

有害だがレアメタルでもあるテルルの環境挙動を支配する因子

秦海波^{1,2}, 武市泰男³, 仁谷浩明³, 寺田靖子⁴, 高橋嘉夫^{1,3}

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 中国科学院地球化学研究所,

³ 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学研究施設 (Photon Factory; PF),

⁴ 高輝度光科学研究センター (JASRI/SPring-8)

Factors Controlling Environmental Behavior of Tellurium, a Toxic Element but a Rare Metal

Hai-Bo QIN^{1,2}, Yasuo TAKEICHI³, Hiroaki NITANI³, Yasuko TERADA⁴, and Yoshio TAKAHASHI^{1,3}

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo,

²State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences,

³Photon Factory (PF), Institute of Materials Structure Science, KEK,

⁴Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI), SPring-8

Abstract

天然に存在するテルルの土壌中の分布・化学状態・ホスト鉱物などをマイクロビームを用いた蛍光X線マッピング、局所X線吸収微細構造 (XAFS) 分析、および局所X線回折により決定した。また比較として同族のセレンについても同様の分析を行った。その結果、テルルは goethite などの酸化鉄に吸着・固定されることが分かった。また EXAFS 分析から、テルル酸は酸化鉄表面に二核二座表面錯体として存在する一方で、セレン (セレン酸) は外圏錯体として存在することが分かった。そのため、セレンに比べてテルルは水溶解性が低く、土壌に固定されやすい。また得られた酸化鉄への吸着分配係数 K_d を酸解離定数 (K_a) から解釈することにより、様々なオキソ酸の K_d を系統的に解釈できることが分かった。この知見は、元素の環境中での挙動を推定する上での重要な指標となる。

1. はじめに

52番元素であるテルルは、最も毒性の高い元素のひとつであり、その放射性同位体は福島第一原発事故の際にも環境中に放出された [1-3]。一方で、テルルは先端産業に欠かせない希少元素 (レアメタル) であり、その濃集過程の解明は、テルル資源の開発とも関連する [4-7]。しかし、これまで地球表層でのテルルの挙動や化学状態に関する知見は皆無に等しかった。そこで、我々は、テルルの土壌中での化学状態を、放射光から得られるマイクロビームX線を用いた広域X線吸収微細構造マッピング-X線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル-X線回折 (XRD) からなる複合分析により決定した [8]。その際、環境中のテルル濃度は一般に非常に低いので、テルルを濃集する鉱山 (廃坑) 周辺の環境に着目し、テルルが二次的に移動したと考えられる土壌を調べた。微量元素の挙動解析に有効な化学種解析法である XAFS をテルルに適用する場合、30 keV 以上の高エネルギーX線の利用が必要であり、天然試料への XAFS の適用例は殆どない [9]。また、PF BL-15A [10] など で発展している XRD を含む複合分析を利用することで、土壌中の元素の分布・化学状態・ホスト鉱物を同時に決定できる。本研究では、これら放射光X線分光の先端技術を利用することで、土壌中のテルルの挙動を支配する因子の

特定に成功した。さらに、テルルの土壌粒子への吸着により生成する表面錯体の特徴を同族であるセレンの表面錯体などと比較することで、テルルの環境中での移行のしやすさについて議論した。

2. 試料および実験

土壌試料は、かつて金・銀やテルルを生産した河津鉱山 (静岡県下田市) の周辺で採取した [11-13]。河津鉱山では、変質した安山岩質火山岩中の熱水性石英脈の金や銀のテルル化合物が主要な鉱体であり、金銀鉱山として 1959 年まで稼働していたが、現在は閉山している。本研究では、河津鉱山松沢坑の坑口からの距離・深度別に試料を採取した。土壌 pH は 4.8 であった。

土壌試料は 0.5 mm 以上の粗大粒子は除き、分析に用いた。バルクの主要元素組成および鉱物組成は、蛍光X線分析計および粉末X線回折計で決定した。テルルおよびセレンのバルク濃度は、土壌試料を混酸で分解した後で、ICP質量分析計で決定した。また、バルク試料中のセレンおよびテルルの化学種は、PF-AR のビームライン NW-10A で測定したセレン K 吸収端およびテルル K 吸収端 XAFS から推定した。

