

ヒ素及びセレンの化学状態とその安定性解析に基づく カルサイトへの共沈挙動解明 XAFS and cyclic voltammetry study of As and Se incorporation mechanisms into calcite

横山 由佳¹、高橋 嘉夫¹

1 広島大学・院理

環境中の有害元素の移行挙動は、水-鉱物界面で起こる化学的プロセスによって制限される。特に、鉱物の結晶構造中に有害元素が取り込まれる共沈反応は、鉱物が溶解するまでその元素が保持されるため、元素の移行を強く制限する。このような効果を天然環境で発揮する鉱物として、環境中に多量かつ普遍的に存在し、多くの天然水で過飽和に溶存する炭酸塩鉱物が注目されている。本研究では、炭酸塩鉱物であるカルサイトに取り込まれる有害元素としてヒ素(As)及びセレン(Se)に着目した。天然水中のAsとSeは、それぞれ易動性と毒性の異なる二種類の価数を持つ(As^{III}とAs^V、Se^{IV}とSe^{VI})。そのため、AsやSeのカルサイトへの共沈機構は、価数などの化学形態を明らかにしながら分子レベルで解明することが重要である。そこで本研究では、価数別の共沈反応を定量的に比較すると同時に、HPLC-ICP-MS法及びXAFS法を用いたスペシエーションとCV(Cyclic voltammetry)を用いた溶存化学種の安定性解析に基づき、As及びSeのカルサイトへの共沈挙動を解析した。

カルサイト中に取り込まれたAsの価数をXANESで測定した結果、広いpH条件(pH7-12)でAs(III)よりもAs(V)の方が選択的にカルサイトへ取り込まれることが明らかになった。As(III)の取り込みは高pH(>10)でのみ確認された。一方Seは、Se(VI)よりもSe(IV)の方がカルサイトに取り込まれやすかった(pH7-12)。これらの価数による取り込まれやすさの違いは、CV解析の結果、溶液中でのカルシウムイオン(Ca²⁺)との錯形成のしやすさが影響していると考えられる。実際、溶存As(III)が中性pH条件でCa²⁺と錯体を作る報告はなく、そのため、高pHでのみしかカルサイトに取り込まれなかったと考えられる。また、As(III)のみが存在する実験系でも、カルサイト中からは多くのAs(V)が検出された。これは、As(V)とCa²⁺の錯体が、As(III)とAs(V)の(みかけの)酸化還元電位を変えてしまうほどに安定であるためである。つまり、As(III)とCa²⁺が共存することにより、As(III)が酸化されやすくなり、結果的に生成されたAs(V)がカルサイトへと取り込まれたと考えられる。

地下水中でAsはAs(III)として存在し、SeはSe(IV)として存在する。そのため、地下水中で起こるカルサイトとの共沈反応は、Asの移行にはほとんど影響しないが、Seに対してはその移行を制限する働きを持つことが明らかにされた。