

フランボイダルパイライトへのヒ素の集積

橋本洋平¹, 小林和樹², 菅大暉³, 武市泰男⁴, 高橋嘉夫³

¹東京農工大学大学院農学研究院, ²東京農工大学大学院生物システム応用科学府,

³東京大学大学院理学系研究科, ⁴高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所

Sequestration of arsenic in framboidal pyrite

Yohey HASHIMOTO¹, Kazuki KOBAYASHI², Hiroki SUGA³, Yasuo TAKEICHI⁴, Yoshio TAKAHASHI³

¹Graduate School of Agriculture, Tokyo University of Agriculture and Technology,

²Department of Bio-Applications and Systems Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology,

³Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo,

⁴Institute of Materials Structure Science, KEK

Abstract

リニア新幹線建設などの大規模な社会基盤整備では、地質に由来する有害元素を含む建設土が大量に発生するため、その適切な措置や管理が、土壤汚染対策法における重要な課題となっている。土壤からヒ素が溶出する機構を解明することを目的として、X線吸収分光法ならびに走査型透過X線顕微鏡を用いてヒ素および鉄の化学形態を明らかにした。フランボイダルパイライトと呼ばれる直径 20 μm の球状の鉱物に、ヒ素が集積していることが確認された。

1. はじめに

建設工事に伴い地下から発生する土砂には、多くの場合有害な元素を含むことから、その適切な措置や管理が土木工事における重要な課題となっている [1]。例えば、日本のリニア新幹線建設、中国を中心とする一帯一路構想、欧州横断輸送ネットワークなど、世界各国では大陸を横断する大規模な社会基盤整備が進められている。多くの建設残土には、地質に由来するヒ素等の有害元素が含まれており、土壤環境基準を超過した場合に適切な措置がとられることになる。土壤汚染対策法では、地質に由来するヒ素等の有害元素を含む土壤は、人為由来の汚染を有するものと区別され、自然由来汚染土と呼ばれる。既往の研究では、建設工事で発生する自然由来汚染土から、何らかの環境条件が揃うとヒ素などの有害元素の溶出が見られることが指摘されているが [2, 3]、その要因は報告によって様々であり、機序が明らかにされていない事例も多い。

土壤からの元素の溶出の仕組みを明らかにするためには、X線吸収分光法を用いた化学種分析が必要になる。一方、土壤汚染を判定するための土壤溶出量基準は、土壤から水に溶解する有害元素の濃度によって規定されている。ISO などの国際機関においても、土壤から水などの溶媒で抽出および溶出する有害元素の濃度を用いた試験が用いられている [4]。濃度に依拠した方法は、土壤からの有害元素の溶出量によって汚染の判定を可能にするが、有害元素が溶出する科学的な仕組みを明らかにすることができない。人為由来の汚染と比較して、特に建設工事等で発生する土壤では、ヒ素の濃度は 10 mg kg^{-1} 程度と低いが、環境省で定める溶出量基準を超過する事例がしばしば報告

されている [2, 3]。このことは、土壤の有害元素の溶出が、存在量（濃度）ではなく化学形態によって決定づけられることを意味しており、有害元素の溶出が発生する機構を理解するうえでの化学種分析の重要性を示すものである。本研究では、建設工事ならびに地盤調査で入手した自然由来のヒ素を含む土壤を対象として、土壤の顕微観察ならびにヒ素や鉄の化学形態を、走査型X線顕微鏡ならびにX線吸収分光法によって明らかにすることを目的とした [5]。

2. 材料および方法

土壤試料は、人為由来の汚染を含まないとされる、日本各地の 24 か所の建設現場および地盤調査地点から採取した。このうち 6 か所の土壤について、他とは異なる特性（高い硫黄・鉄濃度など）が見られたため、これらについての結果を中心に本稿では論じる。これら 6 土壤の pH は 8.4、ヒ素濃度は 20 mg kg^{-1} を示した。いくつかの土壤は、環境省が指定するヒ素の土壤溶出量基準（0.01 mg L^{-1} ）を超過していた。

