

## 土壌試料中のアルミニウムの化学状態 (1)

### Speciation of Aluminum in soils

田中 雅人<sup>a</sup>, 高橋 嘉夫<sup>a</sup>  
Masato Tanaka<sup>a</sup>, Yoshio Takahashi<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 東京大学大学院理学系研究科

<sup>a</sup>Graduate School of Science, The University of Tokyo

土壌中の非晶質性の鉄・アルミニウムの鉱物はヒ素などの有害元素のオキソアニオンの吸着媒としてはたらくことが知られている。土壌中におけるアルミニウムの鉱物種を同定するために4種類の土壌について Al の K 吸収端 XANES 測定を行った。その結果、グライ土では、ギブサイトが主な鉱物であり、その他の土壌では非晶質鉱物であるアロフェンが含まれていることが分かった。また、XANES スペクトルのピーク強度比から、非晶質鉱物の割合を推定できることが示唆された。

Amorphous Fe/Al-minerals play a role as adsorbents of oxoanions of hazardous elements such as arsenic. In this study, Al K-edge XANES measurements for four kinds of soil samples were conducted to identify the Al-minerals in the soils. It is indicated that gibbsite is mainly contained in gleysols, and allophane which is an amorphous aluminosilicate was also included in the other soils. We found that it is possible to estimate the amount of aluminosilicate from the peak ratio in the XANES spectra.

**Keywords:** soil, Al K-XANES, amorphous aluminosilicate

**背景と研究目的:** ヒ素やセレンなど毒性の強い有害元素は環境中において主にオキソアニオンとして存在している。土壌中における鉄・アルミニウム水酸化鉱物は正の表面電荷を持っており、これらの有害元素化合物の優れた吸着媒としてはたらくことが知られている。その中でも非晶質性の鉱物は表面積が大きいために吸着能が高く、その存在が土壌中における有害元素の吸着挙動や移行挙動を支配していると考えられる。そのため、土壌中の鉄やアルミニウムの鉱物種を同定することは重要であるが、XRD による鉱物同定では、非晶質性の鉱物は明確なピークが現れず、同定が困難である。

これまでに、我々は土壌中におけるヒ素化合物の吸着挙動を理解するために、鉄・アルミニウムおよび有機物の含有量が異なる土壌を用いて吸着実験を行い、ヒ素化合物の吸着挙動や、腐植物質などの有機物による吸着への影響の研究を進めている。本研究では、主に、土壌中におけるアルミニウムの鉱物種を同定することを目的として、土壌試料について XAFS 測定を行った。

**実験:** 土壌試料としてグライ土、黒ぼく土、

赤玉土および鹿沼土を用いた (Table 1)。また、有機物の影響を調べるため、有機物の除去処理 (土壌 1 g あたり H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 ml を加えて 80°C で反応させた) を行った土壌試料についても測定を行った。Al の標準試料としてアルバイト、ギブサイトなどを用いた。測定試料はサンプルホルダに貼り付けたカーボンテープ上に付着させた。

立命館大学 SR センター BL-10 にて、Al の K 吸収端 XANES 測定を行った。分光結晶は KTP(011) を用い、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のピークトップを 1567.71 eV にエネルギー校正した。測定モードは、蛍光法および電子収量 (TEY) 法を用いた。

Table 1. Amorphous Al and Si contents in soils (g/kg).

	Al	Si
Gleysols <sup>1</sup>	1.0	1.0
Andosols <sup>1</sup>	57	32
Kanuma soil	59.0	30.1
Akadama soil	68.6	38.6

**結果および考察：** Fig. 1 に土壌および標準試料の Al の K 吸収端 XANES スペクトルを示した。土壌中のアルミニウムの鉱物における局所構造では近接の原子は酸素であり 4 配位および 6 配位構造を持ち、ピーク A は前者、ピーク B および C は後者に対応する[2]。

