

## 論文

## シュベルトマナイトへの様々なオキシ陰イオンの吸着とその後の安定性

高田盛生・福士圭介\*・佐藤 努・米田哲郎

北海道大学大学院 工学研究科

〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目

\*金沢大学 環日本海域環境研究センター

\*〒920-1192 石川県金沢市角間町

## Adsorption of Oxyanions and Post-Adsorption Behavior of Schwertmannite

Morio TAKADA, Keisuke FUKUSHI\*, Tsutomu SATO and Tetsuro YONEDA

Graduate School of Engineering, Hokkaido University

N13, W8, Kita-ku, Sapporo, Japan 060-8628

\*Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

\*Kakuma-machi, Kanazawa, Ishikawa, Japan 920-1192

## Abstract

Adsorption and post-adsorption characteristics of different oxyanions such as P, Cr, As and Se onto schwertmannite were investigated in order to understand the role of schwertmannite in acid mine drainage, and its performance and safety assessment in remediation system. Synthetic schwertmannite was used for the adsorption and post-adsorption experiments as a starting material. In the adsorption experiments, the starting material was reacted with various oxyanion solutions such as  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$  with concentration up to 2.0 mM at around pH 3.9. Dominant chemical species of the oxyanions in the experimental condition were thermodynamically calculated as  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and  $\text{SeO}_4^{2-}$  by Geochemist's Workbench.

The obtained adsorption isotherms showed that the schwertmannite has selectivity for oxyanions during adsorption with the affinity sequence being  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-}$ . This sequence corresponds to the sequence of decreasing ionic potential of the anions, which suggest that the observed selectivity of schwertmannite could not be attributed to the electrostatic interaction between the oxyanions and schwertmannite. It is known that oxyanions with low ionic potential have a tendency to form inner-sphere complexation with mineral surfaces. Therefore, the observed order of oxyanion retention may correspond to the sequence in affinity for the inner-sphere complexation on schwertmannite. This is also supported by the results of zeta potential measurement, which showed greater decrease of zeta potential after  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  adsorption compared to other oxyanions. In post-adsorption experiments (aging experiments), transformation to goethite was observed in X-ray diffraction patterns for the schwertmannite containing oxyanions with lower selectivity such as  $\text{SeO}_4^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  while there is no change in X-ray diffraction patterns of schwertmannite with  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  even after 556 hours. Desorption of  $\text{SeO}_4^{2-}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  was observed prior to the transformation, although most of  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  and  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  were retained onto schwertmannite. The desorption of oxyanions therefore resulted in the transformation of schwertmannite to goethite. Oxyanions with higher adsorption affinity, i.e., lower ionic potential, have a greater stabilizing effect on schwertmannite structure, although ordinary schwertmannite with  $\text{SO}_4^{2-}$  is metastable and easily transforms to goethite.

**Key words :** Adsorption, Schwertmannite, Surface complexation, Transformation

## 1. はじめに

地球表層環境における有害元素の移行挙動を予測することは、生態系における安全性を確保することのみならず、地球表層環境における元素の挙動の理解のためにも重要である。特に、地球表層において身近な天然鉱物である鉄鉱物は、地球表層環境における有害元素の吸着媒体となるために、有害元素の挙動や分配を決定する重要なフェーズといえる。

地表環境において頻繁に認められる Fe (III) 酸化物・水酸化物には、ゲータイト、ヘマタイト、レピドクロサイト、マグヘマイト、フェリハイドライト、シュベルトマナイトなどが挙げられる。これらの中でフェリハイドライトとシュベルトマナイトは低結晶性鉄鉱物に分類され、比表面積が大きく有害元素との親和性も高い。フェリハイドライトは主に中性環境の湖、河川、土壤中に普遍的に産し、シュベルトマナイトは酸性、高硫酸濃度に特徴づけられる酸性鉱山廃水環境において、鉄酸化細菌の一種である *Acidithiobacillus Ferrooxidans* の作用によって生成する。これらの生成速度は極めて早いので、鉄に関する溶解度制限固相となるばかりでなく、親和性の高い有害元素の挙動も決定する。特に、シュベルトマナイトは、鉱山廃水のように高濃度に有害元素が溶存している系において、ヒ素などの有害オキシ陰イオンの挙動を決定する重要な固相と考えられている。例えば、群馬県下仁田町西ノ牧鉱山の廃水中では、自然に生成されたシュベルトマナイトによるヒ酸の取り込みが確認され<sup>1)</sup>、さらに同じ廃水中でアンチモン酸の取り込みも報告されている<sup>2)</sup>。また、その他にもシュベルトマナイトによるクロム酸の取り込みなどが報告されている<sup>3)</sup>。