また、土壌粒子の研磨薄片を作成し、SPring-8 の

BL37XU および PF の BL-15A において、マイクロ XRF-XAFS-XRD 分析を行い、微小領域のテルル、セレン、鉄などの局所分布 (XRF)、化学種解析 (XANES, EXAFS)、鉱物解析 (XRD) を行った。また同定されたテルルを含む鉱物 (goethite, ferrihydrite, illite) に対するテルルおよびセレンの吸着分配実験や EXAFS による吸着種 (内圏/外圏錯体) の解析を行った。

3. 結果と考察

3-1. 土壌中のテルル・セレンのバルク濃度・化学種と水溶性

松沢坑の坑口からの距離に対するテルル濃度を Fig. 1 に示した。テルル濃度は、坑口 0.5 m 付近で最大 (18 mg/kg) であり、坑口から遠ざかると共にその濃度が急激に減少した。鉱山周辺の土壌のテルル濃度は、0.12 から 18 mg/kg の範囲にあり、日本や世界の土壌のテルル平均濃度 (それぞれ 0.075 mg/kg[14] および 0.027 mg/kg[15]) に比べてそれぞれ 203 倍および 563 倍であった。また鉱物の混入はみられず、この試料を用いて、土壌中のテルルの化学種を調

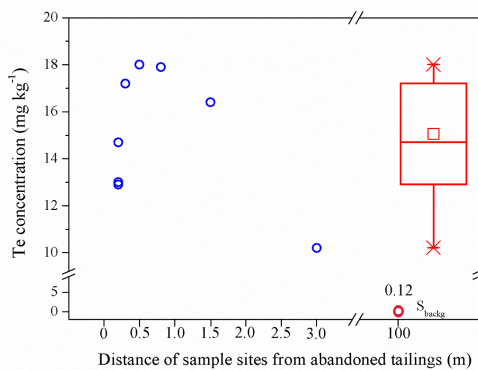


Figure 1 Total Te concentration in soils from abandoned mine tailings. The box represents interquartile range (25th and 75th percentile), the band near the middle of the box is the 50th percentile (the median), the square indicates the mean value, and the whisker represents 5th and 95th percentile.

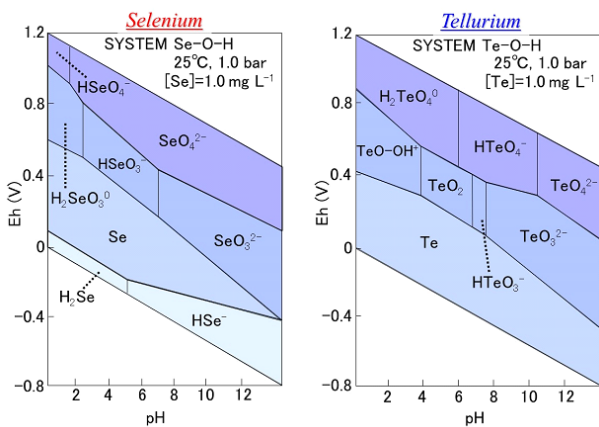


Figure 2 Eh-pH diagram for Se and Te at 25°C and 1.0 bar, which is calculated and modified from previous studies [17].

べることで、テルルの土壌中の挙動に及ぼす因子を調べることが示唆された。

テルルを高濃度を含む土壌試料に水を加え、抽出される割合を調べた結果、テルルは $8.4 \times 10^{-4}\%$ しか抽出されなかったが、セレンは 0.1% が抽出され、この土壌中でセレンはテルルに比べて著しく水に溶けやすいことが分かった。このような酸化的な環境にある土壌中のテルルとセレンがとり得る化学状態は、それぞれテルル酸化学種 (HTeO_4^- など) と亜テルル酸化学種 (HTeO_3^- など) およびセレン酸化学種 (SeO_4^{2-} など) と亜セレン酸化学種 (HSeO_3^- など) などである (Fig. 2)。この土壌中のセレンおよびテルルのバルクでの XAFS 分析から、セレンは主に亜セレン酸 (SeO_3^{2-}) として存在するが、テルルはテルル酸と亜テルル酸が混合していた。また抽出水を高速液体クロマトグラフィー (HPLC; イオン交換カラムを装着) 結合 ICP 質量分析計で分析した結果、抽出されたセレンは、全てセレン酸の形態であった (テルルは測定できず)。これらは、考えられるテルルとセレンの化学種の中で、セレン酸が著しく溶けやすいためであると考えられる。

