

総 説

酸化物による無機陰イオンの吸着 — 吸着実験による巨視的吸着挙動とその場分光分析による微視的表面錯体構造 —

福士圭介

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 Inorganic Anions on Oxides — Macroscopic Adsorption Behaviors and Microscopic Surface Complexation Structures —

Keisuke FUKUSHI

Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University

Kakuma, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192, Japan

Abstract

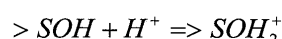
Adsorption of inorganic anions at oxide surfaces are important factor regulating the anion concentrations in natural waters. The understanding of the behavior and nature and adsorbed anion species over wide variety of oxides and over the full range of environmental conditions is fundamental to prediction of the migration and long-term fate. There are numerous studies which investigated the macroscopic adsorption behaviors of anions on Fe and Al oxide surfaces as function of pH, surface loading and ionic strength. In addition, the microscopic surface structures of these anions on Fe and Al oxide surfaces on wet condition have been investigated by means of *in-situ* spectroscopic analyses because of the development of the spectroscopic technique from 1990s. The macroscopic adsorption behaviors and microscopic surface complexation structures of sulfate, selenate, selenite, arsenite, arsenate, phosphate, chromate, silicate, carbonate, fluoride and boron on goethite, hematite, magnetite, hydrous ferric oxide, γ - Al_2O_3 , gibbsite, corundum and hydrous aluminum oxide are reviewed in the paper.

Keyword: inorganic anion, Oxide, Adsorption, Surface structure, *in-situ* spectroscopy

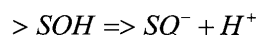
1. はじめに

天然水中の多くの微量陰イオン種濃度は、それら微量陰イオン種を含む純粋な鉱物の溶解度から予想される濃度や、微量陰イオン種を溶液に供給するソースとなる鉱物の溶解度から予想される濃度よりもはるかに低いことが知られ、微量陰イオン種の固相への吸着がその主要因と考えられている¹⁾。天然において微量陰イオン種の吸着媒体は異なる固有の表面化学特性をもつ種々の鉱物や有機物の混合物であるといえるが、そのなかで地表環境に遍在し、比表面積の大きい鉄やアルミニウムの金属酸化物はもっとも重要な吸着相のひとつに挙げられる。

酸化物表面には表面水酸基が存在することが知られており、金属酸化物によるイオンの吸着は、表面水酸基(>SOHと記述)と溶存イオンの表面錯体生成によると考えられている^{1,2)}。表面水酸基は酸性条件において溶液中に存在する水素イオンを吸着し正に帯電する：



一方アルカリ性条件においては、水素イオンを脱離することにより負に帯電する：



正に帯電した表面水酸基濃度と、負に帯電した表面水酸基濃度が等しくなる(正味電荷がゼロになる)pHをzero point of charge (ZPC)とよぶ。Table 1は実験的に見積もられた各酸化物のZPCを示す。ZPCは各鉱物に固有な値をもつことが知られる。Table 1に示されるようにSiから構成される酸化物は2程度、Tiから構成される酸化物は5から6程度、Fe(Ⅲ)から構成される酸化物は8から10程度、Alから構成される酸化物は9から10程度のZPCを示す。ZPCよりも低いpH条件において表面水酸基は正に帯電する。負の電荷を持つ陰イオン種は正に帯電した鉱物表面に静電的に引き寄せら

Table 1 Experimental values of pH_{ZPC} (after Sverjensky 2005³⁾).

SOLID	pH_{ZPC}	Sources
Magnetite	6.9	Blesa et al. (1984) ⁴⁾
Rutile	5.4	Machesky et al. (1998) ⁵⁾
Anatase	6.0	Sprycha (1984) ⁶⁾
Goethite	9.2	Lumsden & Evans (1995) ⁷⁾
HFO	7.9	Davis et al. (1978) ⁸⁾
Hematite	9.5	Christl & Kretschmar (1999) ⁹⁾
Kaolinite	4.5	Carroll-Webb & Walther (1985) ¹⁰⁾
Corundum	9.4	Johnson et al. (1999) ¹¹⁾
Periclase	12.4	Parks (1965) ¹²⁾
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.6	Davis et al. (1978) ⁸⁾ analysis of data from Huang & Stumm (1973) ¹³⁾
Gibbsite	10.0	Hiemstra et al. (1987) ¹⁴⁾
Quartz	2.0	James & Healy (1972) ¹⁵⁾ ; Huang (1996) ¹⁶⁾
am. SiO_2	2.2	Average value of 2.0 (Franks, 2002 ¹⁷⁾) and 2.4 (Sonnefeld et al. 2001 ¹⁸⁾)

れ、あるいは正に帯電した表面水酸基と配位子交換することで吸着する。ZPCの高い鉱物ほど幅広いpH条件で表面の正電荷が発現しやすく、陰イオン吸着性は高い。Table 1に示した例ではFe(Ⅲ)やAlから構成される酸化物はZPCが8から10ほどであるため、広いpH条件において陰イオン吸着能を示すことが期待される。一方、SiやTiから構成される酸化物やケイ酸塩鉱物はZPCが酸性側であるために、正電荷の発現が制限され、陰イオン吸着能は高くないことが予想される。Mgから構成される酸化物はFe(Ⅲ)やAlから構成される酸化物よりも一段と高いZPCを持つが、強アルカリ性を除いて溶解度が大きいため、少なくとも天然環境においては有効な吸着媒体とは考えられない。

陰イオンの酸化物表面への吸着挙動は前述の表面電荷特性および溶存陰イオンの化学形に強く依存する¹²⁾。酸化物の表面電荷特性も溶存陰イオン種のスペシエーションも溶液のpHおよびイオン強度に支配されることから、陰イオンの酸化物への吸着挙動はpHやイオン強度をはじめとした水質条件に強く依存する¹⁹⁻²²⁾。また吸着反応はイオンが表面に存在する「席」(表面官能基)を取り合う競争であるので、表面サイト数に対する溶存陰イオン種量(surface loading)も吸着挙動に大きな影響を与える。したがって天然環境における陰イオンの挙動評価や予測を行うためには、それぞれの陰イオン種の吸着挙動における酸化物の種類、pH、イオン強度、surface loadingの影響を理解する必要がある。