シュベルトマナイトは、 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x$  [ $1 < x < 1.75$ ] で与えられる低結晶性鉄 (III) 酸化水酸化硫酸塩鉱物であり、酸性 (pH2.5-5) で安定に存在し、高硫酸濃度で特徴づけられる酸性鉱山廃水環境における生成が一般的である<sup>4,5)</sup>。シュベルトマナイトは、構造中に元来含まれている硫酸イオンと廃水中ヒ酸イオンの配位子交換反応でヒ酸を構造中に取り込む。シュベルトマナイト表面上ではヒ酸イオンが monodentate もしくは bidentate-binuclear の状態で、硫酸イオンの存在した位置に結合する<sup>6)</sup>。シュベルトマナイトの構造中に硫酸を含有する場合、純水中 (25°C) で数日から数十日間でゲータイトへと相変化するが<sup>7)</sup>、ヒ酸を含有する場合は相変化が遅延され、構造中に安定に保持される<sup>8)</sup>。それゆえ、シュベルトマナイトは安定なヒ素のシンクと成り得る地球表層環境物質と位置づけることができる。このシュベルトマナイトは、比表面積の大きい低結晶性鉄鉱物ゆえに、上述のようにヒ酸以外のオキシアニオンに対しても高い親和性を有することが予想される。しかし、シュベルトマナイトへの様々なオキシアニオンの吸着挙動や吸着後の安定性への影響を系統的に調べた研究はない。

そこで本研究では、シュベルトマナイトが安定に存在

できる環境の酸性鉱山廃水条件で四配位を有するオキシ陰イオン種で存在するヒ酸、セレン酸、クロム酸、リン酸、硫酸イオンのシュベルトマナイトへの吸着実験とゼータ電位測定を行い、それらの吸着挙動を比較検討する。さらに、それらを吸着したシュベルトマナイトのエージング実験を行い、様々なオキシ陰イオン吸着後のシュベルトマナイトの安定性についても検討する。

## 2. 試料および実験

### 2-1. 試料

実験試料には、Schwertmann and Cornell (1991)<sup>9)</sup> の方法により合成したシュベルトマナイトを用いた。合成手順の概略は以下のとおりである。0.2M の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  と 0.2M の  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を混合した溶液をポリエチレン製ビーカーに入れ、約 60°C で 12 時間反応させることによりシュベルトマナイトを合成した。反応後、透析チューブ (SPECTRUM MEDICAL INDUSTRIES, INC. 製) に生成した懸濁液を入れ、25°C で脱イオン水による透析洗浄を行った。透析洗浄液は毎日新しいものに交換し、透析廃液の pH、EC の値が一定 (pH は約 5.6、EC は 0.02 mS/m 以下) となるまで洗浄を行なった。洗浄された懸濁液は 0.2  $\mu\text{m}$  の混合セルロースろ紙を用いてろ過し、得られた固相ペーストは直ちに冷凍し、凍結乾燥処理により粉末状のシュベルトマナイトを得た。合成したシュベルトマナイトは、湿度による変質を避けるため、各実験に供するまではデシケーター内にて保存した。

合成したシュベルトマナイトの粉末 X 線回折 (XRD) パターンを Fig.1 に示す。なお、XRD パターンは、スライドガラスに塗布・風乾させた試料を Co の X 線管球を使用した RIGAKU 製試料水平型 X 線回折装置を用い、管電圧 40kV、管電流 30mA、スキャンスピード 1°/min、スキャンステップ 0.02°、走査範囲 5.00°~80.00°、発散スリット 1°、受光スリット 0.3mm、散乱スリット 1° で測定された。Fig.1 で明らかなように、回折線はシュベルトマナイトの特徴的な 8 本のブロードなピークで構成され、ゲータイトやヘマタイトなど、他の鉱物の回折線は認められなかった。