土壤中のヒ素の化学種は、SPring-8 のビームライン BL14B2 において分光結晶 Si(111) を用いた蛍光法で測定した。ヒ素の標準試料として、 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 NaAsO_2 、 FeAsS 、 As_2S_3 も分析した。土壤粒子の研磨薄片を作成し、SPring-8 のビームライン BL37XU において、マイクロ XRF-XANES 分析を実施し（ビームサイズ約 500 nm）、微小領域のヒ素、鉄などの局所分布と化学種分析（主に酸化数）を実施した。SEM-EDX を用いて土壤の鉱物の形態を顕微観察し、元素の分布も分析した [6]。走査型透過X線顕微鏡（STXM）による分析は、高エネルギー加速

器研究所の Photon Factory BL-19A に設置された compact-STXM[7] によって、Fe L3 NEXAFS のスペクトルと元素分布を、イメージスタック法を用いて取得した。

3. 結果および考察

3-1. 土壌粒子の顕微観察

土壌の団粒の内部には、珪藻の殻が所々に観られ、その中に黒色の球状粒子が観察された。SEM による観察によって、10 マイクロメートル程度の球形からなるキイチゴ型の集合体が数多く観察された (Fig. 1a)。このような形態の鉱物は、フランボイダルパイライト (キイチゴ型の黄鉄鉱, framboidal pyrite) と呼ばれ、個別の自形鉱物 (黄鉄鉱) が 20 μm 程度の一つの球状体を構成している [8, 9]。ここでは、珪藻の殻の中にフランボイダル (キイチゴ状) あるいは自形粒子が充填されているのが観られる (Fig. 1a)。フランボイダル粒子は EDS 分析によって主に Fe と S で構成されていたことが確認された (Fig. 1b)。

フランボイダルパイライトを含む類似の試料の薄片を作成し、Fe L3 吸収端 STXM・XANES 分析を実施した。フランボイダルパイライト上には 2 価の鉄 (黄色)、それ以外の箇所には 3 価の鉄 (薄青) が分布していることが確認された (Fig. 2)。任意の領域 #1, #2 ならびに領域 #3, #4 から得られた Fe L3 XANES スペクトルは、それぞれ異なる構造を有しており、前者に比べて後者は 2 価と 3 価の鉄を示すピークが確認された。これらの XANES スペクトルは、それぞれ黄鉄鉱 (領域 #1, #2) ならびにフェリハイドライト (領域 #3, #4) の特徴と一致していることから [10]、フランボイダルパイライトが黄鉄鉱の球状粒子の集合体から成る鉱物であることが示された。

フランボイダルパイライトを含む土壌薄片を、過酸化水素水で処理した後、SEM で再度観察すると、フランボイダルパイライトの表面が一部溶解し変質していることが確認された (Fig. 3)。このことは、一部のパイライトの表面

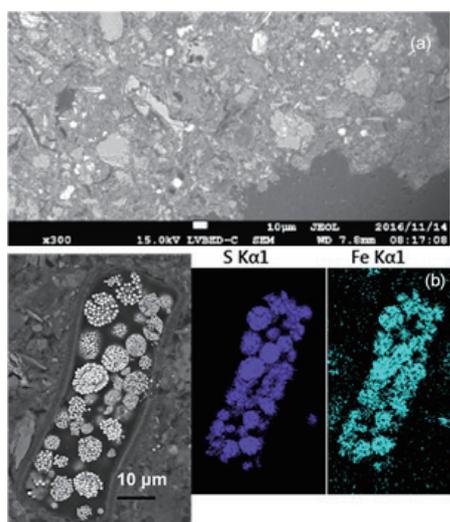


Figure 1 SEM images for a selected soil (a) and framboidal pyrite with sulfur and iron distributions (b).

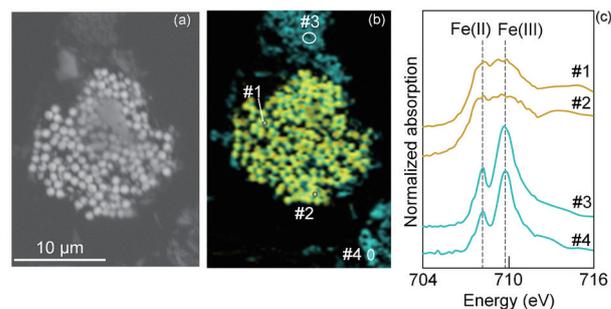


Figure 2 An SEM image (a), distribution map of Fe(II) and Fe(III) (b), and STXM-based Fe LIII-edge spectra collected at different region of interest (c). The yellow and pale blue in the panel b indicate the distribution of Fe(II) and Fe(III), respectively. The vertical dashed lines in the panel c represent the most prominent peaks of Fe (II) and Fe (III).