3-2. 土壌中のセレン・テルルの局所分析

土壌粒子を薄片にし、マイクロ XRF により多数の土壌粒子を調べ、テルルの濃集部位の探索を行った。その結果、テルルが濃集している部位はいずれも鉄が濃集しており、テルルのホスト相として鉄鉱物が重要であると考えられた (Fig. 3)。これらのテルル濃集部位の鉱物相の同定のために、透過配置での XRD 分析を行った (Fig. 4)。その結果、これらの粒子を構成する鉱物の殆どが goethite であり、一部は illite であることが分かり、これらの鉱物が混合している部位も多かった。テルル濃集部のテルルの化学種を同定するために、テルル K 吸収端マイクロ XANES を測定した (Fig. 5)。その結果、テルル濃集部には、テルル酸と亜テルル酸が共存して存在していることが示唆された。これらは、バルクでの XANES 分析の結果と調和的である。同様のマイクロ XRF-XANES 分析から、テルルと同様にセレンも goethite や illite に分配されており、またその化学種としては、ほぼ完全に亜セレン酸として吸着されていることが分かった。この結果も、バルクの XAFS の結果と一致している。

一部のテルルの濃集部において、テルル K 吸収端 EXAFS の測定に成功した (Fig. 6)。また標準試料として、goethite および水酸化鉄 (ferrihydrite) に吸着された亜テルル酸とテルル酸の EXAFS を測定した (Fig. 6)。これらを FEFF で抽出したパラメータを用いた EXAFS 関数でフィットさせることで、局所構造の情報が得られる。標準試料の EXAFS の解析結果との比較から、(i) goethite および ferrihydrite に吸着された亜テルル酸とテルル酸は、ほぼ同様の吸着構造をとること、(ii) いずれの場合も第二近接原子として鉄の寄与がみられ、テルルは goethite や ferrihydrite に内圏錯体を形成して吸着すること、(iii) 土壌粒子に吸着されたテルルもこれらと同様の内圏錯体を形

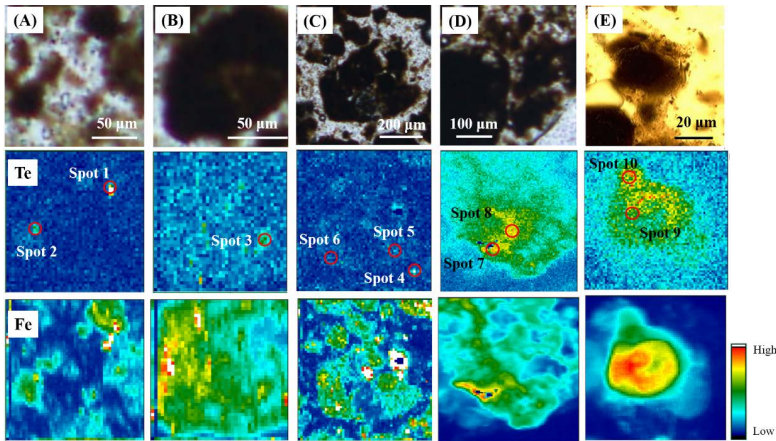


Figure 3 μ -XRF maps of selected areas in contaminated soil. The upper figures are optical image of five interested areas (A-E), while the middle and lower figures show the maps of Te and Fe, respectively. The open circles in Te maps indicate interested hotspots for further μ -XAFS measurement.

