

モノハイドロカルサイトによるヒ酸の取り込み

酒井実¹、宗本隆志²、福士圭介³

¹〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学理学部地球学科

²〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学大学院自然科学研究科

³〒920-1192 金沢市角間町 金沢大学環日本海域環境研究センター

M. Sakai, T. Munemoto and K. Fukushi

Arsenate uptake by monohydrocalcite

はじめに

ヒ素はバングラデシュやインド、アメリカなど世界各地で水質・土壌汚染の原因となっている有害元素である (Smedley et al. 2002)。天然水中でヒ素は主にヒ酸(HAsO_4^{2-})もしくは亜ヒ酸(H_3AsO_3^0)として存在しており、酸化的環境においてはヒ酸(HAsO_4^{2-})の形態をとる。ヒ酸の除去方法として Al や Fe 酸化物などの鉱物を用いた方法が研究されている (Fukushi and Sverjensky 2007)。特に、Fe 酸化物の準安定相であるフェリハイドライトやシュベルトマナイトは安定相よりも反応性が大きく、効果的にヒ酸を吸着することが知られている (Fukushi et al. 2004; Fukushi and Sverjensky 2007)。また Alexandratos et al.(2007) は Al や Fe 酸化物に加えカルシウム炭酸塩鉱物であるカルサイトもヒ酸の効果的な吸着体であることを示した。

カルシウム炭酸塩鉱物の準安定相として、モノハイドロカルサイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 以下 MHC)が知られている。MHC は母液に Mg^{2+} イオンが存在し、高 pH、高 CO_2 過飽和度が達成された水質条件において速やかに生成することが知られている (Taylor 1975)。溶液中で MHC は時間とともにアラゴナイトやカルサイトに相変化する。MHC の相変化によりアラゴナイトが生成するかカルサイトが生成するかは、MHC に含まれる不純物の Mg の量が影響していると考えられている (Munemoto and Fukushi 2008)。MHC は準安定相であるため、カルシウム炭酸塩の安定相であるカルサイトよりも反応性が高いことが予想され、カルサイトよりもさらにヒ酸を効果的に取り除くことが期待される。そこで本研究ではモノハイドロカルサイトのヒ酸に対する取り込み挙動を室内実験によって明らかにすることを目的とする。

実験方法

本研究で用いる MHC は $0.06\text{M CaCl}_2, 0.06\text{M MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, 0.08\text{M Na}_2\text{CO}_3$ の混合溶液を 48 時間 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で熟成させ、生成した懸濁液を固液分離して得られたものである。得られた物質(以下、Solid-1)を自然乾燥させ以下の実験に用いた。また MHC を脱イオン水と懸濁・攪拌させた後にろ過をする操作を繰り返すことにより MHC の洗浄を行い、Mg の含有量を半分にしたもの(以下、Solid-2)も用意した。合成試料は粉末 X 線回折(XRD)から MHC の単一相であることが確認されている。合成試料の化学組成は Solid-1 で $\text{Ca}_{0.976}\text{Mg}_{0.024}\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ であり、Solid-2 で $\text{Ca}_{0.988}\text{Mg}_{0.012}\text{CO}_3 \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ であった。それぞれの MHC を 0.01M NaCl 、 $0 \sim 200 \mu\text{M Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶液と固液比 $100\text{mg}/50\text{mL}$ にて混合した。混合溶液を低温インキュベーター内において 25°C 、大気に開いた系でマグネティックスターラーにより 24 時間攪拌した。反応後減圧ろ過し固液分離を行い、固相はスライドガラスに塗布し自然乾燥させた。乾燥後 XRD を用い鉱物同定、外部標準法を用いたアラゴナイトの定量を行った。ろ液は ICP-OES によりヒ酸濃度の測定をした。初期ヒ酸濃度と反応後の溶存ヒ酸濃度の差より、MHC 単位質量あたりに取り込まれたヒ素の mol 数を算出した。XRD は Rigaku RINT1200 を使用し、 $\text{CuK}\alpha$ 線、 40kV 30mA で測定した。ICP-OES は

VarianICP 発光分析装置を用いた。

結果

XRD 結果から、Solid-1 の実験系で回収した固相は初期ヒ酸濃度 $95\mu\text{M}$ 以下の条件ではアラゴナイトへ完全に変質した(Fig.1)。より高いヒ酸濃度条件においては MHC とアラゴナイトが共存し、ヒ酸濃度が高くなるとアラゴナイトのピーク面積は減少した。反応後の溶存ヒ酸濃度とヒ酸の取り込み量の関係をプロットした収着等温線を Fig.2 に示す。Solid-1 によるヒ酸の取り込み量は初期ヒ酸濃度 $60\mu\text{M}$ (反応後の溶存ヒ酸濃度(以下平衡濃度 $13\mu\text{M}$))以下の条件では線形的に増加した。初期ヒ酸濃度 $60\mu\text{M}$ (平衡濃度 $13\mu\text{M}$)から $95\mu\text{M}$ (平衡濃度 $66\mu\text{M}$)の条件において一定となり、その時の取り込み量は $23.4\text{mmol As/kg MHC}$ であった。初期ヒ酸濃度 $95\mu\text{M}$ (平衡濃度 $66\mu\text{M}$)以上では取り込み量が減少した。Solid-2 では初期ヒ酸濃度 $137\mu\text{M}$ (平衡濃度 $58\mu\text{M}$)以下の条件においてアラゴナイトとカルサイトの混合物へ変質した。より高いヒ酸濃度条件においては MHC と変質相が共存し、ヒ酸濃度が高くなると変質相のピーク面積は減少した(Fig.1)。この実験系で得られた収着等温線を Fig.2 に示す。取り込み量は初期ヒ酸濃度 $137\mu\text{M}$ (平衡濃度 $58\mu\text{M}$)以下では線形に増加し、更にヒ酸濃度が高くなると減少した。