陰イオンの鉱物表面への吸着形態は、主に静電的に引き寄せられ、鉱物表面とは直接化学結合を作らない外圏錯体と、正に帯電した表面水酸基との配位子交換によって生じる内圏錯体に分類される。内圏錯体であるとしても、表面金属中心への配位環境に依存してさまざまな表面錯体構造を取りうることが分光学的研究から明らかになっている。一般に水和半径の大きい一価の陰イオンは鉱物表面に対して外圏錯体のみを構成する。一方多価陰イオン種は、陰イオンの種類、吸着体酸化物の種類、乾燥状態、pHやイオン強度を主とした溶液組成に

依存してさまざまな吸着形態をとることが観察されている。表面錯体構造は吸着の「強固さ」に多大な影響を及ぼすことが知られる。たとえば、強固な化学結合である内圏錯体である場合は他の共存イオンの影響をさほど受けず、固相に安定に維持される。一方、静電的な結合である外圏錯体である場合、共存イオンにより容易に吸着サイトを奪われ溶液へと放出されることになる。このように、表面錯体構造の理解は吸着状態の安定性や吸着後の陰イオンの長期挙動評価にとって必須の情報をもたらすことが指摘されている^{23,24)}。

現在までに、さまざまなFe・Al酸化物表面に対する、さまざまな陰イオンのpH、溶質濃度およびイオン強度を変数としたマクロスコピックな吸着挙動の研究が精力的に行われてきている。また1990年代から、その場分光分析(懸濁液系(非乾燥状態)での赤外分光(IR)分析やX線吸収端微細構造(XAFS)分析)の発達に伴って、陰イオンのFe・Al酸化物表面におけるミクロスコピックな表面錯体構造が精力的に検討されている。ここでは現在までに報告されているゲータイト、ヘマタイト、マグネタイト、水和鉄酸化物(HFO)、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ギブサイト、コランダムおよびアルミニウム酸化物(HAO)に対する硫酸、セレン酸、亜セレン酸、亜ヒ酸、ヒ酸、リン酸、クロム酸、ケイ酸、炭酸、フッ化物イオンおよびホウ酸の吸着挙動および表面錯体構造に関する検討をレビューする。

2. 酸化物への陰イオン吸着挙動

Fig. 1から11に硫酸、セレン酸、亜セレン酸、亜ヒ酸、ヒ酸、リン酸、クロム酸、ケイ酸、炭酸、フッ化物イオンおよびホウ酸の酸化物に対する吸着データを示す。ケイ酸を除くこれら陰イオンのゲータイトへの吸着データは佐藤他(2007)²⁵⁾において報告したが、各酸化物間の陰イオン吸着特性の相互比較のために掲載する。本レビューではイオン強度および溶質濃度を一定条件におき、pHの変数で表される溶液中からの溶質の吸着割合

(%) を測定したデータ (吸着エッジ), および pH とイオン強度を一定条件におき, 溶質の平衡濃度の変数で表される鉱物表面への吸着量を測定したデータ (吸着等温線) を文献から選定した。データ選定の基準は1980年以降の比較的新しいデータであること, 吸着エッジ・吸着等温線ともひとつの吸着体に対して二つ以上の水質条件において測定を行ったものとした。すなわち吸着エッジに関しては, いくつかのイオン強度もしくは溶質濃度で測定された吸着エッジを, 吸着等温線に関しては, いくつかの pH もしくはイオン強度条件で測定されたものを選定した。また吸着エッジと吸着等温線を同一の著者が同一の吸着体を用いて測定している場合, 単一の pH・イオン強度条件において測定された吸着等温線であっても選定した。なお以下のいくつかの議論および吸着等温線の編集には, 酸化物の比表面積を考慮している。結晶性酸化物に関しては文献に報告される各実験で用いられた酸化物の BET 法により測定された比表面積を利用した。一方低結晶性の HFO や HAO は記載されていないことが多く, またこれら低結晶性酸化物の BET 法により測定される比表面積は実際のものよりも過小評価されることが指摘されている^{1,26)}。そのため本レビューにおいては Davis and Kent (1990)¹⁾, Dzombak and Morel (1990)²⁾, Sverjensky and Fukushima (2007b)²⁰⁾ の推奨値に従い HFO および HAO の比表面積はすべて $600\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ を利用した。

2.1 硫酸

Fig. 1 に酸化物に対する硫酸の吸着データを示す。Fig. 1a から f は硫酸のゲータイトへの吸着データ, Fig. 1g および h は HFO への吸着データ, Fig. 1i および j は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への吸着データを示す。Fig. 1a から f に示されるように, ゲータイトによる硫酸吸着は酸性条件ほど高く, pH の増加に伴い減少する。いずれの場合でも pH8 (ZPC 付近) 以上の条件において吸着割合はほぼ 0 を示す。Fig. 1b, c および e に示されるように, イオン強度の増加に伴い吸着量は減少する。とくに非常に高いイオン強度条件においては溶質濃度が低濃度であっても吸着割合は著しく低い (Fig. 1b)。Fig. 1b および c に示されるように, 低 pH, 低イオン強度, 低い surface loading (酸化物の単位表面積あたりの溶質量) 条件において, 吸着割合は100% に近づく。surface loading = $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ および $I = 0.01$ の条件において (Fig. 1b 丸プロット) 吸着割合が100% から 0% まで減少する pH 幅 (以下 ΔpH) は 4 程度であり, 吸着挙動の pH 依存性は高いといえる。Fig. 1f の吸着等温線に示されるように, 低イオン強度 ($I = 0.01$) および低 pH 条件 (pH3) において, 最大吸着量は $1.7\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ を示す。低イオン強度および低 pH は硫酸イオンのゲータイトへの吸着に好ましい条件であるため, この最大吸着量はゲータイトの硫酸吸着最大容量を示すことが推定される。

Fig. 1g および h に示されるように, HFO の硫酸吸着

挙動はゲータイトと類似している。すなわち酸性条件ほど吸着量は高く, pH の増加に伴い吸着量は減少する。いずれの条件においても pH7 (ZPC 付近) 以上において吸着割合はほぼ 0 に近づく。

