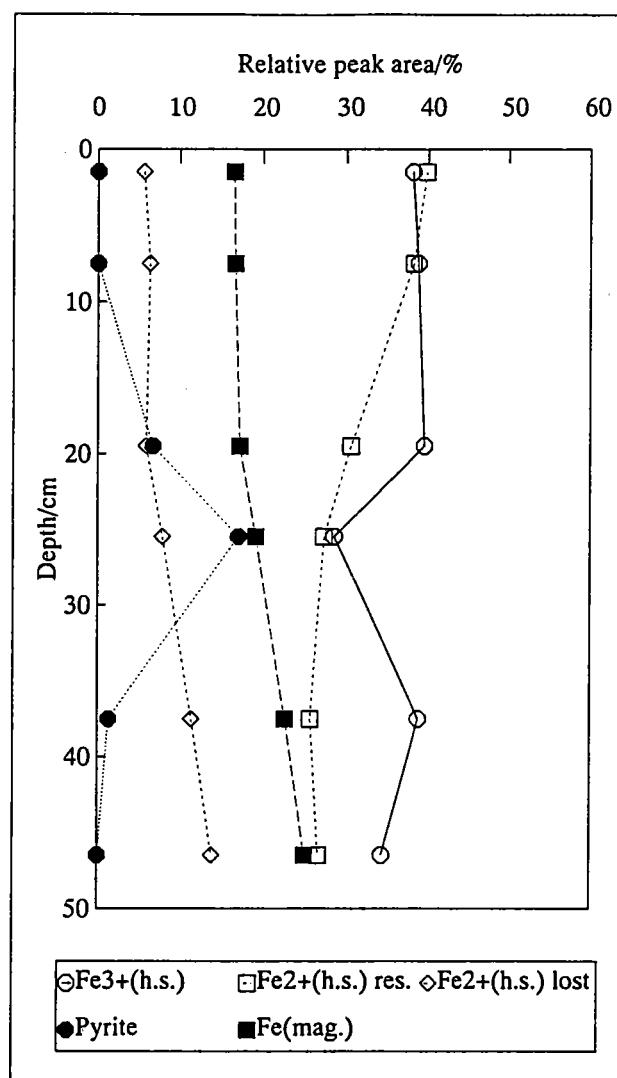


図3.29 1995年7月13日に河口域第2地点で採取した
底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布

Fe²⁺(h.s.)res. : 風乾後も残る常磁性高スピン2価の成分

Fe²⁺(h.s.)lost : 風乾によって失われる常磁性高スピン2価の成分

(5) 液体窒素温度測定との比較

1995年4月17日にStation 2で採取した試料については、液体窒素温度(78 K)でもメスバウアースペクトルを測定し解析した。液体窒素温度で測定したメスバウアースペクトルを図3.31、その解析結果を表3.24、化学状態別垂直分布を図3.32に示す。また、比較のため、同じ試料の室温(293 K)で測定したメスバウアースペクトルを図3.30に示す。

室温測定による化学状態別垂直分布(図3.13右側)と比較すると、常磁性高スピニ3価および常磁性高スピニ2価の成分が減少し、磁気分裂成分が増加していることがわかり、超常磁性効果によるものと考えられる。

そこで、室温測定による化学状態別垂直分布(図3.13右側)の内、常磁性高スピニ2価の成分について、液体窒素温度でもダブレットを示す成分と、室温ではダブレットを示すが液体窒素温度ではセクステットを示す成分(超常磁性成分)とに分けて垂直分布を示した(図3.33)。その結果、pyriteが存在する深さでは超常磁性成分が存在しないことがわかり、この成分がpyriteに変化したのではないかと考えられる。しかし、その逆の超常磁性成分が存在しない深さではpyriteが存在するという命題は深さ42-45cmの試料において成り立っていない。ただし、前述のように深層部で増加する常磁性高スピニ2価の成分はpyrrhotiteと考えられ、超常磁性効果を示す成分が含まれていると考えられるが、超常磁性効果は粒径と温度の関数であり、本態性ダブルットと見かけのダブルットの量比を正確に求めるには液体窒素温度での測定でも不十分ことが多い^{13), 15)}。従って、この42-45cmの深さの試料中のpyrrhotiteは液体窒素温度でも常磁性を示すさらに粒径の小さい粒子である可能性も考えられる。また、液体窒素温度で測定した深層部の試料のメスバウアースペクトルには、強度は小さいが、pyrrhotiteのものと思われる内部磁場の小さいセクステット($IS = 0.45(7)\text{mms}^{-1}$, $QS = -0.20(6)\text{mms}^{-1}$, $Hi = 293(2)\text{kOe}$)らしきピークが見られる。このメスバウアーパラメーターはFeの存在下で硫酸還元菌を純粋培養したときに最初に生成されるpyrrhotiteのセクステットの内、最も強度の大きいもののパラメーター($IS = 0.46(1)\text{mms}^{-1}$, $QS = -0.17(1)\text{mms}^{-1}$, $Hi = 278(1)\text{kOe}$)⁴⁰⁾に近い。ただし、強度が小さく誤差が大きいのでpyrrhotiteのものと思われるセクステットを分離してフィッティングした結果は表3.24および図3.32には示していない。メスバウアースペクトル(図3.31)のフィッティングカーブもpyrrhotiteを分離しないでフィッティングしたものだが、参考のため、ガイドラインのみ示した。このセクステットは室温測定においては見られない。

また、常磁性高スピニ3価の成分についても、同様に液体窒素温度でも常磁性を示す成分と超常磁性成分とに分けることができるが、これらは系統的变化が見られず、誤差も大きいと考えられるので図3.33には分けて示していない。

Pyriteについては、反磁性低スピニ2価であるため低温にしても磁気分裂を示すことは有り得ない。そこで、液体窒素温度測定と室温測定とで得られた相対ピーク面積を比較してみるとよ

一致しており、このような点から、pyriteのピーク位置を固定したフィッティングにより得られるpyriteの相対ピーク面積は信頼のにおける値と考えられる。

表3.24 78Kで測定した底質のメスバウアーパラメーター
(1995年4月17日、河口域第2地点)

Depth/cm	Component	Peak area/%	IS/mm s ⁻¹	QS/mm s ⁻¹	H _r /kOe	Half-width/mm s ⁻¹
0-3	Fe ³⁺ (h.s.)	32(1)	0.458(4)	0.614(8)	-	0.51(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	39(1)	1.255(3)	2.893(5)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	29(2)	0.54(4)	-0.11(8)	489(4)	
18-21	Fe ³⁺ (h.s.)	28(2)	0.459(6)	0.62(1)	-	0.46(2)
	Fe ²⁺ (h.s.)	37(1)	1.256(2)	2.893(4)	-	0.41(1)
	Pyrite	12(2)	0.405	0.629	-	0.28(3)
	Fe(mag.)	23(1)	0.49(3)	-0.11(6)	492(3)	
24-27	Fe ³⁺ (h.s.)	24(2)	0.453(9)	0.63(2)	-	0.51(3)
	Fe ²⁺ (h.s.)	30(1)	1.257(2)	2.886(5)	-	0.42(1)
	Pyrite	16(2)	0.405	0.629	-	0.30(2)
	Fe(mag.)	30(2)	0.57(4)	-0.14(7)	499(4)	
36-39	Fe ³⁺ (h.s.)	27(1)	0.444(3)	0.623(6)	-	0.49(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	35(1)	1.256(2)	2.902(4)	-	0.42(1)
	Fe(mag.)	38(1)	0.49(3)	-0.07(6)	495(3)	
42-45	Fe ³⁺ (h.s.)	32(1)	0.442(3)	0.630(5)	-	0.50(1)
	Fe ²⁺ (h.s.)	40(1)	1.260(2)	2.895(4)	-	0.44(1)
	Fe(mag.)	28(1)	0.50(3)	-0.19(5)	488(3)	

(6) 絶対ピーク面積とFe含有量

これまで相対ピーク面積を用いてそれぞれの鉄化学種の相対比について議論してきたが、絶対ピーク面積からそれぞれの鉄化学種の絶対量を求めることが可能である。元素分析でFe含有量がわかっている多摩川河口域底質（1993年12月17日採取）および奥多摩湖底質について、絶対ピーク面積の総和をホルダーにマウントした試料の重量（風乾重量換算）で割ったものを表3.25に示す。Station 2 の試料については、通常の加圧ろ過のみをした試料だけではなく、風乾した試料についてもメスバウアースペクトルを測定し、絶対ピーク面積の総和を求めた。絶対ピーク面積はピークの吸収強度（%）と半値幅（mm s⁻¹）の積なので単位は% mm s⁻¹となる。

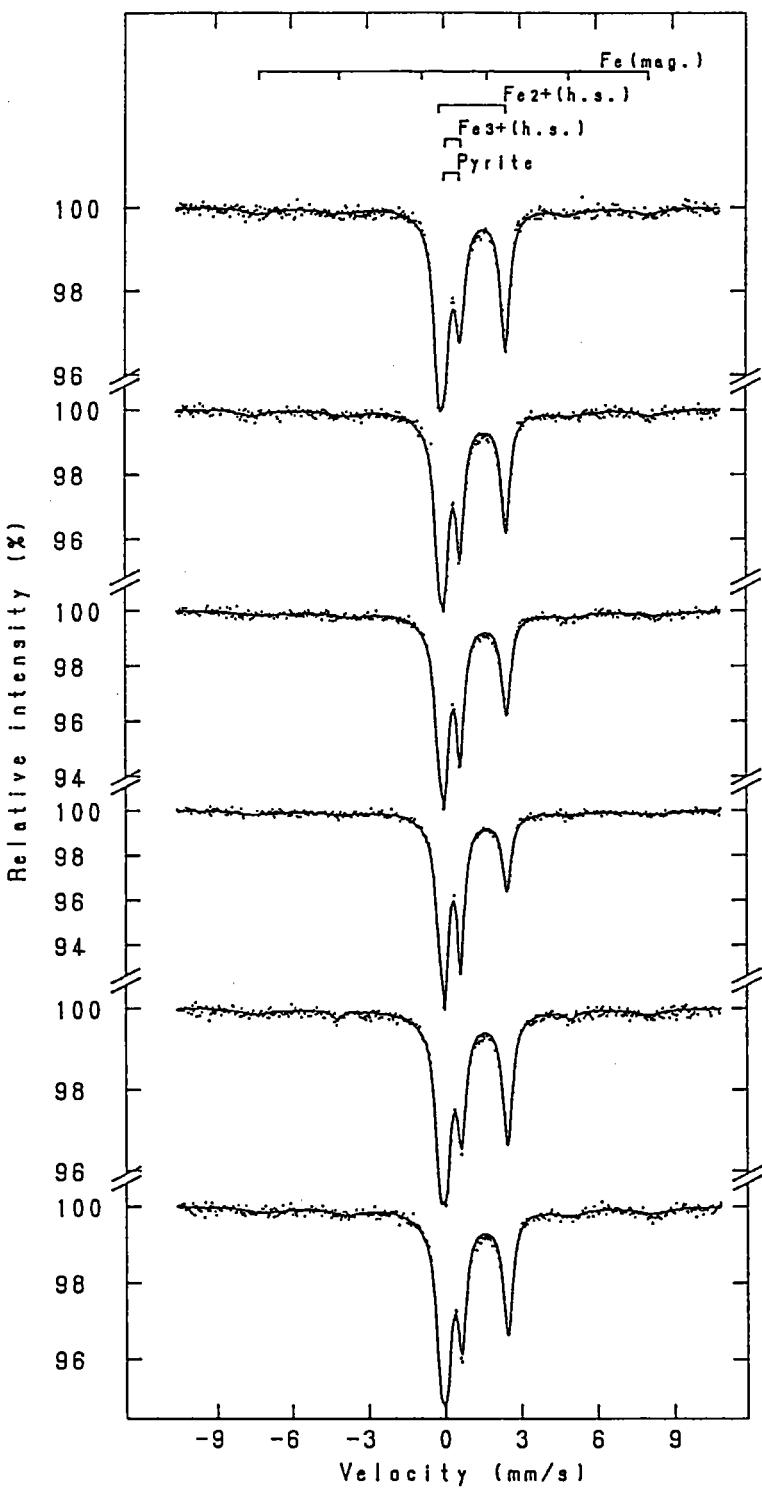


図3.30 1995年4月17日に河口域第2地点で採取した底質の
293Kにおけるメスバウアースペクトル
(上から順に0-3cm, 6-9cm, 18-21cm, 24-27cm, 36-39cm, 42-45cm)

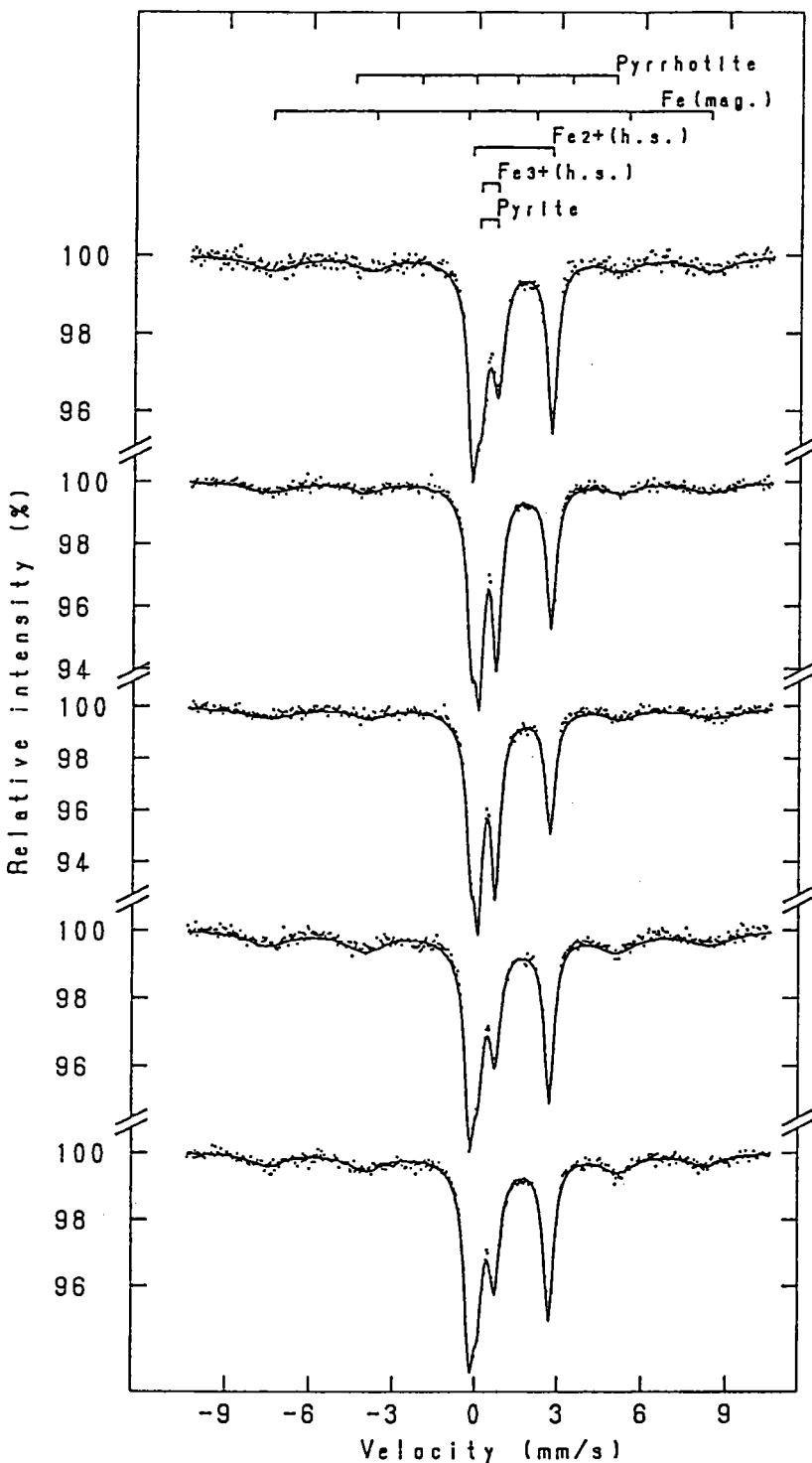


図3.31 1995年4月17日に河口域第2地点で採取した底質の
78Kにおけるメスバウアースペクトル
(上から順に0-3cm, 6-9cm, 18-21cm, 24-27cm, 36-39cm, 42-45cm)

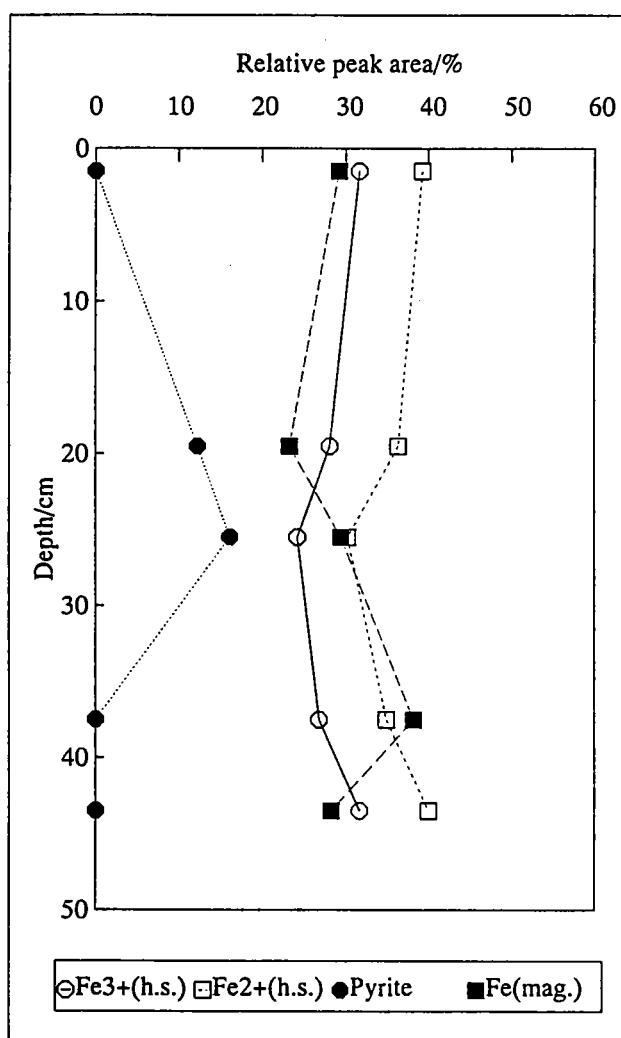


図 3.32 78K で測定した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(1995年4月17日, 河口域第2地点)

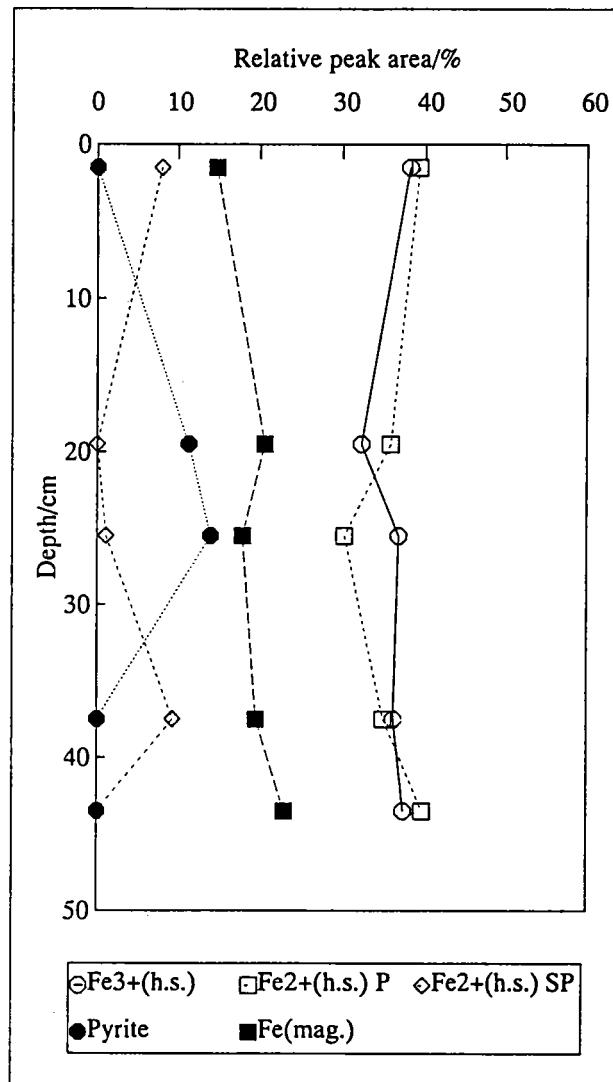


図3.33 293Kで測定した底質中に含まれる鉄の化学状態別垂直分布
(1995年4月17日, 河口域第2地点)

Fe²⁺(h.s.)P : 78Kでも常磁性ダブレットを示す高スピン2価の成分

Fe²⁺(h.s.)SP : 超常磁性を示す高スピン2価の成分

加圧ろ過のみをした18試料について、Fe含有量(x)と単位重量当たり総絶対ピーク面積(y)の回帰分析をしたところ、回帰直線が $y = (2 \pm 1)x + (19 \pm 2)$ 、相関係数 $r = 0.40$ と求まり、よい相関が得られなかった。しかし、風乾した6試料について同様に回帰分析したところ、回帰直線が $y = (11 \pm 1)x + (-10 \pm 1)$ 、相関係数 $r = 0.98$ と高い相関が見られた。ただし、吸収強度の飽和などにより見かけ上、y切片が正になることは有りうるが、負になる原因は考えにくいので、y切片を0に固定して回帰分析をしなおした。その結果を図3.34に示す。y切片を0に固定しても相関係数 $r = 0.95$ であり、x, yの誤差を考えると十分に高い相関が得られた。従って、風乾試料についてはメスバウアーフルスペクトル法により非破壊で鉄化学種の絶対量を評価できる可能性が示された。一方、加圧ろ過のみをした試料でよい相関が得られなかつた原因としては、含水率の違いによる吸収感度の違いや風乾重量換算の際に用いた含水率の誤差の影響などが考えられる。