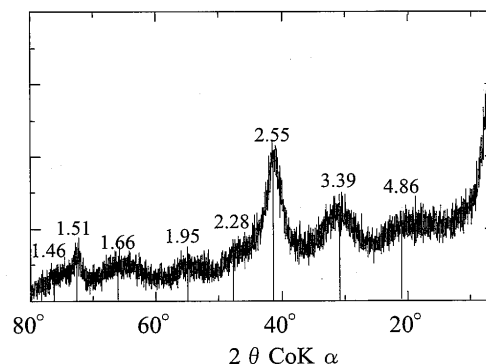
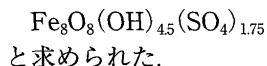


Fig.1 XRD pattern of the synthesized schwertmannite. (numbers in the pattern : d-values in Å)

合成シュベルトマナイトの鉄含有量と硫酸含有量を、それぞれ全溶解処理後のICP-質量分析計、およびNaOH抽出後のイオンクロマトグラフによる定量分析から求めた。また、合成シュベルトマナイト中のOHを熱重量分析によって求めた。その結果、合成されたシュベルトマナイトの化学構造式は、



## 2-2. 吸着実験

合成シュベルトマナイトに対して、様々なオキシ陰イオン種の吸着実験を行った。今回検討したオキシ陰イオンと溶液は、リン酸 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )、クロム酸 ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、ヒ酸 ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、セレン酸イオン ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ) である。シュベルトマナイトと反応させるオキシ陰イオン種溶液は、各オキシ陰イオン濃度が0mM (ブランク) -2.0mM になるように、またNaOH溶液と $\text{HNO}_3$ 溶液を用いてpHは3.9になるように調整した。pH3.9に調整したのは、①天然でシュベルトマナイトが生成・存在するのがpH2.5-5の範囲であり<sup>10,11</sup>、②対象とするオキシ陰イオン種の優勢なスペシエーションが単純に決定できる(地球化学コードパッケージ Geochemist's Workbench<sup>®</sup> の act2 を用いて本吸着実験条件における反応溶液中のオキシ陰イオンのスペシエーション計算を行った結果、各オキシ陰イオンの優勢溶存種は、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HCrO}_4^-$ 、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ 、 $\text{SeO}_4^{2-}$  であった) からである。クロム酸の溶存種に関しては、計算上  $\text{HCrO}_4^-$  が優勢種であったが、溶液の色などから判断して  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  の存在も否定できない。しかし、以下では単純のためクロム酸の溶存種をとして  $\text{HCrO}_4^-$  と記述する。それら溶液と合成シュベルトマナイトを、500mg/500mLの固液比、支持電解質濃度0.01M ( $\text{NaNO}_3$ ) に調節してポリエチレン製のボトル内で懸濁させた。これらの懸濁液は25℃の恒温槽内で往復しとう器により反応させ、最大24時間後まで一定時間毎に分取した。分取後は直ちに0.20  $\mu\text{m}$  のセルロースアセテート製メンブレンフィルターを用いてろ過し、採取した溶液のpHとオキシ陰イオンの濃度を測定した。pH測定にはHORIBA製のpHメーター (B-212) を用いた。また、溶存オキシ陰イオン濃度は、セイコー電子工業製のICP質量分析計 (SPQ9000) によりヒ素、クロム、セレンを、硫酸とリン酸はYOKOGAWA製のカラム (ICS-A23) を使用してYOKOGAWA製のイオンクロマト分析計 (IC7000) で定量した。

また、オキシ陰イオンの吸着によるシュベルトマナイトの表面電位の変化を把握するために、異なる平衡濃度で各種オキシ陰イオンを吸着させたシュベルトマナイトのゼータ電位を測定した。測定にはMalvern Instruments製Zetasizer Nano-ZS90を用いた。懸濁液は0.0-1.0mMの各オキシ陰イオン種を、pH4に調整した $\text{NaNO}_3$ 溶液中に500mg/Lの固液比になるように懸濁液

として添加した。それぞれのゼータ電位は、25℃にて行った3回の測定の平均値から算出した。

## 2-3. エージング実験

オキシ陰イオン種を吸着したシュベルトマナイトの安定性と吸着オキシ陰イオンの挙動を理解するためにエージング実験を行った。出発物質は吸着実験で用いた2.0mMの各オキシ陰イオン種溶液を吸着させた合成シュベルトマナイトである。エージング実験では、懸濁液をポリエチレン製のボトルに入れ、50℃の恒温槽内で往復しとうさせた。試料の経時変化を調べるため、最大556時間まで一定時間毎に試料の分取を行い、分取後は直ちにセルロースアセテート製の0.20  $\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターを用いてろ過を行い、固相は凍結乾燥法により回収した後にXRD分析に供した。