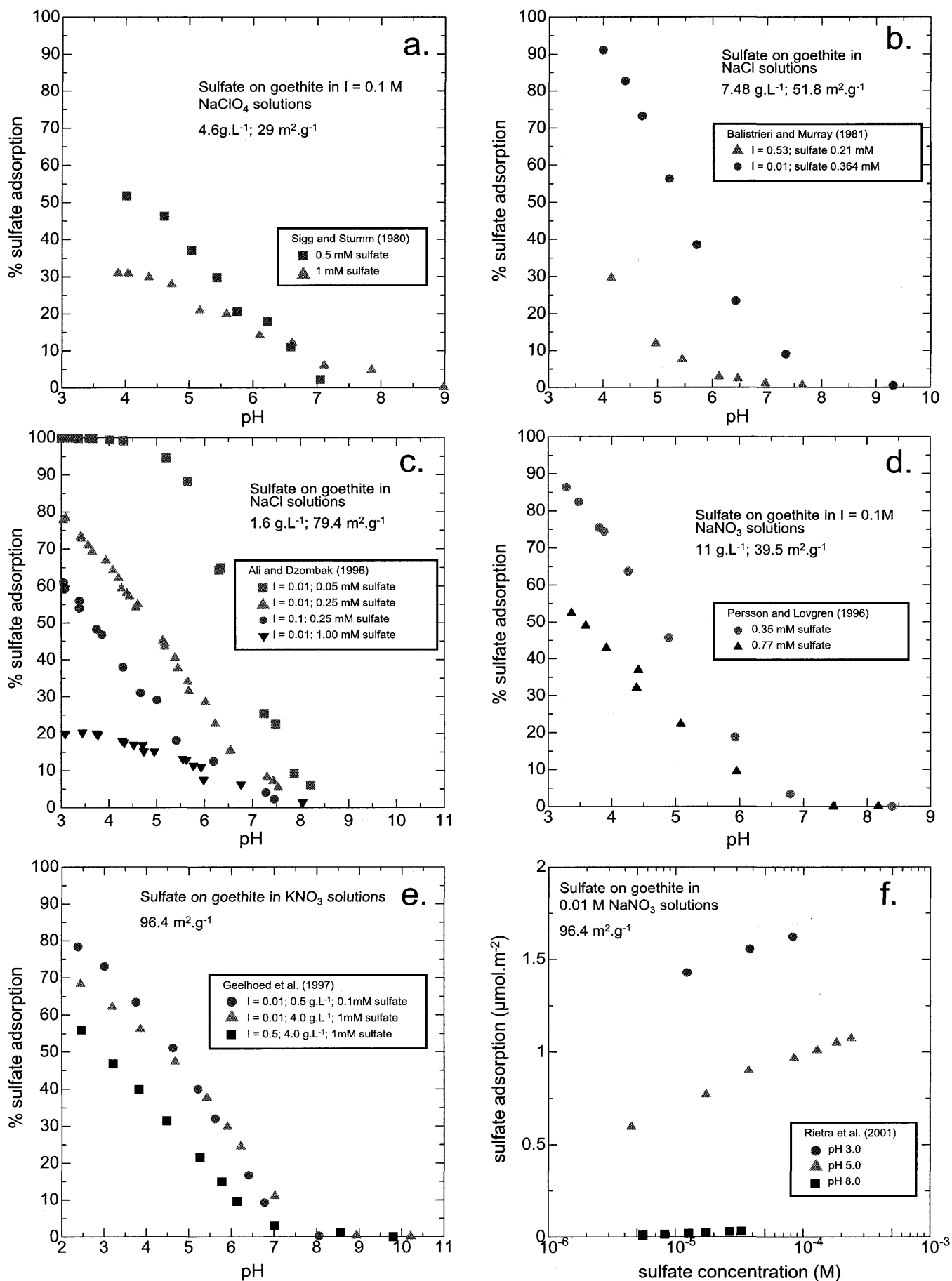
Fig. 1i および j に示されるように, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の硫酸吸着挙動もゲータイトや HFO と類似する。すなわち酸性条件ほど吸着量は高く, pH の増加に伴い吸着量は減少する。いずれの条件においても pH9 (ZPC 付近) 以上において吸着割合はほぼ 0 に近づく。また Fig. 1j に示されるように, イオン強度の増加に伴い吸着量は大きく減少する。Fig. 1i に示されるように, 低 pH, 低イオン強度, 低い surface loading の条件において, 吸着割合は100% に近づく。surface loading = $1\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ および $I = 0.01$ の条件において (Fig. 1i 丸プロット) ΔpH は 4 程度であり吸着挙動の pH 依存性もゲータイトと一致する。

以上まとめると, 硫酸の酸化物への吸着は酸化物種によらず比較的類似している。すなわち低 pH において吸着量は高く, pH の増加に伴い減少する。吸着の pH 依存性は高く, ZPC より高い pH 条件において硫酸は酸化物にほとんど吸着しない。またイオン強度の増加に伴い吸着量は減少する。

2.2 セレン酸

Fig. 2 に酸化物に対するセレン酸の吸着データを示す。Fig. 2a から f はセレン酸のゲータイトへの吸着データ, Fig. 2g から k は HFO への吸着データ, Fig. 2l および m は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への吸着データを示す。Fig. 2a から f に示されるように, セレン酸のゲータイトへの吸着挙動は硫酸と類似する。すなわちセレン酸吸着は酸性条件ほど高く, pH の増加に伴い減少する。いずれの場合でも pH8 から 9 (ZPC 付近) 以上の条件において吸着割合はほぼ 0 を示す。Fig. 2a から c および e に示されるように, イオン強度の増加に伴い吸着量は減少する。一方 Fig. 2d は高い surface loading ($11.5\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$) 条件におけるイオン強度の関数とした吸着エッジを示す。ここでの実験結果は明瞭なイオン強度依存性を示さず, 比較的高い pH 条件でも10% 程度の吸着割合を保つ。これは高いセレン酸濃度条件における表面沈殿や二次鉱物の生成を反映しているのかもしれない。Fig. 2a から c に示されるように, 低 pH, 低イオン強度, 低 surface loading 条件において, 吸着割合は100% に近づく。surface loading = $1.15\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ および $I = 0.01$ において (Fig. 2c 黒丸プロット) ΔpH は 4 程度であり, セレン酸吸着の pH 依存性は硫酸とよく一致する。Fig. 2f に示されるように, 低イオン強度 ($I = 0.01$) および低 pH 条件 (pH3) において, 最大吸着量は $1.8\text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ 程度を示す。硫酸と同様に, 低イオン強度および低 pH はセレン酸のゲータイトへの吸着に好ましい条件であり, この最大吸着量はゲータイトのセレン酸吸着最大容量に近い値であることが推定される。