表3.25 絶対ピーク面積の総和を試料重量で割った値 ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$)

Site	Depth/cm	Pressure-filtered sample	Air-dried sample
Station 1 (Dec/17/1993)	0- 3	26.7 ± 0.6	- ⁱ⁾
	9-12	26.8 ± 0.6	-
	18-21	30.6 ± 0.9	-
	27-30	21.5 ± 0.5	-
	36-39	28.4 ± 1.6	-
	42-45	28.3 ± 1.4	-
Station 2 (Dec/17/1993)	0- 3	23.2 ± 0.6	25.9 ± 0.5
	9-12	23.5 ± 0.5	23.5 ± 0.5
	18-21	25.5 ± 0.6	24.2 ± 0.7
	27-30	27.5 ± 0.9	31.0 ± 1.1
	36-39	30.1 ± 1.0	37.9 ± 0.9
	42-45	24.6 ± 1.0	37.9 ± 1.0
L. Okutama	0- 2	24.0 ± 0.5	-
	5- 8	27.3 ± 0.7	-
	14-17	26.3 ± 0.6	-
	23-26	27.3 ± 0.8	-
	32-35	27.6 ± 0.7	-
	37-39	28.2 ± 0.6	-

i) not measured

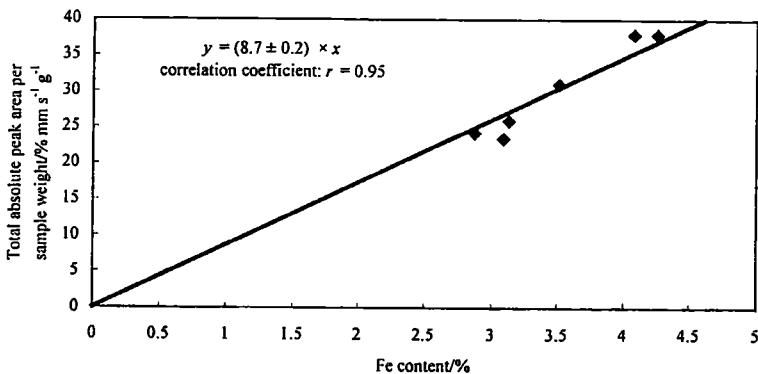


図 3.34 Fe含有量と単位重量当たりの総絶対ピーク面積の回帰分析
(1993年12月17日に河口域第2地点で採取した風乾試料)

3.3.3 分別溶解法

1995年7月13日にStation 2で採取した試料について、分別溶解法によって塩酸に可溶なFe、塩酸に不溶で王水に可溶なFe、塩酸にも王水にも不溶なFeに分けて垂直分布を調べた結果を表3.26に示す。それら3成分の合計およびそれとは別に試料全部を完全分解して求めた全Fe含有量についても示した。両者の値は概ね一致したが、やや異なるものもあり、これらの値はこの程度の誤差を含むものと考えられる。また、塩酸を加えた際に発生したH₂Sの量についても示した。

表3.26には風乾試料1g当たりの物質量で示したが、元素分析の結果^{36), 37)}からFeは垂直方向にあまり移動していないと考えられるので全Fe含有量(3成分の合計)に対する比率でこれらの垂直分布をプロットした(図3.35)。ただし、発生したH₂SがすべてFeSから発生したものと仮定してFeSの比率を求め、塩酸に可溶な成分からは、このFeSに相当する分を差し引いて示している。ここでFeSと表現している物質はHClを加えるとH₂Sを発生する硫化物(acid-volatile sulphides, AVS)を指しており、pyrrhotiteなどが含まれる。他にH₂Sを発生する化合物としてはMnSなどいくつかあるが、元素分析の結果からいずれもFeに比べると全含有量が低い。

分別溶解法による化学状態別垂直分布を見ると、塩酸に不溶で王水に可溶な成分、即ちpyriteと考えられる成分は約20-40cm付近で層状に分布しており、メスバウア一分光法により得られた傾向と一致している。このpyriteの分布に対して塩酸に可溶な成分が相補的に変動しており、FeSは深層部ほど単調増加している。ただし、この深層部でのFeSの増加はpyrite(FeS₂)の減少によるSの減少を補うほどではない。元素分析の結果^{36), 37)}からは、Station 2においてSは深層部ほど単調増加することがわかっているのでFeSの増加がもっと大きくなればSの増加を説明することができない。従って、塩酸を加えた際に発生したH₂Sが何らかの原因により過小評価している可能性がある。その分、FeSを除いた塩酸に可溶な成分を過大評価している可能性もあるので、FeSを除いた塩酸に可溶な成分は実際には単調減少であるかもしれない。

一方、塩酸にも王水にも不溶な成分は深層部ほど単調減少している。この成分は一次鉱物などに含まれる鉄化合物と考えられ、元素分析の結果^{36), 37)}によるSiの深層部での単調減少と対応し

ている。また、塩酸にも王水にも不溶な成分は定量の際、試料全体での塩酸にも王水にも不溶な成分の重量を測定し、その一部を精粹したものを完全分解しFeを定量しているので、Fe全体での塩酸にも王水にも不溶なFeの占める割合だけでなく、試料全体での塩酸にも王水にも不溶な成分の占める割合を調べている。そこで、両者をプロットしたところ（図3.37）、相関係数 $r = 0.94$ と測定値の誤差を考えると非常に高い相関が得られ、塩酸にも王水にも不溶なFeの比率は試料全体での塩酸にも王水にも不溶な成分の占める比率に依存することがわかった。また、この回帰直線を外挿すると、塩酸にも王水にも不溶なFeの比率が0のとき、試料全体での塩酸にも王水にも不溶な成分の占める比率は35%という値が得られる。このことは、試料全体の約35%が石英などの塩酸にも王水にも不溶でFeを含まない成分であるということを示唆していると考えられる。

なお、塩酸に不溶で王水に可溶な成分、すなわちpyriteと考えられる成分の比率はメスバウアーフィルタ法により得られているpyriteの比率と厳密には一致していない。そこで、メスバウアーフィルタ法により得られた化学状態別垂直分布（図3.15 右側）の内、ピーク位置が近接している常磁性高スピン3価の成分とpyriteの相対ピーク面積を分別溶解法により補正した（図3.36）。具体的には、pyriteの存在比は分別溶解法による値を用い、常磁性高スピン3価の存在比は常磁性高スピン3価とpyriteの相対ピーク面積の和から分別溶解法により求められたpyriteの存在比を差し引いたもの用いた。この結果では、常磁性高スピン3価と常磁性高スピン2価の両方がpyriteの層状分布に対し相補的に変動しているように見える。メスバウアーフィルタ法により求められた常磁性高スピン3価の変動は不規則なことが多いが、それは誤差が大きいためと考えられこのような補正を行えば、ここで見られたように、pyriteの層状分布に対し相補的に変動することが推定されるが、このことを確かめるにはさらなる検討を要する。

なお、塩酸にも王水にも不溶な成分についてメスバウアースペクトルを測定したところ、常磁性高スピン3価の成分と常磁性高スピン2価の成分が見られ磁気分裂成分はほとんど見られなかった。しかし、いずれにしても強度が小さく誤差が大きかったので、特に結果を示していない。

表3.26 1995年7月13日に河口域第2地点で採取した底質の分別溶解結果

Depth/cm	Fe soluble in HCl / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Fe soluble in aqua regia / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Fe insoluble in either / $\mu\text{mol g}^{-1}$	Total Fe ^b / $\mu\text{mol g}^{-1}$	H ₂ S generated / $\mu\text{mol g}^{-1}$	
0- 3	418	20	95	533	526	1
6- 9	426	17	97	540	522	2
18-21	414	150	97	661	656	30
24-27	463	161	106	730	692	45
36-39	571	94	89	754	802	65
45-48	653	57	96	806	755	73

i) Left column is the summation of three fractions, while right column is total Fe content determined without sequential extraction. All the contents are on air-dry basis.

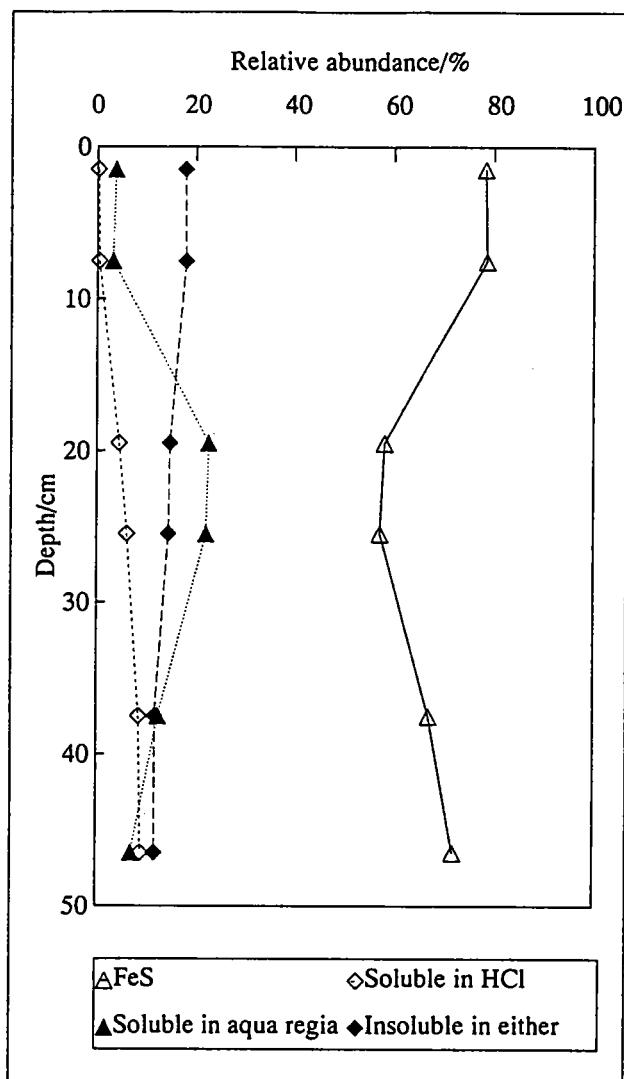


図3.35 分別溶解法により分けられた各鉄成分の垂直分布
(1995年7月13日, 河口域第2地点)

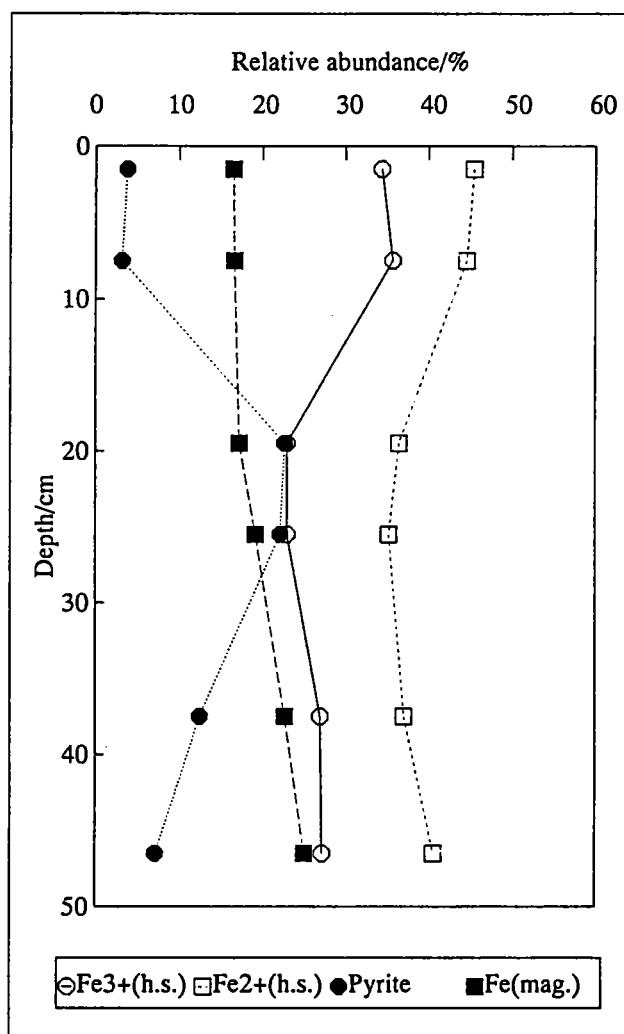


図3.36 メスバウア一分光法により得られた
化学状態別垂直分布を分別溶解法により補正した結果
(1995年7月13日, 河口域第2地点)

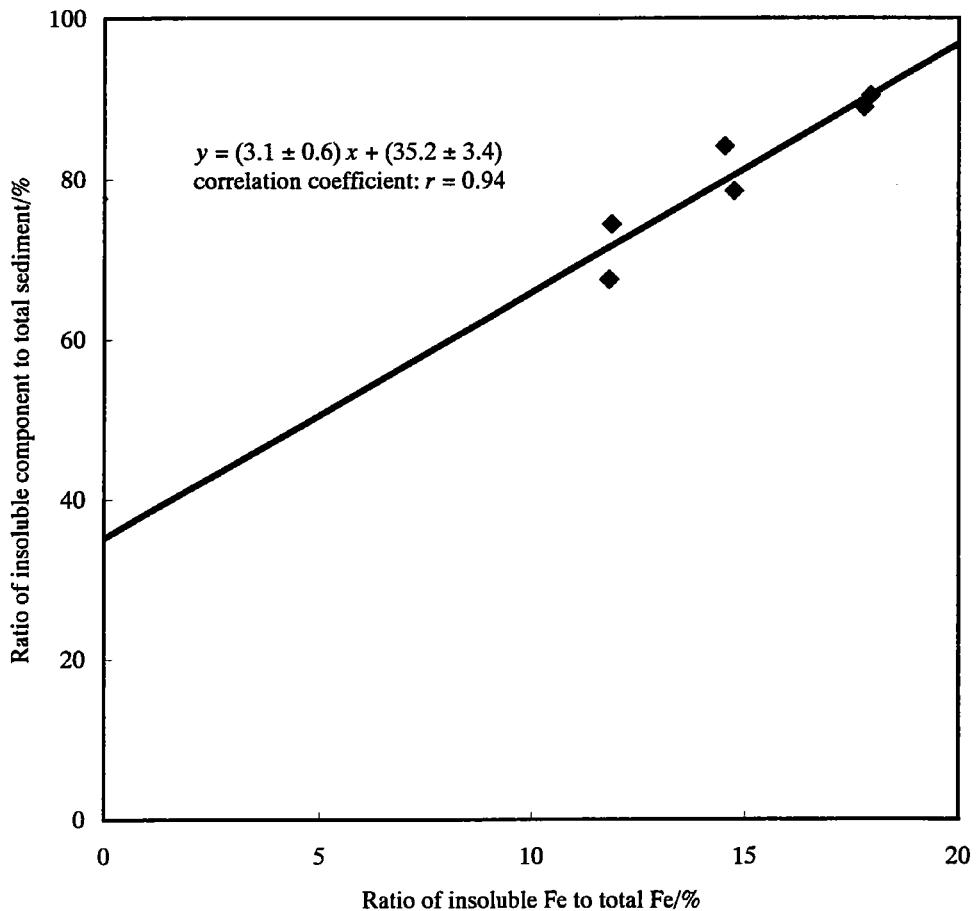


図 3.37 全鉄に対する酸不溶Feの比率と
試料全体での酸不溶成分の比率との相関関係

3.3.4 X線吸収微細構造法 (XAFS)

(1) XANES

1995年7月13日にStation 2で採取した試料について測定した XANES(X-ray absorption near edge structure) スペクトルを図3.38に示す。また比較のためにpyrite (FeS_2)、olivine ($(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$)、goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) についても XANESスペクトルを測定した。一般に酸化数が高くなると電子が原子核に強く引きつけられるためX線吸収端の位置が高エネルギー側にシフトする。同じ酸化数でも近接元素の電気陰性度が異なれば電子の引きつけられる程度が違うのでX線吸収端の位置が異なる。例えば、形式的に同じ酸化数でもOが近接原子であればSが近接原子であるよりも電子が引きつけられるので実質的な酸化数はより大きくX線吸収端の位置は高エネルギー側にシフトする。

河口域底質試料のX線吸収端はolivineとgoethiteの間にあり、2価と3価の混合物であることが確認された。しかし、底質の深さによる吸収端の移動はこの図からは読み取れないほど微小であった。そこで、X線吸収端のごく近傍の拡大図を図3.39に示す。拡大してみると、少しずつではあるが深層部ほど低エネルギー側、即ち還元側にシフトしていることがわかる。その変化の仕方は、まず表層部から中層部になるとX線吸収端の低エネルギーの部分が低エネルギー側にシフトし、中層部から深層部にかけては高エネルギーの部分が低エネルギー側にシフトしている。XAFS法ではメスバウアーフィルタのように各化合物が分離したピークを示すわけではないので混合物中の各化合物の同定は難しいが、上記のような変化の仕方は他の手法で明らかになった中層部でのpyriteの生成に対応しているものと考えられる。XANESスペクトル中で既知鉱物のスペクトルには実際の測定点をマーカーで示したが(図3.39)、実試料の深さによる変化は小さく測定点の間隔程度でありエネルギー分解能の限界である。XAFS測定のスペクトル再現性は非常に良好であるが、同じ2価のpyriteとolivineでも近接原子がSであるかOであるかの違いによりスペクトルが変化していることから、多摩川河口域底質深層部で3価のFeが還元されて2価の硫化物に変化しているのではなく、酸素が近接原子である2価のFeが2価の硫化物に変化したとしても、この程度のシフトが起こる可能性がある。従って、ケイ酸塩鉱物中の2価のFeがpyriteやpyrrhotiteに変化している可能性を示すメスバウアーフィルタにより得られた結果と矛盾しない結果が得られたと言える。

(2) EXAFS

1995年1月18日にStation 2で採取した試料については、深さ0-3cmと42-45cmの2試料だけであるが、EXAFS(extended X-ray absorption fine structure)スペクトルを測定した。EXAFSスペクトルの解析からは配位元素や結合距離などに関する情報が得られる。ただし、混合物のスペクトルはそれぞれの成分の和となるので、ここでは定性的な比較にとどめる。まず、X線吸収スペクトルからEXAFS振動を抽出し(図3.40)、フーリエ変換により動径分布関数を得た(図3.41)。

3 Å付近に見られる第2近接原子のFeのピークは、42-45cmの試料の方が0-3cmの試料よりも小さいが、これは、表層部の方が長距離秩序を持った結晶質成分に富むのに対し、深層部の方は第2配位圏に明確な原子の存在確率を示さない非晶質成分に富むためと考えられる。また、第1近接原子のピーク位置は、42-45cmの試料の方が0-3cmの試料よりも右側にシフトしており、見かけ上の第1近接原子との原子間距離が増大しているが、これは深層部で一部の鉄化合物が硫化物になっているためと考えられる。次いで、第1近接原子のピーク部分を逆フーリエ変換して、第1近接原子による振動構造のみを抽出した（図3.42）。この $\chi(k)$ 曲線の形状は近接原子により変化することが知られている。42-45cmの試料では0-3cmの試料と比べて、kの小さいところでの振幅の減衰が緩やかでkの大きいところでの振幅の減衰が急になっている。この違いは、深層部で一部の鉄化合物の近接原子がSになっているためと考えられる¹⁰⁾。また、振動周期の違いは上述の原子間距離の違いによる。

通常、この振動構造をさらに最小自乗法により理論曲線にフィットし、配位数や結合距離などの構造パラメーターを決定するが、試料が混合物であるため、ここでは実測の振動構造を抽出し、形状を定性的に比較するにとどめた。