グライ土のスペクトルはギブサイトのスペクトルと似ていることから、グライ土中の主なアルミニウム鉱物種はギブサイトであることが分かった。一方で、黒ぼく土、赤玉土、鹿沼土のスペクトルは、ギブサイトとは異なる形状であった。Ildefonse らは、非晶質および準非晶質アルミノケイ酸塩であるアロフェンおよびイモゴライトの Al の K 吸収端 XANES スペクトルではピーク B がピーク C に比べて高くなることを報告している[2]。従って、これらの土壌には、アロフェン・イモゴライトが含まれていることを示唆している。

また、ピークの C/B 強度比がギブサイトでは 1.0、アロフェン・イモゴライトでは~0.8 であることが報告されている[2]。従って、C/B 強度比が小さいほど、非晶質性のイモゴライト・アロフェンを多く含むと考えられ、その比はグライ土が最も大きく、鹿沼土が最も小さい。土壌分析によって得られた土壌中の非晶質鉱物に由来する Al および Si 含有量から見積もられたアロフェンの含有量[3]は、

グライ土 << 赤玉土 ~黒ぼく土 < 鹿沼土であり、XANES スペクトルの C/B 強度比の傾向と整合的である。従って、ピーク C/B の強度比から非晶質鉱物の割合を推定することができると考えられる。この結果から、非晶質性 Al 含有量が同じ場合、アルミニウム鉱物へのオキソアニオンの吸着量は、鹿沼土の方がグライ土より多いと考えられる。

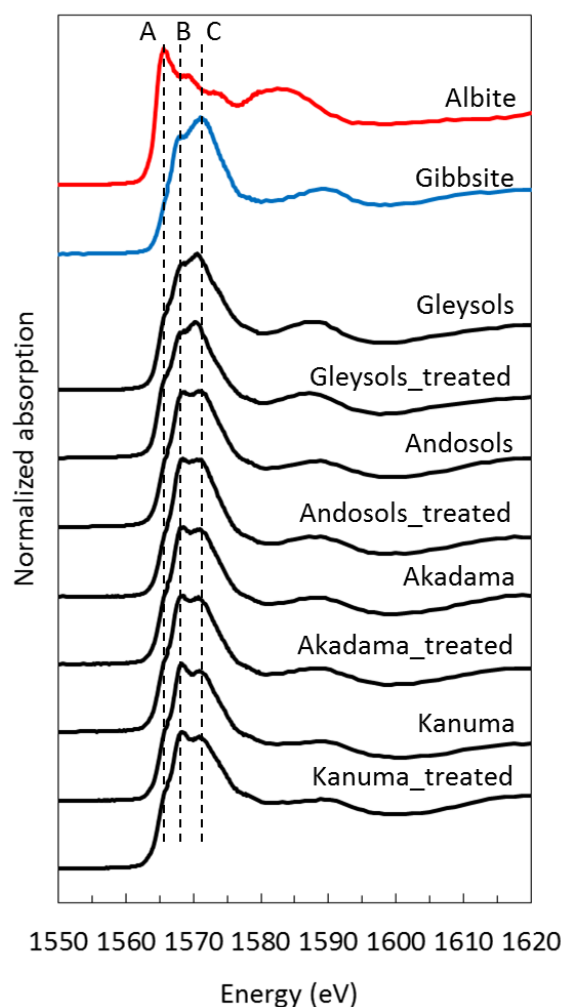
有機物の除去処理をした土壌のスペクトル（例えば、Gleysols\_treated）の形状は、もとの土壌のスペクトルのものとほとんど変わらないことから、この処理によるアルミニウムに関する鉱物の変化はないと考えられる。

## 文 献

- [1] N. Yamaguchi, M. Nakano, H. Tanida, H. Fujiwara, and N. Kihou, *J. Environ. Radioactivity* 86 (2006) 212.  
 [2] Ph. Ildefonse, R. J. Kirkpatrick, B. Montez, G. Calas, A. M. Flank, and P. Lagarde, *Clay & Clay Minerals* 42 (1994) 276.  
 [3] 日本土壌肥料学会監修；土壌環境分析法編集委員会編「土壌環境分析法」博友社 (1997) p288-295

## 論文・学会等発表（予定）

- [1] M. Tanaka and Y. Takahashi, *Goldschmidt 2016*（発表予定）



**Fig. 1.** Al K-edge XANES Spectra for standard materials and soil samples.