

## PHREEQC を用いた地球化学的平衡解析による 硝酸酸性下における土壤中セレンの挙動についての研究

九州大学 学生会員 池田 直輝  
九州大学大学院 正会員 小宮 哲平  
九州大学大学院 フェロー会員 島岡 隆行

### 1. 背景

九州大学キャンパスの移転に伴う跡地においてセレンによる高濃度汚染が確認され、対策が求められた。セレン汚染土壌の有効な洗浄方法の一つとして土壌溶媒洗浄技術があるが、セレンによる高濃度の汚染土壌には適用が難しい。これに対し名古屋ら<sup>1)</sup>は、九州大学箱崎キャンパス跡地のセレン汚染土(以下、箱崎汚染土と称す)を対象に、高濃度のセレン汚染に適用できる土壌溶媒洗浄技術を検討する上で必要となる基本情報を得ている。この研究ではセレン溶出の pH 依存性試験において、4 価セレンの溶出が低 pH で促進され、既往研究<sup>2), 3)</sup>の知見(4 価と 6 価セレンの溶出は pH が高くなるほど促進)と異なり、低 pH で高濃度で検出された 4 価セレンの現象に疑問が残された。本研究では、地球化学コード PHREEQC Version 3 を用いた解析により、「土壌に吸着された 4 価セレン」以外の形態のセレンが酸分解や酸化還元反応によって 4 価セレンに変化する可能性について検討した。

### 2. 事前分析

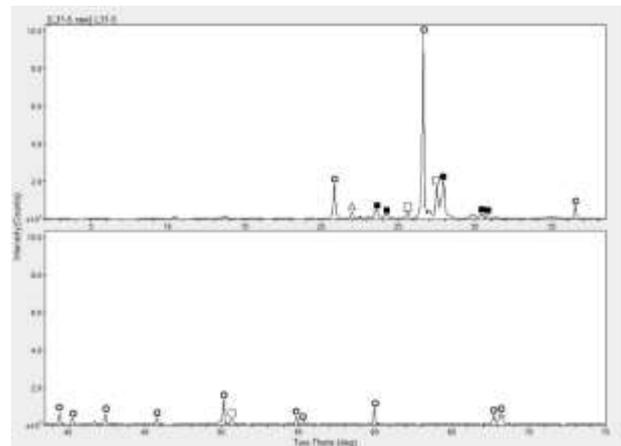
箱崎汚染土の内、セレン溶出の pH 依存性試験に供した粒径 0.075~2.0 mm の汚染土を試料とし、XRD、XRF による分析を行った。

#### 2-1 XRD の結果

図 1 に XRD 分析の結果を示す。石英 (SiO<sub>2</sub>)、方珪石 (SiO<sub>2</sub>)、曹長石、灰長石の固溶体が主成分であった。

#### 2-2 XRF の結果

表 1 に XRF 分析の結果を示す。本分析によると硫黄は質量比で 0.007% 存在しているため、硫化鉱物が存在することが分かった。



石英○、方珪石△、曹長石と灰長石の固溶体■、微斜長石□

図 1 箱崎汚染土の XRD 分析結果

表 1 箱崎汚染土の XRF 分析結果

鉱物名	濃度(%)	鉱物名	濃度(%)	鉱物名	濃度(%)
SiO <sub>2</sub>	75.959	Cl	0.000	Sn	0.0032
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.704	S	0.007	Sr	0.0204
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.756	F	0.000	As	0.0001
TiO <sub>2</sub>	0.157	Zn	0.0087	V	0.0001
MnO	0.028	Cu	0.0045	Cd	0.0053
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.101	Pb	0.0081	Co	0.0006
CaO	2.263	Cr	0.0043	H <sub>2</sub> O	2.260
MgO	0.773	Ni	0.0037	CH <sub>4</sub> O	0.000
Na <sub>2</sub> O	1.207	Ba	0.0917		
K <sub>2</sub> O	1.634	Sb	0.0000		

### 3. 実験手法

#### 3-1 PHREEQC による解析

和田ら<sup>4)</sup>によると、土壌中のセレンは、(1) 6 価セレンとして土壌物質に吸着、(2) 4 価セレンとして土壌物質に吸着、(3) 硫化物に固溶、のいずれかの形態で存在している。