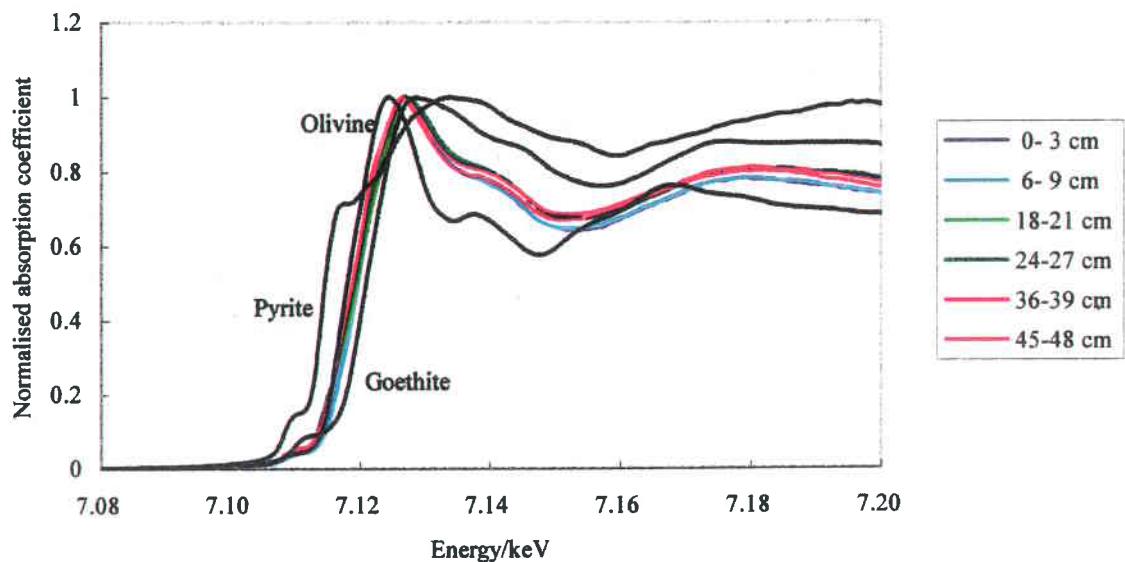


図3.38 1995年7月13日に河口域第2地点で採取した底質
および標準物質のXANESスペクトル

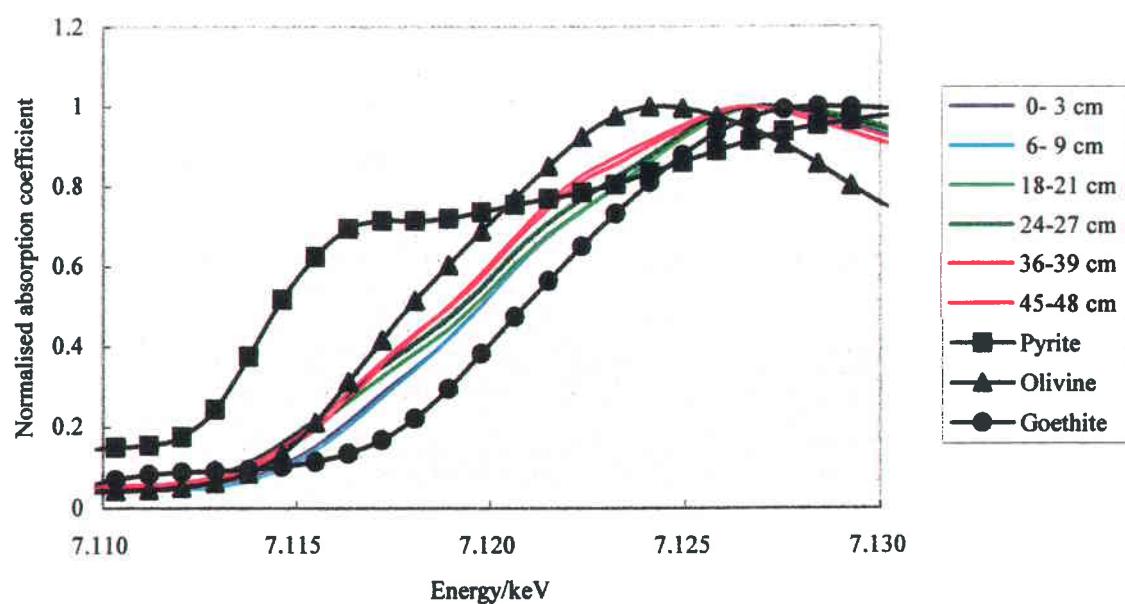


図3.39 図3.38に示したスペクトルのX線吸収端近傍の拡大図

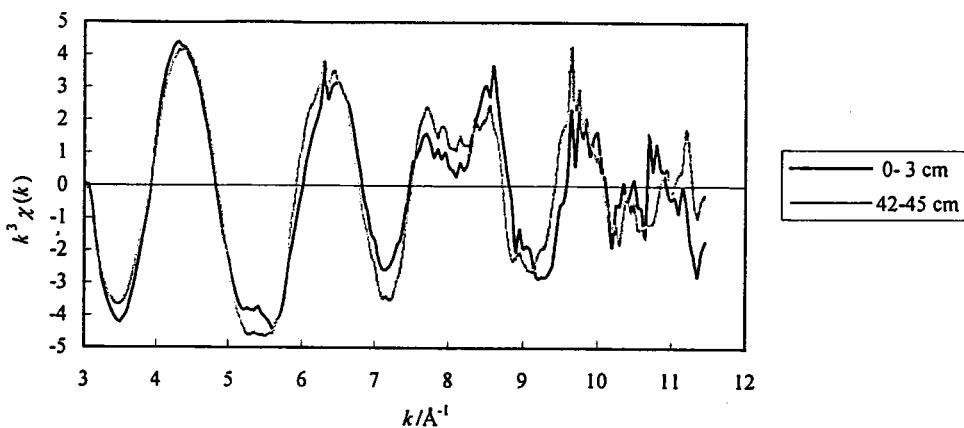


図 3.40 1995年1月18日に河口域第2地点で採取した
底質のEXAFS振動($\chi(k)$ 曲線)

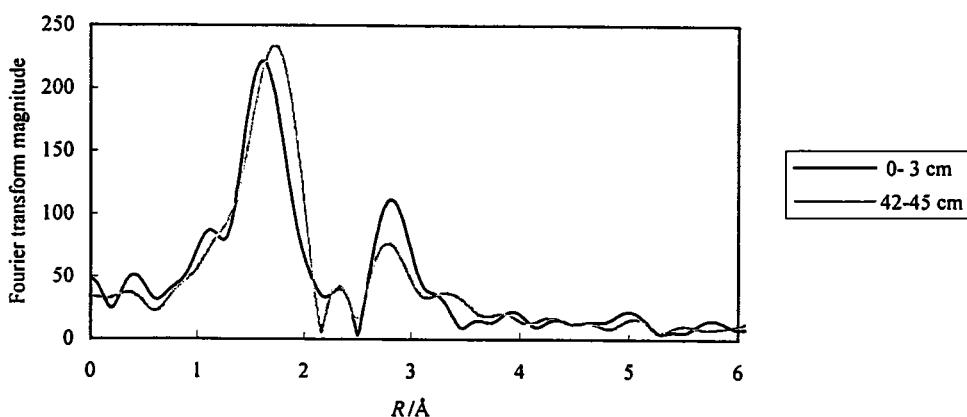


図 3.41 1995年1月18日に河口域第2地点で採取した底質の動径分布関数

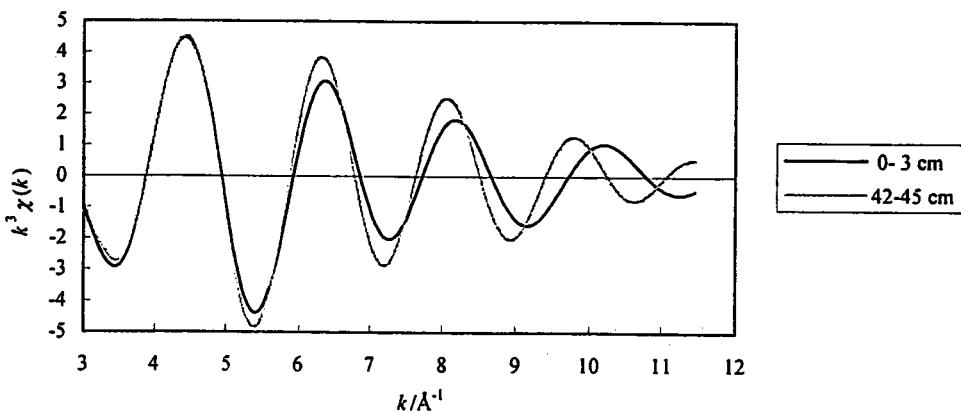


図 3.42 第1近接原子のピーク部分を逆フーリエ変換した
底質のEXAFS振動($\chi(k)$ 曲線)
(1995年1月18日, 河口域第2地点)

3.3.5 粉末X線回折法

1995年7月13日にStation 2で採取した試料を風乾したものに対し粉末X線回折法を適用し、結晶質成分の同定を試みたところ、石英や長石のピーク⁴³⁾がほとんどであった（図3.43）。しかし、pyriteの検出されている試料については相対強度は小さいがpyriteのピーク(P)が見られた。

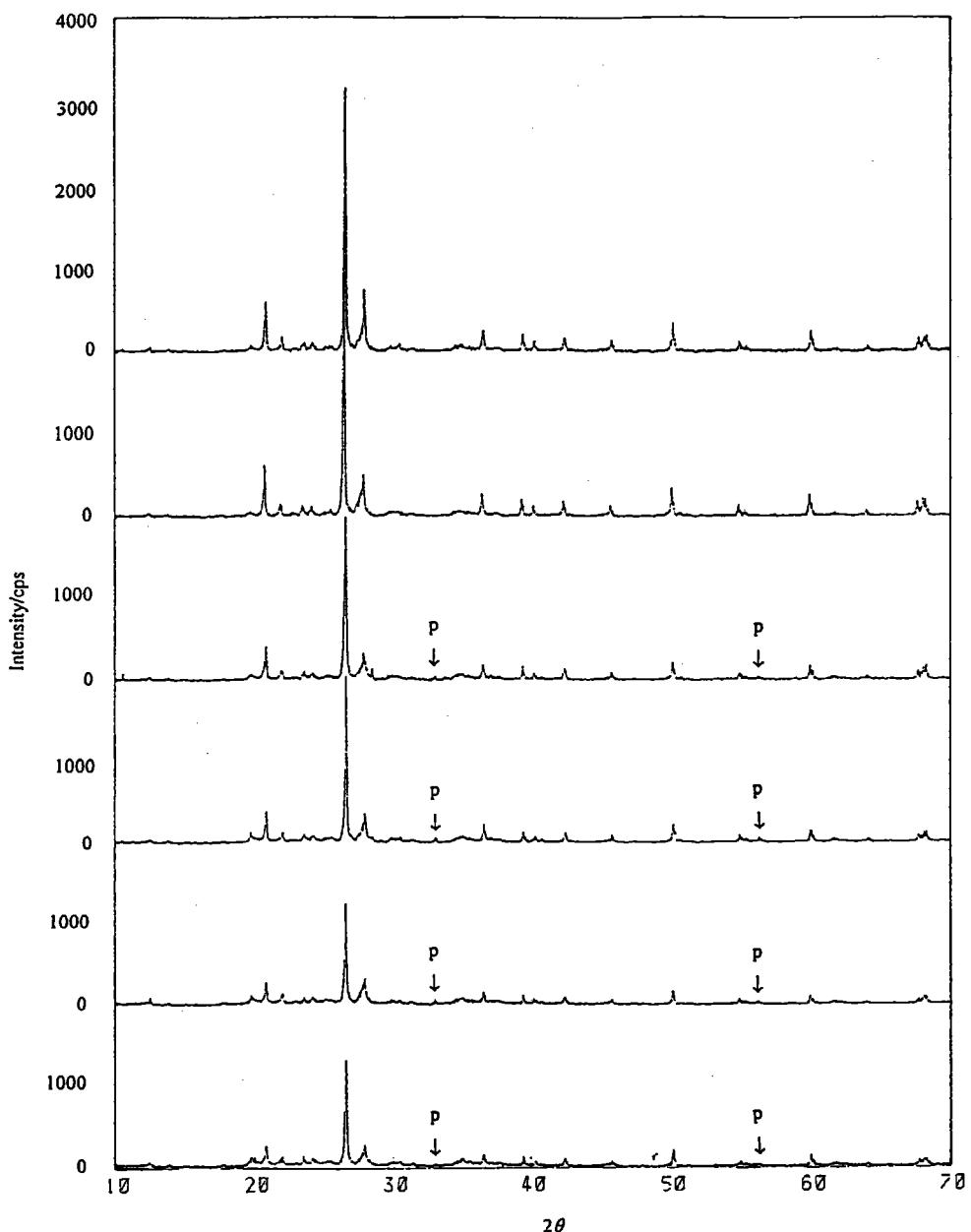


図3.43 1995年7月13日に河口域第2地点で採取した底質の粉末X線回折
(上から順に0-3cm, 6-9cm, 18-21cm, 24-27cm, 36-39cm, 45-48cm)

3.3.6 走査型電子顕微鏡（SEM）観察

1995年7月13日にStation 2で採取した試料を、風乾したもの（深さ0-3cm, 6-9cm, 18-21cm, 24-27cm, 36-39cm, 45-48cm）について、SEM観察およびエネルギー分散型X線検出器（EDS）による局所元素分析を行った。SEM観察で多く見られた粒子は石英が多かった。ところが、18-21cmの深さの試料には図3.44に示すframboidal構造を持つ粒子が見られた。元素分析の結果はほぼFeとSで、FeとSのモル比は1:1.18と求まり、pyrite(FeS₂)の組成とはややすれるが、これは試料表面が平滑でないため誤差を含むと考えられる。この深さがpyriteの多く分布する深さであることも考え合わせると、海底堆積物などでその存在が多く報告されているframboidal pyriteが多摩川河口域底質の深さ20cm程度のところで見つかったと言える。

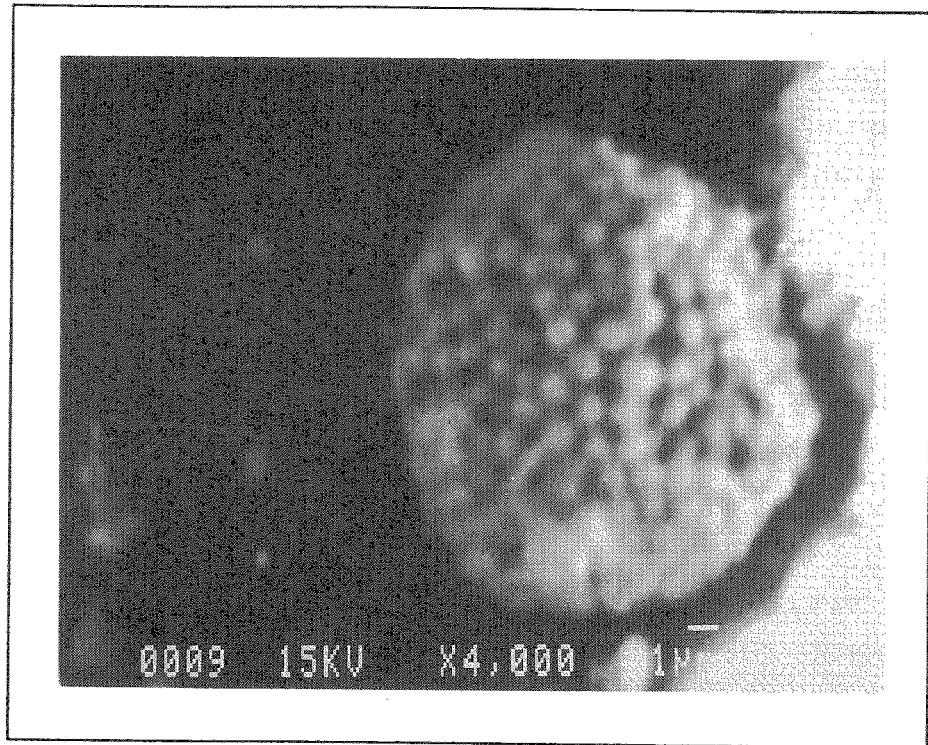


図3.44 底質中に見つかったframboidal構造を持つ粒子の
電子顕微鏡（SEM）写真
(1995年7月13日, 河口域第2地点, 18-21cm)

3.3.7 河口域底質中に含まれる鉄の化学状態とその垂直分布

多摩川河口域底質中に含まれる元素の内、Feの化学状態とその垂直分布を、主にメスバウアーフィルタ法を用いて調べてきたが、以下にその結果をまとめる。

まず、メスバウアーフィルタ法では、pyrite (FeS_2) が20-40cmの深さで最大値をとり、それに対して常磁性高スピニル2価の成分が相補的に変動するというのが、ほぼ普遍的に見られた。明確な季節変動は見られなかった。風乾試料と比較することにより、常磁性高スピニル2価の成分を深さに対して単調減少する成分と単調増加する成分とに分けることができた。前者は一次鉱物中のFeと考えられ、後者は微細な pyrrhotite (Fe_{1-x}S) と考えられる。液体窒素温度測定と比較することにより、常磁性高スピニル2価の成分を、液体窒素温度でもダブレットを示す成分と、室温ではダブルレットを示すが液体窒素温度ではセクステットを示す成分（超常磁性成分）に分けた結果、pyriteが存在する深さでは超常磁性成分が存在しないことがわかり、この成分がpyriteに変化したのではないかと考えられる。

分別溶解法でも、pyriteと考えられる成分が20-40cmの深さで最大値をとり、HClを加えると H_2S を発生する硫化物(acid-volatile sulphides, AVS)が深さに対して単調増加することが示された。AVSにはpyrrhotiteも含まれるので、メスバウアーフィルタ法により得られた結果と調和的である。

XAFS法では個々の化学種の同定および分別は困難だが、試料全体での酸化還元状態に関する情報が得られる。その結果、深層部ほどやや還元側にシフトするが、その変化は小さいことがわかった。

粉末X線回折法では、メスバウアーフィルタ法など他の手法でpyriteが検出されている試料で、相対強度は小さいがpyriteのピークが見られた。

SEM/EDS法ではpyriteの多く分布する深さの試料中に frambooidal pyriteと考えられる粒子が見られた。

以上の結果より、多摩川河口域底質中のFeの化学状態とその垂直分布について考察する。まず XAFS法の結果により、深層部ほど3価のFeが2価に還元されているというようなことは必ずしも起こっていないと考えられる。そこで、3価と2価の成分を別々に考えることにする。3価の成分については、メスバウアーフィルタ法では誤差が大きいためもあり明確な傾向は見られなかった。一方、硫化物生成が注目される河口域底質においては2価の成分が重要だが、pyrite (FeS_2) が20-40cmの深さで最大値をとるという傾向がほぼ普遍的に見られ、複数の手法で確認された。このpyriteの分布に対して常磁性高スピニル2価の成分が相補的に変動するというのが一般的な傾向だが、風乾試料との比較や液体窒素温度測定との比較などにより、2価のFeの化学種をより詳細に分けることができる。その結果をまとめて模式的に表したものを見ると図3.45に示す。一般に深層部ほど風化が進行していることが元素分析の結果^{36), 37)}からも明らかになっているが、風化の際に起こる主な現象はケイ酸塩の加水分解である。ケイ酸塩の加水分解に伴いケイ酸塩と結びついていた Fe^{2+} が溶出するが、こ

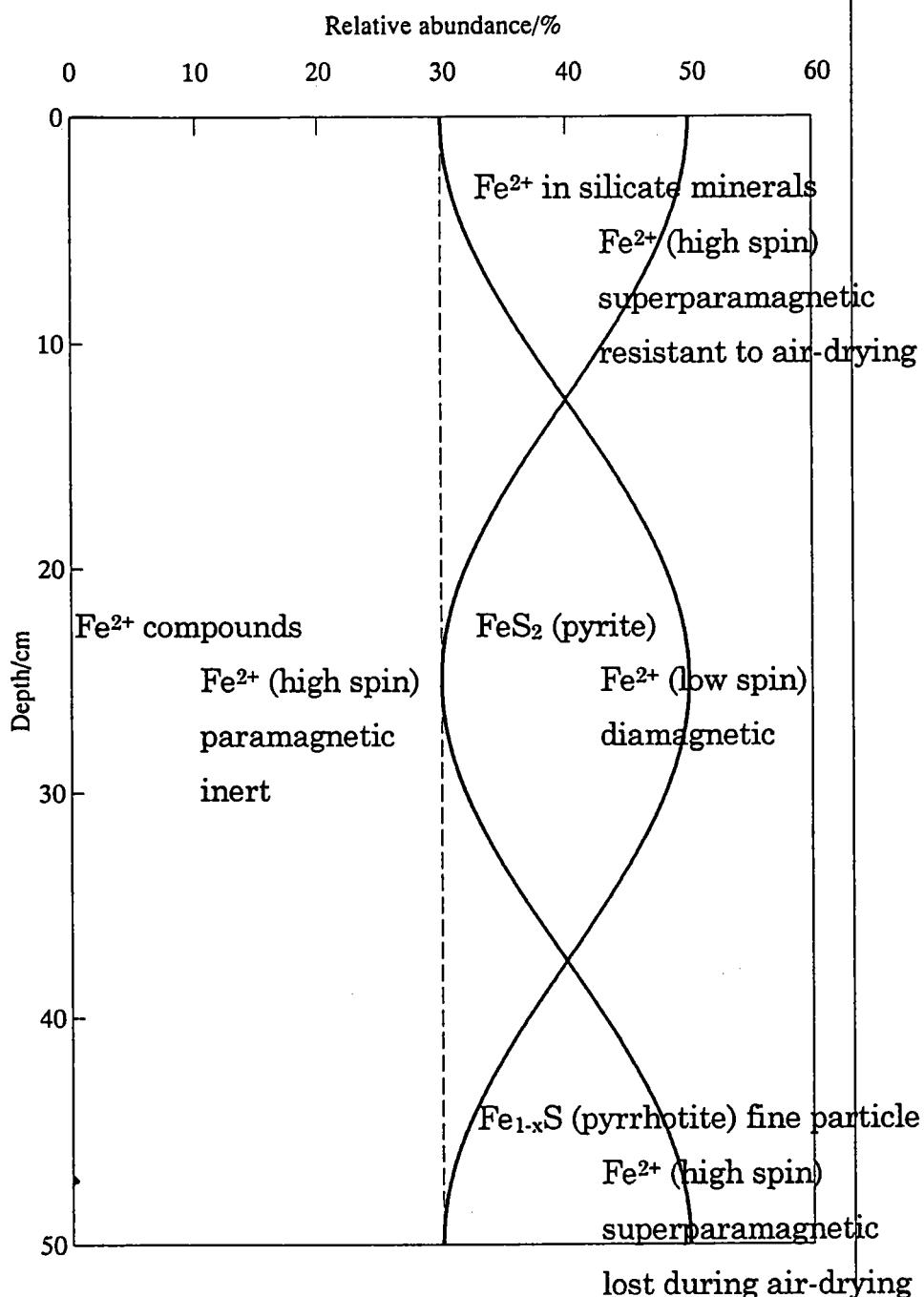
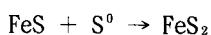


