

シュベルトマナイトへのオキシアニオンの吸着メカニズム

Adsorption mechanism of oxyanions on schwertmannite

環境動態講座 1 年 Environmental Dynamics, 1st year

高田盛生 Morio, Takada

主任指導教員 佐藤 努 Tsutomu, Sato

シュベルトマナイト $Fe_8O_8(OH)_{8-2x}(SO_4)_x$ [$1 < x < 1.75$] は、酸性鉱山廃水環境において生成が確認される低結晶性酸化水酸化鉄硫酸塩鉱物であり (Bigham et al., 1990, 1994)、構造中に含まれている硫酸イオンが廃水中のヒ酸イオンと配位子交換することにより廃水中からヒ素を除去する (Fukushi et al., 2004)。本研究では、酸性鉱山廃水条件で四配位のオキシアニオンで存在するヒ酸、セレン酸、クロム酸(VI)、リン酸、硫酸イオンのシュベルトマナイトへの吸着挙動を検討し、その後の安定性と安定化のメカニズムを明らかにすることを目的とした。そのために、シュベルトマナイトへのオキシアニオンの吸着実験を行った。溶液条件は支持電解質濃度 0.01M ($NaNO_3$)、pH3.9、Se・Cr・As 及び P 濃度 0.0mM -2.0mM とした。それら溶液にシュベルトマナイトを添加 (固液比 1g/L) して 50°C の環境下で振とう、適宜回収・分析を行った。X線光電子分光分析や Geochemist's Workbench を用いた溶存形の考察より、本実験条件下で硫酸は SO_4^{2-} 、セレン酸は SeO_4^{2-} 、クロム酸は $HCrO_4^-$ 、ヒ酸は $H_2AsO_4^-$ 、リン酸は $H_2PO_4^-$ の形態であった。吸着実験の結果、各オキシアニオンのシュベルトマナイトへの分配が確認され、吸着実験開始から 24 時間後では、ヒ酸、リン酸、クロム酸、セレン酸は、それぞれ初期添加量の 85.5%、74.3%、70.3%、43.0% が固相に分配されていた。また 604 時間 (約 25 日) 後では、それぞれ 98.9%、97.5%、60.5%、26.0% であった (Fig. 1)。X線回折分析の結果、実験開始から硫酸・セレン酸・クロム酸含有シュベルトマナイトで、それぞれ 100 時間後、268 時間後、604 時間後にゲータイトへの相変化が認められ、ヒ酸とリン酸では相変化が認められなかった。シュベルトマナイト表面では鉱物と電荷バランスを保つために、二価の陰イオン (Fig2-A: SO_4^{2-} 、 SeO_4^{2-}) は表面水酸基のサイトを 2 つ、一価の陰イオン (Fig2-B: $H_2AsO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $HCrO_4^-$) は表面水酸基のサイトを 1 つ占めることでオキシアニオンが吸着している。すなわち元来含まれている SO_4^{2-} とオキシアニオンの交換比率は A グループで 1:1、B グループで 2:1 となる。シュベルトマナイトからのゲータイトの変質は、含有硫酸が脱離し、フレームワーク構造中の鉄が溶出するためと考えられていることから、多量に吸着される $H_2AsO_4^-$ 、 $H_2PO_4^-$ を含有することで鉄の溶出が抑えられ、ゲータイト化が遅延されるものと推定した。

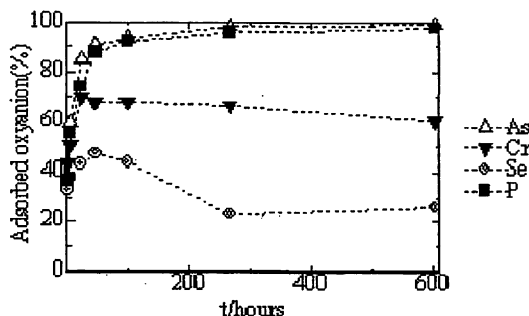


Figure 1 Changes in the adsorbed oxyanion contents on schwertmannite surface as function of time.

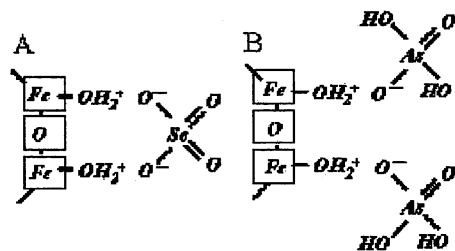


Figure 2 Schematic representation of surface complexes formed between SeO_4^{2-} (A) or $H_2AsO_4^-$ (B) and hydroxyl groups of schwertmannite surface.