

課題番号 2006B1701

利用ビームライン BL37XU

課題名：高感度な蛍光分光 XAFS 法を用いたヒ素の状態分析によるバングラデシュの地下水ヒ素汚染の発生機構の解明

<利用目的>

本研究は、世界最大のヒ素汚染地域であるバングラデシュの堆積物中に含まれるヒ素の形態分析を課題とした。ヒ素は、帯水層中での流動性、および人体への毒性が化学形態に強く依存するため、XAFS を用いた化学形態分析は研究の非常に大きな位置を占める。しかし、堆積物中のヒ素の濃度は高いものでも 10 mg/kg 程度であり、通常 XAFS 法での分析は困難である。そこで、BL37XU の設備を用い、多素子 SSD と分光結晶を組み合わせた蛍光分光 XAFS 法を用いてヒ素の状態分析を行うことを試みた。また、この分析法の長所を生かせる天然試料として、鉄隕石中のヒ素の形態分析も行った。鉄隕石中のヒ素の形態分析を行った研究はまだないが、鉄隕石は初期地球の形

成時の化学反応について様々な情報を持っており、地球形成初期段階でのヒ素の挙動に関する知見が得られると考えられる。このような背景から以下の 3 つの実験を行った。

- (1) 蛍光分光 XAFS 法による堆積物中に含まれる低濃度のヒ素の XAFS 分析、およびアンジュレーター光がヒ素の酸化状態に及ぼす影響の評価。
- (2) 酸化状態の異なる堆積物表面における As の結合状態の分析 (As 添加実験)。
- (3) 鉄隕石中の As の XANES 分析。

上記三種の実験は全て、通常 BL01B1 で行う XAFS 分析と比較して高い感度を要するため、蛍光分光 XAFS 法を用いて測定を行った。

<実験概要>

試料の調整

実験に用いたバングラデシュの堆積物試料は、酸素不透過性フィルムに詰め冷凍状態にしたものを用いた。As添加実験で用いた試料は、表層付近で採取した酸化的な試料(Ox-1)と深部で採取した還元的な試料(Red-2)の二種類であり、それぞれヒ素濃度が200 mg/kg程度になるようヒ素を添加した。なお天然環境を想定し、Ox-1にはAs^V、Red-2にはAs^{III}の形でヒ素を添加した。これらの試料も冷凍状態にして測定した。鉄隕石については常温で測定した。

XAFS 測定

測定する試料は通常の蛍光 XAFS 法のセッティングと同様に、入射 X 線に対して 45 度傾けて設置した。妨害となる X 線を除去するため、試料と 19 素子 SSD の間にラウエ型の湾曲結晶を配置した。また、アンジュレーター光によるヒ素の酸化(ないし還元)を防ぐため、液体窒素吹き付け型のクライオスタットを用いて試料を凍結した状態で測定した。

<結果および考察>

1. 堆積物中のヒ素

バングラデシュの堆積物の分析の結果、通常の SSD を用いた分析よりも高い S/B 比(約 2.5 倍)でスペクトルを取ることができ、良好な XANES スペクトルを得ることができた。しかし、低酸化数の亜ヒ素が主体である試料については、懸念されていたアンジュレーター光によるヒ素の酸化が認められた(図 1)。対策として、①クライオスタットを用いた冷却窒素雰囲気下での測定、②ヘリウム雰囲気下での測定、を行なったが、試料の酸化を防ぐには至らなかった。なお、アンジュレーター光を用いたヒ素の測定では還元反応が起こることも報告

