



環境試料のセレン、ヒ素とマンガンの化学種分析

勝田長貴，益木悠馬
岐阜大学

キーワード：湖沼，懸濁物，トルコ石

1. 背景と研究目的

富栄養化した湖沼の深層水塊は夏季の成層期に貧酸素化する。これに伴い、湖底泥に堆積した酸化マンガンは還元溶出され^[1]、深層水塊中の水質汚染に繋がっている。本研究はその実態を把握するため、成層期における鉛直水塊で採取した懸濁物中のマンガンの XANES 測定を行った。

半導体等の材料として用いられるセレンの多くは銅鉱床から得られているが^[2]、その酸化還元状態は明らかになっていない。環境中におけるセレンは4つの酸化状態（-2, 0, +4, +6）を持ち、このうち+4価のセレンは最も高い毒性を持つことが知られている。そこで本研究は放射光を用いた XRF 分析によってイラン産トルコ石（酸化鉄型銅金鉱床に区分）におけるセレンの有無を明らかにし、XANES を用いてセレンの酸化数の決定を行った。

2. 実験内容

湖沼の懸濁物試料は、水深 11 m の湖沼において、深度 2 m 毎に採取したガラスフィルタとマンガンのリファレンス試料（ MnCO_3 , Mn_2O_3 , MnO_2 , $\text{Mn}_6\text{O}_7\text{SiO}_4$ ）である。ガラスフィルタ試料は、採水ポンプのチューブにインラインフィルターを接続し送水した後、窒素雰囲気下で酸素不透過性袋に封入して採取されたものである。一方、イラン産トルコ石^[3]は、緑色から青色を呈する 30 試料が用いられた。

XANES 測定は、BL5S1 にて縦横 0.5 mm のビーム径により行われた。リファレンス試料の XANES はイオンチャンバを用いた透過法で、懸濁物試料とトルコ石試料については7素子搭載 Si ドリフト検出器を用いた蛍光法でそれぞれ得られた。

3. 結果および考察

図 1 に、夏季に貧酸素化した湖沼の懸濁物中マンガンの XANES 分析結果を示す。水深 0~6 m の懸濁物は Mn^{4+} が主体であるのに対して、水深 8 m（水温躍層）では Mn^{4+} と Mn^{2+} が共存し、水深 10~11 m では Mn^{2+} が主体となることが明らかとなった。これらの結果から、表層で生成された懸濁物 MnO_2 は水塊中の沈降過程において、溶存酸素濃度が低下する水温躍層（水深 6~8 m）で Mn^{4+} の一部が Mn^{2+} へと変化し、水深 10 m 以下では懸濁物を核とした MnCO_3 が形成されているものと推察される。

一方、イラン産トルコ石に関しては、放射光による XRF 分析によって、30 試料のうち、6 試料で Se-K α スペクトルが検出された（検出限界は数 $\mu\text{g/g}$ ）。この 6 試料はいずれも緑色を呈するものであった。このうち、最も高いエネルギースペクトルを示す試料の XANES スペクトルを図 2 に示す。トルコ石の Se は、 SeO_2 と類似のスペクトルを示すことから、当該試料のセレンは、最も高い毒性を持った化学状態で含まれていることが明らかとなった。当該産出地域では、採掘に伴う地下水汚染が進行しており、そのヒ素濃度は WHO 基準（10 $\mu\text{g/L}$ ）の約 50 倍に達する^[4]。ヒ素と同様の化学的性質を持つセレンについても地下水への溶出が懸念される。

4. 参考文献

1. Friedl, G., et al. 1997. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 61, 275–290.
2. Fordyce, F. M., et al. 2013. *Essential of Medical Geology*, 375–416.
3. Gandomani, E. M., et al., *Can. Mineral.*, 58, 71-83.
4. Hamidian, A. H., et al., *J. Geochem. Explor.*, 201, 88–98.

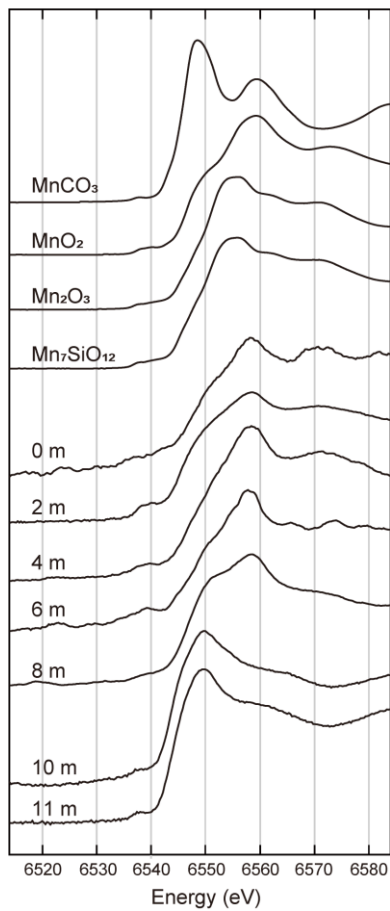


図 1. 夏季の成層化した湖水塊中懸濁物とリファレンス試料の Mn の XANES スペクトル

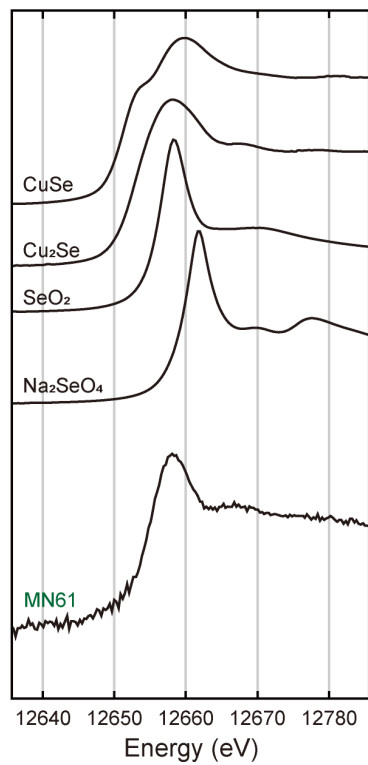


図 2. トルコ試料の Se の XANES スペクトル