

ヒ素のスペシエーションと安定性解析に基づく
カルサイトへのヒ素の共沈挙動解明
広島大学大学院 理学研究科 横山由佳

【はじめに】

アジアを中心に大規模な汚染を引き起こしている地下水中のヒ素 (As) は、共存する鉱物相との反応によってその濃度が規定される。そのため、鉱物とヒ素の相互反応を理解することは、ヒ素汚染メカニズムの解明において重要である。本研究では、ヒ素汚染地下水で過飽和状態にあるカルサイトに着目した。カルサイトは地下の還元的環境でも安定であることから、沈殿するカルサイトにヒ素が取り込まれる反応 (共沈反応) は、地下水中のヒ素挙動を大きく左右するプロセスであると考えられている。天然水中におけるヒ素の主要形態は亜ヒ酸 (As^{III}) 及びヒ酸 (As^{V}) のオキソ酸であり、この二つは環境中における易動性が大きく異なる。そのため、地下のような酸化還元電位の変化が激しい環境においては、価数などの化学形態に基づいてヒ素と鉱物相の反応を調べるのが非常に重要である。しかしながら、カルサイトに取り込まれたヒ素の価数を決定している研究は少なく、価数とその共沈挙動の関係性については明確にされていない。そこで本研究では、固液両相での価数決定を含めた共沈反応の詳細な考察から、汚染地下水におけるカルサイトの沈殿とヒ素挙動の関係性について調べた。

【実験方法】

ヒ素とカルサイトの共沈実験を行うことで、地下水環境 (中性 pH) におけるヒ素の価数別の分配係数を求めると同時に、共沈反応の pH 依存性についても調べた。液相側のヒ素の価数決定には HPLC-ICP-MS 法を、固相側のヒ素の価数とその存在状態の決定には XAFS 法を用いた。また、反応溶液中におけるヒ素の安定性解析にサイクリックボルタンメトリーを用いた。

【結果と考察】

広い pH 条件 (pH 7.0-12.5) を通してカルサイトは $\text{As}(\text{V})$ を選択的に取り込んだ。 $\text{As}(\text{V})$ は $\text{As}^{\text{V}}\text{O}_4$ 四面体として、カルサイト中の炭酸イオンサイトを置換することが、カルサイト中のヒ素の EXAFS から明らかとなった。これに対し、 $\text{As}(\text{III})$ の取り込みは高 pH (> 10) でのみ確認された。これは、 $\text{As}(\text{III})$ の溶存形態が $\text{As}(\text{V})$ とは異なり、高 pH 領域 (pH > 9) でのみ負電荷を帯びるためと考えられる。地下水環境のような中性 pH における $\text{As}(\text{V})$ の分配係数は、 $\text{As}(\text{III})$ の 140 倍以上であった。

中性条件における $\text{As}(\text{III})$ とカルサイトの共沈実験では、カルサイト中に $\text{As}(\text{V})$ しか検出されなかった。これは、 $\text{As}(\text{V})$ が Ca^{2+} と安定な溶存錯体を形成することによって起こる現象である。実際、サイクリックボルタンメトリーと HPLC-ICP-MS を用いて調べた本研究の結果、 Ca^{2+} 共存下では Ca^{2+} との錯形成によって $\text{As}(\text{V})$ が安定化し、 $\text{As}(\text{III}) \rightarrow \text{As}(\text{V})$ の酸化反応が促進されることが明らかになった。本実験では、このようなプロセスを経て生成された $\text{As}(\text{V})$ がカルサイトへ選択的に共沈したと考えられる。このように、 Ca^{2+} との錯形成による As の酸化促進プロセスは過去に報告された例がない。天然水中における Ca^{2+} の存在度を考慮すると、このプロセスは As 以外のオキソ酸でも起こると考えられ、その化学状態ひいては環境挙動に大きな影響を与える。これは、地球化学的に非常に重要な化学的素過程であると言える。

Roman-Rossらは、中性条件でカルサイトへと共沈する $\text{As}(\text{III})$ を報告している (2006, Chem. Geol.)。しかしながら、実際に取り込まれるのは $\text{As}(\text{V})$ であり、その分配係数も地下水中の As 挙動に影響を与えるほど高いものではない。地下の還元的環境における As は、そのほとんどがカルサイトに取り込まれにくい $\text{As}(\text{III})$ である。結論として、 As とカルサイトの共沈反応は、先行研究で指摘されているほど汚染地下水中の As 挙動に影響を与えるプロセスではないことが本研究により明らかにされた。