## PR0076

## 水田土壌中の酸化還元サイクルにおいて粘土鉱物構造 中の鉄が果たす役割の精密解析

○清水 優希<sup>1</sup>、高橋 嘉夫<sup>1</sup>、増田 曜子<sup>2,3</sup>、佐藤 咲良<sup>2</sup>、 小暮 敏博<sup>1</sup>、妹尾 啓史<sup>2,3</sup> (<sup>1</sup>東大院理、<sup>2</sup>東大院農、<sup>3</sup>東大微生物連携機構)

【序】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(ヒ素やカリウムなど; Takahashi et al., 2004; Khaled and Stucki, 1991) 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 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しているかを精密に解析することを試みた。特に Ferrihydrite のない。特に Ferrihydrite のない。大場中の水酸化鉄が  $Fe^{2+}$ 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 Ferrihydrite か Ferrihydrite や Ferrihydrite や Ferrihydrite か Ferrihydrite か Ferrihydrite や Ferrihydrite か Ferrihydrite か Ferrihydrite や Ferrihydrite か Ferrihydrite や Ferrihydrite か Fer

【実験】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 Mineral 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。また、粘土鉱物構造中の Fe3+による土壌中 の  $Fe^{2+}$ の酸化を再現するため、SWy-3 (pH を土壌のそれに近い 6.5 に予備平衡にした)を担持 したカラムをマイクロコズムに挿入・保温静置し、土壌から拡散する Fe<sup>2+</sup>の化学変化を調べた。 【結果と考察】水田土壌の還元実験では、約4日後に土壌中の2:1型粘土鉱物の構造中のFe<sup>3+</sup> (Fe<sup>3+</sup>-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<sup>3+</sup>-smectite が土壌中で重要であることを示す。土壌中の溶存 Fe<sup>2+</sup>の大部分は、水和 Fe<sup>2+</sup> 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<sup>2+</sup>濃度が増加した場合、共存する Fe<sup>3+</sup>-smectite による Fe<sup>2+</sup>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<sup>2+</sup>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挿入し、土壌から 拡散した Fe<sup>2+</sup>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<sup>3+</sup>が還元されて Fe<sup>2+</sup>が生成したことが確認された部位に、ferrihydrite/lepidocrocite の Fe の生成がみられ、粘土鉱 物構造中の Fe<sup>3+</sup>による酸化で ferrihydrite/lepidocrocite が生成した可能性が示唆された。

Precise Analysis of the Role of Structural-Iron in Clay Mineral in the Redox Cycle in Paddy Soil \*Yuki Shimizu<sup>1</sup>, Yoshio Takahashi<sup>1</sup>, Yoko Masuda<sup>2</sup>, Sakura Sato<sup>2</sup>, Toshihiro Kogure<sup>1</sup> and Keishi Senoo<sup>2,3</sup> (<sup>1</sup>Dept. Earth Planet. Sci., Univ. of Tokyo, <sup>2</sup>Dept. Applied Biological Chemistry, Univ. of Tokyo, <sup>3</sup> Collaborative Research Institute for Innovative Microbiology, Univ. of Tokyo)