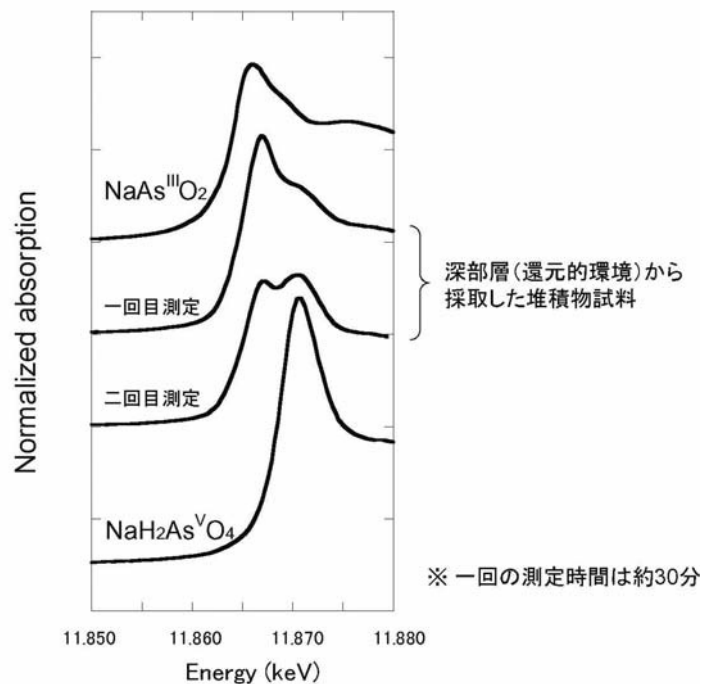


図 1 繰り返し測定におけるヒ素の酸化の影響

されているが、今回の測定では還元は起こらなかった。

2. As 添加実験

あらかじめヒ素を添加した試料から得られたEXAFSスペクトルを図2に示す。Ox-1は酸化環境で採取した堆積物であり、ヒ素と親和性の高い鉄の酸化物を多く含むことが以前の実験で確かめられている。一方Red-2は還元的環境で採取した堆積物で、鉄の水酸化物はほとんど含まれないことがわかっている。従って、Ox-1に添加したヒ素は鉄酸化物への吸着態として存在することが予想され、Red-2では鉄水酸化物とは

異なる相へ吸着していることが予想された。R空間において両試料のスペクトルと標準試料スペクトル(As^V、As^{III}をそれぞれ非晶質水酸化鉄(Fe(OH)₃)に吸着させたもの)を比較した結果、Ox-1はAs^Vを非晶質水酸化鉄に吸着させたスペクトルと類似している。カーブフィッティングにより決定したAs-O、およびAs-Feの結合距離はそれぞれ $1.71 \pm 0.02 \text{ \AA}$ 、 $3.25 \pm 0.02 \text{ \AA}$ であり、先行研究で得られた非晶質鉄水酸化物表面におけるAs-O、As-Feの結合距離とよく一致した(Waychunas et al., 1993)。一方、Red-2のスペクトルは $R > 2 \text{ \AA}$ の形状がOx-1とは異なっていた。As-Oの結合距離はOx-1と

