

東京湾における底質中の鉄およびマンガンの
化学状態を用いた貧酸素水塊の評価
Evaluation of hypoxia in Tokyo Bay by chemical states of
iron and manganese in the sediments

山形武広^{1*}, 起孝志¹, 小豆川勝見¹, 松尾基之¹

¹ 東京大学大学院総合文化研究科、〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

1 はじめに

貧酸素水塊は溶存酸素量(DO)が欠乏している水塊を指し(DO<2.0mg/L)[1]、内湾部のような閉鎖系水域においてしばしば発生する。東京湾においては1960～1970年代に大規模な浚渫が行われ、周囲に比べ水深が顕著に深い場所が存在するが(浚渫窪地)、これらの浚渫窪地においては海水の循環が起りづらいため、酸素が欠乏し、貧酸素水塊の発生源になっているといわれている。しかしながら、貧酸素水塊の原因や挙動はいまだ明確になっていないため、底質を用いて浚渫工事の行われた時期からの酸化還元状態を把握することが重要である。

底質から過去の水質の酸化還元状態を知る上では、堆積物中に含まれる元素の価数が指標となる。我々は東京湾の浚渫窪地の環境評価を行うために、有機物の分解過程に関与する底質中のFeおよびMnの化学状態に着目し[2][3]、XANESスペクトルの測定を行ったので以下に報告する。

2 実験

サンプリングは2009年9月4日、2010年7月20日、2011年2月16日に実施した。底質の採取は、東京湾奥部における最大の窪地である幕張沖浚渫窪地内(調査点)および対照点である窪地外(平場)で行った。サンプリングデータを表1に示す。HR型不攪乱柱状採泥器で採取したサンプルは、鉛直方向に3cmごとに切り分け、化学状態の変化を防ぐため窒素とともにパウチ袋に封入し、約-80℃で保存した。

また、堆積したFeとMnの堆積後の変化について検討するために、底質試料を取り巻く酸化還元状態を人為的に変化させた試料も調製した。具体的には2010年に採取した浚渫窪地中層部(15-18cm)の底質試料に海水を加え、そこに酸化剤(H₂O₂)と還元剤(Na₂S)を加えることで海水のEhを変化させた。酸化剤を加えた試料のEhはおおよそ+550 mV、還元剤を加えた試料はおおよそ-250 mVとなった。この状態で試料を96h静置させ、その後約-80℃で保存した。

冷凍保存した湿試料をポリエチレンフィルムに封入し、FeおよびMnのK吸収端のXANESスペクトルを室温で測定した。実験ラインはBL-12Cを用い、蛍光法(Lytle型検出器)で測定を行った。

表1: 底質のサンプリングデータ

	緯度(N) 経度(E)	水深 (m)	コア長 (cm)	試料数
2009年 窪地	35°37.699'N 140°01.099'E	26	39	13
2009年 平場	35°36.820'N 140°00.980'E	8.6	10	3
2010年 窪地	35°37.699'N 140°01.099'E	24.9	35	11
2010年 平場	35°36.403'N 140°04.044'E	17.5	50	16
2011年 窪地	35°37.550'N 140°01.187'E	23.4	45	15
2011年 平場	35°36.833'N 140°01.081'E	9.8	30	8

3 結果および考察

図1-1、1-2にFeとMnのXANESスペクトルを示す。すべてのコアの表層(0-3cm)、およびコア長が短かった2009年平場以外のコアの最深層のスペクトルを同時に示す。