Fig. 2g から k に示されるように, HFO のセレン酸吸



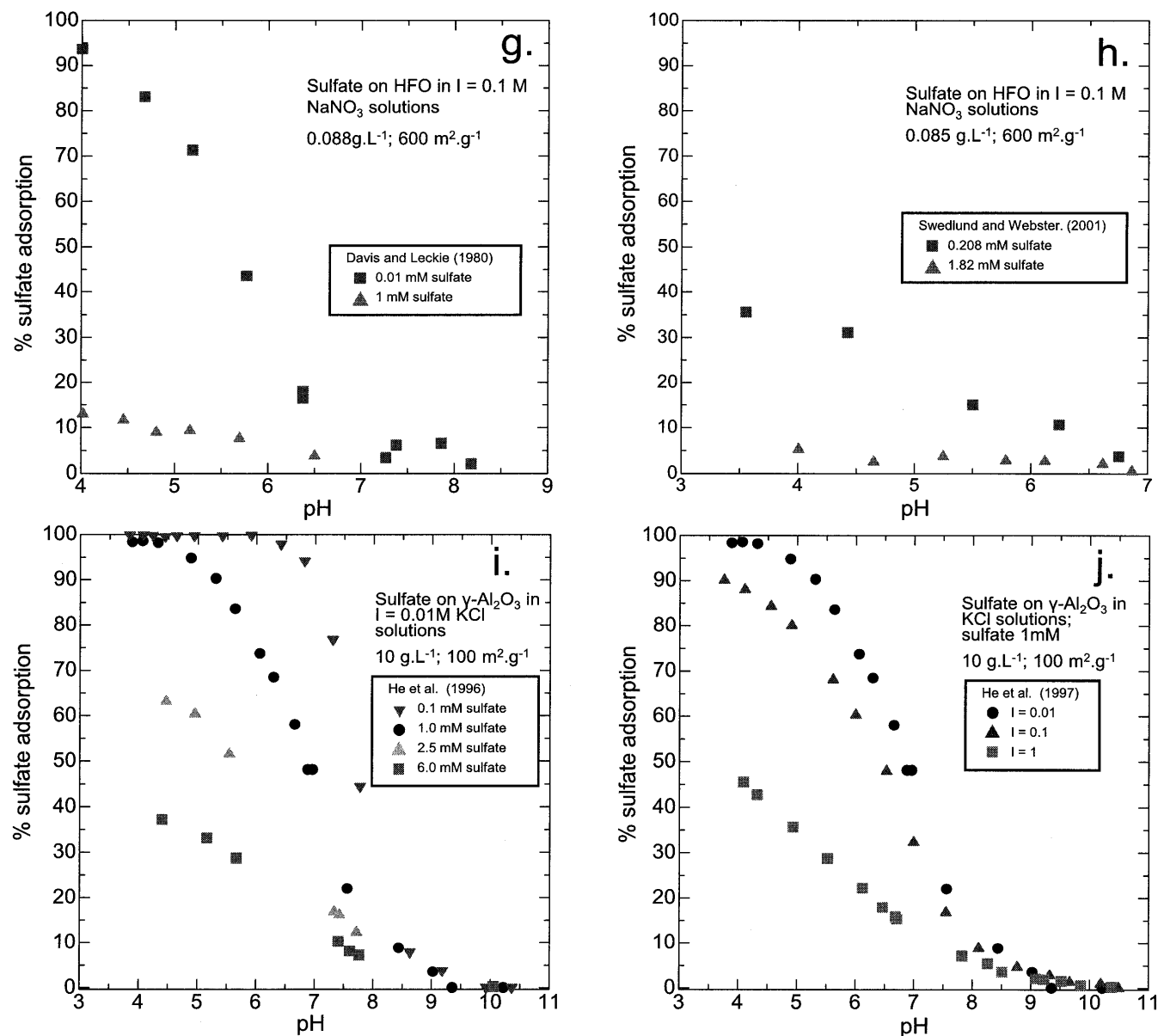


Fig 1. Sulfate adsorption.