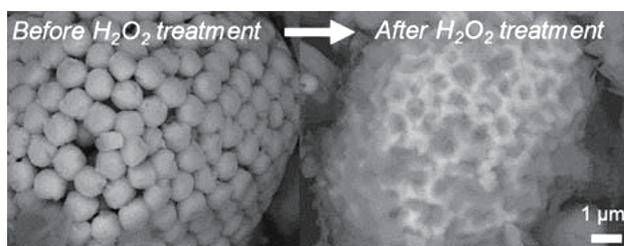


Figure 3 Framboidal pyrite in soil before and after treated with hydrogen peroxide.

が酸化溶解反応を受けたことを意味している。なお、EDS 分析では、ヒ素と鉛の特性 X 線のエネルギーが近接しており、両者を区別して定性することが困難であった。

3-2. 土壌に含まれるヒ素の化学種

ヒ素化合物の酸化数は、XANES の吸収端のエネルギー値によって区別できるという特性を利用して、土壌に含まれるヒ素の化学種を、酸化数別に As (V), As(III), 硫化物態 (As-S, FeAsS) に分類した [11]。酸化数が 5 から小さくなるにつれて、吸収端が低エネルギー側に移行し、同じ硫化物を含むヒ素でも As-S と FeAsS は異なる吸収端を有していた。土壌の XANES スペクトルには、As(V) や As-S, FeAsS を示す形状が見られた (Fig. 4)。これらの特徴を利用して、異なる酸化数を有するヒ素化合物を標準試料として、線形結合フィッティングを適用し、土壌に含まれるヒ素の酸化数の分布を同定した。分析した土壌には、硫化物態のヒ素が多く含まれており、As-S と FeAsS を合わせて平均で 53% を示していることが分かった。一部の土壌では、硫化物態のヒ素が全体の 80% に達するものもあった。その他のヒ素は、主に As(V) として存在していた。Fe K-edge XAFS 分析の結果、これらの土壌には黄鉄鉱が含まれることが確認された。

ヒ素の存在形態を推定する方法として、異なる溶媒を用いて土壌のヒ素を選択的に抽出する逐次抽出法を適用し、XAFS の結果と検証することにした [12]。土壌から抽出可能なヒ素のうち、全体の 53% が酸化剤を含む溶媒に

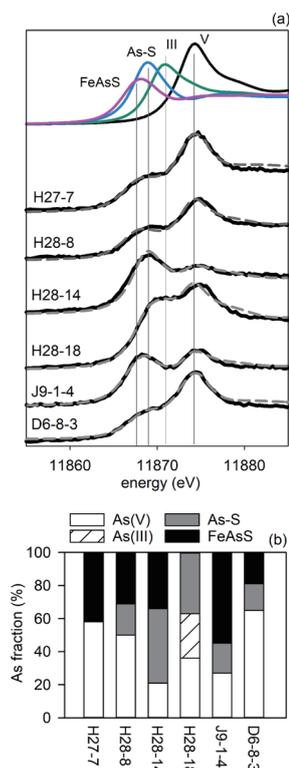


Figure 4 Arsenic K-edge XANES spectra of soils (a) and the proportion of As species (b) determined by linear combination fitting using the reference compounds of As.

よって抽出された。このことは、土壌のヒ素が硫化物のような形態で存在し、溶媒による酸化を受けて抽出されたことを意味している。酸化溶媒によって抽出されたヒ素と、XAFS で同定した硫化物態のヒ素の割合には、正の相関がみられた ($r = 0.70$)。これらの土壌には、鉄と硫黄も多く含まれており、両者とも酸化剤を含む溶媒によって多くが抽出された。特に硫黄は、酸化溶媒で抽出される割合が顕著に多く、主に鉄と硫化物を形成して存在していることが示唆された。