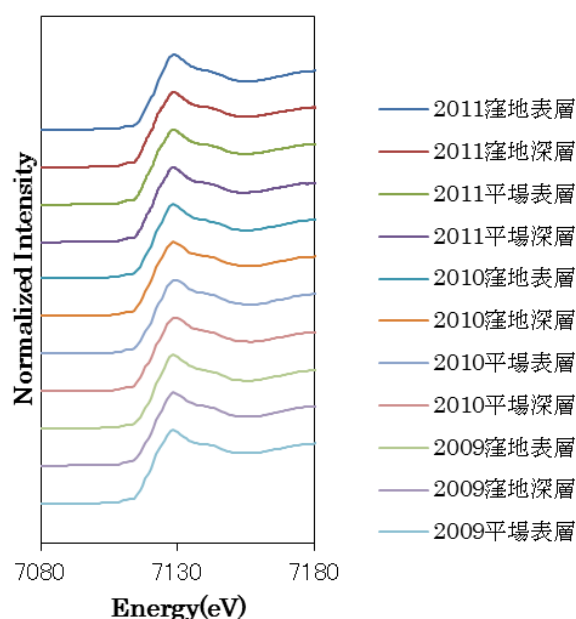


図1-1: FeのXANESスペクトル

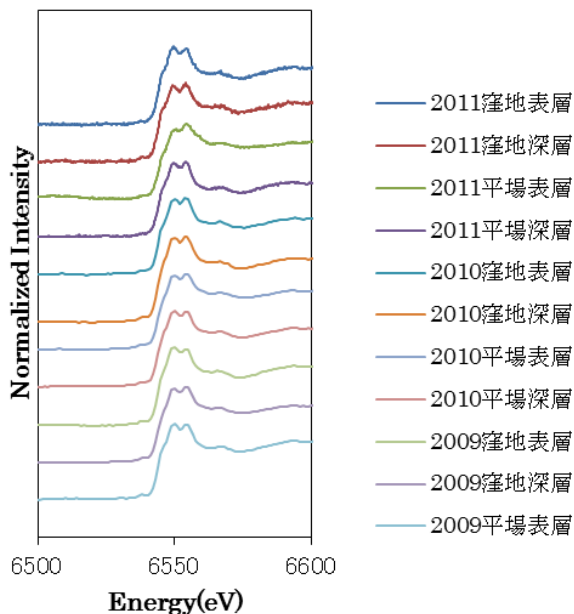


図 1-2 : Mn の XANES スペクトル

いずれの底質試料でも、Fe では 7128eV 付近にピークが見られ、Mn では 6550eV、6555eV 付近にピークが見られた。標準試薬と比較したところ、Fe のピークは FeOOH に近く、Fe(III) に由来するものと考えられる。Mn についてみると、6550eV のピークは MnSO₄ に近く、6555eV のピークは Mn₂O₃ に近いことから、それぞれ Mn(II)、Mn(III) に由来するものと考えられる。すべての試料についてスペクトルにほとんど差異が見られなかったため、昨年報告した S の場合[4]と異なり、Fe および Mn ではサンプルの採取時期や採取地点によって化学状態の変化がほとんど見られないことが判明した。

化学状態が変化しにくいことは『過去の』環境評価には必要な条件であるが、これらの元素を指標として用いるには、環境が変化した時の元素の挙動を知る必要があると考えられる。そこで、2010 年に採取した浚渫窪地中層部(15-18cm)の底質試料に酸化剤(H₂O₂)と還元剤(Na₂S)を加え、人為的に Eh を変化した試料の化学状態を分析した。実験の部で述べたように、酸化剤を加えた試料の Eh はおよそ+550 mV、還元剤を加えた試料はおよそ-250 mV となったが、これらの Eh は Eh-pH ダイアグラム[5]からみても、通常は Fe、Mn の状態を変化させるには十分なものであるといえる。これらの Eh を変化した試料の XANES スペクトルを図 2-1、2-2 に示す。しかし、酸化剤、還元剤を加えたもの双方で未処理のものと比較して変化がみられなかった。このことから、これらの元素は、堆積した後に大きな酸化還元環境の変化があったとしても、化学状態が変化せず堆積した当時の状態を維持すると考えられる。

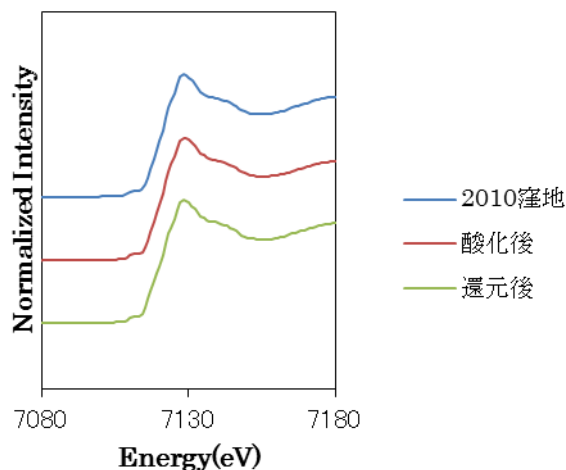


図 2-1 : Eh を変化した試料における Fe の XANES スペクトル

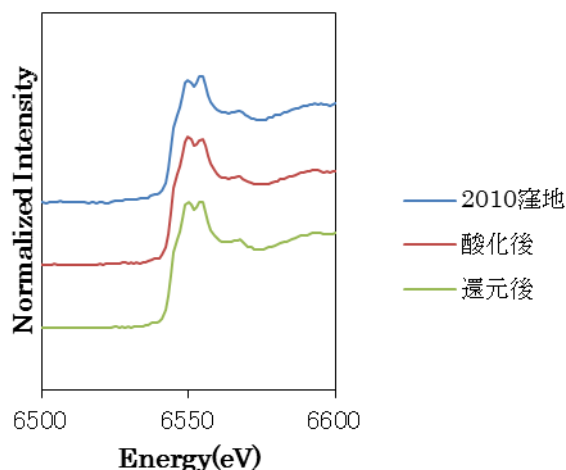


図 2-2 : Eh を変化した試料における Mn の XANES スペクトル

以上の結果から、Fe および Mn は、一度堆積したら安定な物質として存在し、堆積後に環境変化があっても化学状態が保存されていることが示唆された。そのため、過去数十年間の環境を評価するための指標として有用であるものと考えられる。

参考文献

[1] R. J. Diaz et al., Science, 321, 926-929(2008).
 [2] J. Thomson et al., Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 579-595(1993).
 [3] P. N. Froelich et al., Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 1075-1090(1979).
 [4] T. Okoshi et al., PF Activity Report, 28B, 14(2011).
 [5] D. G. Brookins, "Eh-pH diagrams for geochemistry", Springer-Verlag(1988).

* 0084385768@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp