



大気エアロゾル中のセレン及び岩石中のヒ素の酸化状態

香川 雅子, 勝田 長貴, 益木悠馬
岐阜大学教育学部理科教育講座地学科

キーワード：セレン，ヒ素，酸化状態

1. 背景と研究目的

セレン（Se）は生体必須元素であるが、酸化数によって毒性が異なり、大気エアロゾル中の酸化状態の報告例は少ない。先行研究の HPLC による湿式分析の結果では、冬季にアジア大陸起源のエアロゾル中の Se は Se(VI) が高い結果であったが、本研究の XANES の LFC 解析の結果では、中部日本内陸部でアジア大陸からの長距離輸送の影響の強い春季、冬季において Se(IV) の割合が高い結果であったため、今回、冬季日本海側で採取した長距離輸送の影響を受けているサンプルで検証を試みた。一方で、滋賀県姉川流域の古せき止め湖堆積物には高濃度のヒ素（As）が含まれる。流域に分布する岩石のヒ素溶出実験を行った結果、石灰岩から他の岩石種に比べて多くのヒ素が溶出された。そこで、石灰岩が堆積物のヒ素起源である可能性を探ることを目的として、石灰岩中に含まれるヒ素の化学状態分析を実施した。

2. 実験内容

エアロゾルサンプルは、福井県坂井市三国町においてハイボリウムサンプラー（SHIBATA HV-RW）にカスケードインパクター（TE-236 Tisch Environmental）を取り付け、石英フィルター（TE-230QZ Tisch Environmental）上に、6 ステージで粒径別に採取し、Se 濃度の高い 5 段階（0.69–1.3 μ m）と 6 段階（0.39–0.69 μ m）を分析した。流量は 556 L min⁻¹、採取日時・時間は 2025 年 2 月 1 日～2 月 21 日までの 20 日間である。石英フィルターの一部をカットし、エアロゾルが濃集している部分にビームを照射した。石灰岩試料は、滋賀県姉川の河原にて採取された転石から作製した薄片試料である。XANES 分析は、マッピング測定によりヒ素濃度の高い領域を特定したうえで、当該部位を測定点とした。

3. 結果および考察

図 1(a)は、5 段階目、(b)は 6 段階目の XANES 図、(c)は標準試料の XANES 図である。メタンセレン酸（MSeA: Se(+II)）と二酸化セレン（Se(IV)）のピークはほぼ同じエネルギー位置に検出された（図 1c）。LCF 解析は、酸化数別には、5 段階目が Se(IV) が 88%、6 段階目が 64% と最も高く、Se(0)、Se(VI) はごく僅かだった。

図 2 に姉川流域の石灰岩試料と標準試料のヒ素の XANES 解析結果を示す。標準試料と石灰岩試料の吸収端のエネルギーと形状の比較から、石灰岩試料中のヒ素は、Na₂HAs(V)O₄ として存在する可能性が高いことが示唆された。また、7 種類の標準試料を用いた LCF 解析の結果（図 2）は、Na₂HAs(V)O₄ が 81%、NiAs(-III) と NaAs(III)O₂ がそれぞれ約 10% の割合で石灰岩試料中のヒ素を構成することを示した。石灰岩を構成する方解石中に酸化的なヒ素が含まれる事例は、天然のトラバーチンや実験室で合成された方解石を用いた研究でも報告されている^{[1][2]}。方解石によるヒ素の取り込みは、炭酸イオンとの置換や結晶表面への吸着によるものと考えられる^[2]。

4. 参考文献

1. Bardelli, F. et al., Geochim. Cosmochim. Acta. 75(11), 3011-3023, 2011.
2. Gong, P. et al., Geochim. Cosmochim. Acta. 335, 85-97, 2022

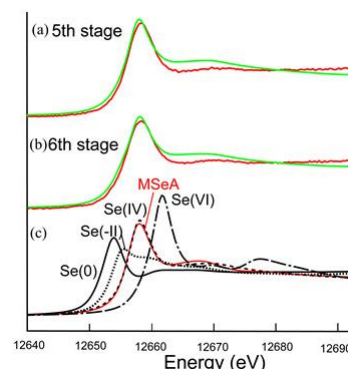


図 1. エアロゾル中の Se の XANES 図。
(a)5 段階目、(b)6 段階目、(c)標準試料

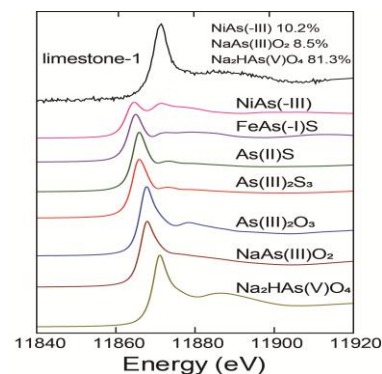


図 2. 石灰岩中の As の XANES 図