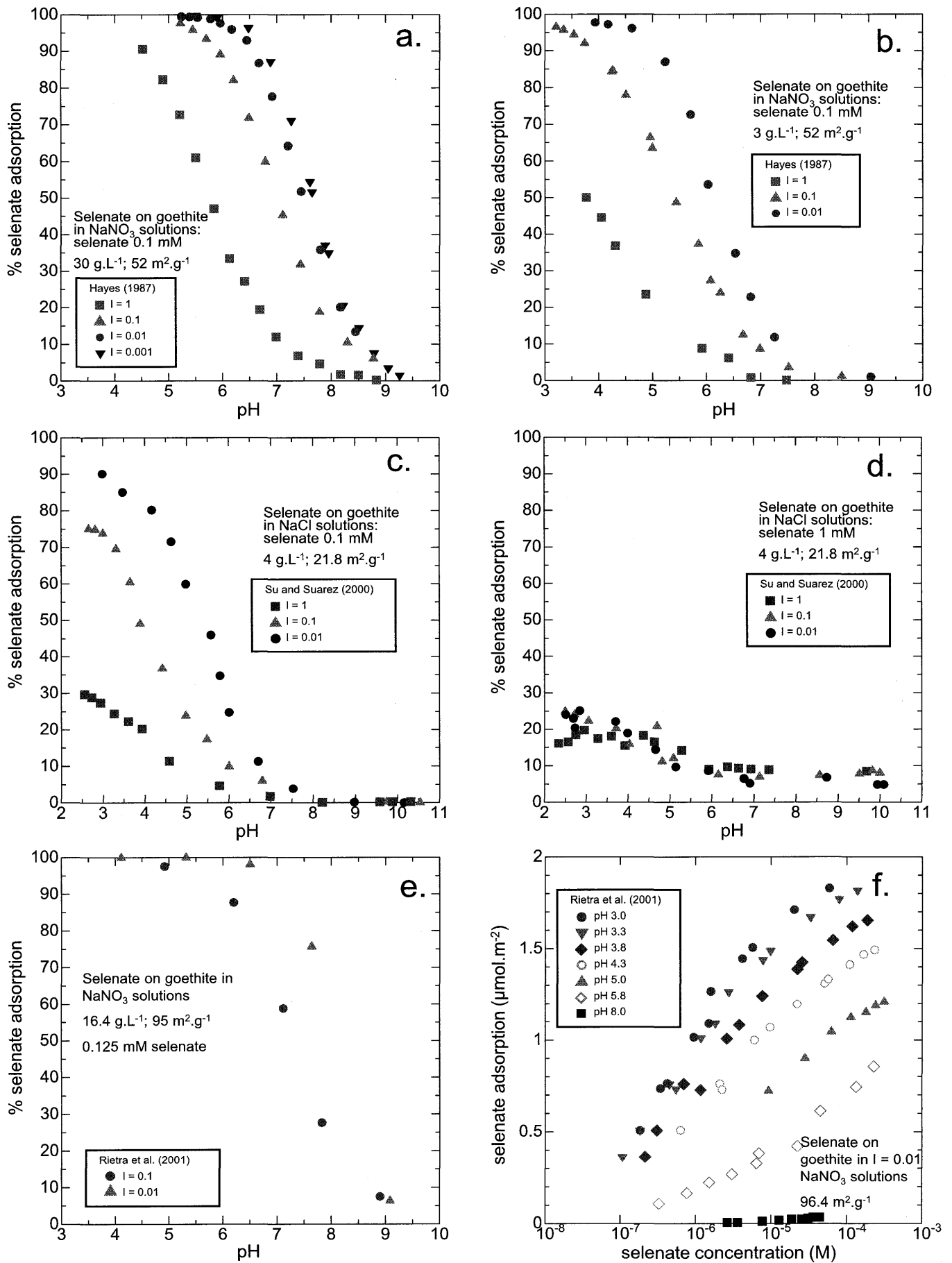
- Sulfate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Sigg and Stumm (1980)²⁷.
- Sulfate adsorption on goethite as a function of pH, surface loading and ionic strength by Balistrieri and Murray (1981)²⁸.
- Sulfate adsorption on goethite as a function of pH, surface loading and ionic strength by Ali and Dzombak (1996)²⁹.
- Sulfate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Persson and Lovgren (1996)³⁰.
- Sulfate adsorption on goethite as a function of pH, surface loading and ionic strength by Geelhoed et al. (1997)³¹.
- Sulfate adsorption on goethite as a function of surface loading and pH by Rietra et al. (2001)³².
- Sulfate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Davis and Leckie (1980)³³.
- Sulfate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Swedlund and Webster (2003)³⁴.
- Sulfate adsorption on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a function of surface loading and pH by He et al. (1996)³⁵.
- Sulfate adsorption on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a function of pH and ionic strength by He et al. (1997)³⁶.