本研究では「土壌に吸着された 4 価セレン」以外の形態のセレンが酸分解や酸化還元反応によって、4 価セレンに変化する可能性について検討するため、上記のセレンの存在形態の(1)と(3)について、(1)の 6 価セレンが溶出後還元されて 4 価セレンとなる可能性と、(3)

の固溶体が酸分解、酸化されることで4価セレンとなる可能性を地球化学コード PHREEQC による解析で確認することとした。

解析では表 2 に示す鉱物が固相中に存在するとし、固相中のセレンは液相中に存蔵するセレンに対して質量パーセント 10%を、液相を硝酸によって pH4 に維持することで名古屋らの pH 依存性試験と同様の状況を再現した。各解析においては以下に示した条件を追加した。

解析 1：液相中のセレン酸イオン(6 価セレン)濃度を 0.1mg/L

解析 2：固相中のセレン化亜鉛 (Stilleite、ZnSe) と閃亜鉛鉱(ZeS)の濃度を其々、0.0001mol, 0.00019mol として解析

#### 4. 結果と考察

表 3 に解析の結果を示す。解析 1 から土壤中から溶出した 6 価セレンは硝酸酸性下で 4 価セレンに還元されないと結果が得られた。硝酸が酸化剤として作用し、6 価セレンが還元されることを抑制しているものと考えられる。

解析 2 において、セレン化亜鉛 (2 価セレン) は、硝酸酸性下で分解、酸化され、大半が 6 価セレンへと変わった。セレンが硫化鉱物に固溶していたとしても、4 価セレンとして検出される可能性は低いと考えられる。

以上のことから、箱崎汚染土の溶出試験で検出された 4 価セレンは、土壤物質に吸着されていた 4 価セレンが酸化還元されることなく溶出し、検出されたものと考えられた。

箱崎汚染土と既往研究<sup>2)</sup>で分析に使用された土壤(以下、亀岡汚染土と称す)の性状の相違が、土壤物質に吸着している 4 価セレンの溶出に影響を与えていると考えられる。論文から判明している二つの試料の性状の違いは、以下のようなものである。

- 1) 土壤溶出液の pH：箱崎汚染土は pH10 前後に対して、亀岡汚染土は pH3~6 を示している。
- 2) 有機炭素量：箱崎汚染土は 1%、亀岡汚染土は耕作土であることから有機炭素量が多いことから有機態セレンの含有量が大きいと推測される。

表 2 PHREEQC による解析にて入力した固相中の鉱物種と初期量

鉱物名	初期量(mol)
石英(SiO <sub>2</sub> )	1.085
曹長石(CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	0.0475
灰長石(NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	0.04
微斜長石(KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> )	0.035
赤鉄鉱(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.01
閃亜鉛鉱(ZeS)	0.0002

表 3 PHREEQC による解析結果

価数	解析1(mol/L)	解析2(mol/L)
Se	0.000	0.000
Se(-2)	0.000	0.000
Se(4)	$2.691 \times 10^{-15}$	$2.717 \times 10^{-14}$
Se(6)	$1.267 \times 10^{-6}$	$9.999 \times 10^{-6}$

一方、佐伯ら<sup>3)</sup>が有機物の多寡に関わらず、4 価セレンの吸着力は酸性条件下で強くなることを示していることから、土壤中の有機炭素量は吸着している 4 価セレンの溶出に影響を及ぼさないと考えられる。従って土壤中の 4 価セレンの溶出特性についての知見を得るには、土壤の初期 pH に注目してセレン汚染土の分析を行うことが重要である。

#### [参考文献]

- 1)名古屋ら：高濃度の水銀・セレン土壤汚染に適応できる溶媒洗浄技術に関する研究，九州大学大学院工学府都市環境システム工学専攻修士論文，2021
- 2)山田秀和ら：土壤の可溶性セレンの形態—京都府亀岡盆地の耕地土壤を例に一，日本土壤肥科学雑誌，68 巻，3 号，pp.285-290，1990
- 3)佐伯和利ら：亜セレン酸イオンとセレン酸イオンの吸着の特異性から見た土壤中のセレンの挙動に関する研究，環境科学会誌，5 巻，2 号，pp.99-107，1992
- 4)和田信一郎：土壤中における重金属類の動態，地球環境，Vol.15, No.1, pp.15-21, 2009