

## カルサイト中のヒ素及びセレンの分子地球化学

Molecular geochemistry of arsenic and selenium in calcite

(提出先：広島大学大学院理学研究科，2013年3月)

横山由佳 (Yokoyama Yuka)

所属：広島大学大学院理学研究科地球惑星システム学専攻

E-mail: yoshiyuka@hiroshima-u.ac.jp

本博士論文は、毒性元素であるヒ素 (As) 及びセレン (Se) の環境挙動に、カルサイト ( $\text{CaCO}_3$ ) が与える影響を評価することを目的とした分子地球化学的研究である。地下水中で過飽和状態にあるカルサイトなどの炭酸塩鉱物は、その結晶構造中に様々な微量元素を取り込むため、地下水中における微量元素の移行を制限する鉱物として知られる。近年では、深刻な地下水汚染を引き起こすヒ素や、高レベル放射性廃棄物から地下水を介して生物圏へと移行するセレン-79 ( $^{79}\text{Se}$ ) に対するシンクとして注目され始めている。天然水中のヒ素とセレンは、毒性や易動性が異なる二種類の価数を取り (亜ヒ酸:  $\text{As}^{\text{III}}$ ; ヒ酸:  $\text{As}^{\text{V}}$ ; 亜セレン酸:  $\text{Se}^{\text{IV}}$ ; セレン酸:  $\text{Se}^{\text{VI}}$ )、周囲の酸素分圧 (酸化還元状態) の変化に伴って、地下水中での価数比が容易に変化する。そのため、ヒ素やセレンに対する炭酸塩鉱物のシンクとしての役割を正確に評価するには、その分配機構を価数別に理解する必要がある。しかしながら、価数別の分配挙動を定量的に比較した研究や、その地球環境化学的重要性について記述した研究は少ない。本研究の目的は、X線吸収微細構造 (XAFS) 解析によって直接的に得られる分子レベルの情報と量子化学計算による分子シミュレーションに基づいて、カルサイトを固定相としたヒ素及びセレンの分配機構の価数依存性と、その価数依存性を規定する化学的要因を明らかにすることである。これにより、地下水中においてカルサイトがどのようにヒ素やセレンの移行を制限するかについての考察を行う。

実験室系でのヒ素とカルサイトの共沈実験では、高速液体クロマトグラフィー/誘導結合プラズマ質量分析 (HPLC-ICP-MS) 及び XANES 解析による価数決定法を組み合わせることによって、カルサイトへのヒ素の価数別の分配係数 ( $K$ ) を決定した。その比は、 $K_{\text{As(V)}}/K_{\text{As(III)}} > 2.1 \times 10^3$  (pH 7) であり、中性 pH 条件下で電荷を持たない三価の亜ヒ酸 [ $\text{H}_2\text{AsO}_3(\text{aq})$ ] はカルサイトへとほとんど取り込まれず、一方で電荷を持つ五価のヒ酸 ( $\text{HAsO}_4^{2-}$ ) は優先的にカルサイトへと取り込まれることが明らかとなった。このような分配挙動に現れる強い価数依存性は、シンクとしてのカルサイトの役割が地下水の酸化還元環境に大きく左右されることを意味する。

亜ヒ酸のみを添加した共沈実験では、カルサイト中へのヒ酸のみの取込みが確認された。カルサイトへの分配に伴い、亜ヒ酸がヒ酸へと酸化されたと考えられる。サイクリックボルタンメトリーによる電気化学的観測からは、ヒ酸がカルシウム錯体を形成することによってヒ酸の熱力学的な安定性が増大することが分かった。また、ヒ素とカルシウムの結合エネルギーを量

子化学計算によって求めた結果、中性 pH 条件の亜ヒ酸はヒ酸よりも結合エネルギーが非常に小さいことも分かった。ヒ酸はカルサイトへと共沈する際、カルシウムと結合を持つことが EXAFS 解析によって示されている。そのため、亜ヒ酸に比べて非常に安定なヒ酸カルシウム錯体の形成が、亜ヒ酸からヒ酸への酸化反応を促したと考えられる。以上の結果から、亜ヒ酸に対するカルサイトの固定能力は小さいが、カルサイトが生成する程度の溶存カルシウムが存在した場合、亜ヒ酸はヒ酸に酸化され易くなり、それによって、カルサイトは地下水中の亜ヒ酸の移行も制限できることが示唆された。

この特徴的なヒ素の分配挙動を実際の環境挙動評価に応用するためには、実際の天然環境での分配挙動を観測する必要がある。本研究では、北海道幌延地域の堆積岩中に存在する炭酸塩鉱物を対象として、X線マイクロビームを用いた蛍光 X線-X線吸収微細構造 ( $\mu\text{-XRF-XAFS}$  法) による局所状態分析を行い、鉱物別のヒ素の化学状態分析やその分布の特徴を調べた。同地層から採取された地下水は酸素分圧の低い還元的环境にあるため、地下水中の主要なヒ素の化学形態は亜ヒ酸であった。それにも関わらず、カルサイト相からはヒ酸が検出された。このカルサイトへの分配に伴う亜ヒ酸からヒ酸への酸化、及びそのヒ酸の選択的取り込みは、実験事実を支持する重要な現象である。

本天然試料中には、ヒ素汚染地域で頻繁に見つかる鉄の炭酸塩鉱物、シデライト ( $\text{FeCO}_3$ ) も含まれていた。シデライトもカルサイト同様、ヒ酸を選択的に取り込むことが室内実験から示された。一方で、カルサイトと異なる点は、シデライトは主に吸着態として亜ヒ酸を固定できることである。この要因は、亜ヒ酸がカルサイト中のカルシウムよりもシデライト中の鉄と高い親和性を持つことにある。本天然試料中のシデライト相も、地下水中のヒ素の化学種をそのまま反映して、亜ヒ酸を固定していた。炭酸塩鉱物の他、還元的環境で安定して存在する黒雲母相や硫化鉱物相、水酸化鉄鉱相中のヒ素の化学状態を決定したが、ヒ酸が検出されたのはカルサイト相からのみであった。

