

バルク XAFS およびマイクロ XAFS 法を組み合わせた
有害元素（アンチモン）の土壌挙動メカニズムの解明
光延 聖（静岡県立大学 環境科学研究所）

【はじめに】

アンチモン(Sb)は難燃助剤、塗料・顔料、触媒などとして工業的に大量に使用されており、近年、環境中への汚染が問題視されている元素である。環境中において Sb の酸化数は 3 価および 5 価をとり、その毒性は酸化数によって大きく異なる。しかし、環境化学的、地球化学的な知見は同族元素のヒ素(As)に比べ非常に少なく、化学形態に注目した研究が急務とされている元素である。我々は水-土壌環境での Sb の溶出挙動メカニズムを明らかにするために、Sb を高濃度に含む土壌に対して通常の mm サイズの X 線ビームによる bulk 試料の XAFS 分析を用いて土壌中の Sb(III)/Sb(V) 比の決定や Sb のホスト相の同定などを行なってきた。その結果、Sb は土壌中の水酸化鉄に取り込まれること、還元的環境では溶出しやすい As とは異なり Sb は還元下でも固相に吸着しやすいことがわかった。この結果のうち、還元的環境で、ホスト相の水酸化鉄が不安定になるにもかかわらず Sb がより固相に分配されることは未解明な知見であり、更なる研究が必要である。

そこで本研究では、X 線マイクロビームを用いた蛍光 X 線-X 線吸収微細構造(XRF-XAFS 法)による局所状態分析を用いて Sb の濃集部位の Sb(III)と Sb(V)の価数別の分布の特徴を調べた。還元的環境では Sb(III)の割合が増加するが、この Sb(III)が特異的に吸着する相を特定できれば、還元環境下での Sb の水溶解性や吸着態の安定性が解明できる。

【サンプル・測定】

サンプル: かつて Sb 鉱山(主要鉱物:輝安鉱 Sb_2S_3)であった市之川鉱山(愛媛県西条市)の坑口周辺土壌を深度別に採取し、還元的な試料 ($E_h = -140$ mV, pH 7.7)を実験に用いた。土壌試料はふるい(500 μm)にかけ凍結乾燥した後、エポキシ樹脂に埋め込み、50 μm 程度の薄片にして測定に供した。bulk 試料の XRD 測定から土壌中の主要鉱物はカオリナイト、石英、黒雲母であり、輝安鉱は観察されなかった。

EPMA 測定: 土壌粒子中の Sb 濃集部位を同定するために波長分散型 X 線分析装置を備えた電子プローブマイクロアナライザー(EPMA)を用いた。

μ -XRF, -XAFS 測定: SPring-8 BL37XU において Sb の局所状態分析を行なった。ビーム径は 0.9 μm (V)×1.3 μm (H)で行い、XRF による元素マッピングの後に XAFS 測定を行なった。

【結果と考察】

いくつかの Sb 濃集土壌粒子の EPMA 定量分析から、Sb 濃集部では 10 wt%を越える高い濃度で Sb が取り込まれていることがわかった。また、どの Sb 濃集部においても Sb は Fe と高い正の相関を示し、Sb が水酸化鉄に取り込まれていることを示唆している。これは bulk 試料の EXAFS 分析から得られた知見とも調和的である。

Sb 濃集土壌粒子の元素分布から、石英などの碎屑性粒子の周縁部を Fe 水酸化物が覆っており、そこへ Sb および As が濃集していることが確認された。そこで、この Sb 濃集部の周縁部から中心部にかけて Sb μ -XANES 測定を行った。その結果、中心部では Sb(V)が支配的であるのに対し、周縁部では Sb(III)の割合が顕著に増加する傾向が得られ、Fe を含む周縁部に Sb(III)が特異的に濃集していることがわかった。これは、還元的環境で Sb が Fe 水酸化物表面で溶解度の低い Sb(III)に還元され、 Sb_2O_3 として沈殿または共沈したことを示しており、土壌-水環境での Sb の分配挙動を考える上で重要な知見である。