3-3. 土壌のヒ素の局所分布

マイクロ XRF を用いて、土壌薄片の粒子の元素分布を同定した。土壌には、フランボイダルパイライトが単独、ならびに複数で一つの塊状となって分布していることが、主に鉄の XRF によって確認された (Fig. 5)。フランボイダルパイライトの表面には、ヒ素が一様に分布しているのではなく局所的に分布していること、ならびにヒ素が局在しない部位もあることが分かった。ヒ素が局在している場所に対して、XANES スペクトルを得ることによって、ヒ素の酸化数に関する情報を得た。XANES スペクトルには、As(V) と硫化物のヒ素を示す As-S や FeAsS に相当する吸収端がみられたことから、フランボイダルパイライト上のヒ素は複数の酸化数を有して分布していることがわかった。線形結合フィッティングの結果、すべての箇所でも硫化物態のヒ素が確認されたが、その分布は場所によって異な

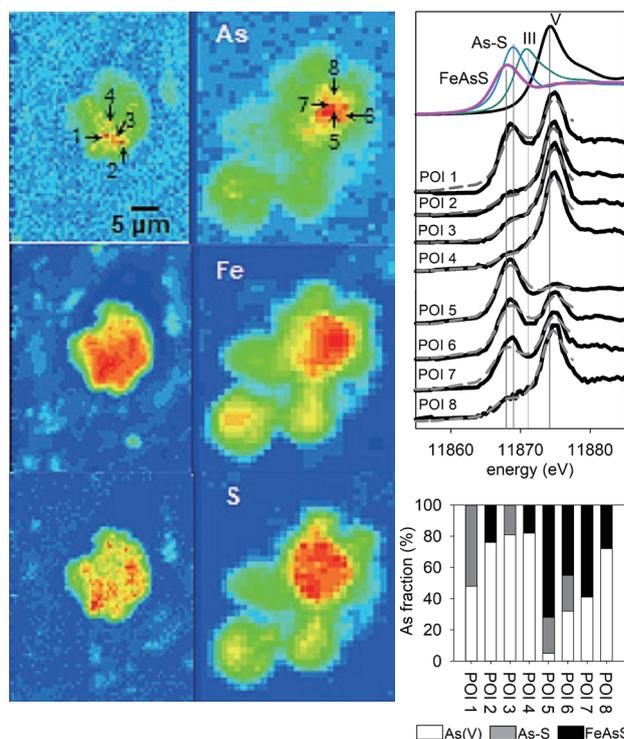


Figure 5 Micro-XRF images of framboidal pyrite in the soil and As K-edge XANES spectra from selected points (POI 1-8) and the proportion of As.

り、硫化物態のヒ素が 80% に達する箇所もあれば、As(V) が多く占める箇所もあることが確認された。

今回分析した土壌では、フランボイダルパイライトがヒ素を選択的に保持していることが、マイクロ XRF-XANES によって明らかにされた。土壌には硫砒鉄鉱様 (FeAsS) のヒ素もフランボイダルパイライトに局在していた。これまでの研究によると、黄鉄鉱では酸化数の異なる As (III) あるいは As(-I) が、それぞれ Fe(II) あるいは S (-I) と置換していることがあり [13]、前者が本研究でも同定されなかった比較的稀な硫砒鉄鉱の一つとされる。本研究では、フランボイダルパイライトの表面に酸化数の大きい As(V) も分布していた。この理由としては、フランボイダルパイライトの表面で酸化溶解した一部の鉄が結晶性の低い鉄 (例、ferrihydrite) として析出し、ヒ素が吸着した可能性が考えられる。

4. まとめ

建設工事で発生する掘削土には、濃度は低いが多量の重金属類が含まれている場合が多く、ヒ素はその典型的な元素の一つとして挙げられる。本研究では、土壌に含まれるフランボイダルパイライトが、ヒ素を保持していることが明らかにされた。一方、フランボイダルパイライトはヒ素の供給源であるともいえ、酸化的溶解を受けることによって保持されているヒ素が溶出することになる。このことは、フランボイダルパイライトが過酸化水素水によって崩壊した結果と一致する。大規模工事で地下から掘削された土壌に、ヒ素を保持するフランボイダルが含まれていた場合、

大気に曝露されて長期的に酸化を受けた際に、ヒ素が溶出する可能性があることを示唆している。黄鉄鉱やフランボイダルパイライトの酸化溶解は、温度上昇と海水に顕著に含まれる塩素イオンなどの共存によって増加することが知られている [14, 15]。このことは、地球温暖化に伴う大気温度の上昇ならびに海面上昇が、フランボイダルパイライトの溶解を促進させる作用があること、それがヒ素を保持していた場合には、汚染を防止するための土壌の管理や対策が必要になることを示唆している。分子レベルで得られた土壌のヒ素の情報が、汚染の拡散を未然に防止し、適切な環境リスク管理のために重要になってきている。