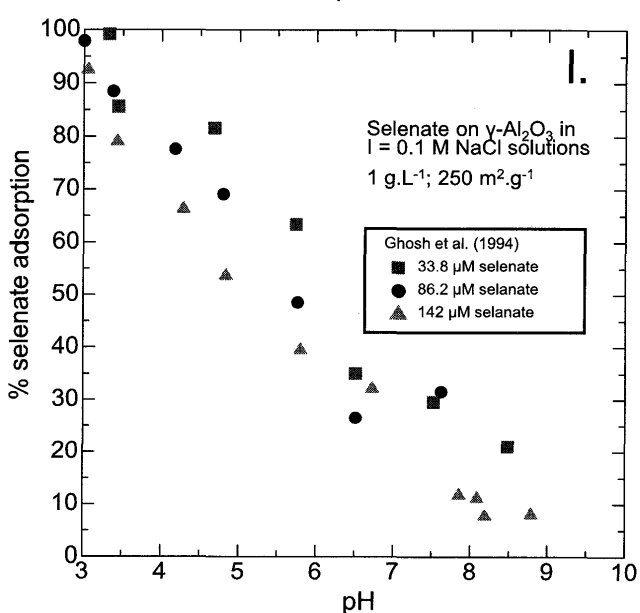
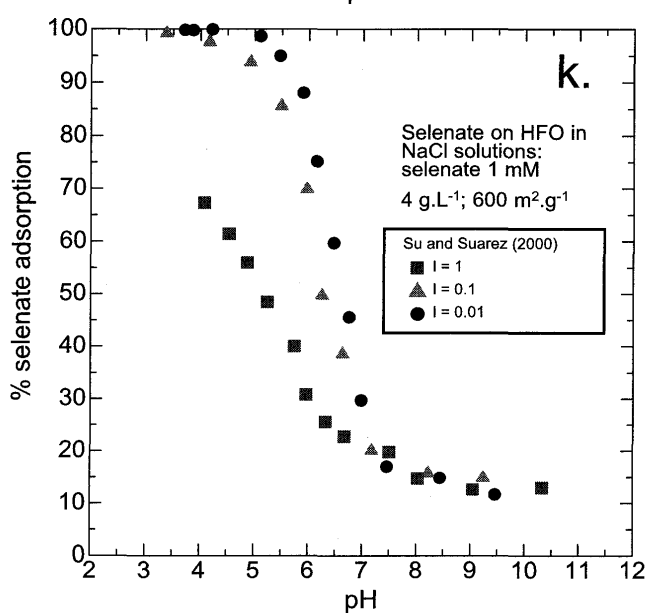
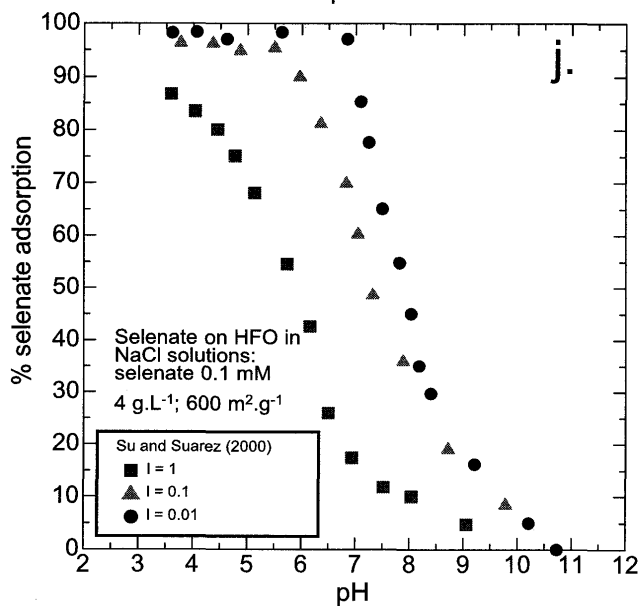
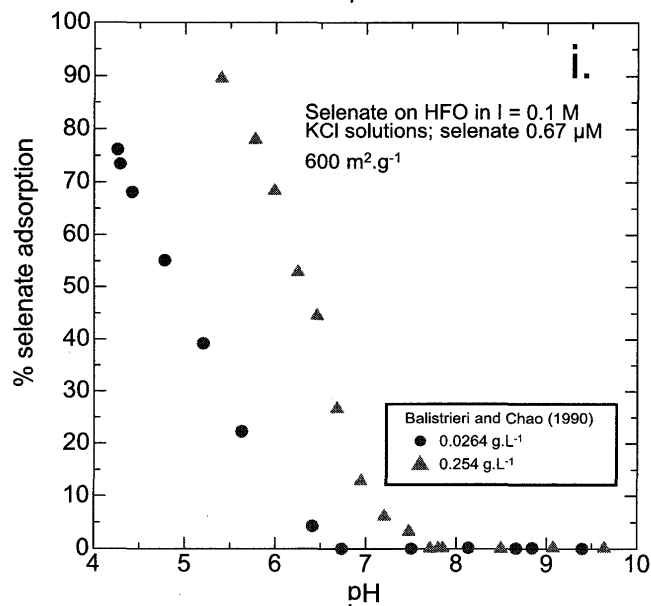
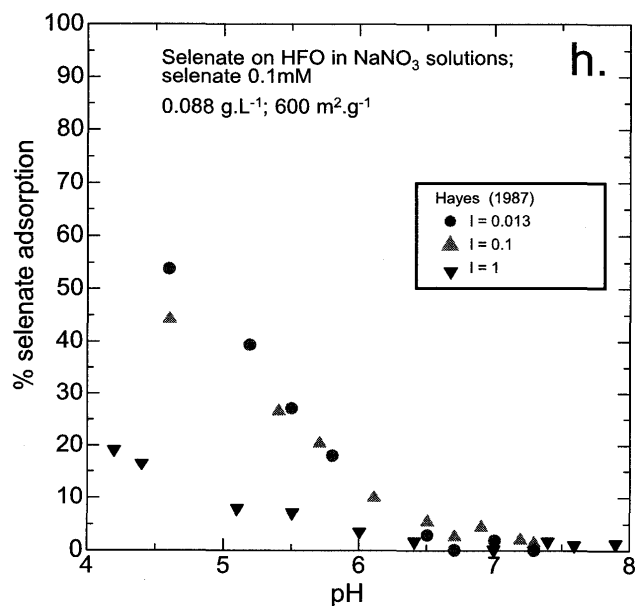
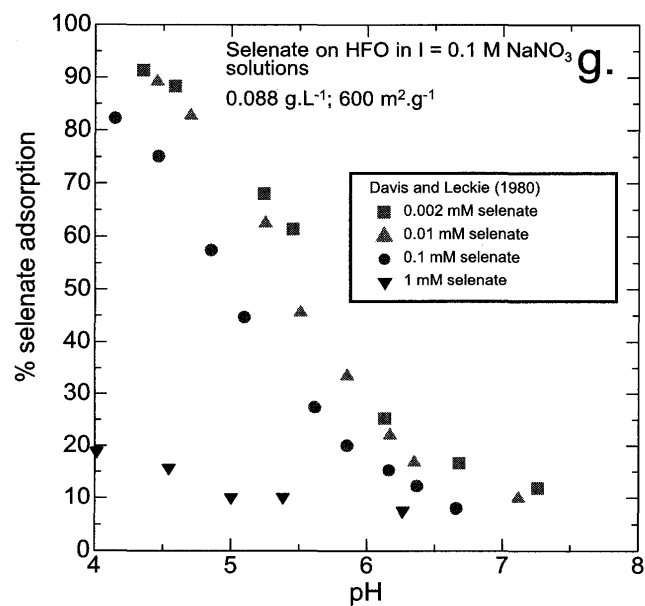
着挙動はゲータイトと同様に、酸性条件ほど吸着量は高く、pHの増加に伴い吸着量は減少する。いずれの条件においてもpH7から8 (ZPC付近) より高いpHで吸着割合はほぼ0に近づく。Fig. 2h および j, k に示されるように、イオン強度の増加に伴い吸着量は減少する。

Fig. 2l および m に示されるように、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のセレン酸吸着挙動も酸性条件ほど吸着量は高く、pHの増加に伴い吸着量は減少する。いずれの条件においてもpH9

(ZPC 付近) より高いpHで吸着割合はほぼ0に近づく。Fig. 2m に示されるように、イオン強度の増加に伴い吸着量は大きく減少する。一方 surface loading = $0.568 \mu\text{mol.m}^{-2}$ および $I = 0.1$ の条件において (Fig. 2l 四角プロット) ΔpH は6程度を示し、他の酸化物と比較するとpH依存性はやや低い。

以上まとめると、セレン酸の酸化物への吸着は硫酸の吸着に類似している。すなわち低pHほど吸着量は高く、





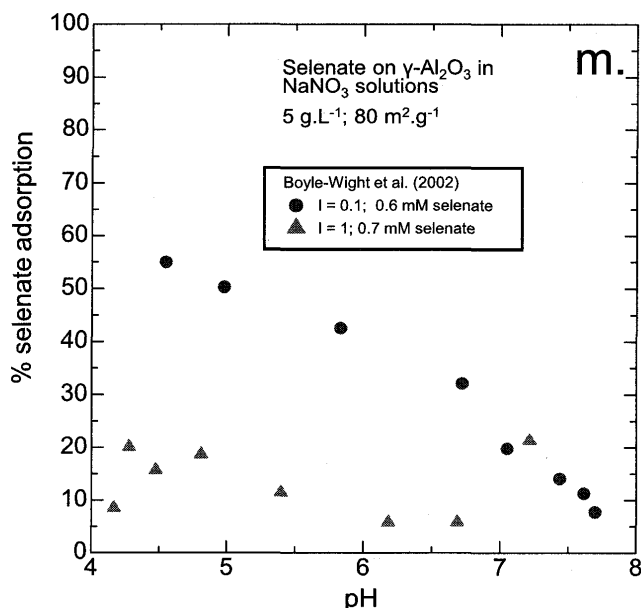


Fig. 2 Selenate adsorption.