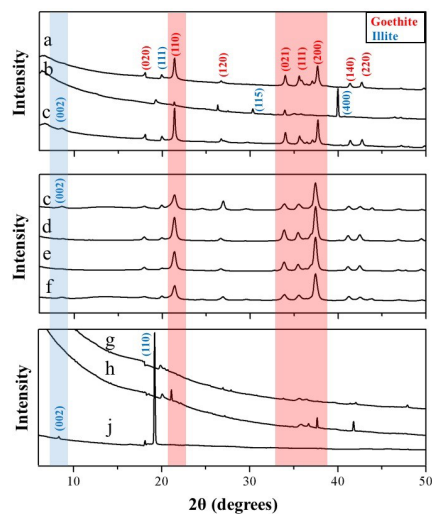


Figure 4 μ -XRD patterns of interested hot-spots in soil grains. The upper, middle, and lower figures represent μ -XRD patterns of various hot-spots. (a: Spot 1, b: Spot 6, c: Spot 8, d: Spot 7, e: spot 9, f: spot 10, g: Spot 3, h: Spot 4, and j: Spot 5)

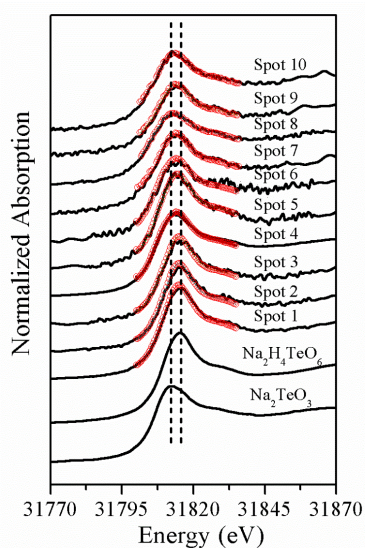


Figure 5 Te K-edge μ -XANES spectra (solid lines) of interested hotspots in soil grains marked by open circles in Figure 1. Red dotted lines on each spectrum are simulation spectra obtained from the best LCF results by combining Na_2TeO_3 and $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ in the range of 31800-31835 eV.

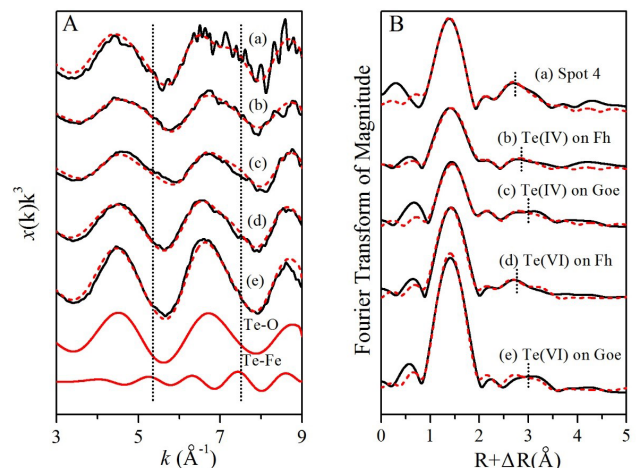


Figure 6 Te K-edge EXAFS spectra of hotspots in soil grains and adsorbed samples: (A) k^3 -weighted $x(k)$ spectra, and (B) their RSFs (phase shift not corrected). Solid lines are spectra obtained by experiments, and red dash lines are calculated spectra by curve-fitting analysis.

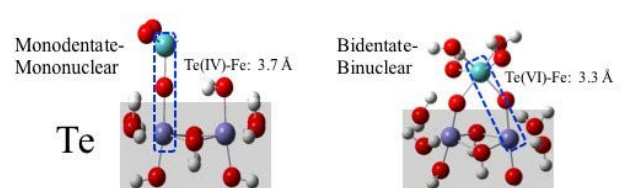


Figure 7 Types of surface complex. Left: monodentate-mononuclear surface complex; Right: bidentate-binuclear surface complex.