図3.45 多摩川河口域底質中に含まれる2価の
鉄化学種の垂直分布に関する模式図

の溶出した Fe^{2+} が中層部ではpyriteとして固定され、より酸化還元電位の低い深層部ではpyrrhotiteとして固定されていると考えられる。また、表層部から中層部にかけて減少するケイ酸塩と結びついていた Fe^{2+} 、および中層部から深層部にかけて増大するpyrrhotiteはともに微細な粒子である可能性がある。Feの存在下で硫酸還元菌を純粋培養すると、まずpyrrhotiteが生成されるが⁴⁰⁾、河口域底質深層部で見られるpyrrhotiteはこのような過程を経て生成されたpyrrhotiteである可能性が高い。一方、pyriteの生成機構は以下に示すような反応⁴¹⁾を考えられている。



ここで FeS はiron monosulphideを示しpyrrhotiteも含まれている。つまり、まずpyrrhotiteなどのiron monosulphideが沈殿し、それが単体硫黄と反応し、pyriteが生成すると考えられている。Pyriteの生成機構については必ずしも議論が決着を見ていないが、単体硫黄に限らずとも中間酸化状態の硫黄化合物がpyrrhotiteなどと反応してpyriteが生成されるのではないかと考えられる。多摩川河口域底質中の分布から考えると、中層部以深では硫酸還元菌の活動によりますpyrrhotiteが生成すると考えられる。しかし中層部は深層部に比べるとやや酸化的でもあるので中間酸化状態の硫黄化合物が存在し、これらがpyrrhotiteと反応してpyriteを生成している可能性がある。それに対し、深層部では中間酸化状態の硫黄化合物の供給が少なく、pyrrhotiteは還元的な状況でそのまま存在すると考えられる。一方、還元態の硫黄化合物と反応してこれらの硫化物を生成する鉄化合物は従来、 FeOOH などと考えられてきた。本研究で得られた結果は、これらの3価の鉄化合物が還元されて硫化物を生成している可能性を否定するものではないが、それよりもケイ酸塩の加水分解により溶出される Fe^{2+} が速やかに H_2S などと反応して生成される硫化物の方がほとんどであることを示しており、従来、考えられてきた反応機構に新たな知見を付加するものである。また、メスバウア一分光法と分別溶解法との比較から、メスバウア一分光法でpyriteのピーク位置を固定してフィッティングすることにより、分別溶解法に比べより簡便にpyriteの定量ができることがわかり、さらにメスバウア一分光法で風乾試料と比較することにより、分別溶解法に比べより簡便にpyrrhotiteなどが定量できる可能性が示された。このことは、今後、メスバウア一分光法がこれらの河口域底質の研究にとって重要な分析手段となる可能性を示している。

IV 硫酸還元菌による培養実験

4. 1 はじめに

4. 1. 1 本章の目的

本章では、鉄と、硫酸還元菌が生成する硫黄化学種がどのような反応をするのか、硫酸還元菌が底質中における鉄-硫黄系の反応機構にどのように影響しているかを解明することを目的とし、硫酸還元菌による培養実験を行った。底質中の鉄(II)化合物、特にpyriteの生成速度を測定する目的で培養実験を行った先行研究も見られる²⁸⁾が、底質全体を培養しているために複雑な混合物系になり、反応機構までは言及されていない。そこで本実験では、硫酸還元菌のみを鉄の存在下で純粋培養し、生成した鉄化合物の化学状態の変化を順次追跡することによって、その反応過程を明らかにしようと試みた。分析手段には、鉄化合物の非破壊状態分析法として優れた⁵⁷Feメスバウアーフィルタ法を主として用い、これを補う分析法としてXAFS法やX線回折法も利用した。また、これらの非破壊分析の後、生成物を酸分解して組成分析も行った。

4. 1. 2 Pyrite 生成過程

前章までに述べてきたように、多摩川河口域底質中では実際に、非晶質の硫化鉄(FeS)やpyrite(FeS₂)が生成されていることが、我々の研究により明らかになっている。ここでは、生成された硫化物が酸に溶け易くやや不安定な非晶質硫化鉄だけでなく、pHなどの変化にも安定な硫化鉱物pyriteである点に特に注目したい。悪臭の原因の一つとなっている硫化水素を硫化物として固定し、悪臭低減に寄与するという観点からは、pyriteの方がより確実であると考えられるからである。

このpyrite生成を無機化学的に考えてみると、通常pyriteを合成する際には数百度の高温で乾式合成を行うことが多い。水溶液中、しかも常温で無機的に合成するのはかなり困難である。にもかかわらず、河川底質のような穏和な条件下で、pyriteがどのようなプロセスを経て生成するのか、地球化学的、環境化学的に興味深い問題である。

速度論的にみると、pyrite結晶核が水溶液から直接形成されるよりも、非晶質硫化鉄が前駆体として生成し、溶液中の硫黄化学種(例えばポリチオン酸やチオ硫酸など)と反応してpyriteを生成する方が優位である、との報告がある⁴⁵⁾。25°Cの水溶液中において、pyriteは、非晶質硫化鉄(am. FeSと表記する)やmackinawite(FeS_{1-x})、greigite(Fe₃S₄)に比べて熱力学的には安定である⁴⁶⁾が、非晶質硫化鉄からpyriteが生成する反応の活性化エネルギーは大きく⁴⁷⁾、中性から弱アルカリ性の底質中においては、それほど速い反応とは言えない。

さらに、河口域底質中のpyriteは、統成作用により生成されたpyrite鉱石とは異なり、立方体の自形を取らず、framboidと呼ばれるμm単位のキイチゴ状の形態を取っている。無機的にframboidal

pyriteを合成した例も報告されているが³⁵⁾、この形態は一般に生物起源の証拠と考えられていた¹⁰⁾。

近年、生物が結晶性無機化合物を生成する、生体内鉱物化現象(biomimetic mineralization)が話題になっており、例えば、体内にmagnetite(Fe₃O₄)の微結晶を作る走磁性細菌などが知られている。結晶は、50~100nm程度の大きさの六角柱型や弾丸型、豆型の形態を取り、脂質二重膜に覆われて菌体内に存在する。このことから、結晶形成は遺伝子レベルで制御されると考えられ、現に鉄イオンの輸送を担うタンパク質を発現する遺伝子が見つかっている⁴⁸⁾。

このような観点から、微生物活動が関与することにより、河口域底質中では特異な無機化学反応が起こっている可能性も考えられる。あるいは、硫酸還元菌が硫酸イオンを還元していく途中に出現すると言われる⁴⁹⁾、様々な中間酸化状態の硫黄化合物(チオ硫酸イオン、亜硫酸イオンなど)が、底質中における反応に影響を与える可能性もある。

4.1.3 硫酸還元菌

植物や微生物は、アミノ酸や酵素などの細胞成分の合成材料として硫黄化合物を必要とする。硫黄化合物は硫酸塩として摂取され、還元されてシステインが合成される。この過程は同化的硫酸還元と呼ばれ、さらにシステインから種々の細胞成分が合成される。これに対し、有機物を分解する際の電子受容体として、硫酸イオンを利用する異化的硫酸還元を行う細菌も存在し、硫酸還元菌と総称されている⁵⁰⁾。種によって、炭素源として利用する有機物の種類が異なるが、乳酸、ピルビン酸の他、酢酸、プロピオン酸などが利用される。以下に、硫酸イオンを用いて種々の有機物を酢酸に酸化する反応を示す。



このような酢酸への酸化の途中にATP(アデノシン三リン酸)を生成し、エネルギー源としている¹⁰⁾。硫酸還元菌の生育には、酸化還元電位の低い環境が必要であり、また酸素は有害であるから、生息場所としては硫酸イオンと有機物が豊富にあり還元的な環境が適する。すなわち、海底質、河口域底質、低湿地などの他、水田土壤や富栄養化が進んだ湖沼などの人為的影響を多く受けた場所にも多く生息し、自然界に広く分布している⁵¹⁾。従って、硫酸還元菌は硫黄循環に大きな関わりを持ち、地球化学的に見ても重要な生物と言える。底質中のpyriteの含有量は有機物の量と正の相関があり⁵²⁾、この点からもpyrite生成に微生物が関わりを持つことが考えられる。

4. 2 実験

4. 2. 1 試料調製

(1) 硫酸還元菌の培養

培養実験に用いた硫酸還元菌は、東京・多摩川河口域底質中から分離した、*Desulfovibrio* sp. (図4. 1) である。培地の組成は表4. 1のとおり⁵¹⁾で、溶液ⅠとⅢは水酸化ナトリウム水溶液でpH7.4に、溶液Ⅱは硫酸酸性に調整し、オートクレーブ(120°C、2気圧)で滅菌した後、三液を混合した。この液体培地中に硫酸還元菌を一定量(2×10^7 cells/10mL)接種し、培養試験管全体を、脱酸素・炭酸ガス発生剤アネロパック(三菱ガス化学)と共に空気を通さないパウチ袋(三菱ガス化学)に入れて嫌気的条件に保ち、30°Cのインキュベーター中で培養した。

このようにして数日～数ヶ月間培養した後、培養液中に生成した沈殿を遠心分離(3000rpm、10分)し、-80°Cで凍結して生物活性を止めた。測定中の空気酸化を防ぐため、沈殿を、空気を通さないパウチフィルムで密封し、メスバウア一分光法及びX A F S法測定用試料とした。

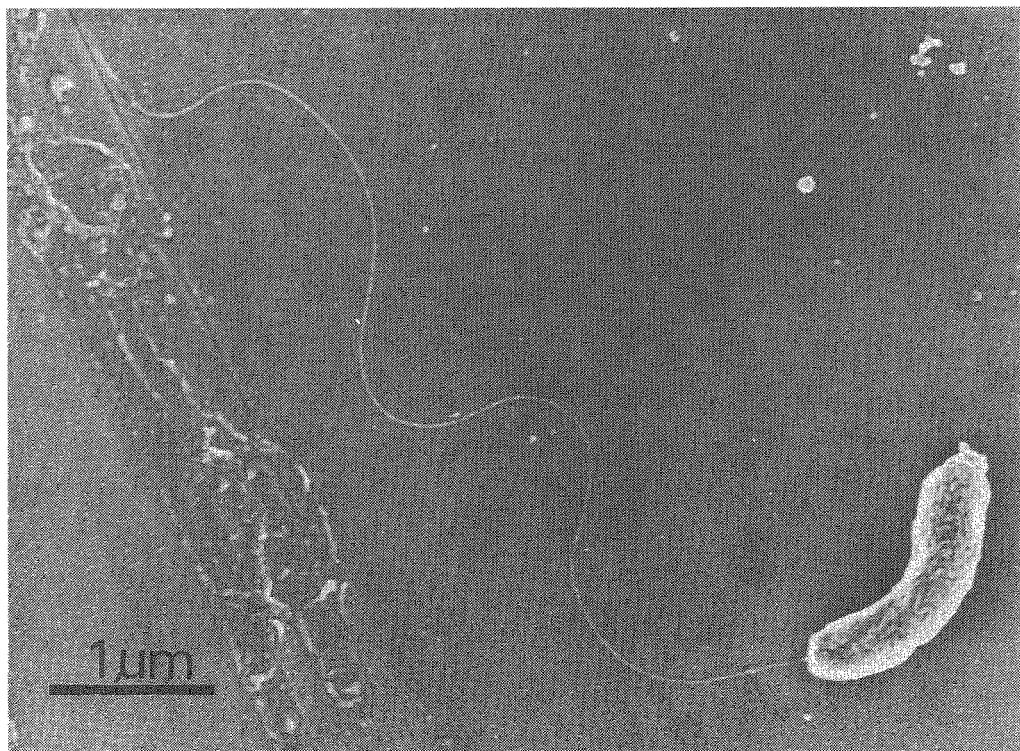


図4. 1 多摩川河口域底質中から分離した硫酸還元菌 (*Desulfovibrio* sp.) の電子顕微鏡写真 (SEM像)

表4.1 硫酸還元菌用培地

溶液 I : 蒸留水980ml

K ₂ HPO ₄	0.5g
NH ₄ Cl	1.0g
Na ₂ SO ₄	1.0g
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0.1g
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.0g
乳酸ナトリウム	3.5g
酵母エキス	1.0g

溶液 II : 蒸留水10ml

FeSO ₄ ·7H ₂ O	1.0g (Fe:200ppm)
--------------------------------------	------------------

溶液 III : 蒸留水10ml

チオグリコール酸ナトリウム	0.1g
アスコルビン酸	0.1g

(2) 培養条件の検討 — 培地の鉄濃度

硫酸還元菌の生育には本来鉄は不要だが、通常の培養でも鉄をある程度含む培地を用いて、硫化鉄の黒色沈殿により硫酸還元菌を他の細菌と識別している。ところで、メスバウア一分光法の測定には試料中に鉄が1~10mg程度含まれている必要があるが、この通常の培地の鉄濃度では、試料中の鉄は最大でも0.4mgにしかならない。そこで、試料量を増やすため培地中の鉄濃度を上げることを考え、その際に菌の増殖速度に悪影響がないことを確認する予備実験を行った。

菌量測定には、まず一定期間培養した試料から培養液の一部を取って、生理食塩水で適当に希釈した。この溶液を血球計算板上にのせ、一定体積当たりの菌体数を位相差顕微鏡(400倍)にて計数し^{5,3)}、その経時変化から菌量増殖曲線を求めた。比較した培地の鉄濃度は、通常の培地の40ppmに対しそれぞれ2倍、5倍にあたる80、200ppmで、個々の培地中でそれぞれ硫酸還元菌を培養し、各培地における硫酸還元菌の増殖速度を測定した。その結果、菌量は培養開始5日後くらいに最大となり、その後ほぼ一定の値で推移したが、その値は鉄濃度によりほとんど差はなかった(図4.2)。すなわち、鉄濃度を上げても菌の増殖に悪影響はないことがわかったので、以後の培養実験には200ppmの濃度を採用した。

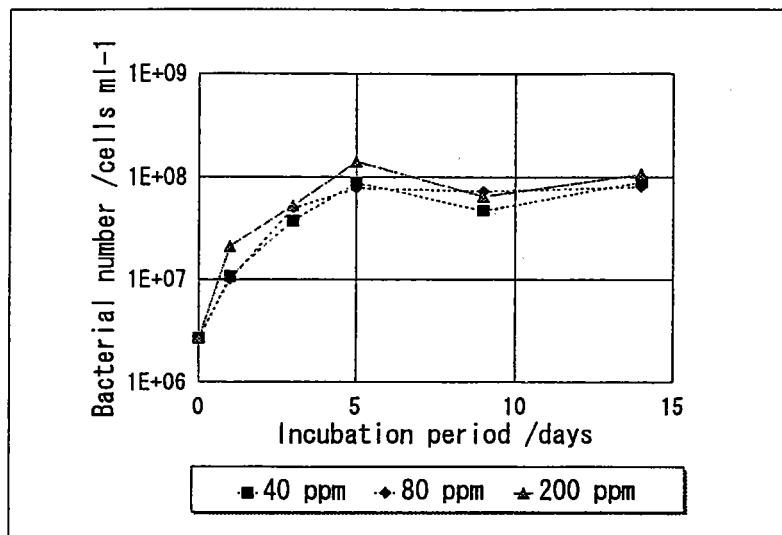


図4.2 菌量増加曲線（培地中の鉄濃度：40、80、200ppm）

(3) 硫化物の熟成

培養実験におけるコントロール（菌を接種しない培地を同条件下、同期間静置したもの）では硫化物イオンが生成されないため、これとは別に、無菌的条件下で生成した硫化物は、30°Cにおける水溶液中でどのように変化するかを比較するため、無菌的に硫化物沈澱を同条件下（30°C、嫌気的条件）で熟成させた試料を調製した。この時に用いた溶液を以下に示す。

A液 : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.01 g + 0.001N H_2SO_4 10ml

B液 : 培地（表4.1参照） 10ml

C液 : $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 1 mg + 0.1N NH_3 0.1ml

B、C両液はオートクレーブ、A液は加熱による酸化を防ぐため濾過（孔径0.45μmのミリポアフィルター）にて滅菌後、A、B液それぞれにC液を混合した。A+Cは、純粋に鉄(II)イオンと硫化物イオンの反応のみを追跡するため、B+Cは、これに培地中の他成分が与える影響を考慮するための比較実験である。硫化物沈澱は混合直後に生成し、この時の各溶液のpHは、

A + C : 5.4

B + C : 6.2

であった。硫酸還元菌を培養した培養液では、pHは5～6の間を取ることがわかっており、熟成でもこれと近い値を取るようpHを調整したものである。これらの沈澱を含む溶液を、培養実験と同様に、30°C、嫌気的条件下で数週間熟成させた後、パウチフィルムで密封しメスバウアー測定を行った。

4.2.2 非破壊状態分析

(1) X線粉末回折法

培養生成物中にどのような結晶成分が含まれるか、あるいは、非晶質であるのかを確かめるため、粉末法³⁴⁾により、真空デシケーター中で乾燥した培養生成物のX線回折パターンを測定した。測定は理学電機社製RAD-3C型X線回折装置を用い、試料を無反射Si板上に塗布して行った。印加電流は40kV・20mA、対陰極にはCu、フィルターにはNiを用いた。

(2) XAFS法

培養生成物の化学状態分析の一貫として、試料に含まれる鉄周囲の配位環境についての知見を得るために、XAFS法(X-ray Absorption Fine Structure)による測定を行った。XAFS法とは、X線吸収スペクトルに現れる振動の微細構造から、吸収原子周辺の局所構造に関する情報を得る分析法である。なお本法の原理については、本報告書の第Ⅲ章(3.2.3)を参照されたい。

(3) ^{57}Fe メスバウアー分光法

XAFS法のうち、XANESからは鉄原子の化学状態に関する知見を得ることができるが、本実験で用いた混合物系の場合、スペクトルは各成分の平均として表されるため、得られる情報に限りがある。そこで、混合物系でも各成分を分離して観測できる、 ^{57}Fe メスバウアー分光法による測定を行った。本法の原理及びスペクトルの解釈の仕方については、本報告書の第Ⅲ章(3.2.1)を参照されたい。

本実験では、実試料として、様々な培養期間の硫酸還元菌培養生成物及び硫化鉄熟成実験による生成物を、また、標準試料として実験室系で合成した硫化鉄沈殿と、天然鉱物のpyrrhotite(日立鉱山)及びpyrite(ペルー産)を測定した。メスバウアー分光法用の試料は、固体状態をとっていることが必要であるため、培養生成物等の測定は、クライオスタットを用いて、液体窒素で試料を80Kに保って行った。

4.2.3 湿式元素分析

(1) 試料の酸分解

不定比組成の化合物を分析するには、以上のような状態分析だけでは不十分であり、組成についての情報も欠かせない。そこで、培養生成物の湿式元素分析を行った。

真空デシケーター中で乾燥した硫化物試料約20mgに6N塩酸を加えて窒素気流中で1時間加熱溶解し、発生した硫化水素を0.1M酢酸亜鉛-0.3%酢酸溶液で捕捉(図4.3)、硫化物イオンをヨウ素滴定法により定量した⁵¹⁾。硫化水素の捕捉容器は2つ連結したが、2番目の捕捉溶液中の硫化物イオンの量は、1番目の溶液中のそれに対し2~3桁少なく、捕捉容器は2つで十分と判

断した。酸溶液は濾過後0.1N塩酸にて定容として、鉄及び硫酸イオンの定量に用いた。また、塩酸に不溶の残留物があった場合は、洗浄後さらに王水中で加熱溶解した後蒸発乾固し、0.1N塩酸に溶解、定容として、同様に鉄・硫酸イオンを定量した。図4.4に組成分析のフローチャートを示す。

Pyrrhotiteでは塩酸分解後、不純物のpyriteと思われる不溶成分が少量残ったため、これを王水分解した。この塩酸不溶・王水可溶成分の鉄と硫酸イオンのモル比はほぼ1:2となり、少なくとも鉄と硫酸イオンの定量に関しては、妥当な分析法であることが保証された。しかし、培養生成物では塩酸に不溶の硫化物は認められず、培地中の他成分(リン酸塩や硫酸塩、酸化物など)がごく微量残った程度であったため、王水分解は行わなかった。