- Selenate adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength at lower surface loading (0.1 mM selenate and 30 g.L^{-1} of solid concentration) compared to Fig. 2b by Hayes (1987)³⁷⁾.
- Selenate adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength at higher surface loading (0.1 mM selenate and 3 g.L^{-1} of solid concentration) compared to Fig. 2a by Hayes (1987)³⁷⁾.
- Selenate adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength at lower surface loading (0.1 mM selenate and 4 g.L^{-1} of solid concentration) compared to Fig. 2d by Su and Suarez (2000)³⁸⁾.
- Selenate adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength at higher surface loading (1 mM selenate and 4 g.L^{-1} of solid concentration) compared to Fig. 2c by Su and Suarez (2000)³⁸⁾.
- Selenate adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength by Rietra et al. (2001)³²⁾.
- Selenate adsorption on goethite as a function of surface loading and pH by Rietra et al. (2001)³²⁾.
- Selenate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Davis and Leckie (1980)³³⁾.
- Selenate adsorption on HFO as a function of pH and ionic strength by Hayes et al. (1987)³⁷⁾.
- Selenate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Balistrieri and Chao (1990)³⁹⁾.
- Selenate adsorption on HFO as a function of pH and ionic strength at lower surface loading (0.1 mM selenate and 4 g.L^{-1} of solid concentration) compared to Fig. 2k by Su and Suarez (2000)³⁸⁾.
- Selenate adsorption on HFO as a function of pH and ionic strength at higher surface loading (1 mM selenate and 4 g.L^{-1} of solid concentration) compared to Fig. 2j by Su and Suarez (2000)³⁸⁾.
- Selenate adsorption on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a function of pH and surface loading by Ghosh et al. (1994)⁴⁰⁾.
- Selenate adsorption on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a function of pH and ionic strength by Boyle-Wight et al. (2002)⁴¹⁾.