成していること、などが分かった。ここで想定される内圏錯体は、単核単座 (monodentate-mononuclear) 錯体と二核二座 (bidentate-binuclear) 錯体である (Fig. 7)。土壤中のテルルの EXAFS から得た Te-Fe の距離から、土壤中の goethite 上でテルルは二核二座錯体を形成していることが示唆された。セレンの場合、亜セレン酸では同様に二核二座錯体を形成するが、セレン酸では固相と化学結合を持たない外圏錯体が優勢となることが分かった。外圏錯体を形成するセレン酸は、固相と結合を持たないので、セレン酸の水溶解性が著しく高いという前節の結果と整合的であ

る。つまり、前節のバルク分析の結果は、土壤中でセレンは主に亜セレン酸として存在しているにもかかわらず、微量に存在するセレン酸のみが高い水溶解性により選択的に溶出したと解釈される。

3-3. 表面錯体の安定性と系統的理解

以上のことから、テルルやセレンが形成するオキソ酸陰イオンのうち、セレン酸のみが（水）酸化鉄に対して外圏錯体を形成し、他のイオンでは内圏錯体を形成するため、テルルに比べてセレンの水溶解性が高いと考えられる。Linear free energy relationship[16]によれば、テルルやセレンなどのようにオキソ酸を形成しプロトン解離するイオンが示す水酸化鉄への分配係数（Kd）の対数値は、オキソ酸の pK_a と比例関係にあり、 pK_a が大きい場合（=弱酸の場合）に内圏錯体を形成しやすい。このことを利用して、多くのオキソ酸の水酸化鉄へのKdを系統的に議論することができる。またKdが大きい場合に、その吸着構造において内圏錯体が優勢となることも我々の研究などで明らかになってきている[9,16]。

そこで、本研究などから分かった各オキソ酸イオンが形成する水酸化鉄への表面錯体の構造解析の結果を利用して、オキソ酸が内圏錯体と外圏錯体のいずれを生成するかと pK_a との関係を調べた。その結果、2つの pK_a の平均値（= $(pK_{a1}+pK_{a2})/2$ ）の大きさの順に各オキソ酸を並べると、外圏錯体と内圏錯体を作るオキソ酸を明確に区別できた（Fig. 8）。一方、 pK_{a1} や pK_{a2} の大きさで並べた場合、外圏錯体と内圏錯体を区別することができなかった。この場合、2つの pK_a の平均値が最も有効であることは、表面錯体の結合状態がbidentateであるため、平均値の方が固相に結合する2つの酸素の性質を有効に反映していることを示すと考えられる。これらの系統性は、オキソ酸の水溶解性や固相への濃集過程を予測する上で重要な手がかりとなる。この結果から、XAFSで得られた表面錯体構造解析が、吸着メカニズムの解明や多元素の挙動の系統的理解に大きな貢献を示している。

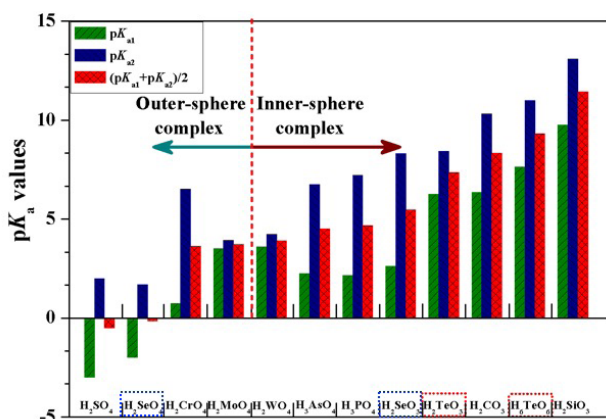


Figure 8 Relationship between pK_a values and attachment modes on ferrihydrite for various oxyanions. The pK_{a1} and pK_{a2} values are obtained from the reference.