## 3. 結果

### 3-1. 吸着実験

今回取り扱った様々なオキシ陰イオンのシュベルトマナイトへの吸着量は、24時間後にはほぼ一定の吸着量を示していることから、24時間後に吸着平衡に達しているものとみなし、各初期濃度に対する吸着平衡時に固相に分配されている各オキシ陰イオン量を比較した。Fig.2は、反応24時間後のオキシ陰イオンの平衡濃度に対するシュベルトマナイトへの吸着量を比較したものである。いずれのオキシ陰イオン種でも、平衡濃度が大きいほどシュベルトマナイトへのオキシ陰イオン種の吸着量が高くなる傾向を示した。また、Fig.2より平衡オキシ陰イオン種濃度に対するシュベルトマナイトへの吸着濃度が  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-}$  であるから、シュベルトマナイトへのオキシ陰イオン種の選択性は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-}$  の順であることも明らかとなった。

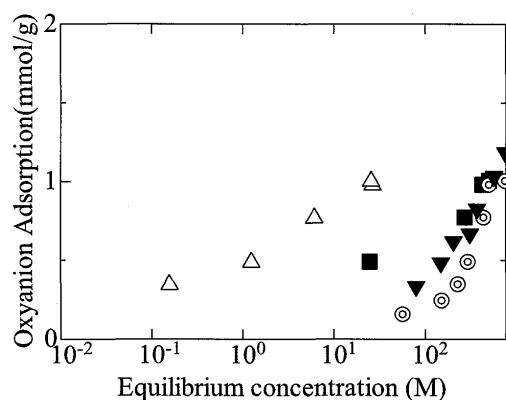


Fig.2 Amount of the adsorbed oxyanions on the synthesized schwertmannite as a function of equilibrium concentration after 24 hours. (△:arsenate, ■:phosphate, ▼:chromate, ⊙:selenate)

### 3-2. ゼータ電位測定

シュベルトマナイトに対する吸着平衡濃度とゼータ電位の関係を Fig.3に示す。いずれのオキシ陰イオン系においても、吸着平衡濃度が大きくなって吸着量が増加するほどゼータ電位は減少した。特に  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  や  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  吸着シュベルトマナイトでは、平衡濃度が高くなると電位がマイナスまで低下するものもあった。同じ吸着量でのゼータ電位を比較すると、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \approx \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{HCrO}_4^-$  の順で低下の程度が大きくなっていった。

### 3-3. エージング実験

異なるオキシ陰イオン種を吸着したシュベルトマナイトの50°Cにおけるエージング実験の結果、得られたXRD プロファイルの経時変化を Fig.4に示す。 $\text{SO}_4^{2-}$  吸着シュベルトマナイトでは、52時間後からゲータイトの明瞭なピークが認められた。 $\text{SeO}_4^{2-}$  吸着シュベルトマナイトでは220時間後ゲータイトの明瞭なピークが認められた。これらの試料で認められたゲータイトの回折ピークは、時間が経過するにつれて強度が増大していた。また、 $\text{HCrO}_4^-$  吸着シュベルトマナイトでは556時間後にゲータイトの明瞭なピークが認められた。一方、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  吸着シュベルトマナイトや  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  吸着シュベルトマナイトのXRD プロファイルには、今回のエージング時

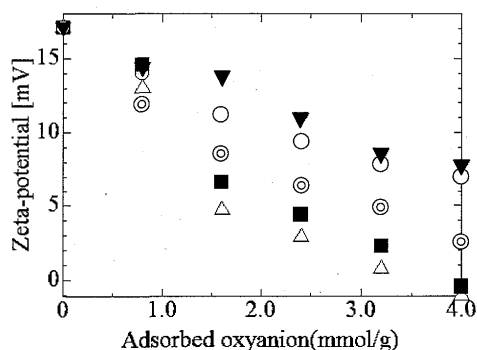


Fig.3 Changes in zeta-potential of the synthesized schwertmannite as function of amount of the adsorbed oxyanions. (△:arsenate, ■:phosphate, ▼:chromate, ◎:selenate, ○:sulfate)