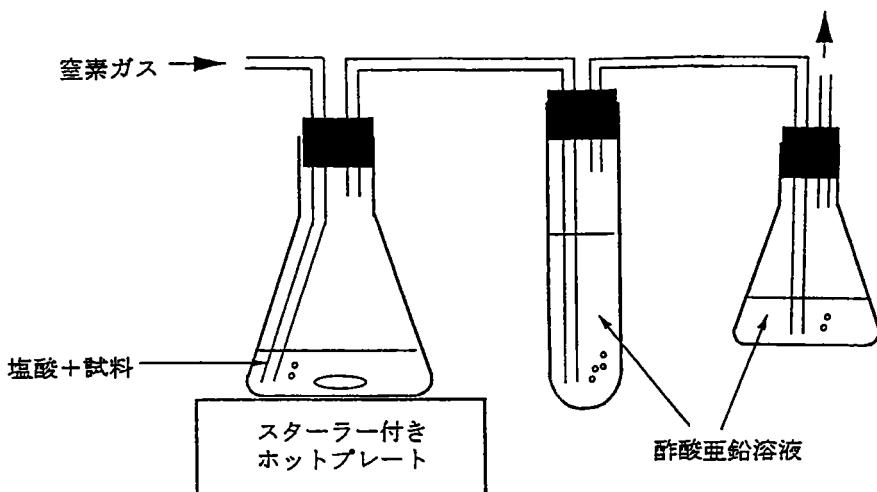


図4.3 塩酸分解装置模式図

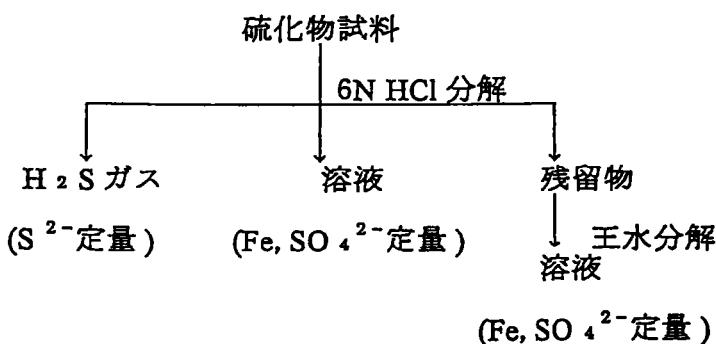


図4.4 組成分析フローチャート

(2) 鉄の定量 — I C P - A E S 法

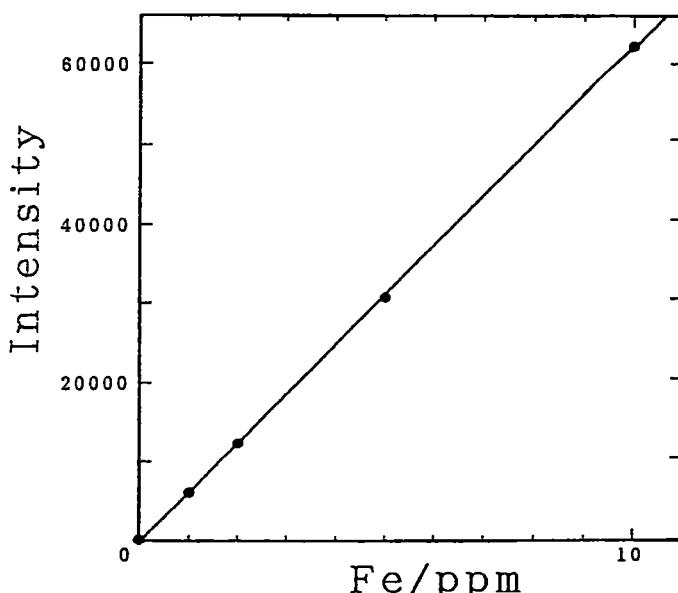
酸分解溶液中の鉄濃度を、 I C P - A E S 法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy) により測定した。Arガスに高周波電流をかけて電離させたArプラズマ中に溶液試料を噴霧し、試料中の各元素を原子化、イオン化させると、各元素に特有の波長の紫外光を発生する。これをエシェル回折格子を用いた分光器に通し、光電子増倍管で検出して定量分析を行う^{3,2)}。ここでは、塩酸分解溶液試料を0.1N硝酸で希釈し、セイコー電子工業製 I C P - A E S 分析装置SPS-7700にて測定を行った(分析条件：表4. 2)。検量線は、原子吸光用標準液を適当に希釈した溶液を用いて作成し(図4. 5)、これに基づいて鉄を定量した。

表4. 2 I C P - A E S 法分析条件

分析線： Fe イオン線 260nm

積分時間： 5秒

積分回数： 3回



$$y = -1.24 \times 10^2 + 6.21 \times 10^3 x$$
$$r = 0.99996$$

図4. 5 I C P - A E S 法による鉄検量線

(3) 硫酸イオンの定量 — イオンクロマトグラフィー

酸分解溶液中の硫酸イオン濃度を、イオンクロマトグラフィーにより測定した。

液体クロマトグラフィーは、イオン交換樹脂などの固定相に試料を担持させたところへ、緩衝溶液などの溶離液を移動相として流し、固定相に対する吸着力の差を利用して各物質を分離する分析法の総称である。分離された各物質を分光光度計、電気伝導度などの各種検出器で順次検出し、定量する。現在では、溶離液に高圧をかけて高速で溶離、分析する高速液体クロマトグラフィー（HPLC : High Performance Liquid Chromatography）が一般的である⁵⁵⁾。本研究で用いたのは、イオン交換容量の低い陰イオン交換樹脂を分離カラム、イオン交換容量の高い強酸性陽イオン交換樹脂を除去カラムとして連結した、サプレッサ型イオンクロマトグラフィーと呼ばれるものである。分離カラムで分離された試料中の各陰イオンを溶離液で溶出した後、溶離液中の強電解質を除去カラムで除去し、目的イオンのみを電気伝導度計で検出する⁵⁶⁾。

イオンクロマトグラフィーの測定は、DIONEX社製イオンクロマトグラフィーSeries 2000iにより行った。分析条件を表4. 3に示す。

表4. 3 イオンクロマトグラフィー分析条件

ガードカラム：	H P I C - A G 4 A
分離カラム：	H P I C - A S 4 A
溶離液：	1.8mM Na ₂ CO ₃ + 1.7mM NaHCO ₃
サプレッサ：	陰イオン用マイクロメンブレン (AMMS)
再生液：	25mM H ₂ SO ₄
再生液流速：	3mL/min
流速：	2.0mL/min
温度：	室温
温度補償値：	1.7% / °C
検出系：	電気伝導度計 (レンジ: 10 μ S)
サンプルループ容量：	50 μ L

今回測定した酸分解溶液試料には、妨害イオンを除去する前処理を行った。鉄は、アルカリ性溶離液で水酸化物沈殿を作り、カラムに詰まる恐れがあるので、陽イオン交換樹脂H型Dowex 50W X8-100に通し除去した。さらに、大量に存在すると硫酸イオンのピークと分離が困難な、塩化物

イオンを除去するため、硝酸銀でAg型にした樹脂に通した。カラム洗浄液で希釈された溶液試料を加熱濃縮して、イオンクロマトグラフィー用の試料とした。硫酸イオン標準液を用いて調べた硫酸イオンの回収率は約90%であった。

硫酸イオンのピークは、試料の塩化物イオン濃度、pHにより変動があるものの、概ね保持時間5～8分の位置に現れた。塩酸分解溶液では、陽イオン交換樹脂で前処理をしてもなお塩化物イオンのピークがかなり大きかったが、硫酸イオンのピークとの分離は可能であり（図4.6）、ピーク面積強度から硫酸イオンを定量した。

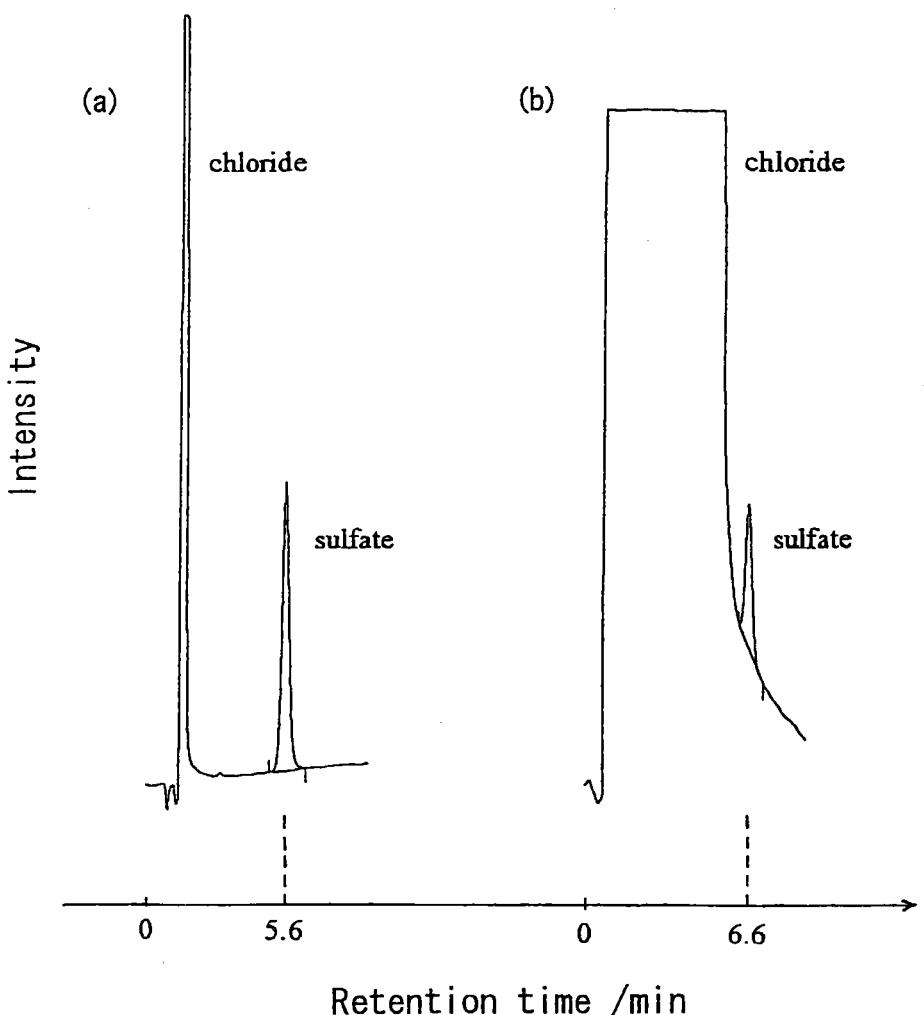


図4.6 クロマトグラム

(a)硫酸イオン標準液 10ppm

(b) 7日間培養生成物の塩酸分解溶液

4. 3 結 果

4. 3. 1 培養実験

調製した直後の培地には、少量の淡黄色沈澱が含まれているが、培養開始後 3 日くらいで黒色沈澱が生成し始め、5 日で試験管壁にも黒色沈澱が多量に付着した（図4. 7）。この黒色沈澱は、培養期間が長くなるにつれ次第に粒度が大きくなつた。なお、ここでは培地沈澱を培養期間 0 日の試料と同等と見なし、以後の分析で扱つた。

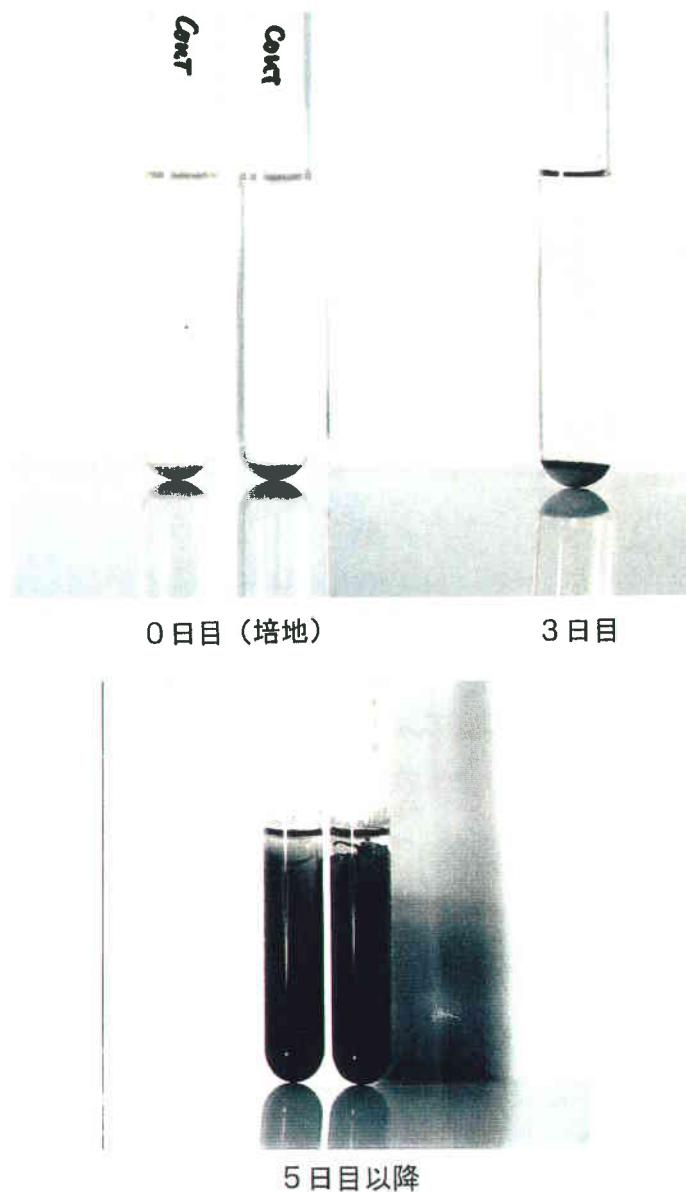


図4. 7 培養生成物の外観

4.3.2 非破壊状態分析

(1) X線粉末回折法

図4. 8に、pyrite、pyrrhotite及び63日間培養生成物のX線回折パターンを示す。メスバウア一分光法の標準物質として用いたpyrite、pyrrhotiteの回折ピーク位置は、Mineral Powder Diffraction File (1986)⁴³⁾のデータとよく一致した。また、pyrrhotiteにはpyriteのピークも見られ、pyriteが不純物として混入していることがわかった。このことは、後述のメスバウア一分光法においても確認された。一方、培養生成物では、多くの結晶で最強回折線の現れる20~50° (= 2θ) の範囲にも回折ピークは特に見られず、生成した沈澱はX線的に非晶質であることがわかった。

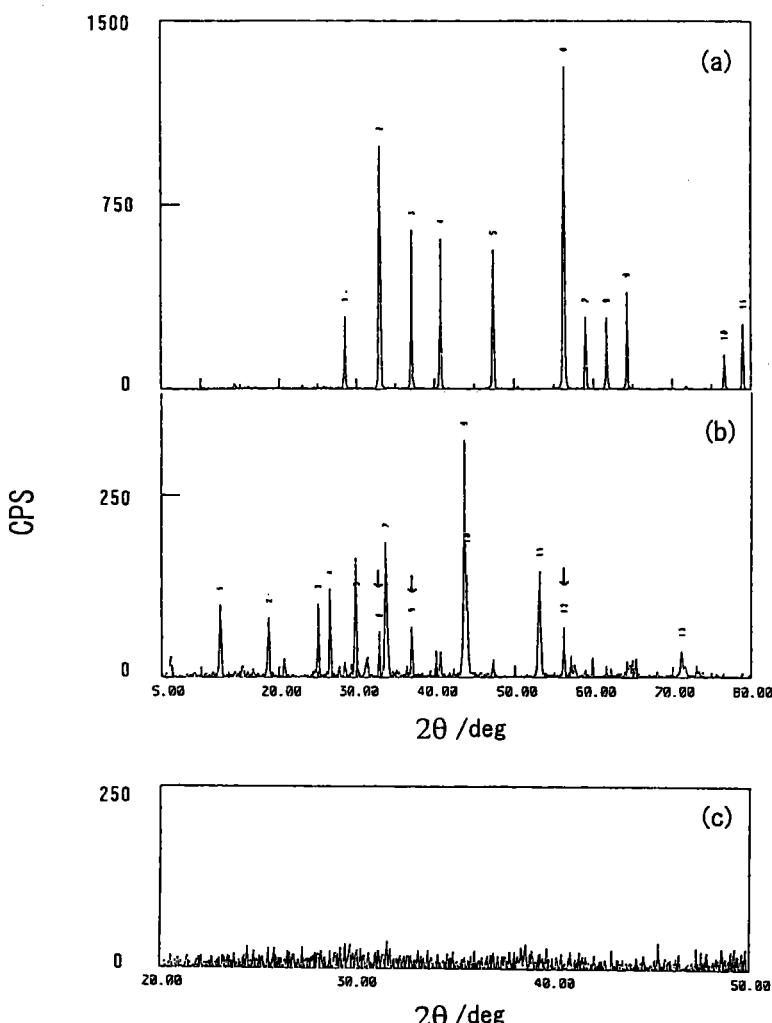


図4.8 X線回折パターン

(a)pyrite (b)pyrrhotite (↓印: pyriteによる回折線) (c)63日間培養生成物

(2) EXAFS法

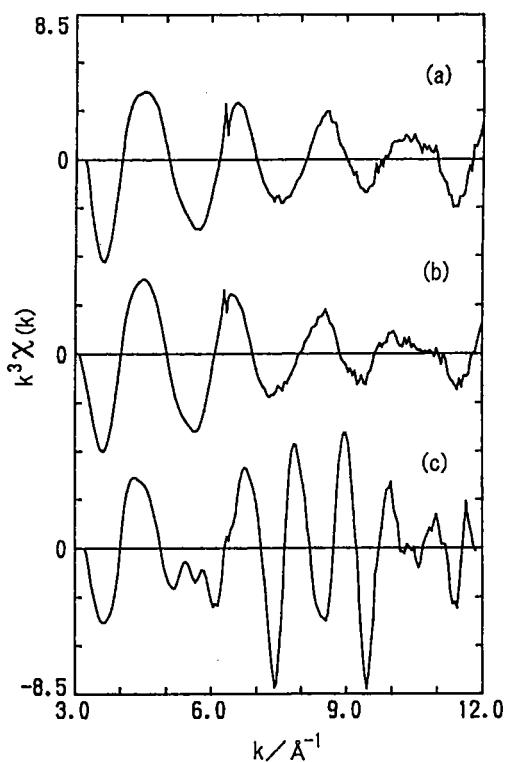
EXAFS振動は、いくつもの近接原子による散乱の影響が複雑に重なり合ってできたものであり、解析によりそれを分離、抽出する必要がある³³⁾。そこで第一に、X線吸収スペクトルからEXAFS振動を抽出し、フーリエ変換により動径分布関数を得た。図4. 9・4. 10Aに、抽出したEXAFS振動($\chi(k)$ 曲線)を示す。中心原子と第一近接原子との間の相互作用による振動に、第二・第三近接原子との相互作用の振動が重なり合い、複雑な波形となっていることがわかる。また、図4. 9・4. 10Bに示した動径分布関数F(R)を見ると、hematite(図4. 9B(c))、pyrite(図4. 10B(c))では3～4 Å付近に見られる第二近接原子の鉄のピークが、培養生成物には見られず、培養生成物は非晶質であるとのX線回折法の結果を支持する。

次いで、第一近接原子のピーク部分を逆フーリエ変換して、第一近接原子による振動構造のみを抽出した。図4. 11・4. 12は1.5～2 Å付近に現れた第一近接原子ピーク(図4. 9・4. 10Bに矢印で示した範囲)の逆フーリエ変換により得られた $\chi(k)$ 曲線である。この $\chi(k)$ 曲線の形状は、近接原子種により変化することが既知である。本研究で用いたhematiteとpyriteの $\chi(k)$ 曲線の形状の違いは、鉄-酸素、鉄-硫黄の相互作用の違いを反映していると考えられた。また、これらの形状を比較すると、培地や、まだ反応の進んでいない2日間培養生成物(図4. 11(a)(b))では、hematite($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)(図4. 11(c))と似た形状を、9日、63日目の黒色生成物(図4. 12(a)(b))では、pyrite(図4. 12(c))と似た形状を取っていることがわかる。従って、鉄の第一近接元素は、培地及び2日間培養生成物では酸素、9日・63日間の生成物では硫黄と推定された。この結果より、5日目から現れた黒色の培養生成物は鉄-硫黄化合物であることが確認された。

通常、この振動構造をさらに最小自乗法により理論曲線にフィットし、配位数や結合距離などの構造パラメーターを決定するが、ここでは実測の振動構造を抽出し、形状を比較するのみにとどめた。

メスバウア一分光法は、鉄原子核の電子状態や原子配置のわずかな変化に敏感な一方で、隣接原子に関する情報は直接は得られない。この点で、EXAFS法を相補的に用いれば、試料の同定に有効な助けとなる。メスバウアーパラメーターの近い物質がいくつもあり同定が困難な場合に、EXAFS法からメスバウアー核の第一近接元素がわかれば、候補をしぼることができる。これは特に、環境試料などの多成分系試料について、特定の元素をターゲットに状態分析を行う際に重要なことである。培養生成物についても、EXAFS法を適用することにより酸化物の可能性を否定することができた。

A

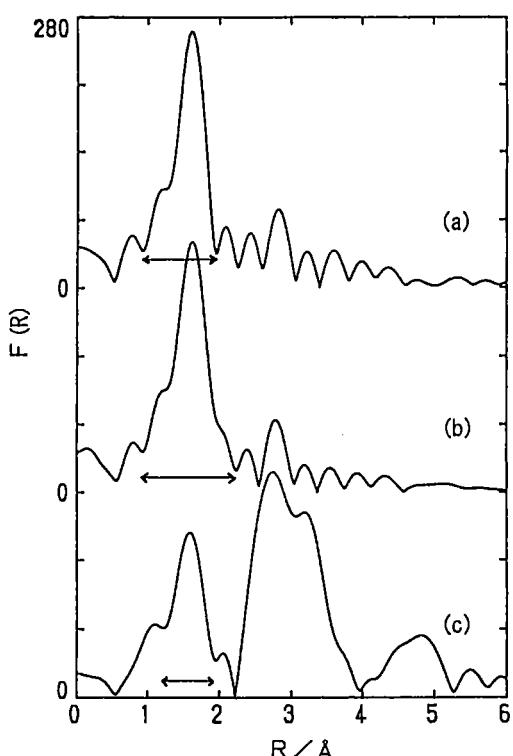


(a)培地

(b)2日間培養生成物

(c)hematite

B



(a)培地

(b)2日間培養生成物

(c)hematite

図4.9 A : $\chi(k)$ 曲線と B : 動径分布関数 $F(R)$

(B図に逆フーリエ変換の範囲を示す)