4. まとめ

冒頭に述べた通り、テルルは最も毒性の高い元素の1つであり、福島第一原発事故により放出された放射性核種の1つでもあるため、その挙動の解明は社会的意義が大きい。他方で、テルルは太陽光発電などにも使われるにも関わらず、希少な元素（レアメタル）であるため、その濃集機構の解明は資源科学的にも重要である。本研究は、最先端の放射光分析を駆使することでテルルなどの微量元素の環境動態の支配因子を明らかにできることを示しており、放射光科学の環境科学への貢献を示した点でも意義深い。特に本研究で用いたマイクロXRF-XAFS-XRDなどの複合分析は、放射光源を最大限に利用したX線分光法として重要であり、今後のさらなる発展が期待される。

また、こうした分析から得られる吸着構造（内圏錯体 vs. 外圏錯体）の情報は、その元素の挙動を支配する因子を解明する上で重要であると共に、オキソ酸の酸解離定数（ pK_a ）から土壤中への吸着構造が系統的に説明できるというより基礎的かつ普遍的な環境化学的知見の解明につながった。これは多くの元素の挙動を系統的に理解する上での重要な物理化学的根拠となる。

引用文献

- [1] N. Belzile and Y. W. Chen, *Appl. Geochem.* **63**, 83 (2015).
- [2] K. Tagami, S. Uchida, N. Ishii and J. Zheng, *Environ. Sci. Technol.* **47**, 5007 (2013).
- [3] N. Yoshida and Y. Takahashi, *Elements*. **8**, 201 (2012).
- [4] Z. Y. Tang, Z. L. Zhang, Y. Wang, S. C. Glotzer and N. A. Kotov, *Science*. **314**, 274 (2006).
- [5] Z. T. Deng, Y. Zhang, J. C. Yue, F. Q. Tang and Q. Wei, *J. Phys. Chem. B*. **111**, 12024 (2007).
- [6] P. V. Grundler, J. Brugger, B. E. Etschmann, L. Helm, W. Liu, P. G. Spry, Y. Tian, D. Testemale and A. Pring, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **120**, 298 (2013).
- [7] T. Kashiwabara, Y. Oishi, A. Sakaguchi, T. Sugiyama, A. Usui and Y. Takahashi, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **131**, 150 (2014).
- [8] H. B. Qin, Y. Takeichi, H. Nitani, T. Yasuko and Y. Takahashi, *Environ. Sci. Technol.* **51**, 6027 (2017).
- [9] T. Harada and Y. Takahashi, *Geochim. Cosmochim. Acta*. **72**, 1281 (2008).
- [10] N. Igarashi, H. Nitani, Y. Takeichi, Y. Niwa, H. Abe, M. Kimura, T. Mori, Y. Nagatani, T. Kosuge, A. Kamijo, A. Koyama, H. Ohta and N. Shimizu, *AIP Conf. Proc.* **1741**, 040021 (2015).
- [11] H. Hori, E. Koyama, K. Nagashima and Kinichilite, *Japan. Mineral. J.* **10**, 333 (1981).
- [12] M. Shimizu, A. Kato and S. Matsubara, *Japan. Mineral. J.* **14**, 92 (1988).
- [13] M. Nakata and K. Komuro, *Resour. Geol.* **61**, 211 (2011).
- [14] G. Yang, J. Zheng, K. Tagami and S. Uchida, *Chemosphere*. **111**, 554 (2014).

- [15] W. T. Perkins, *Sci. Total Environ.* **412–413**, 162 (2011).
[16] 佐野有司・高橋嘉夫, 地球化学, 共立出版 (2013).
[17] D. G. Brookins, *Eh-pH diagrams for geochemistry*.
Springer (2012).

(原稿受付日: 2018 年 4 月 18 日)

著者紹介

秦海波 Hai-Bo QIN



東京大学大学院理学系研究科 日本学術振興会外国人 PD
〒 113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

e-mail: qinhaibo@vip.gyig.ac.cn

最近の研究: 環境地球化学

併任: 中国科学院地球化学研究所 准教授

趣味: Football, traveling

武市泰男 Yasuo TAKEICHI

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 助教

e-mail: yasuo.takeichi@kek.jp

仁谷浩明 Hiroaki NITANI

高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 助教

e-mail: hiroaki.nitani@kek.jp

寺田靖子 Yasuko TERADA

高輝度光科学研究センター 主幹研究員

e-mail: yterada@spring8.or.jp

高橋嘉夫 Yoshio TAKAHASHI

東京大学大学院理学系研究科 教授

e-mail: ytakaha@eps.s.u-tokyo.ac.jp

最近の研究: 分子地球化学