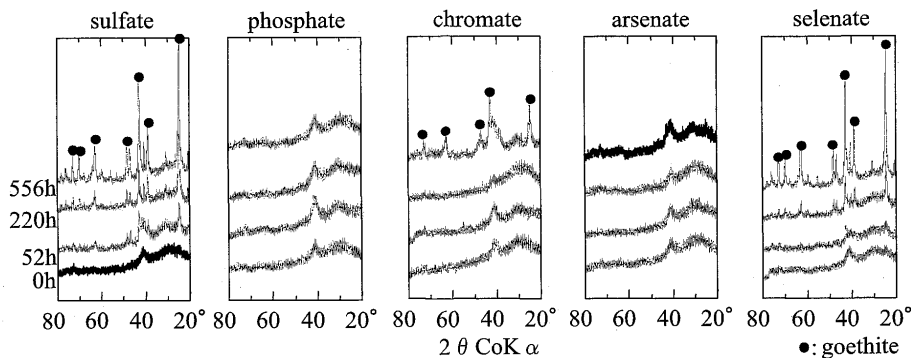


Fig.4 Changes in XRD patterns of the starting materials adsorbed with various oxyanions at different aging times.

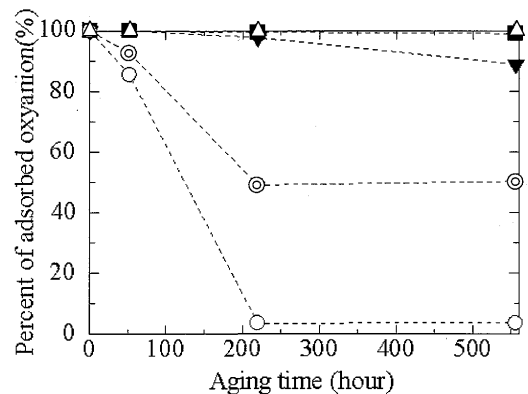


Fig.5 Changes in amount of the adsorbed oxyanion on the synthesized schwertmannite as a function of aging time. (△:arsenate, ■:phosphate, ▼:chromate, ◎:selenate, ○:sulfate)

間にゲータイトのピークを確認できなかった。

Fig.5に各オキシ陰イオン種を吸着させたシュベルトマナイトの吸着割合の経時変化を示す。初期に  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  や  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  を吸着したシュベルトマナイトでは時間が経過しても高い吸着量を保持し、556時間経過後もほとんど脱離することなく安定に保たれた。一方、 $\text{SeO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  を吸着したシュベルトマナイトでは、反応時間が経過するにつれてシュベルトマナイトからの脱離が認められたが、220時間後からは一定の値を示していた。 $\text{HCrO}_4^-$  を吸着したシュベルトマナイトでも反応初期に脱離が認められるが、556時間後も90%の吸着量を保持していた。

## 4. 考察

### 4-1. 吸着挙動の比較

本研究において、シュベルトマナイトへのオキシ陰イオン種の吸着選択性は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-}$  であることが確認できた。一般に、静電的な相互作用だけを考慮すると、価数の大きなイオン種の方が固相表面へ選択的に分配される。しかし、今回取り扱ったオキシ陰イオン種では、一価のオキシ陰イオン種の選

択性が相対的に高かった。Waychunas *et al.* (1995)<sup>12)</sup> は、 $\text{AsO}_4^{3-}$  は内圏錯体形成して強固にシュベルトマナイト表面に吸着しているのに対して、 $\text{SeO}_4^{2-}$  は表面とトンネル構造内で外圏錯体を形成していることを報告している。今回取り扱ったヒ酸種は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  であり上記の研究で取り扱われたものと異なっているが、おそらく  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  や  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  は内圏錯体形成により選択性が高く、 $\text{SeO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  は外圏錯体として固相に分配されているものと予想される。

