



酸化還元状態に依存した土壤中の鉄化学種の変化の追跡

高橋 嘉夫¹, 清水 優希¹, 吉田 舜太郎²

¹ 東京大学大学院理学系研究科, ² 東京大学理学部

キーワード : 水田土壌, 粘土鉱物, 酸化還元状態, XAFS 法

1. 背景と研究目的

鉄 (Fe) が示す Fe^{2+} と Fe^{3+} の酸化還元反応は、地球大気の進化や微生物の代謝と深く関わっており、地球化学的な観点から非常に重要である。本研究で扱う水田土壌においても Fe の酸化還元状態や化学種は様々な元素の挙動に大きな影響を与える。しかし、これまでは、粘土鉱物 (Stucki, 2011) や土壌中の ferrihydrite の酸化還元状態のみが個別に注目されてきた。本研究では、水田土壌中の Fe を含む粘土鉱物 (主に 2:1 型粘土鉱物である smectite) が、これまで ferrihydrite の沈殿-溶解のみが強調されることが多かった土壌中の酸化還元反応にどのように関与しているかを精密に解析することを試みた。特に Gorski et al. (2012) によれば、smectite 構造中の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比は幅広い Eh 範囲で変化するため、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 比に応じて異なる還元力 (酸化力) を持つと考えられる。土壌中の水酸化鉄が Fe^{2+} に還元・溶解後に粘土鉱物構造中の Fe^{3+} により酸化され、ferrihydrite や lepidocrocite が生成する可能性があり (Géhin et al., 2007)、この過程にも着目した。

2. 実験内容

土壌試料として新潟県農業総合研究所内の斑鉄型グライ低地土の水田土壌を用いた。smectite として Clay Minerals Society 頒布の Wyoming 州産の SWy-3 (montmorillonite) を用いた。水田土壌マイクロコズムを湛水下に保温静置し、土壌中の粘土鉱物の還元実験を行った。その後、還元したマイクロコズムを落水状態に保温静置する再酸化実験も行った。これらの一連の実験では 1,10-フェナントロリン法と Fe の K 端 XANES 分析を用いて、固相および液相 (表層水+間隙水) 中の Fe 濃度と Fe 化学種を分析した。

3. 結果および考察

様々な土壌試料中の Fe 化学種は、ferrihydrite 以外に、スメクタイト中の Fe^{2+} および Fe^{3+} (前者のスペクトルは Fe^{2+} 主体の未風化花崗岩、後者は SWy-2 のスペクトルを利用)、固相に吸着された水和 Fe^{2+} イオンの 4 つでフィットできた (Fig. 1 に土壌 (長岡水田土壌) 中の Fe の XANES スペクトルの例)。水田土壌の還元実験では、XANES 法を駆使することにより約 4 日後に土壌中の 2:1 型粘土鉱物の構造中の Fe^{3+} (Fe^{3+} -smectite) の約 30% が還元された。これは全鉄の約 15% に当たり、酸化力のある Fe 化学種として Fe^{3+} -smectite が土壌中で重要であることを示す。土壌中の溶存 Fe^{2+} の大部分は、水和 Fe^{2+} イオンとして固相に存在することが分かり、これは smectite への外圏錯体吸着種であると推定された。これらの Fe 化学種分析の確度は、今後、選択的抽出法により確かめる予定である。一方、還元状態で Fe^{2+}

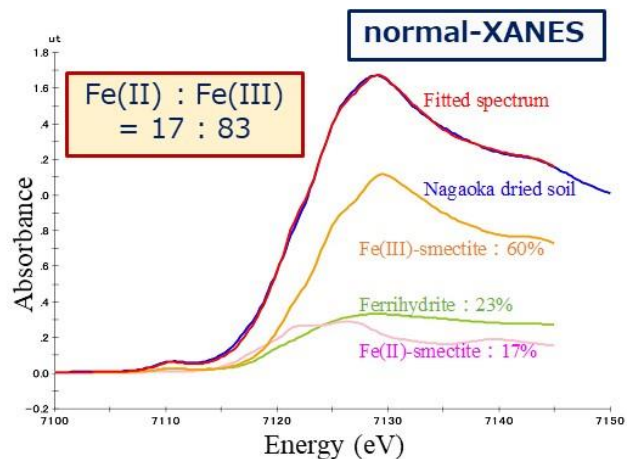


Fig. 1. Fe K 端 XANES による土壌中 Fe 化学種解析。

濃度が増加した場合、共存する Fe^{3+} -smectite による Fe^{2+} の吸着と酸化により ferrihydrite あるいは lepidocrocite が生成する可能性があり、Fe-smectite の存在は溶存 Fe^{2+} の流出を抑制する効果を持つことが期待される。そこで SWy-3 を担持したカラムを湛水下の土壤に挿入し、土壤から拡散した Fe^{2+} による化学変化を分析した。XANES 分析により粘土鉱物構造中 Fe^{3+} が還元されて Fe^{2+} が生成したことが確認された部位に、ferrihydrite の生成がみられ、粘土鉱物構造中の Fe^{3+} による酸化で ferrihydrite/lepidocrocite が生成した可能性が示唆された。

4. 参考文献

Géhin, A., Greneche, J. M., Tournassat, C., Brendle, J., Rancourt, D. G., & Charlet, L. (2007). Reversible surface-sorption-induced electron-transfer oxidation of Fe (II) at reactive sites on a synthetic clay mineral. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71(4), 863-876.

Gorski, C. A., Klüpfel, L., Voegelin, A., Sander, M., & Hofstetter, T. B. (2012). Redox properties of structural Fe in clay minerals. 2. Electrochemical and spectroscopic characterization of electron transfer irreversibility in ferruginous smectite, SWa-1. *Environmental science & technology*, 46(17), 9369-9377.

Stucki, J. W. (2011). A review of the effects of iron redox cycles on smectite properties. *Comptes Rendus Geoscience*, 343(2-3), 199-209.