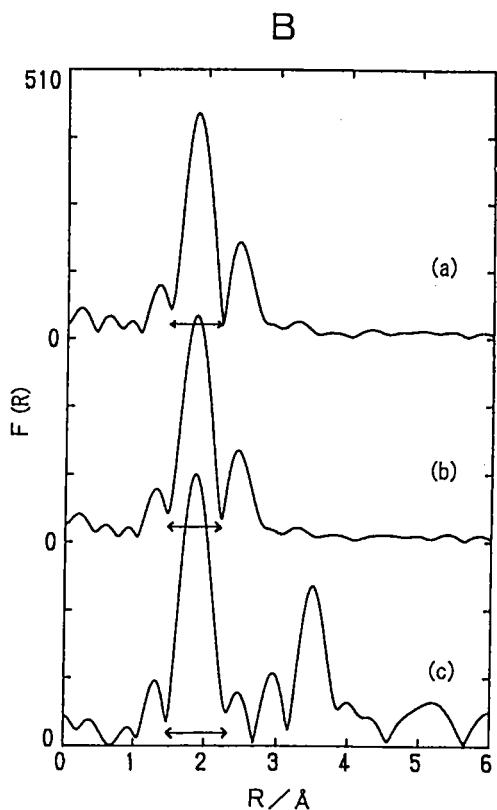
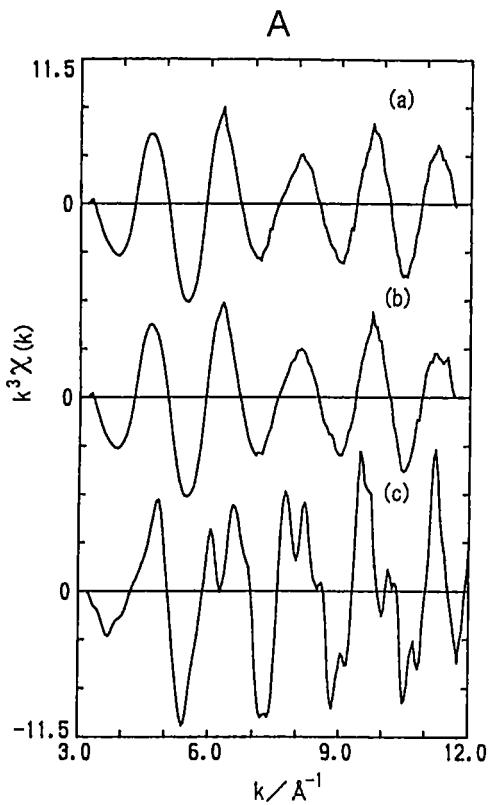


図4.10 A : $\chi(k)$ 曲線と B : 動径分布関数 $F(R)$

(B図に逆フーリエ変換の範囲を示す)

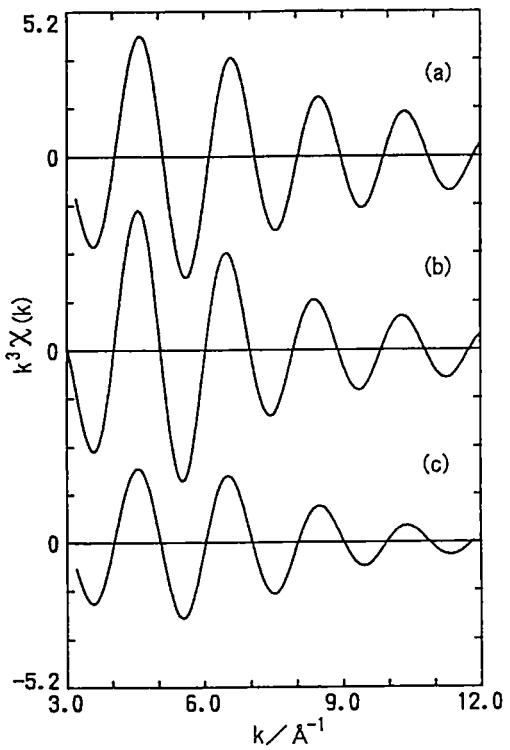


図 4.11 逆フーリエ変換により得た $\chi(k)$ 曲線
 (a) 培地
 (b) 2 日間培養生成物
 (c) hematite

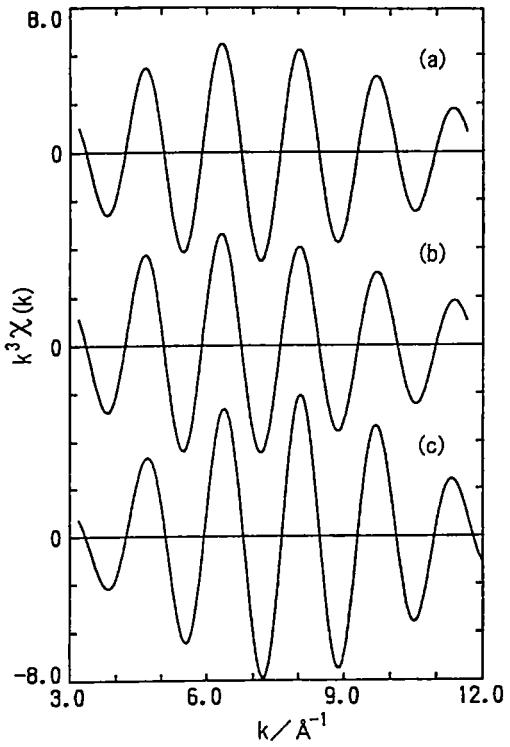


図 4.12 逆フーリエ変換により得た $\chi(k)$ 曲線
 (a) 9 日間培養生成物
 (b) 63 日間培養生成物
 (c) pyrite

(3) ^{57}Fe メスバウア一分光法

(3)- I 培養生成物

得られたスペクトルから、最小自乗カーブフィッティングによりメスバウアーパラメーターを求めた。その結果をまとめて表4. 4・4. 5に示す。

表4. 4-1 培養生成物のメスバウアーパラメーター (80K)

培養期間	%	$\frac{\delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{\Delta E_q}{\text{mm/s}}$	$\frac{H_i}{\text{kOe}}$	化学種
培地(0日)	96(1) 4(1)	0.50(1) 1.53(1)	0.71(1) 2.43(3)	— —	phosphate sulfate
1 日	84(3) 16(3)	0.52(1) 1.30(3)	0.65(2) 2.83(6)	— —	phosphate sulfate
3 日	79(2) 21(2)	0.50(1) 1.31(2)	0.66(1) 2.94(3)	— —	phosphate sulfate
5 日		0.47(2)	-0.18(3)	290(1)	
9 日		0.53(1)	-0.23(2)	291(1)	
Cont(7週)	91(2) 4(1) 4(2)	0.49(1) 1.56(2) 0.54(1)	0.69(3) 2.47(4) 0.09(3)	— — —	phosphate sulfate

() 内に最小桁に対する誤差を示す。

図4.13に培養期間の異なる各試料のスペクトルを、図4.14に標準物質のスペクトルを示す。培地中の沈澱(図4.13(a))は、high spin 3価のダブレットを示し、メスバウアーパラメーターからリン酸鉄(Ⅲ)(図4.14(a))と推定された。3日間培養生成物(図4.13(b))では、これとほぼ同様のスペクトルを示し、反応がほとんど進んでいないことがわかった。これに対し、5日間培養生成物(図4.13(c))では、何組かのセクステットが重なり合ったスペクトルが得られた。パラメーターからこの物質は、不定比組成硫化物のうち、硫黄／鉄の比が1よりわずかに大きいpyrrhotite*¹ (Fe_{1-x}S)と推定された。9日目(図4.13(d))までの生成物はこれと同様のスペクトルを示し、特に変化は見られなかった。これらのメスバウアーパラメーターは、標準試料として測定したpyrrhotite結晶(図4.14(d))のものと完全に一致するわけではないが、EXAFS法の結果より鉄の配位子が硫黄であることは確かであり、数組のセクステットが重なるスペクトルの形状と、

表4.4-2 培養生成物のメスバウアーパラメーター(80K)
(sextet成分のパラメーターを固定してフィット)

培養期間	%	$\frac{\delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{\Delta E_q}{\text{mm/s}}$	$\frac{H_i}{\text{kOe}}$	化学種
9日	28(1)	0.50(1)	-0.24(1)	312(1)	pyrrhotite
	49(1)	0.46(1)	-0.17(1)	278(1)	
	10(1)	0.46(1)	-0.36(2)	232(1)	
	12(1)	0.46(1)	0.35(5)	226(1)	
14日	36(1)	0.50	-0.25	313	pyrrhotite
	43(1)	0.46	-0.16	278	
	3(1)	0.46	-0.33	232	
	9(1)	0.46	0.33	227	
	8(1)	0.49(1)	-	-	mackinawite
35日	24(1)	0.50	-0.25	313	pyrrhotite
	49(1)	0.46	-0.16	278	
	7(1)	0.46	-0.33	232	
	13(1)	0.46	0.33	227	mackinawite
	5(1)	0.50(4)	-	-	
	3(1)	0.41(2)	0.36(6)	-	
63日	24(1)	0.50	-0.25	312	pyrrhotite
	27(1)	0.46	-0.16	278	
	9(1)	0.46	-0.33	232	
	32(1)	0.46	0.33	226	mackinawite
	5(1)	0.58(2)	-	-	
	3(1)	0.23(3)	0.21(3)	-	
126日	20(1)	0.50	-0.25	313	pyrrhotite
	45(1)	0.46	-0.16	278	
	8(1)	0.46	-0.33	232	
	11(1)	0.46	0.33	227	(mackinawite)
	1(1)	0.29(5)	-	-	
	15(1)	0.43(1)	0.47(2)	-	
189日	23(1)	0.51	-0.25	312	pyrrhotite
	41(1)	0.46	-0.17	278	
	7(1)	0.46	-0.33	232	
	10(1)	0.46	0.33	226	mackinawite
	12(1)	0.44(1)	-	-	
	7(1)	0.45(1)	0.63(9)	-	

() 内に最小桁に対する誤差を示す。

表4.5 標準物質のメスバウアーパラメーター(80K)

	%	$\frac{\delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{\Delta E q}{\text{mm/s}}$	$\frac{H_i}{\text{kOe}}$
am. FeS		0.50(1)	—	—
pyrite		0.41(1)	0.63(1)	—
pyrrhotite	37(1)	0.85(1)	0.07(1)	318(1)
	29(1)	0.82(1)	0.05(1)	273(1)
	20(1)	0.84(1)	-0.09(1)	347(1)
	14(1)	0.78(1)	0.19(1)	234(1)
文献値				
greigite ⁵⁷⁾	33	0.37	0.00	317
	67	0.70	-0.06	329
mackinawite ⁵⁸⁾		0.55	—	—

() 内に最小桁に対する誤差を示す。

磁気分裂幅が近いことから、pyrrhotite以外に該当物質はないと判断した。Pyrrhotiteのメスバウアーパラメーターは、組成 (Fe_{1-x}S の x 値) によって変化し、おおまかには、格子欠陥が増加すると異性体シフトは微減、四極分裂、磁気分裂は減少する傾向にある⁵⁹⁾。結晶度の低い、微結晶である培養生成物にもこの傾向があてはまると言えれば、生成物は格子欠陥の相当多いpyrrhotiteと考えられる。

一方、無菌的な条件で鉄(II)イオンと硫化物イオンから無機的に生成された、一般に硫化鉄と呼ばれている非晶質沈殿はシングレットを示し(図4.14(b))、その異性体シフトは、硫黄／鉄比が1よりわずかに小さい不定比組成硫化物、mackinawite⁶¹ (FeS_{1-x}) とほぼ一致した(表4.5)。すなわち、硫化鉄沈殿は、局所的にmackinawiteの構造を取っていると言える。このことから、硫酸還元菌の培養による生成物は、無菌的に生成される硫化鉄沈殿とは明らかに異なる物質であり、硫酸還元菌により生成された硫化物イオンが、鉄と無機的に反応すると単純に考えただけでは説明できないことがわかった。

次に、図4.15に長期培養生成物のスペクトルを示す。14日間培養生成物(図4.15(a))では、9日目までと同様のセクステットの他に、新たなシングレットまたはダブルットが出現した。スペクトルの形状が複雑なため、フィッティングは、セクステット成分のパラメーターを9日目の生成物のスペクトルと同じものに固定し、その他の成分のみに自由度を与えて行った。その結果、14日目に出現したピークはmackinawiteのシングレットと同定された。さらに、35日目(図4.15(b))には第3の成分(ダブルット)が現れ、培養期間が長くなるにつれてそのパラメーターが変化し、

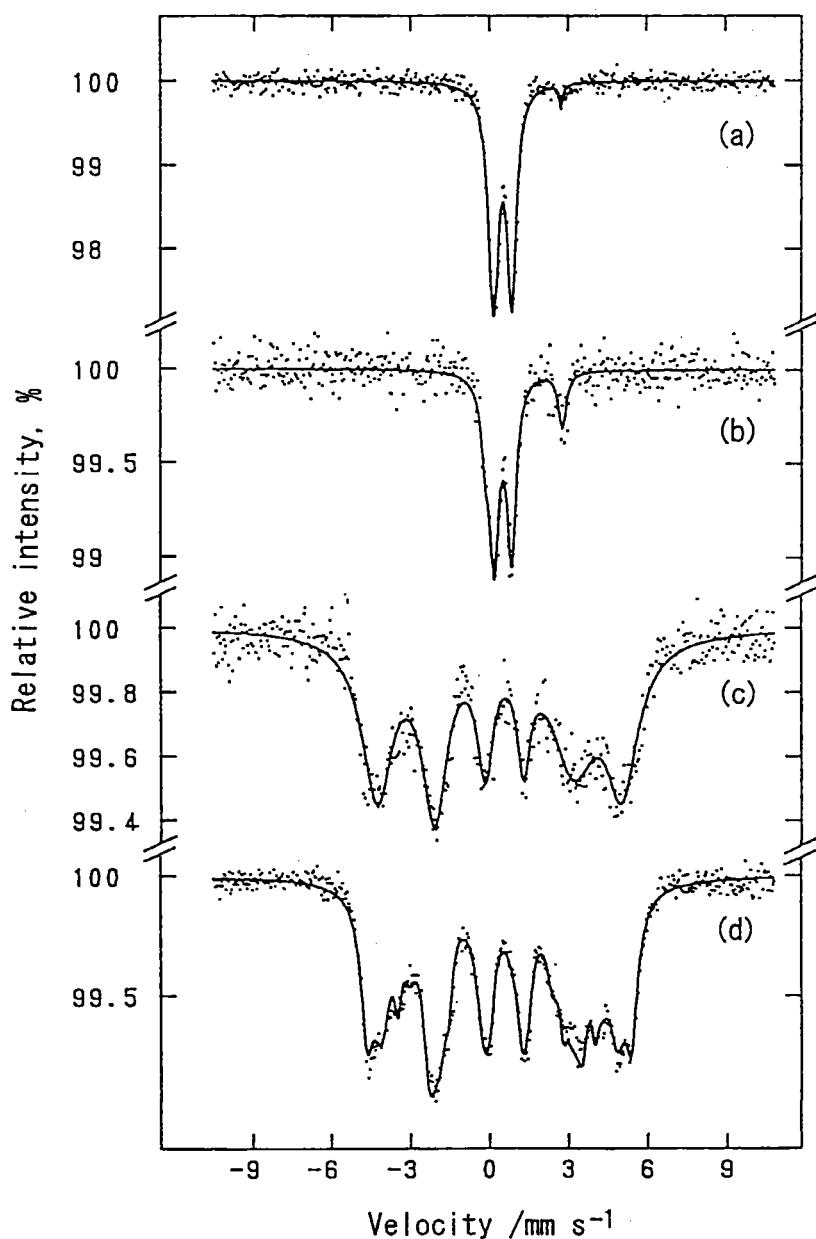


図 4.13 培養生成物のメスバウアースペクトル I

- (a) 培地
- (b) 3 日間培養生成物
- (c) 5 日間培養生成物
- (d) 9 日間培養生成物

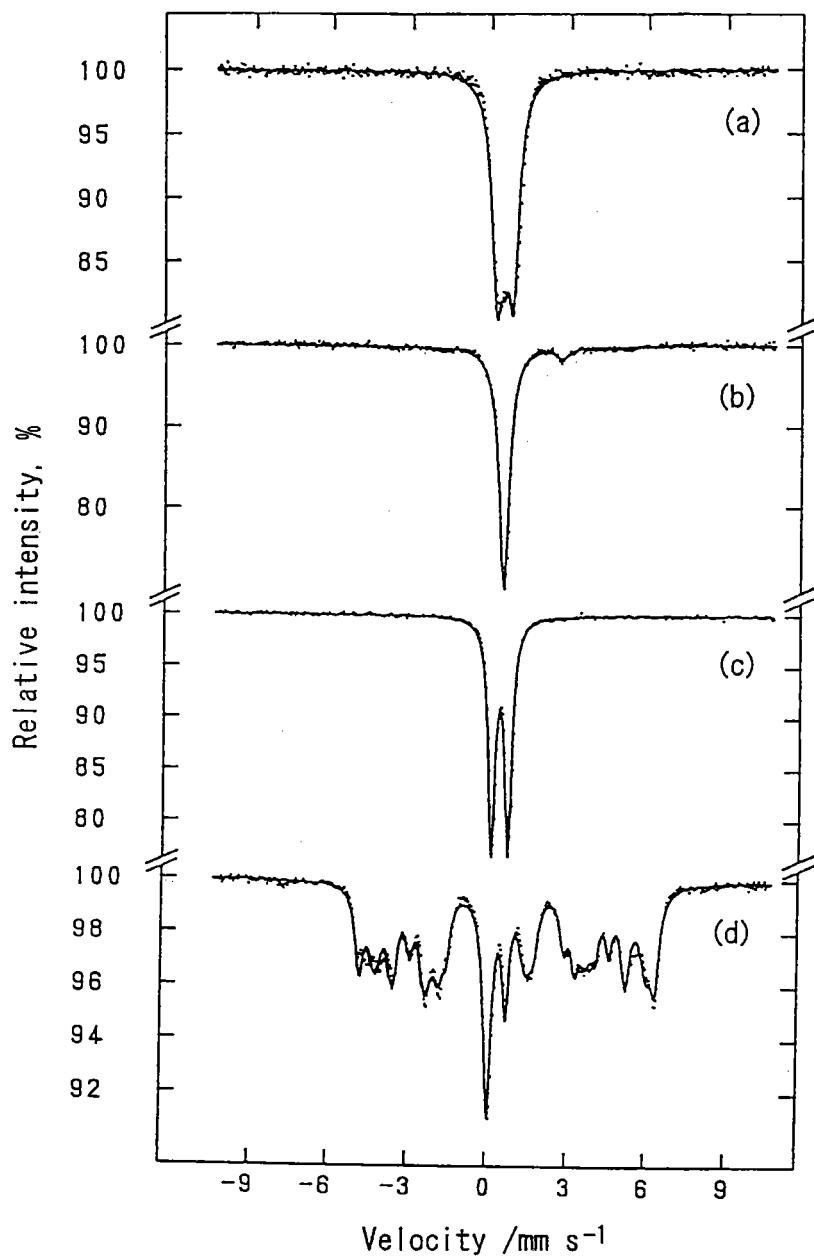


図4.14 標準物質のメスバウアースペクトル

(a)FePO₄

(b)am. FeS(mackinawite)

(c)pyrite

(d)pyrrhotite

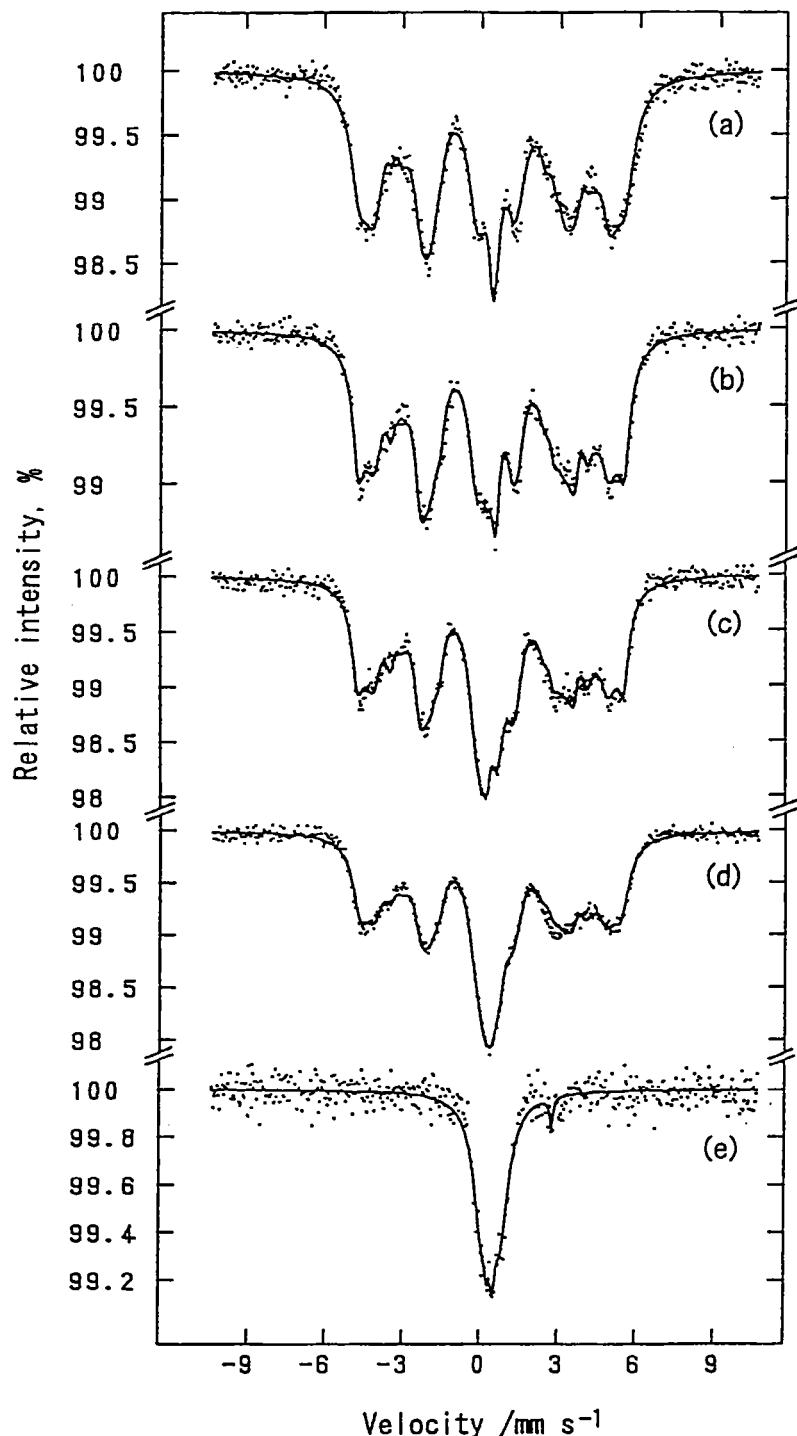


図4.15 培養生成物のメスバウアースペクトルⅡ

(a)14日、(b)35日、(c)126日、(d)189日間培養生成物
 (e)49日間のコントロール

相対含有率も増加した(表4. 6)。すなわち、硫酸還元菌の存在下では初めにpyrrhotiteが沈殿した後、mackinawite、ダブレット成分が順次生成することがわかった。49日目のコントロール(図4.15(e))でも、0日目(培地)の試料中に見られたリン酸鉄、硫酸鉄以外に少量のダブレット成分が現れているが、パラメーターから見る限り、硫酸還元菌の長期培養により生成したダブレット成分とは全く別の物質とわかった。

さらに、ダブレット成分のパラメーターは、異性体シフト、四極分裂共に増加する傾向が見られた。培養期間の最も長い189日(27週)目(図4.15(d))の試料のダブレット成分のメスバウアーパラメーターは、pyrite(図4.14(c))と完全には一致しないが、これと同じlow spin 2価の範囲に入っており、鉄原子核周辺の電子状態、配位対称性といった局所構造が、pyriteの構造に近づいていると考えることができる。本研究では時間の制約上、最長でも189日間しか培養できなかつたが、さらに長期間培養することにより、この成分はpyriteのパラメーターに収束するものと考えられる。

* 1 X線的に非晶質である物質に、結晶を表す鉱物名を充てるのは適切でないかもしれないが、メスバウアーフィルタ法は数百Å単位の微結晶の局所構造でも化学種を特定できるという特徴を持つので、以後これらの鉱物名で表す。

表4.6 培養生成物中の各成分の相対含有比

培養期間	%	化学種 (δ , ΔE_q /mm s ⁻¹)
9日	100	pyrrhotite
14日	92 8	pyrrhotite mackinawite
35日	92 5 3	pyrrhotite mackinawite other sulfide(doublet 0.41, 0.36)
63日	92 5 3	pyrrhotite mackinawite other sulfide(doublet 0.23, 0.21)
126日	84 1 15	pyrrhotite (mackinawite) other sulfide(doublet 0.43, 0.47)
189日	81 12 7	pyrrhotite mackinawite other sulfide(doublet 0.47, 0.65)

(3)- II 無菌的熟成生成物

次に、熟成により生成した硫化物のメスバウアースペクトルとパラメーターを図4.16・4.17及び表4. 7・4. 8に示した。鉄(II)イオン、硫化物イオンの共存下で無菌的に沈殿する硫化物は、主としてmackinawiteから成り(図4.16(a))、その後徐々にgreigite(Fe_3S_4)へと変化した(図4.16(b)・(c))。また、鉄(II)イオン、硫化物イオン以外の成分も含まれる培地中に沈殿した硫化物では、このような変化とは異なり(図4.17)、ダブレットを示す硫化物沈殿から、セクステットを示すものへと変化した。ダブレットは、硫化物の文献値には該当するものがなかった。セクステットは、磁気分裂幅(表4. 8)から、また実験条件からも、硫化物であることは確かであろうが、線幅が広いためパラメーター値の誤差が大きく、同定は不可能であった。これらの化学種は、何らかの要因で緩和現象を起こし線幅が広がったものと見なせる。

緩和現象が起こる要因として、隣接分子、イオンのスピンによる影響(スピニースpin相互作用)と、熱運動による影響(スピニーグ子相互作用)の二つがある。例えば、本来セクステットを示す化学種でも、緩和時間が短くなると、ダブレット($\Delta E q \neq 0$ の場合)、シングレットへと見かけの波形が変化することが理論計算によりわかっている¹⁹⁾。溶液を凍結した試料でよく見られる緩和現象は、メスバウアー核種と溶媒分子との相互作用によるものである。固体試料でもこの場合のように湿ったままの試料では、少量の溶液が周囲に残っているために多かれ少なかれ緩和現象が見られるが、培地を用いた系では特に、培地中の他成分との相互作用が加わる分、緩和の度合が大きいものと考えられる。さらに、培地を用いた系の熟成初期(図4.17(a))に見られた未同定ダブレット成分(表4. 8の*印)は、緩和の度合が大きいために見かけ上ダブレットを示していると考えることもできる。そして、熟成が進むにつれて緩和の度合が小さくなり、セクステットを示すようになる(図4.17(b)・(c))のは、熟成により結晶度が上がって他成分との相互作用が小さくなつたためと推察される。

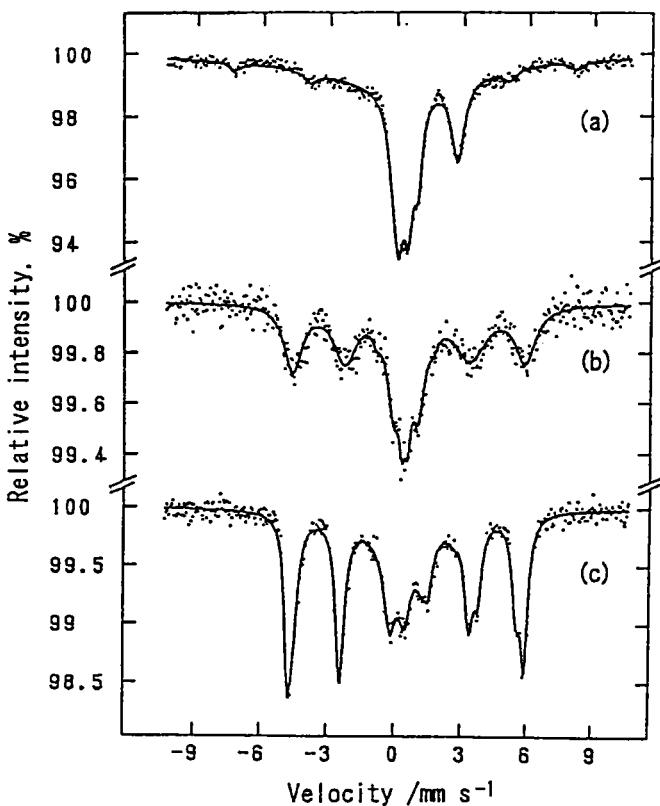


図 4.16 熟成生成物 ($\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$) のメスバウアースペクトル
(a) 0 日、(b) 16 日、(c) 30 日間熟成生成物

表 4.7 熟成生成物 ($\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$) のメスバウアーパラメーター (80K)

熟成期間	%	$\frac{\delta}{\text{mm/s}}$	$\frac{\Delta E_q}{\text{mm/s}}$	$\frac{H_i}{\text{kOe}}$	化学種
0 日	10(1)	0.48(4)	0.17(7)	479(3)	oxide
	43(1)	1.29(1)	2.83(1)	—	sulfate
	24(1)	0.49(1)	—	—	mackinawite
	23(1)	0.51(1)	0.86(2)	—	sulfide
16 日	63(1)	0.55(2)	0.10(4)	323(1)	greigite
	26(1)	0.44(3)	1.11(5)	—	
	11(1)	0.40(1)	0.26(3)	—	
30 日	43(1)	0.64(1)	-0.10(1)	330(1)	greigite
	49(1)	0.49(1)	0.05(1)	311(1)	greigite
	5(1)	0.49(3)	—	—	mackinawite
	3(1)	0.44(10)	2.39(21)	—	sulfate

() 内に最小桁に対する誤差を示す。

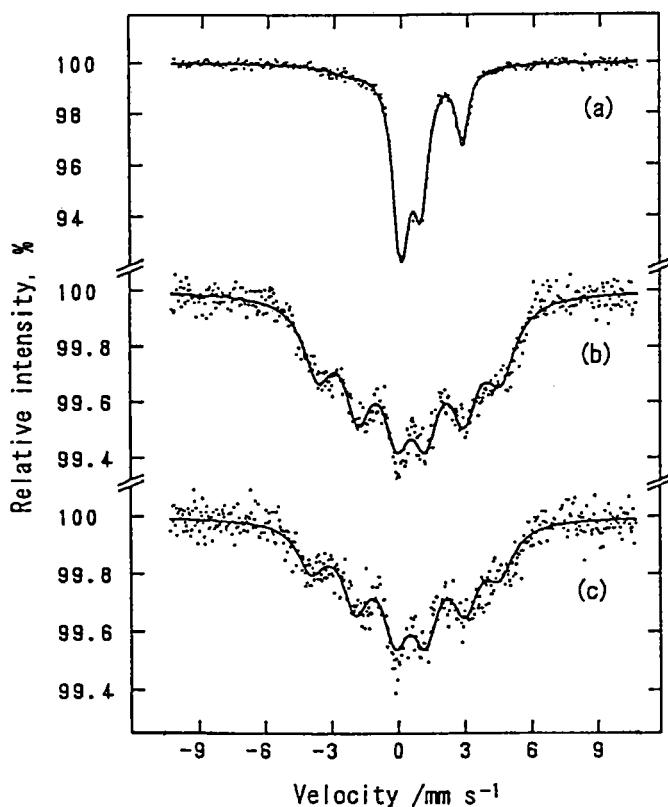


図4.17 熟成生成物（培地+ Na_2S ）のメスバウアースペクトル

(a) 0日、(b)16日、(c)30日間熟成生成物

表4.8 熟成生成物（培地+ Na_2S ）のメスバウアーパラメーター（80K）

熟成期間	%	δ mm/s	ΔE_g mm/s	H_i kOe	化学種
0日	67(1) 33(1)	0.51(1) 1.30(1)	0.78(1) 2.92(1)	—	* sulfate
16日		0.46(2)	-0.10(2)	254(1)	
30日		0.40(3)	-0.24(4)	264(2)	

() 内に最小桁に対する誤差を示す。

4.3.3 組成分析

表4. 9に培養生成物のいくつかと、pyrrhotite、合成した硫化鉄沈澱の塩酸可溶成分中の鉄・硫化物イオシ・硫酸イオン定量結果をまとめた。基本的に硫化物中の硫黄は、塩酸分解により硫化水素として放出されるが、一部は加熱溶解により酸化されて硫酸イオンとなり溶液中に残る。そこで、硫化水素と硫酸イオンを足し合わせて硫黄総量とした。硫黄の定量は、硫化亜鉛の器具への付着や、イオンクロマトグラフィーの前処理などによる損失が多く、鉄に比べて負の誤差が大きいものと見られる。例えば、pyrrhotiteでは、硫黄／鉄比の理論値は1より大きいが、実際の分析値では硫黄の方が少ないという結果が得られた。定量的に信頼できる値が得られれば、メスバウアーフルスペクトル法による各種硫化物の比率と考え合わせて、長期培養により生成された未同定のダブレット成分についても、鉄と硫黄の量比を決められ、この成分の同定の一助になったものと思われる。しかし、今回は培養試料の量が限られていた(10~20mg)ことから誤差が大きく、また一試料につき一回きりの測定で、繰り返し測定が不可能であったため、硫黄／鉄比の絶対値での議論は困難あり、ここでは相対的な比較にとどめた。

培養生成物の硫黄／鉄比は、培養期間が長くなるにつれ減少する傾向が見られた。これは、メスバウアーフルスペクトル法による分析結果、すなわち、硫黄過剰の硫化物pyrrhotiteから、鉄過剰の硫化物mackinawiteへの変化を支持するものである。Mackinawiteの後に生成したダブルエット成分は、相対含有比が低かったためか、培養生成物全体の組成には目立った変化を与えたなかった。また、培養生成物の大部分が塩酸に溶解し、結晶性pyriteは認められなかったことから、このダブルエット成分は非晶質のpyrite様化合物と考えられる。

表4.9 培養生成物の塩酸可溶成分の鉄・硫黄組成

試料名	試料量 (mg)	Fe	S^{2-}	SO_4^{2-}	S/Fe
			(μmol)		
pyrrhotite	20	154	148	3.8	0.99
am. FeS	20	148	69.1	26.1	0.64
培養 9日	23.2	125	73.3	4.6	0.62
14日	13.5	73.1	24.3	3.3	0.38
63日	14.5	71.7	9.63*	5.1	0.21
189日	13.3	67.3	18.3	3.6	0.33

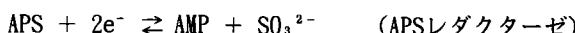
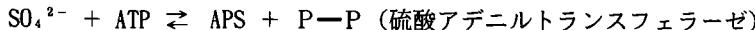
* この値のみ、他の培養生成物の S^{2-} 量とかけ離れており、信頼性が低い。
従って、63日試料のS/Fe比の値は実際より低く出ている可能性がある。

4. 考 察

以上により、硫酸還元菌培養生成物及び無菌的熟成生成物の化学状態を、メスバウアーフィルタ法とEXAFS法を用いて分析し、比較した。その結果、硫酸還元菌の培養では、まずpyrrhotiteが沈殿した後、mackinawiteを経てpyrite様の非晶質硫化物へと変化し、無菌的な条件下では、mackinawiteが沈殿した後、greigiteへと変化した。このように、硫酸還元菌の活動の有無により、全く異なった化学反応が起こっていることがわかった。このことは単に、硫酸還元菌が硫化物イオンを供給して鉄と無機的に反応すると考えるだけでは説明がつかず、菌が存在することが底質中の鉄-硫黄系の反応にも、何らかの特有の影響を及ぼしていることを示唆している。

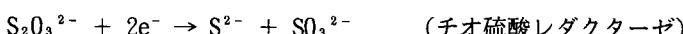
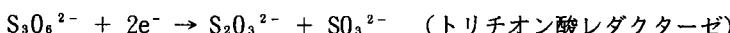
4.4.1 硫酸還元菌の活動と硫黄化学種

そもそも、底質中の硫化鉄の挙動を化学的に検討する際に、硫酸還元菌の存在とは一体何を意味するのだろうか。考えられることとして、反応に携わる硫黄化学種の種類の多様性が挙げられる。硫酸還元菌の活動により供給される硫黄化学種は、硫化物イオンだけではない。硫酸還元菌による硫酸イオンから硫化物イオンへの還元は、以下のような機構が提唱されている⁶⁰⁾。初めに、硫酸とATPから、アデノシンホスホ硫酸(APS: ADPの末端リン酸が硫酸と置換したもの)を介して亜硫酸が生成される。

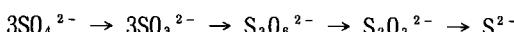


(P-P: ピロリン酸、P: オルトリリン酸)

亜硫酸はさらに、トリチオン酸、チオ硫酸、硫化物へと還元される。

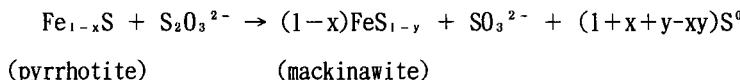


よって、硫酸還元菌による還元過程は次のように表せる。

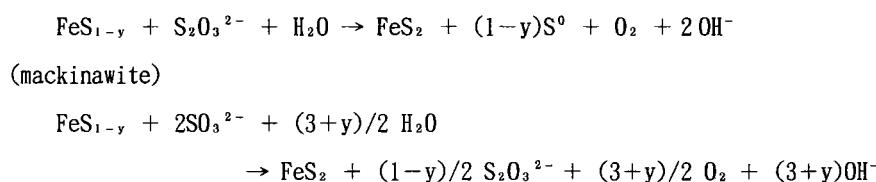


これらの化学種が水溶液中で不均化を起こしたり、別の物質と酸化還元反応をすれば、さらにポリチオン酸($\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$: n=4~6)や多硫化物(S_n^{2-})が生じる可能性もある。培養液はこれらの微量の

硫黄化学種も含めると非常に複雑な混合溶液であると言える。Pyrrhotite、greigite、mackinawiteといった種々の硫化物では、硫黄は2価の酸化数を取り、鉄の酸化数が2価からわずかにずれることで電荷バランスを保っている^{5,9)}。従って、これらの硫化物間の反応は、鉄から見れば酸化還元反応であり、上述のような様々な中間酸化状態の硫黄化学種がその反応の相手になっていると考えることができる。例えば、次のような反応が挙げられる。



今回の培養期間の範囲では、最終的にpyrite結晶の生成は確認できなかったが、非晶質のpyrite様硫化物が生成された。Mackinawiteからpyriteへの反応は、



などが考えられる。これらの反応は、固体の硫化物と硫黄化学種の溶液との境界で起こる、固液界面反応である。従って、結晶性の低い硫化物を初めに沈澱することは、反応の起こる表面積を大きくする上で有利なのであろう。非晶質硫化物沈澱からpyriteを無機的に合成した先行研究でも、反応速度を決定する要因として、非晶質硫化鉄の表面積を挙げ、表面積について2次の反応であると報告している⁴⁷⁾。底質中のpyrite生成機構については、これまで、非晶質硫化鉄と反応する硫黄化学種は単体硫黄であると考えられていた⁵²⁾。硫酸還元菌の生成した硫化物は、河川水や底質表層の間隙水中の酸素による酸化や、硫黄酸化細菌の働きにより単体硫黄に酸化され、底質中の非晶質硫化鉄と反応してpyriteが生成するという。さらにSchoonen⁶¹⁾は、この反応は固体-固体間の直接の反応ではなく、硫黄の間隙水への溶解を伴う溶液中での反応であり、実際反応に関わるのは多硫化物であるとしている。Pyriteが溶液中の固体と溶存化学種との間の反応で生成するならば、硫黄化学種が一度固化した後、再び溶解して反応するよりも、硫酸還元菌による還元の途中に生成した溶存硫黄化学種が直接反応する方が速く、優位に働くと考えるのが自然である。従って、本研究において観測された、培養生成物の化学変化と無機的な硫化物の反応との違いは、硫酸還元菌の活動により生成された様々な硫黄化学種が反応に関わることに起因すると考えられる。

4.4.2 硫化物の熱力学的挙動

硫化物の溶液中からの析出と、その後の化学変化について論ずる際に、溶解度や熱力学的な安定性のデータは欠かせない。そこで、様々な硫化物の水溶液中での挙動について考えてみる。これにに関しては、Berner⁴⁶⁾などの論文で詳しく述べられており、そのデータを以下にまとめる。

溶解度積定数 K_{sp} (25°C, $P\text{H}_2\text{S} = 1 \text{ atm}$)	
am. FeS	16.9
mackinawite	17.5
greigite	18.2
pyrrhotite(Fe _{0.98} S)	18.9
(pyrite)	28 大気中における値)

標準生成自由エネルギー ΔG_f° (kcal/mol)	
am. FeS	-21.3
mackinawite	-22.3
greigite	-69.4
pyrrhotite(FeS:troilite)	-24.2
(pyrite)	-38.3)

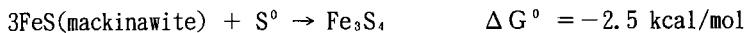
非晶質硫化鉄以外の化合物のデータは結晶性化合物のものであるから、本研究においてmackinawiteと同定された硫化物沈殿には、非晶質硫化鉄のデータを適用する。硫酸還元菌の活動により生成した硫化物の挙動が、無機的に生成したものと異なる原因に、硫化物の供給速度、すなわち硫化物の濃度の違いも挙げられる。初めからある程度の量の硫化物イオンが存在する無機的な系と異なり、硫酸還元菌はゆっくりと硫酸を還元するので、溶液中の硫化物イオン濃度は徐々に増加していく。そして、溶解度積を超える量の硫化物イオンが生成されたところで（培養3～5日）硫化物が析出する。長時間かけてゆっくり生成した結晶や沈殿は、周囲の溶液と平衡状態にあることが多い⁶²⁾。このため、溶解度が低くまた熱力学的にも安定なpyrrhotiteが初めに生成するものと考えられる。この時、二硫化物イオン S_2^{2-} は存在しないので、pyriteが析出することはない。

ところが、無菌的に硫化物を合成する場合は、鉄(II)イオンの溶液と硫化物イオンの溶液を混合した瞬間から、上述の全ての硫化物の溶解度以上のイオンが溶液中に存在する。このような条件下で短時間に急激に生成した沈殿は、化学平衡から著しく外れることがあり、このために、硫化物の

無菌的熟成において、溶解度からは比較的沈殿しにくいと考えられるmackinawiteの沈殿が最も速く起こったのであろう。

また、溶液中のpH、酸化還元電位Ehも、硫化物イオンの濃度や鉄(II)イオンの安定性に大きく影響するので、各種硫化鉄の挙動に反映されるものと思われる。本研究における培養実験では、特にpHについて、硫酸還元菌がどの程度の長期培養に耐え得るかなど、実験的に未知な点が多く、硫酸還元菌の培地として微生物学の分野で推奨されている培養条件を超えていた。従って、実際の底質により近い条件(pH7.5–8.5)を選択しての実験が今後の課題である。

一方、熟成実験の2種類の系でも生成物が異なり、初めにmackinawiteが沈殿した後、培地を用いた系ではpyrrhotiteと思われる硫化物が、培地を用いない系ではgreigiteが生成した。この違いは、主に還元剤の有無に起因しているのではないかと推察される。培地には、アスコルビン酸やチオグリコール酸といった還元剤が添加され、酸化還元電位が低く保たれているため、greigite($\text{Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_4$)への酸化が妨げられるのであろう。還元剤がなければmackinawiteからgreigiteへと変化するものと見られる。熱力学的な見地からも、標準生成自由エネルギーから、greigiteの方がmackinawiteよりも安定なことがわかり（下記の反応式、標準自由エネルギー値参照）、これを支持する。



（上式は厳密には化学量論に反するが、簡単のためこのように表した。）

4.4.3 底質中におけるpyrite生成過程

底質中にしばしば見られるframboidal pyriteは、非晶質硫化鉄沈殿が、ごく少量の酸素や鉄(III)の存在下、60~85°Cで硫黄と反応し、greigiteを経て無菌的、無機的に生成されると報告されている³⁵⁾。従って、本研究の無菌的な硫化物でも、さらに長期間の熟成でframboidal pyriteが生成する可能性もあるが、30°Cという条件では反応は非常に遅いものと見られる。Schoonenら⁸¹⁾も、底質中のpyriteがこのgreigiteを経た反応により生成されるとの結論を支持している。しかし、本研究の第Ⅲ章で明らかにされたように、多摩川河口域底質中からはgreigiteは検出されておらず、また、20°C前後の底質中でも同じようにこの反応が優位に起こっているかどうかは、甚だ疑問である。そこではやはり、彼らの提唱する反応よりも速い、別の反応が優位に進行している可能性が大きく、先に述べたチオ硫酸や亜硫酸といった中間酸化状態の硫黄化学種との反応が無視できないと考えられる。この反応がどのくらいの速度で進むのか、また最終的にpyriteが生成されるのか、まだ未知の部分は多いが、硫酸還元菌を単なる硫化物イオンの供給源とするこれまでの考え方から離れて、硫黄化学種の関与する反応にも目を向けるべきと思われる。そのためには、溶液中の各種硫黄化学種にどのようなものがあるのか、またその分布について定性・定量分析を行う、反応物側からのアプローチも必要不可欠であろう。

V 結 言

本研究では、多摩川河口域底質中に含まれる鉄の化学状態に着目し、具体的にどのような化学状態の鉄が悪臭物質の根源である還元態硫黄化合物と反応し得るのか、また、どのような鉄の硫化物を生成しているかを明らかにするために、多摩川河口域の2つの地点を定点と定め、深さ約50cmまでの底質のコアサンプリングを行った。深さ方向にサンプリングを行い、底質中の鉄化合物の垂直分布を調べることは、反応機構の解明のために有効な手段と考えられる。試料採取は、各季節少なくとも1回ずつ行い、継続的に9回のサンプリングを行った。これらの試料中に含まれる鉄化合物の検出と同定には、試料の化学的前処理を全く必要とせずに、鉄の化学状態の分析を行うことができる⁵⁷Feメスバウアーフィルタ光法を主として用いた。

その結果、実際に多摩川河口域底質中には、pyrite(FeS₂)やpyrrhotite(Fe_{1-x}S)の形で鉄の硫化物が検出された。このうち、pyriteの垂直分布に関しては、20~40cmの深さで最大値をとるという傾向がほぼ普遍的に見られ、複数の手法で確認された。このpyriteの分布に対して常磁性高スピニル2価の鉄化学種が相補的に変動するという傾向が一般的に見られた。酸化還元電位は深層部ほど単調減少すると考えられるのに、常磁性高スピニル2価の成分が中層部で一旦減少し、深層部で再び増大するのは一見不思議な現象と言える。しかし、風乾試料との比較などにより、この成分が深さに対して単調減少する成分と単調増加する成分を含むことがわかった。前者は、元素分析の結果によるSiの深層部での単調減少とも対応し、一次鉱物中のFeと考えられ、後者は微細なpyrrhotiteと考えられた。総合すると、深層部ほどケイ酸塩の加水分解に伴いケイ酸塩と結びついていたFe²⁺が溶出するが、この溶出したFe²⁺は中層部ではpyriteとして固定され、より酸化還元電位の低い深層部ではpyrrhotiteとして固定されていると推定された。

Pyrite(FeS₂)やpyrrhotite(Fe_{1-x}S)の生成量は、硫酸の還元などにより供給された還元態硫黄化合物の量に関連すると考えられるので、これらの硫化物のtotal量は、過去に発生した悪臭物質の指標となり得ると考えられる。また、底質中に含まれる鉄のうち、常磁性高スピニル2価で、深さに対して単調減少する鉄化学種が還元態硫黄化合物と反応することが明らかになったので、この量を、他の鉄と分けて定量すれば、それが、その底質の持つ悪臭除去能力を考えることができる。なお、この鉄化学種は、水田土壤中¹⁶⁾に見られた2種類のFe²⁺のうち、四極分裂の大きい方のダブレットとメスバウアーパラメーターの値が類似していることがわかり、この点からも、ケイ酸塩鉱物中のFe²⁺が、還元雰囲気下で化学変を受けたために、Fe³⁺になることなく結晶格子中から遊離したものと推定された。

また、本研究では河口域底質中の微生物が関与する反応系の単純なモデルとして、鉄の存在下で硫酸還元菌の培養を行い、反応生成物の状態変化を、主にメスバウアーフィルタ光法を用いて非破壊で分析した。底質中の硫酸還元菌にターゲットを絞って培養実験を行った点、そこで生成した化合物の化学状態の変

化を逐次追跡した点が、これまでの研究にない新しい試みである。

その結果、硫酸還元菌の存在下で鉄硫化物は無機的な系におけるそれとは全く異なる挙動を示し、無菌的にはmackinawiteが溶液中から沈殿した後greigiteへと変化したのに対し、硫酸還元菌の存在下ではpyrrhotiteが沈殿した後mackinawiteを経て、非晶質のpyrite様化合物へと変化した。このような差異は、主として、反応に関与する硫黄化学種の違いに起因すると考えられる。実際の底質中でも、硫酸還元菌の活動により生成した溶存硫黄化学種と非晶質硫化鉄との反応が、pyrite生成に重要な役割を果たしていることが、本培養実験によって推察された。

堆積環境における悪臭物質の生成はそれ自体は人為汚染の有無に関わらず、極く普通にみられる現象である。人為汚染の少ない河口域では、底質中に含まれる有機物の含量は小さく、相対的に岩石の風化生成物由来の鉄化合物量が多い。このような環境下では、硫酸還元菌の活動による海水由来の硫酸イオンの還元によって発生する硫化水素等は、底質中の鉄化合物に捕捉され、鉄の硫化物として固定される結果、水層にこれらの悪臭物質が拡散してくることはない。すなわち、底質が自然浄化能を持っていると見なすことができる。他方、河川に大量の有機物が放出されると、河川水の溶存酸素量は低下し、底質は極端な還元条件下におかれ、圧倒的多量の有機物起源の還元態硫黄が発生する。このとき、生じた還元態硫黄を捕捉するはずの鉄化合物は自然の状態では量が不足してしまう。このため鉄に対して過剰な揮発性還元態硫黄化合物は水層を通過して大気に放出される。このとき河口域は悪臭発生に悩まされることになる。本研究で用いた分析法により、河口域における鉄化合物の種類と量を明らかにすれば、このような状態がすぐにも起こるのか、あるいは、調査地域の底質がまだ十分な悪臭除去能力を持っているのかを推定することができる。

本研究は、鉄というごくありふれた元素が、河口域の悪臭発生防止に関与していることを明らかにしたものである。本研究で開発した試料前処理法および分析法により、河口域における鉄の硫化物やその他の鉄化合物の種類と量を明らかにすることにより、試料採取地点の環境的特性の評価が可能になると考えられる。多摩川は代表的な都市河川の一つなので、ここで用いた方法は他の都市河川にも十分応用し得る方法である。鉄というごくありふれた元素の化学状態を指標とした環境特性の評価法が十分に確立されれば、河川ばかりでなく、干潟等にも広い応用が期待される。

VI 謝 辞

本研究を進めるに当たり、試料採取、実験、結果の解析など主要な仕事を仕上げる上で精力的に働いて下さった、東京大学大学院総合文化研究科大学院生久野章仁君に厚く御礼申し上げます。硫酸還元菌による培養実験を行うに当たっては、東京大学大学院理学系研究科大学院生川上美也子さんに全面的に協力いただき、感謝致しております。予察的研究においては、東京大学大学院理学系研究科大学院生符岩君にもお手伝いいただきました。東京大学大学院総合文化研究科大学院生加藤拓弥君には、間隙水中の硫黄化学種の分析データを出していただき、本研究の参考にさせていただきました。多摩川河口域の定期サンプリングに当たっては、研究室に所属する多くの学生に御協力いただきました。ここに感謝の意を表します。

高エネルギー物理学研究所でのX A F S測定に際しては、東京理科大学理学部の中井泉助教授に大変お世話になり、その解析には東京大学大学院理学系研究科大学院生沼子千弥さんに御協力いただきました。両者に厚く御礼申し上げます。東京大学理学部地質学教室の吉田英人氏には SEM/EDSを使用させていただく際にお世話になりました。ありがとうございました。また、硫酸還元菌による培養実験に際して、実験場所と装置の使用を快諾された東邦大学医学部生物学研究室の山田武教授に感謝の意を表します。

VII 参考文献

- 1) 北野 康 : “河口域の地球化学(総説)”, 地球化学, 18, 65-71 (1984).
- 2) I. W. Croudace, A. B. Cundy : “Heavy Metal and Hydrocarbon Pollution in Recent Sediments from Southampton Water, Southern England : A Geochemical and Isotopic Study”, Environ. Sci. Technol., 29, 1288-1296 (1995).
- 3) M. Ravichandran, M. Baskaran, P. H. Santschi, T. S. Bianchi : “History of Trace Metal Pollution in Sabine-Neches Estuary, Beaumont, Texas”, Environ. Sci. Technol., 29, 1495-1503 (1995).
- 4) J. D. Burton, P. S. Liss (Eds.) : “Estuarine Chemistry”, (1976), (Academic Press, London, New York).
- 5) E. Olausson, I. Cato (Eds.) : “Chemistry and Biogeochemistry of Estuaries”, (1980), (John Wiley and Sons, Chichester, New York).
- 6) 小倉紀雄 : “河川における物質代謝と物質循環”, 季刊化学総説 No.14 陸水の化学, 日本化学会編, 34-44 (1992), (学会出版センター, 東京).
- 7a) 滝井 進 : “多摩川下流域における有機物の嫌気的分解”, (財)とうきゅう環境浄化財団研究助成報告書, No.91, (1986).
- 7b) S. Takii : “Methanogenesis in Sediments of the Polluted Lower Reaches of the Tama River”, Jpn. J. Limnol., 50, 235-246 (1989).
- 7c) S. Takii, M. Fukui : “Relative Importance of Methanogenesis, Sulfate Reduction and Denitrification in Sediments of the Lower Tama River”, Bull. Jpn. Soc. Microb. Ecol., 6, 9-17 (1991).
- 8) 北野 康 : “地球環境化学”, (1984), (裏華房, 東京).
- 9) 高野穆一郎 : “多摩川河口域における悪臭発生機構に関する基礎研究—特に底泥における硫黄起源の悪臭物質についてー”, (財)とうきゅう環境浄化財団研究助成報告書, No.146, (1993).
- 10) B. Meyer : “Sulfur Cycles, Sulfur, Energy, and Environment”, 142-168 (1977), (Elsevier/North-Holland Inc., New York).
- 11) N. N. Greenwood, T. C. Gibb : “Mössbauer Spectroscopy”, (1971), (Chapman and Hall Ltd, London).
- 12) T. Tominaga, Y. Minai : “Applications of Mössbauer Spectroscopy to Environmental and Geochemical Studies”, Nucl. Sci. Appl., 1, 749-791 (1984).

- 13) 松尾基之, 小林孝彰 : “ ^{57}Fe Mössbauer分光法による東京近郊の大気浮遊粉じんの状態分析”, 日本化学会誌, 436-438 (1991).
- 14) M. Matsuo, T. Kobayashi, T. B. Singh, M. Tsurumi, M. Ichikuni : “ ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic study of Japanese cedar bark—the variation in chemical states of iron due to influence of human activities”, Hyperfine Interact., 71, 1255-1258 (1992).
- 15) 松尾基之, 小林孝彰 : “ ^{57}Fe メスバウアーフィルタ法による河川懸濁物の非破壊状態分析”, 分析化学, 41, 527-532 (1992).
- 16) M. Matsuo, T. Kobayashi, M. Tsurumi : “Mössbauer spectroscopic characterization of iron compounds in paddy soil”, Hyperfine Interact., 84, 533-537 (1994).
- 17) 久保健一, 磯崎行雄, 松尾基之 : “層状チャートの色調と堆積場の酸化・還元条件： ^{57}Fe メスバウアーフィルタ法によるトリアス紀遠洋深海チャート層中の鉄の状態分析”, 地質学雑誌, 102, 40-48 (1996).
- 18) 三瓶和巳 : “金属元素の垂直分布に着目した干潟底質の環境化学的研究”, (1996), (東京大学教養学部基礎科学科第二卒業研究 I).
- 19) 佐野博敏 : “メスバウアーフィルタ法－その化学への応用－”, (1972), (講談社).
- 20) 佐野博敏 : “メスバウアーフィルタ法概論”, (1972), (講談社).
- 21) 佐野博敏, 片田元己 : “メスバウアーフィルタ法－基礎と応用－”, (1996), (学会出版センター, 東京).
- 22) Mössbauer Effect Data Center : “Mössbauer Effect Reference and Data Journal”.
- 23) Y. Minai, T. Tominaga : “Characterization of Environmental Samples by Mössbauer Technique”, Radiochem. Radioanal. Lett., 37, 125-134 (1979).
- 24) 久野章仁 : “多摩川およびその流域の環境浄化に関する基礎研究”, (1994), (東京大学教養学部基礎科学科第二卒業研究 I).
- 25) 土壤養分測定法委員会編 : “土壤養分分析法”, (1973), (養賢堂, 東京).
- 26) K. Wallmann, K. Hennies, I. König, W. Petersen, H. D. Knauth: “New Procedure for Determining Reactive Fe(III) and Fe(II) Minerals in Sediments”, Limnol. Oceanogr., 38, 1803-1812 (1993).
- 27) 符岩 : “硫黄を含む化合物の地球化学的な挙動”, (1993), (東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士論文).
- 28) 須藤俊男 : “粘土鉱物学”, (1974), (岩波書店, 東京).
- 29) 日本化学会編 : “新実験化学講座 9 分析化学 I ”, (1976), (丸善, 東京).

- 30) 斎藤信房編：“大学実習分析化学”，pp. 175-177 (1961), (裳華房, 東京).
- 31) 高野穆一郎, 編抜邦彦：“ポリ四フッ化エチレン (P T F E) 製容器を内蔵した試料分解容器の性能と応用”，地球化学, 11, 75-82 (1977).
- 32) 分析化学ハンドブック編集委員会編：“分析化学ハンドブック”，(1992), (朝倉書店, 東京).
- 33) 宇田川康夫編：“X線吸収微細構造-X A F S の測定と解析－”，(1993), (学会出版センター, 東京).
- 34) 大野勝美, 川瀬 晃, 中村利広：“X線分析法”，(1987), (共立出版, 東京).
- 35) R. E. Sweeny, I. R. Kaplan : “Pyrite Framboid Formation : Laboratory Synthesis and Marine Sediments”, Econ. Geol., 68, 618-634 (1973).
- 36) 久野章仁：“河口域堆積物中に含まれる元素の化学状態と垂直分布”，(1997), (東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻修士論文).
- 37) A. Kuno, M. Matsuo, B. Takano, C. Yonezawa, H. Matsue, H. Sawahata : “Neutron Induced Prompt Gamma-Ray and Instrumental Neutron Activation Analyses of Urban Estuarine Sediments”, J. Radioanal. Nucl. Chem., 218, 169-176 (1997).
- 38) 加藤拓弥, 高野穆一郎, 久野章仁, 松尾基之：“河口域堆積物の間隙水に含まれる硫黄化学種の挙動”，1995年度日本地球化学会年会講演要旨集, p. 343 (1995).
- 39) 加藤拓弥, 高野穆一郎, 久野章仁, 松尾基之：“河口域堆積物の間隙水中での硫酸イオンの還元過程”，1996年度日本地球化学会年会講演要旨集, p. 229 (1996).
- 40) 川上美也子：“メスバウアーフィルタ法を用いた硫酸還元菌による鉄化合物の状態変化に関する研究”，(1996), (東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士論文).
- 41) R. M. Garrels, C. L. Christ : “Solutions, Minerals, and Equilibria”, (1965), (Harper and Row, New York).
- 42) W. Stumm, J. J. Morgan : “Aquatic Chemistry”, (1981), (John Wiley and Sons, New York).
- 43) P. Bayliss, D. C. Erd, M. E. Mrose, A. P. Sabina, D. K. Smith : “Mineral Powder Diffraction File”, (1986), (JCPDS International Centre for Diffraction Data, Swarthmore).
- 44) C. Gagnon, A. Mucci, É. Pelletier : “Anomalous Accumulation of Acid-Volatile Sulphides (AVS) in a Coastal Marine Sediment, Saguenay Fjord, Canada”, Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 2663-2675 (1995).
- 45) M. A. A. Schoonen, H. L. Barnes: “Reactions Forming Pyrite and Marcasite from Solution : I. Nucleation of FeS₂ below 100°C”, Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 1495-1504 (1991).
- 46) R. A. Berner : “Thermodynamic Stability of Sedimentary Iron Sulfides”, Am. J. Sci., 265, 773-785 (1967).

- 47) D. T. Rickard : "Kinetics and Mechanism of Pyrite Formation at Low Temperatures", Am. J. Sci., 275, 636-652 (1975).
- 48) 松永 是 : "生体がつくるナノ材料を利用する", 化学, 50, 675-676 (1995).
- 49) 山中健生 : "微生物のエネルギー代謝", (1986), (学会出版センター).
- 50) 田宮信雄, 八木達彦訳 : "窒素サイクルと硫黄サイクル", 生化学第5版, 637p (1988), (東京化学同人); [E. E. Corn, P. K. Stump, G. Bruening, R. H. Doi: Outlines of Biochemistry 5th ed., (1987), (John Wiley & Sons, Inc., California)].
- 51) 山里一英編 : "微生物の分離法", (1990), (R & Dプランニング).
- 52) R. A. Berner : "Sedimentary Pyrite Formation: An Update", Geochim. Cosmochim. Acta, 48, 605-615 (1984).
- 53) 医科学研究所学友会編 : "細菌学実習提要", (1976), (丸善).
- 54) 日本化学会編 : "実験化学講座第4版 15分析", (1991), (丸善).
- 55) 原 昭二訳 : "入門クロマトグラフィー第2版", 240p (1988), (東京化学同人); [R. J. Gitter, J. M. Bobbitt, A. E. Schwarting : Introduction to Chromatography: 2nd ed., (1985), (Holden-Day, Inc., California)].
- 56) 日本ダイオネクス株式会社 : "イオンクロマトグラフ分析法概説", (1994).
- 57) R. E. Vandenberghe, E. D. Grave, P. M. A. D. Bakker, M. Krs, J. J. Hus : "Mössbauer Effect Study of Natural Greigite", Hyperfine Interactions, 68, 319-322 (1991).
- 58) L. Fournes, J. C. Grenier, C. Chanson, P. Bezdička, A. Wattiaux, M. Pouchard : "Use of In Situ Mössbauer Spectroscopy for Electrochemical Reactions Involving ⁵⁷Fe", Hyperfine Interactions, 57, 1829-1832 (1990).
- 59) G. N. Goncharov, Y. M. Ostanevich, S. B. Tomilov, L. Cser : "Mössbauer Effect in the FeS_{1+x} System", Phys. State Sol., 37, 141-150 (1970).
- 60) 高橋 甫, 斎藤日向, 手塚泰彦, 水島昭二, 山口英世訳 : "微生物学(下)", (1980), (培風館); [R. Y. Stannett, E. A. DeAngelis, J. L. Ingram : The Microbial World, 4th ed.].
- 61) M. A. A. Schoonen, H. L. Barnes: "Reactions Forming Pyrite and Marcasite from Solution: II. Via FeS Precursors below 100°C", Geochim. Cosmochim. Acta, 55, 1505-1514 (1991).
- 62) 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂 : "鉱物の熱力学", 鉱物学, 309-339, 640p. (1975), (岩波書店).

た ま がわていしつちゅう ふく てつ か がくじょうたい し ひょう
「多摩川底質中に含まれる鉄の化学状態を指標とした
かんきょうとくせいひょう か かん けんきゅう
環境特性評価に関する研究」(研究助成・A類 No. 185)

著 者 松 尾 基 之

発行日 1998年3月31日

発 行 財団法人 とうきゅう環境浄化財団
〒150-0002 渋谷区渋谷1-16-14
(渋谷地下鉄ビル内)

TEL (03)3400-9142

FAX (03)3400-9141