5. 謝辞

本研究の推進に際しまして、細見正明名誉教授（東京農工大学）、上島雅人氏、肴倉宏史氏（国立環境研究所）、保高徹生氏、井本由香利氏（産業技術総合研究所）には多大なご協力を賜りました。本研究の成果は、板橋智彦氏、Li Jining 氏の貢献によります。本研究の一部は、環境研究総合推進費（5-1606）によって実施されました。本実験は、SPring-8 の BL37XU, BL14B2 (2017B1083, 2018A1113, 2018B1191, 2019A1621), ならびに Photon Factory BL-19A (2018S1-001) で実施された。実験のご協力を頂きました、チームラインスタッフの方々に感謝申し上げます。

引用文献

- [1] T. Katsumi, *Soil Science and Plant Nutrition*, **61**, 22 (2015).
- [2] J. Li, T. Kosugi, S. Riya, Y. Hashimoto, H. Hou, A. Terada and M. Hosomi, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **147**, 72 (2018).
- [3] J. Li, T. Kosugi, S. Riya, Y. Hashimoto, H. Hou, A. Terada and M. Hosomi, *Journal of Soils and Sediments*, **17**, 2136 (2017).
- [4] T. Yasutaka, A. Naka, H. Sakanakura, A. Kurosawa, T. Inui, M. Takeo, S. Inoba, Y. Watanabe, T. Fujikawa, T. Miura, S. Miyaguchi, K. Nakajou, M. Sumikura, K. Ito, S. Tamoto, T. Tatsuhara, T. Chida, K. Hirata, K. Ohori, M. Someya, M. Katoh, M. Umino, M. Negishi, K. Ito, J. Kojima and S. Ogawa, *PLOS ONE*, **12**, e0178979 (2017).
- [5] T. Itabashi, J. Li, Y. Hashimoto, M. Ueshima, H. Sakanakura, T. Yasutaka, Y. Imoto and M. Hosomi, *Environmental Science & Technology*, **53**, 14186 (2019).
- [6] M. Ueshima, Y. Hashimoto and H. Sakanakura, *Journal of Environmental Quality*, **48**, 1907 (2019).
- [7] Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono, *Review of Scientific Instruments*, **87**, 013704 (2016).
- [8] M. Ueshima and H. Sakanakura, *Microscopy and Microanalysis*, **25**, 257 (2019).
- [9] H. Ohfuji and D. Rickard, *Earth-Science Reviews*, **71**, 147 (2005).

- [10] S. Mitsunobu, M. Zhu, Y. Takeichi, T. Ohigashi, H. Suga, M. Jinno, H. Makita, M. Sakata, K. Ono, K. Mase and Y. Takahashi, *Microbes and Environments*, **31**, 63 (2016).
- [11] Y. Hashimoto and Y. Kanke, *Environmental Pollution*, **238**, 617 (2018).
- [12] G. Rauret and J. F. Lopez-Sanchez, *Journal of Environmental Monitoring*, **1**, 57 (1999).
- [13] A.P. Deditius, S. Utsunomiya, D. Renock, R.C. Ewing, C.V. Ramana, U. Becker and S.E. Kesler, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **72**, 2919 (2008).
- [14] Y. Yunmei, Z. Yongxuan, A.E. Williams-Jones, G. Zhenmin and L. Dexian, *Applied Geochemistry*, **19**, 435 (2004).
- [15] C.L. Caldeira, V.S.T. Ciminelli and K. Osseo-Asare, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 1777 (2010).

(原稿受付：2020年1月8日)

著者紹介

橋本洋平 Yohey HASHIMOTO

東京農工大学大学院農学研究院 准教授

〒184-8588 東京都小金市町 2-24-16

e-mail: yhashim@cc.tuat.ac.jp

最近の研究：放射光X線を用いた環境試料の分析

小林和樹 Kazuki KOBAYASHI

東京農工大学大学院生物システム応用科学府 一貫制博士

課程学生

e-mail: yhashim@cc.tuat.ac.jp

菅大暉 Hiroki SUGA

東京大学大学院理学系研究科 特任研究員

email: hiroki-suga@eps.s.u-tokyo.ac.jp

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

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