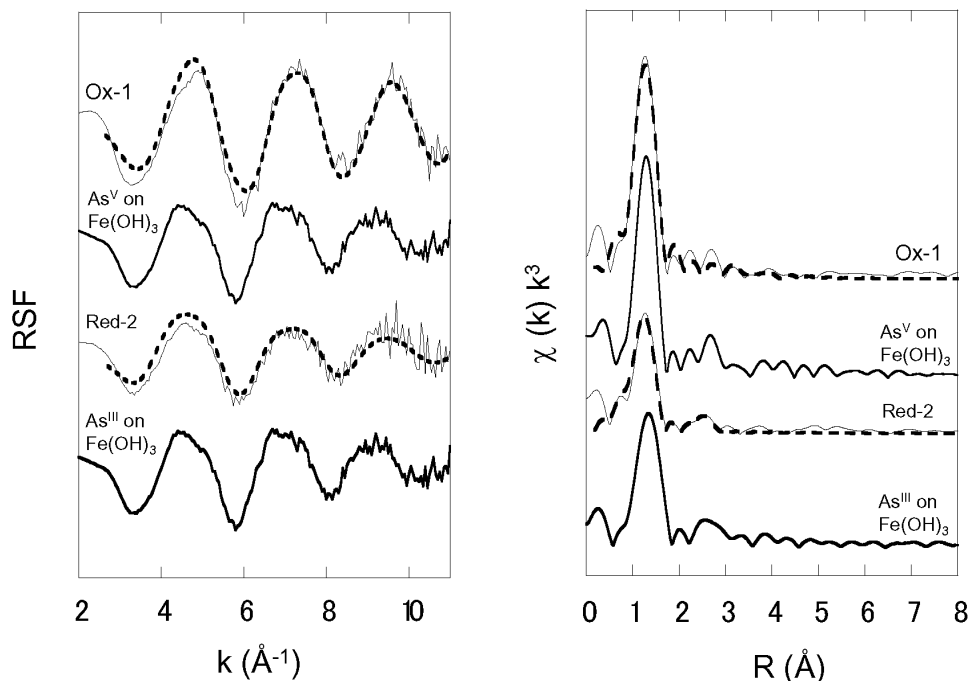


図2 堆積物に吸着させたヒ素のEXAFSスペクトル

差はなく、Red-2 に添加した 3 価のヒ素は 5 価に酸化されたものと考えられる。しかしながら、 $R > 2 \text{ \AA}$ におけるフーリエピークは非晶質水酸化鉄に吸着させた As^{III} のスペクトルに類似している。他の化合物（カオリナイト、Mn 酸化物）に吸着させたヒ素のスペクトルはRed-2 とは明確に異なっており、還元的環境下においてもやはり非晶質鉄水酸化物がヒ素の担体となっていると考えられる。この結果は、三価として吸着した As^{V} がアンジュレーター光により酸化された後も、三価として吸着したときの結合状態をある程度保持していることを示唆

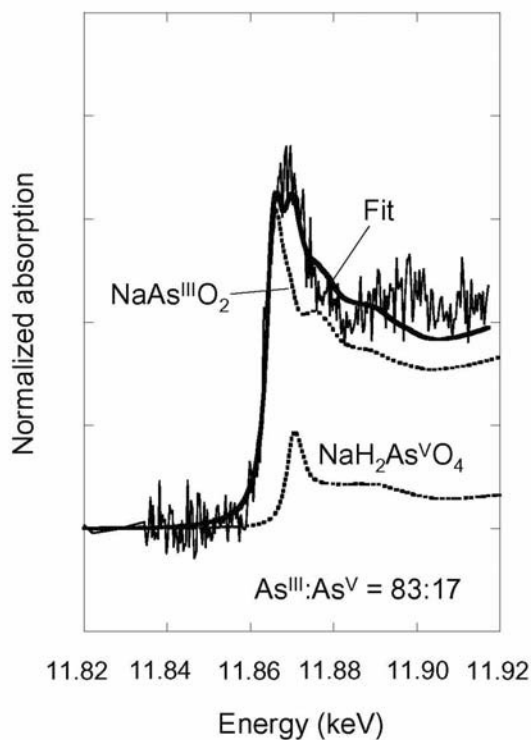


図 3 鉄隕石 (Benett country) 中のヒ素の XANES スペクトル

している。

3. 鉄隕石中のヒ素

鉄隕石中のヒ素については、EXAFSを測定することはできなかったが、XANESスペクトルは測定することができた。この試料については、繰り返し測定における酸化や還元の影響は見られなかった。これは、ヒ素が化学的に安定相に内包されているため、酸化還元のような化学変化を起こしにくい状態にあることを示唆している。パターンフィッティングの結果、還元的化学種 (As^{III}) の割合が 8 割以上と算出された。隕石は強還元状態で形成されたと考えられるので、調和的な結果であると言えるが、酸化物のみを端成分に用いたフィッティングでは完全にはフィットせず、酸化物以外の化学種も寄与していると考えられる。

<結論>

今回の実験から、分光結晶を利用した蛍光 XAFS 法が、ヒ素濃度の低い天然試料 (< 10mg/kg) の XAFS 分析において有効であることが示された。しかし、土壌などの環境試料に含まれるヒ素を

BL37XU で分析をするにあたっては、アンジュレーター光によるヒ素の酸化を防ぐことが難しいことがわかった。したがって、今回の実験で得られた XANES の結果を基に、ヒ素の移動プロセスに関する厳密な議論を行うことは難しい。酸化試料において堆積物試料においてヒ素の酸化が顕著であったのは、ヒ素が状態変化しやすい吸着態として存在しているためと考えられる。一方、隕石中のヒ素については、より変化しにくい安定な相に内包されて存在していると示唆される。

ヒ素の添加実験では、酸化試料、還元試料の双方において、鉄水酸化物が主要な吸着媒となることが示された。この結果は Bangladesh の汚染地域におけるヒ素の挙動を知る上で重要な知見である。