考察

Fig.1 よりヒ酸濃度条件が高いものほど MHC の相変化が遅延され、Fig.2 から反応後の溶存ヒ酸濃度が高いものほど取り込み量が減少していることが分かった。変質相の生成が認められる最低ヒ酸濃度条件と、取り込み量が減少するヒ酸濃度条件が一致していることから、ヒ酸の取り込みは相変化が進むほど有効であることが推測される。アラゴナイトの重量%とヒ酸の取り込み量のプロット(Fig.3)から、アラゴナイトの生成量とヒ酸の取り込み量には線形関係が認められた。Munemoto and Fukushi (2008)によると MHC の相変化は MHC の溶解と、引き続き変質相の生成からなる。この変質機構と Fig.3 の線形的な関係より、MHC が溶解し変質相が形成される際に溶液からヒ酸が取り込まれていると考えられる。

低いヒ酸濃度条件でのヒ酸の取り込み量と反応後の溶存ヒ酸濃度の間の線形的な関係は、一定の分配関係を保ってヒ酸が変質相に取り込まれていることを示す。この分配関係は分配係数 K_d ($K_d = [\text{As}]_{\text{solid}}/[\text{As}]_{\text{solution}}$) によって表され、取り込みの効率を表す。Solid-1 は $K_d = 1.94 \times 10^3 \text{L/kg}$ 、Solid-2 については $K_d = 8.42 \times 10^2 \text{L/kg}$ であった。Solid-1 で見られるその後の取り込み量の一定は、変質相が取り込むことが出来る上限に達したためであると思われ、最大取り込み量 $M=23.4\text{mmol As/kg MHC}$ が得られた。Solid-2 については上限に達していないので、最も取り込み量の高いものを最大取り込み量と仮定すると $M=39.8\text{mmol As/kg MHC}$ であった。Solid-1 および Solid-2 で得られた分配係数および最大取り込み量の差異は、変質相の鉱物種の違いに起因すると考えられる。ヒ酸濃度が高い条件における取り込み量の減少は、MHC の変質がヒ酸により遅延され変質相の生成が十分でないために、変質相に取り込まれるヒ酸の量が減少したためであると考えられる。

Alexandratos et al.(2007)によりカルサイトによるヒ酸吸着の分配係数は $K_d \sim 1.90 \times 10^2 \text{L/kg}$ 、最大吸着量は $M=6.56\text{mmol As/kg calcite}$ であることが示された。 K_d を比較すると Solid-1、2 の方が優れた値を示し、カルサイトの吸着よりも効果的にヒ酸を取り込むことが分かった。M もカルサイトの吸着よりも大きく、Solid-1、2 がより多くのヒ酸を取り込むことが示された。カルサイトの吸着に比べると MHC はより多くのヒ酸を取り込むことが分かった。

まとめ

- ・MHC によるヒ酸の取り込みメカニズムは、MHC が溶解し変質相が形成される際に溶液中のヒ酸を取り込むものである。
- ・ヒ酸濃度が高い条件では MHC の変質が遅延されるため取り込み量が減少する。
- ・MHC の変質相がアラゴナイトかカルサイトであるかによってヒ酸の取り込み挙動が異なる。
- ・カルサイトの吸着と比較すると MHC は効果的にヒ酸を取り込むことができる。

引用文献

Smedley P.L. and Kinniburgh D.G. (2002) Appl. Geochem., vol.17, pp.517-568

Fukushi K. and Sverjensky D.A. (2007) Geochim. Cosmochim. Acta, vol.71, pp.1-24

Fukushi K., Sato T., Yanase N., Minato J. and Yamada H. (2004) Am. Min., vol.89, pp. 1728-1734

Alexandratos G.V., Elzinga E.J., Reeder R.J. (2007) Geochim. Cosmochim. Acta, vol.71, pp.4172-4187

Taylor G.F. (1975) Am. Min., vol.60, pp.690-697

Munemoto T. and Fukushi K. (2008) J. Mineral. and Petrol, vol.103, pp.345-349

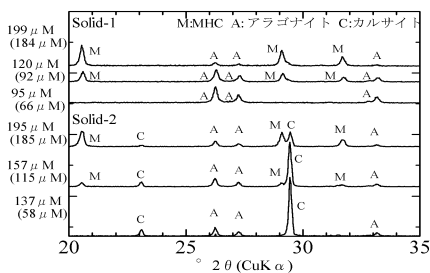


Fig.1 XRD 結果
(括弧内は反応後の溶存ヒ酸濃度)

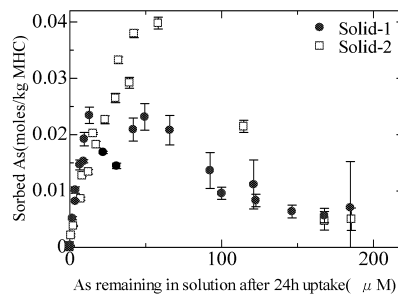


Fig.2 吸着等温線

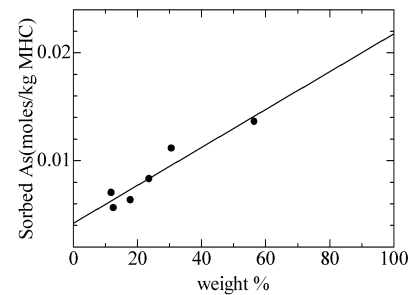


Fig.3 アラゴナイト
重量%と取り込み量