価数とイオン半径で決定されるイオンポテンシャル ( $\text{IP}=|z|/r$ ) は、静電的な金属陽イオン-水酸基との結合の強さを示すパラメーターであり、陽イオンにおいては IP が増加するにしたがって、陰イオンにおいては IP が減少するにしたがって固相表面の金属元素と溶存イオンの共有結合性が増加すると考えられている<sup>13)</sup>。実験に用いた溶液中の優勢なスペシエーションの IP は 0.44 ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ), 0.47 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), 0.44 ( $\text{HCrO}_4^-$ ) -0.68 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), 0.87 ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ), 0.92 ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) であり、シュベルトマナイトへのオキシ陰イオンの選択性の大小と逆の関係にあった。また、井上・八田 (2006)<sup>14)</sup> は、各種陰イオンと鉄との錯体の安定性は、bond strength や電気陰性度の大きさから定性的に評価できることを示している。今回取り扱ったオキシ陰イオンの電気陰性度は、1.72 ( $\text{PO}_4$ ), 1.74 ( $\text{AsO}_4$ ), 2.05 ( $\text{CrO}_4$ ), 2.29 ( $\text{SeO}_4$ ), 2.29 ( $\text{SO}_4$ ) であり、これもシュベルトマナイトへのオキシ陰イオンの選択性の大小と逆の関係にあった。このことから、シュベルトマナイトへのオキシ陰イオンの選択性は、単なる静電的な相互作用を反映したものだけではなく、シュベルトマナイト表面での結合状態の違いを反映したものであることが予想される。

Fig.5で示したように、いずれのオキシ陰イオン系においても、吸着平衡濃度が大きく吸着量が増加するほどゼータ電位は減少した。Velikovska and Mikulasek (2007)<sup>15)</sup> は、反応溶液の pH や吸着するオキシ陰イオン量によって金属水酸化物のゼータ電位が変化することを報告している。本研究では pH を一定に調整しているため、ゼータ電位の減少はオキシ陰イオンの吸着によるものと推定できる。ただし、同じ吸着量でのゼータ電位を比較すると、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \approx \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} \approx \text{HCrO}_4^-$  の順で低下の程度が大きくなっており、ゼータ電位の低下はオキシ陰イオンの吸着量だけでは説明されない。

一般に、ゼータ電位は鉱物と液相の界面に存在するすべり面における電位である。このすべり面の内側で内圏型錯体は形成されることから、イオンが内圏型錯体を形成する場合にはゼータ電位に大きな変化が生じる。一方、すべり面の外側の拡散層に分布する外圏型錯体は、ゼータ電位に影響を与えない。しかし、外圏型錯体の中でより強い静電相互作用を示すものは、このすべり面の内側で錯形成するため、ゼータ電位に影響を及ぼすことが知られている。したがって、IP の小さなオキシ陰イオン種である  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  や  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  は内圏型錯体を形成す

る割合が高いために、シュベルトマナイトのゼータ電位に大きな減少をもたらしたものと推定される。一方、IP の大きな  $\text{SeO}_4^{2-}$  や  $\text{SO}_4^{2-}$  は外圏型錯体を形成するために、ゼータ電位の変化は相対的に低く抑えられたものと推察した。 $\text{HCrO}_4^-$  は、吸着選択性では中間的な値を示すにもかかわらず、ゼータ電位の低下量が  $\text{SO}_4^{2-}$  と同等であった。これは、 $\text{HCrO}_4^-$  の一部は内圏錯体を形成するが、1価の陰イオン種であるためにシュベルトマナイト表面との静電相互作用が弱く、 $\text{SO}_4^{2-}$  や  $\text{SeO}_4^{2-}$  に比べてすべり面の内側で外圏錯体を形成するものの割合が低いため、あるいは IP の大きな  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  が共存するためであると推定する。

#### 4-2. 吸着後の安定性の比較

Fig.4と5で明らかのように、各オキシ陰イオンを吸着したシュベルトマナイトの安定性は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \approx \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  であり、吸着したオキシ陰イオン種の保持安定性も同じ順序であった。これは、シュベルトマナイトに対する吸着の選択性と同一順であり、IP の低いオキシ陰イオン種を吸着したシュベルトマナイトほど安定であることが判明した。一般に、シュベルトマナイトは準安定相と考えられており、天然に産する硫酸を吸着したシュベルトマナイトは、純水中では数日から数週間で溶解してゲータイトに変化することが知られている<sup>16)</sup>。しかし、シュベルトマナイトは  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  や  $\text{HCrO}_4^-$  あるいは  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  を吸着すると相変化が遅延されることはすでに報告されている<sup>13)</sup>。本研究の実験期間内にゲータイト化が確認できなかったシュベルトマナイトは、いずれも内圏錯体を形成していると考えられる  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  や  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  を吸着したものであり、一部が内圏錯体を形成していると考えられる  $\text{HCrO}_4^-$  吸着シュベルトマナイトでも相変化が遅延されていた。したがって、シュベルトマナイトの相変化は、陰イオンが内圏錯体を形成することによって遅延され、吸着の選択性が高いオキシ陰イオンを吸着したもののほど安定であることが明らかとなった。上述のように吸着の選択性や内圏錯体の形成は、IP や電気陰性度によって定性的に説明可能であり、IP や電気陰性度の低いオキシ陰イオンほど、吸着によってシュベルトマナイトの安定性を向上させるものと考えられる。