カルサイトが取り込むヒ酸は、カルサイト中の炭酸イオンサイトを置換して結晶構造中に固定化される。そのため、カルサイトが溶解する酸性条件を経験しない限り、そのヒ酸は環境中に放出されることはないと考えられる。一方で、還元的環境におけるカルサイト以外の鉱物はヒ素を亜ヒ酸として固定化、もしくは硫砒鉄鉱 ( $\text{FeAsS}$ ) の化学形態で鉱物中に取り込んでい

た。一般的に、亜ヒ酸はヒ酸よりも溶解性が高い。また、硫化物も酸化的環境では不安定となり、容易に溶解する。そのため、カルサイト以外の鉱物相に固定化されたヒ素（亜ヒ酸もしくはFeAsS）は、カルサイト中のヒ酸に比べて、環境中へと放出されるリスクが高いと考えられる。このように、亜ヒ酸が主要な還元的環境でも、カルサイトはヒ素を溶解しにくいヒ酸として固定化できる数少ない鉱物であり、また、その後環境汚染を引き起こすリスクの低さを考えると、ヒ素の環境挙動に対するカルサイトのシンクとしての役割は環境化学的に非常に重要である。地下水ヒ素汚染問題では近年、還元的環境下で生成する二次鉱物へのヒ素の分配が地下水中のヒ素濃度を規定するとして関心が寄せられており、このような実試料の測定は、ヒ素汚染地域の地下水汚染機構などの理解の向上に貢献すると期待される。

セレンについてもヒ素の共沈実験と同様に、四価の亜セレン酸と六価のセレン酸のカルサイトへの分配係数をそれぞれ決定した。その結果、 $K_{\text{Se(IV)}}/K_{\text{Se(VI)}} = 1.5 \times 10^2$  (pH 7) となり、亜セレン酸の方がより多くカルサイトへと分配した。ただし、亜セレン酸もセレン酸も中性条件では溶液中で解離した形態をとるため ( $\text{Se}^{\text{IV}}: \text{HSeO}_3^-$  と  $\text{SeO}_3^{2-}$ ;  $\text{Se}^{\text{VI}}: \text{SeO}_4^{2-}$ )、ヒ素とは異なり、どちらの化学形態もカルサイトへと容易に取り込まれた。亜セレン酸及びセレン酸カルシウムの錯生成定数 ( $K_f$ ) を比較すると、亜セレン酸の方がカルシウムと錯体を作りやすいことが分かった。この強い親和性は、亜セレン酸がセレン酸よりもより大きい負の電荷密度を示すことが直接的な化学的要因であり、結果としてカルサイトへの亜セレン酸の選択的分配が起こると考えられる。また、セレン酸のみを添加した共沈実験では、カルサイト中から亜セレン酸も検出され、カルサイトへの分配に伴うセレン酸の還元がみられた。これも、亜セレン酸がセレン酸よりも安定な錯体を作ることによって促進された還元反応であると考えられる。一般的に、セレンの溶解性には価数依存性があり、一般的に亜セレン酸よりもセレン酸の方が高い溶解性を示す。そのため、セレン酸が支配的に存在する酸化的環境にお

いて、カルサイトはそれを溶解性の低い亜セレン酸として固定化できることが予測される。これもヒ素同様、セレンの環境挙動を理解する上で重要な反応であると考えられるが、その影響評価には実試料の分析が今後必要となる。

EXAFS 解析からは亜セレン酸及びセレン酸のカルサイト中での局所構造を得ることができた。これに加え、量子化学計算によりその構造をモデリングすることによって、亜セレン酸及びセレン酸の置換構造を詳細に考察した。これらの結果は、不純物である亜セレン酸及びセレン酸がカルサイトの結晶構造を押し広げて取り込まれていること、また、その取り込まれる濃度が高いほど結晶はより拡大されることを示唆している。

本研究で決定された化学形態ごとの分配挙動は、ヒ素の汚染機構解明や放射性核種<sup>75</sup>Seの放射性廃棄物からの移行予測シミュレーションにおいて重要な知見となる。しかしながらその分配は、溶液中の亜ヒ酸/ヒ酸及び亜セレン酸/セレン酸の比率に強く依存するため、シンクとしての機能の重要性を評価する上では、液相側の化学状態の決定が重要となる。また、ヒ素及びセレンのカルサイトへの分配に伴って観測された“錯体の形成が誘発する酸化還元反応 (Complexation-induced redox reaction, CIRR)”は、カルサイトがヒ素及びセレンのシンクとして重要な働きをする上で鍵を握る化学的に重要な素過程であり、このような反応は、本研究のように固液両相の詳細な化学状態の観測を行うことで初めて得られた知見である。一方で、カルサイト中の微量元素は、カルサイトが沈殿した環境の化学情報を記録することで知られ、カルサイトを主要鉱物とする石灰岩から古環境を復元するツールとして用いられる。ヒ素とセレンは酸化還元環境に敏感な元素であることから、カルサイト形成時の酸化還元環境を記録していると考えられ、これを復元する際には、本研究で明らかにした化学状態に依存した分配挙動を応用することが必要不可欠である。このように、本研究の結果はカルサイト中のヒ素やセレンはもちろん、酸化還元環境に敏感なその他の元素を用いた古酸化還元環境解析の発展にも貢献すると期待される。