

A study on the interaction between arsenic and ferric ion in hydrosphere

アチャレ, サビタ

<https://hdl.handle.net/2324/1500496>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（理学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）



氏 名 : サビタ アチャレ

論 文 名 : A study on the interaction between arsenic and ferric ion
in hydrosphere
(水圏におけるヒ素と鉄(III)イオンの相互作用に関する研究)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

ヒ素による地下水汚染が深刻な東南アジア、東アジアでは、WHO の基準よりもヒ素濃度の高い井戸水を多くの人が飲料水として利用せざるを得ない状況にある。このヒ素汚染の原因を解明するには、地球表層における地球化学的なヒ素の循環について明らかにする必要がある。そのために、ヒ素の起源、水圏におけるヒ素の挙動に関して多くの研究がなされ、マクロ的にはヒ素の挙動は解明されたと考えられている。ヒ素の起源は一次鉱物であるヒ素を含む硫化物であり、その酸化的分解によりヒ素は天然水中に移行し、主に鉄(III)酸化物に吸着・固定される。しかし、ヒ素を固定している鉄(III)酸化物が還元雰囲気曝されると、鉄(III)酸化物は溶解し、再びヒ素が天然水中に溶存し、移動可能となり、地下水が汚染された状態になる。すなわち、硫化鉱物から放出されたヒ素の挙動は、天然水の pH や酸化還元電位などの条件にコントロールされる。しかし、鉄(III)鉱物へのヒ素の固定化におけるミクロレベル（原子レベル）の機構は未解明な部分が多く、現在のヒ素の環境化学における最先端の研究課題の一つである。そのために、アルミナ、鉄(III)酸化物、水酸化物鉱物やマンガン(IV)酸化物に吸着したヒ素の構造や結合に関する研究が赤外線吸収分光法(IR)や X 線吸収分光法(XAFS)を用いて行われている。その結果、上記鉱物に吸着したヒ素（ヒ酸と亜ヒ酸）の吸着モード（内圏型表面錯体か外圏型表面錯体）が明らかになった。しかし、鉄(III)イオンからなる化合物とヒ素との相互作用には下記に述べるように、多くの課題が残されている。

申請者は、次の三つのトピックを取り上げ、ヒ素の環境化学の立場からマクロ・ミクロの両レベルで研究を行った。(1) 水酸化物鉱物と同様に土壌圏に広く分布すると考えられている土壌有機物に固定された孤立した鉄(III)イオンとヒ素の相互作用、(2) ヒ素の硫化鉱物の代表であるパイライト(FeS_2)が酸化分解する際の鉄(III)イオンおよびヒ素のミクロレベルでの挙動、(3) (2) の研究で検出された、酸性化された土壌圏に生成する特異的な構造をもつ鉄(III)酸化水酸化硫酸塩鉱物の一つであるシュベルトマナイト($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$)とヒ素のミクロレベルでの相互作用（ヒ酸イオンおよび亜ヒ酸イオンの固定化機構）。

本博士論文は5つの章から構成されている。

第1章では、ヒ素の環境化学の歴史と未解明な点を概説し、本研究の目的を述べている。

第2章では、天然有機物に結合した孤立した鉄(III)イオン（土壌粒子を被覆しているフミン物質に結合している鉄(III)イオン）とヒ素との相互作用をミクロ、マクロのレベルで研究し、無機ポリマーであるゲータイトとヒ素との相互作用を比較した。孤立した鉄(III)イオンとしてキレート樹脂に吸着した鉄(III)イオンをモデル物質として用いた。その結果、孤立した鉄イオンは 1:1 の組成で

ヒ素を固定化することを明らかにした。また ^{57}Fe メスバウアー分光法および XAFS を用いた研究から、 As(V) は孤立した鉄(III)イオンと静電的な相互作用により固定化されるが、 As(III) は Fe-O-As(III) 結合生成により固定化することを明らかにした。

第3章では、パイライトの酸化分解過程におけるヒ素の放出および鉄イオンの沈殿とヒ素の固定化について検討した。その結果、パイライトの分解とともに、シュベルトマナイトが生成し、放出されたヒ素をすぐに固定化することを XRD および SEM-EDX を用いて直接的に明らかにした。

第4章では、未だに未解明であるシュベルトマナイトへのヒ酸(As(V))と亜ヒ酸(As(III))の固定化機構をゲータイト(FeOOH)への固定化反応と対比させて検討した。ゲータイトとシュベルトマナイトへの As(V) の吸着挙動の大きな違いと XAFS の解析結果から、 As(V) はシュベルトマナイトのトンネル構造に存在する硫酸イオンとイオン交換反応により取り込まれ、静電的な結合により固定化されることを明らかにした。一方、ゲータイトとシュベルトマナイトへの As(III) の吸着挙動はほぼ同じであった。このことと XAFS の解析結果から、 As(III) はシュベルトマナイトの外表面の Fe-OH 基と相互作用し、 Fe-O-As(III) 結合の生成のために固定化されることを明らかにした。この固定化モデルの妥当性を速度論解析により確認した。

第5章では、全体の結論および環境化学的意義についてまとめている。

本論文で明らかにした鉄イオンとヒ素のミクロ・マクロレベルの相互作用に関する新しい知見は、ヒ素の環境化学および汚染環境の修復に関して重要な情報である。