#### 5. 結論

本研究では、シュベルトマナイトが安定に存在できる環境の酸性鉱山廃水条件でのリン酸、クロム酸、ヒ酸、セレン酸の吸着挙動とその後の安定性について検討した。吸着実験の結果、シュベルトマナイトへのオキシ陰イオン種の吸着選択性は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-}$  であり、内圏錯体を形成するオキシ陰イオンほど吸着選択性が高かった。 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  や  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  がシュベルトマナイト表面と内圏錯体を形成しやすいことは、陰イ

オンの吸着によるシュベルトマナイトのゼータ電位の変化挙動からも支持された。また、オキシ陰イオンを吸着させたシュベルトマナイトのエージング実験の結果、各オキシ陰イオンを吸着したシュベルトマナイトの安定性は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \approx \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  の順であり、吸着したオキシ陰イオン種の保持安定性も同じであった。本エージング実験では、吸着陰イオンの脱離が認められた後にシュベルトマナイトのゲータイトへの相変化が認められたことから、吸着選択性の低いオキシ陰イオンが脱離することで相変化が誘引され、吸着選択性の高いものは安定に保持する能力に長けていた。シュベルトマナイトの吸着の選択性や内圏錯体の形成は、IPや電気陰性度によって定性的に説明可能であり、IPや電気陰性度の低いオキシ陰イオンほど吸着選択性が高く、吸着によってシュベルトマナイトの安定性を向上させるものと推察される。

### 謝 辞

本研究をまとめるにあたり、日本原子力研究開発機構の柳瀬信之博士、永野哲志博士、三田村久吉博士、松永武博士、半澤有希子博士、長縄弘親博士には測定機器の使用法、ディスクッションの中での貴重なご意見などで多大なご協力を賜りました。また、本研究の実施に際して、金沢大学および北海道大学21世紀COEプログラムの一部を使用いたしました。ここに記して感謝の意を表します。

### 引用文献

- 1) Fukushi, K., Sato, T. and Yanase, N. (2003) *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3581-3586.
- 2) Manaka, M., Yanase, N., Sato, T. and Fukushi, K. (2007) *Geochem. Jour.*, **41**, 17-27.
- 3) Regenspurg, S. and Peiffer, S. (2005) *Appl. Geochem.*, **20**, 1226-1239.
- 4) Bigham, J. M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad, E. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2743-2758.
- 5) Bigham, J. M., Carlson, L. and Murad, E. (1994) *Mineral. Mag.*, **58**, 641-648.
- 6) Fukushi, K., Sato, T., Yanase, N., Minato, J. and Yamada, H. (2004) *Amer. Mineral.*, **89**, 1728-1734.
- 7) Cornell, M. R. and Schwertmann, U. (2003) *The Iron Oxides*. VCH, Weinheim, 664pp.
- 8) Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H. and Ikeda, H. (2003) *Appl. Geochem.*, **18**, 1267-1278.
- 9) Schwertmann, U. and Cornell, R. M. (1991) *Iron Oxides in the Laboratory*, VCH, Weinheim, 137pp.
- 10) Schwertmann, U., Bigham, J. M. and Murad, E. (1995) *Eur. J. Mineral.*, **7**, 547-552.
- 11) Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L. and Wolf, M. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 2111-2121.
- 12) Waychunas, G. A., Xu, N., Fuller, C. C., Davis, J. A., and Bigham, J. M. (1995) *Physica B*, **208** & **209**, 481-483.
- 13) Langmuir, D. (1997) *Aqueous Environmental Geochemistry*, Prentice Hall, 600pp.
- 14) 井上厚行・八田珠郎 (2006) 粘土科学, **45**, 250-265.
- 15) Velikovska, P. and Mikulasek, P. (2007) *Separ. Purif. Technol.*, **58**, 295-298.
- 16) Schwertmann, U. and Carlson, L. (2005) *Clay Miner.*, **40**, 63-66.