

# 放射光マイクロビームを用いた土壤中ヒ素の局所スペシエーション

○光延 聖(静岡県立大・環境研), 高橋 嘉夫(広島大・院理)

【はじめに】ヒ素(As)および As 化合物は生体有害元素であり、地殻濃度が毒性に対して比較的高いことから、世界中で環境汚染を引き起こしている。バングラディッシュやベトナムといった国々では、飲料用地下水が堆積層から溶出する As によって汚染され、特に深刻な問題となっている。そのため、その溶出メカニズムの解明が急務とされている。環境中において As の酸化数は 3 価および 5 価をとり、酸化数によって環境動態は異なるため、酸化還元状態の変化が As 汚染メカニズムのトリガーとなることが報告されている。しかし、その詳細な理解には到っていない。そこで、本研究では X 線マイクロビームによる局所状態分析によって、異なる酸化還元状態の堆積物中における As の分配や化学種をマイクロスケールで観察し、As の溶出に影響する因子の特定を試みた。

【サンプル・測定】高濃度に As に汚染された市之川鉱山(愛媛県西条市; 主要鉱物 *stibnite*)の周辺土壤を深度別に採取しサンプルとして用いた。この土壤は湛水状態であり、土壤深度が深くなるにつれて徐々に還元的環境が生成されている(Fig. 1)。そのため、浅い深度(酸化的土壤; Eh = 204, pH = 7.6)と深い深度(還元的土壤; Eh = -107, pH = 7.7)で土壤中 As の化学状態を比較し、異なる酸化還元状態での As の溶出挙動の要因を考察した。採取した土壤を真空乾燥した後に、アクリル薄片上に粒子同士が重ならないように土壤を薄く分散させ、その上からカプトンテープを貼り固定した。これらの作業は As の化学種を変化させないように N<sub>2</sub> パージしたグローブボックス中で行った。これらの試料の  $\mu$ -XRF 2 次元イメージングと As, Fe, Mn の  $\mu$ -XANES 測定を Photon Factory BL-4A にて行い、土壤中 As の分布と化学種決定を試みた。ビーム径は 5 × 5  $\mu$ m<sup>2</sup> で行い、XRF のイメージングの励起 X 線エネルギーは 13.0 keV で行った。

【結果と考察】土壤粒子の  $\mu$ -XRF イメージングの結果、どの As 濃集部においても As は Fe と高い正の相関を示した。この傾向は浅い深度、深い深度でともに共通しており、酸化還元状態に依存せず As は Fe を含む鉱物相へ取り込まれていると考えられる。Fe  $\mu$ -XANES 測定の結果、As 濃集部の Fe の化学種は goethite や ferrihydrite といった Fe(III)水酸化物であり、このような鉱物に As が濃集していることがわかった。この土壤中 pH において Fe(III)水酸化物表面は強い正電荷を帯びているため、As のようなオキソアニオンを吸着しやすいと考えられる。深度が深くなるにつれて溶存 Fe 濃度は増加することから(Fig. 1)、Fe(III)水酸化物は、還元的溶解を受ける環境でも、As の吸着媒として作用できることも示唆している。これは Fe のメスバウアースペクトルから得られた結果とも調和的である。

浅い深度の As 濃集部に含まれる As  $\mu$ -XANES から As の大部分(> 85%)は 5 価として存在していることがわかった(Fig. 2a)。対照的に、深い深度では As は還元体の 3 価が支配的化学種であったため(Fig. 2b)、嫌気的環境で還元されたことを示唆している。Fig. 1 に示しているように還元的環境では As の溶存濃度が上昇し、As は溶出しやすい。As の 3 価は 5 価に比べて Fe 水酸化物に対して外圏錯体を生成しやすく吸着錯体がより不安定であり、これが As の溶出に寄与していると考えられる。これまでの報告からも、還元環境での As の溶出には (i) ホスト相(Fe 水酸化物)の還元的溶解、(ii) 溶解性の高い As(III)への還元、の 2 つの因子が影響していると考えられている。しかしながら、(ii) の因子について、本研究の Fe XANES およびメスバウアースペクトルの結果に基づくと、還元的環境においても Fe 水酸化物は吸着能を維持している。そのため、少なくとも Fe 水酸化物が残存している環境での、As の溶出には As 自身の 3 価への還元反応が大きく寄与していると言える。

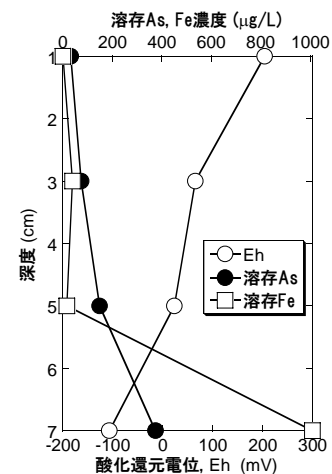


Fig. 1 市ノ川土壤における深度別溶存 As, Fe 濃度および Eh の変動

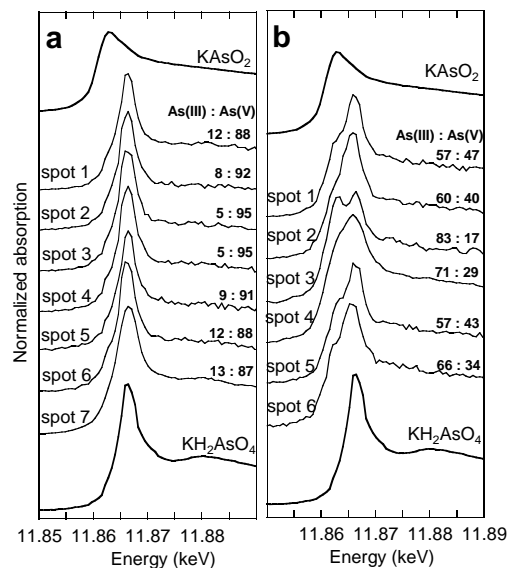


Fig. 2 As 濃集部の As K-edge  $\mu$ -XANES (a)浅い土壤深度(酸化的土壤) (b)深い土壤深度(還元的土壤)