pH の増加に伴い減少する。ZPC より高い pH 条件においてセレン酸は酸化物にほとんど吸着しない。またイオン強度の増加に伴い吸着量は減少する。

2.3 亜セレン酸

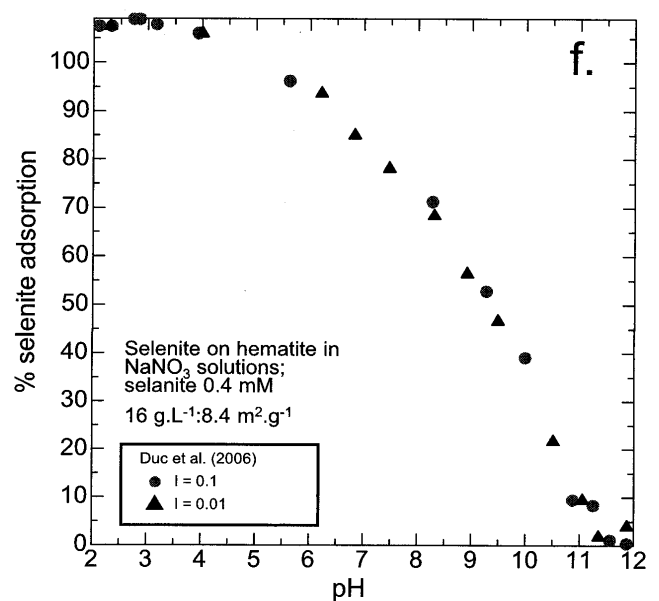
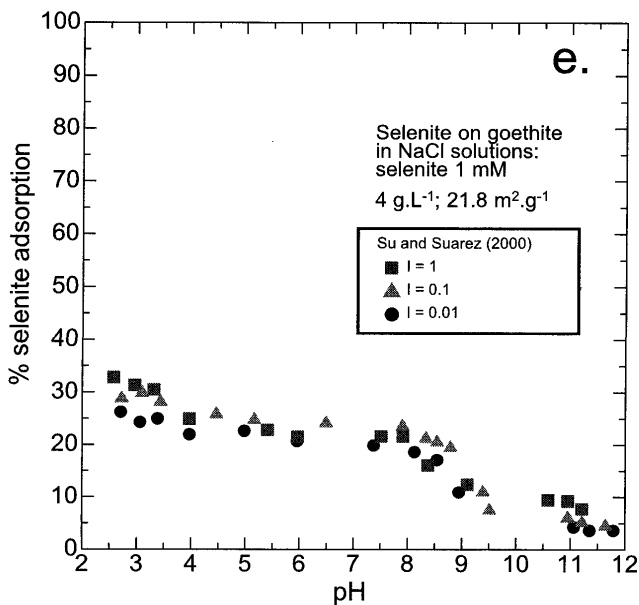
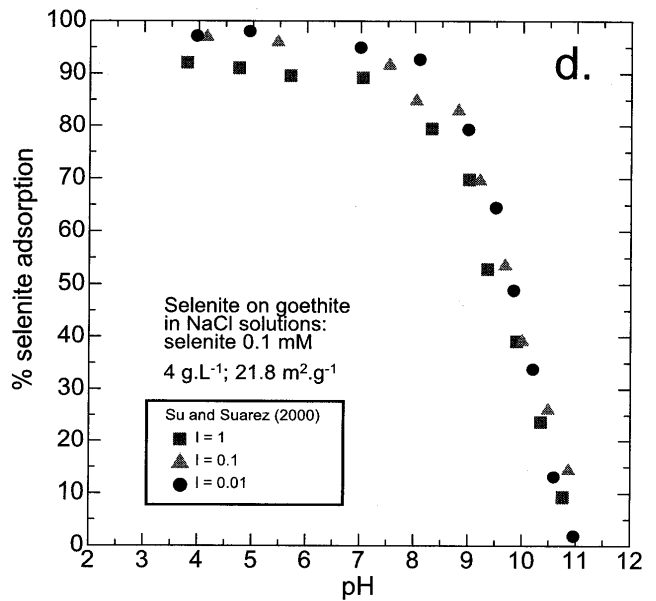
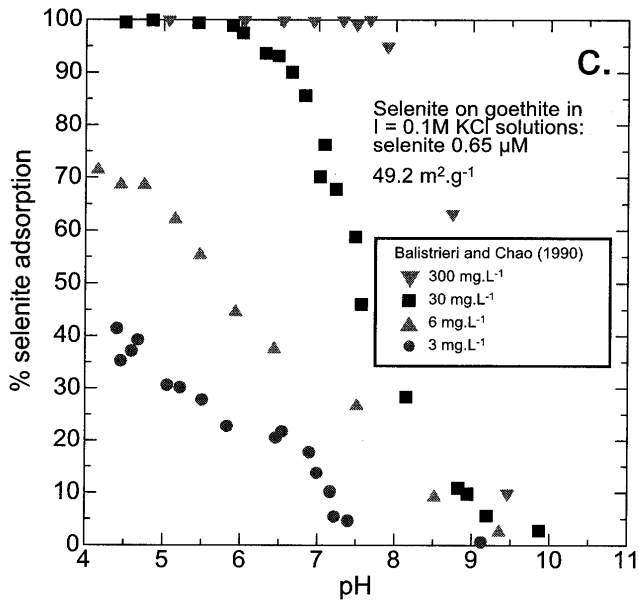
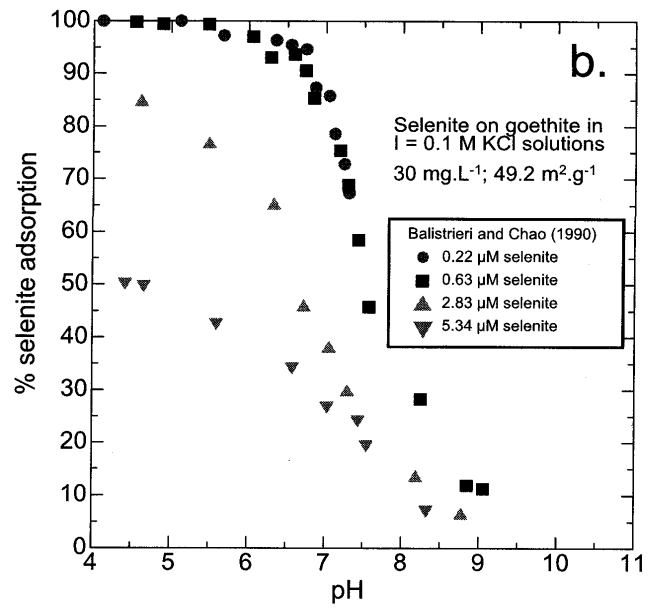
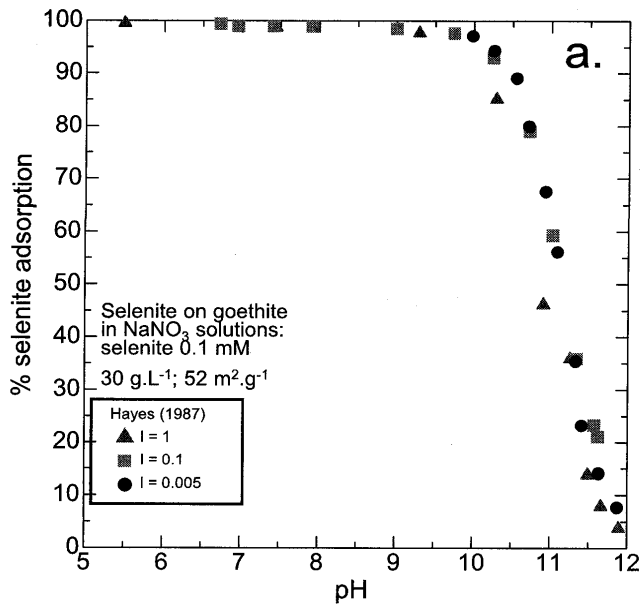
Fig. 3に酸化物に対する亜セレン酸の吸着データを示す。Fig. 3a から e は亜セレン酸のゲータイトへの吸着データ、Fig. 3f はヘマタイトへの吸着データ、Fig. 3g および h は HFO への吸着データ、Fig. 3i は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への吸着データを示す。硫酸やセレン酸と同様に、亜セレン酸吸着量は酸性条件ほど高く、pH の増加に伴い減少する (Fig. 3a から e)。ただし、硫酸やセレン酸とは異なり、吸着割合が 0 まで減少する pH は ZPC よりもかなり高い。Fig. 3a に示される亜セレン酸のゲータイトへの吸着エッジは Fig. 2a に示されるセレン酸のものと同一のゲータイトを用いて測定されている。双方を比較すると、同一条件の実験において吸着割合が 0 まで減少する pH はセレン酸よりも 3 程度高いことが確認でき

る。Fig. 2a に示されるセレン酸吸着の ΔpH は 4 程度なのに対し、Fig. 3a に示される亜セレン酸吸着の ΔpH は 2 程度であり、セレン酸や硫酸よりも高い pH 依存性を示す。また Fig. 3a から e に示されるように、亜セレン酸のゲータイトへの吸着のイオン強度依存性は硫酸やセレン酸よりも著しく低い。

Fig. 3f に示されるように、亜セレン酸のヘマタイトへの吸着量はゲータイトと同様に酸性条件において高く、pH の増加に伴い減少する。また吸着挙動のイオン強度依存性は低い。ただし他の酸化物と比較して ΔpH はやや大きい。

Fig. 3g から i に示されるように、HFO および $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ による亜セレン酸吸着は他の酸化物と同様に酸性条件ほど高く、pH の増加に伴い減少する。吸着割合が 0 まで減少する pH 条件は ZPC よりも高く、 ΔpH は狭い。また吸着挙動のイオン強度依存性は低い。

以上まとめると、亜セレン酸の酸化物への吸着は酸化物種によらず比較的類似している。低 pH において吸着



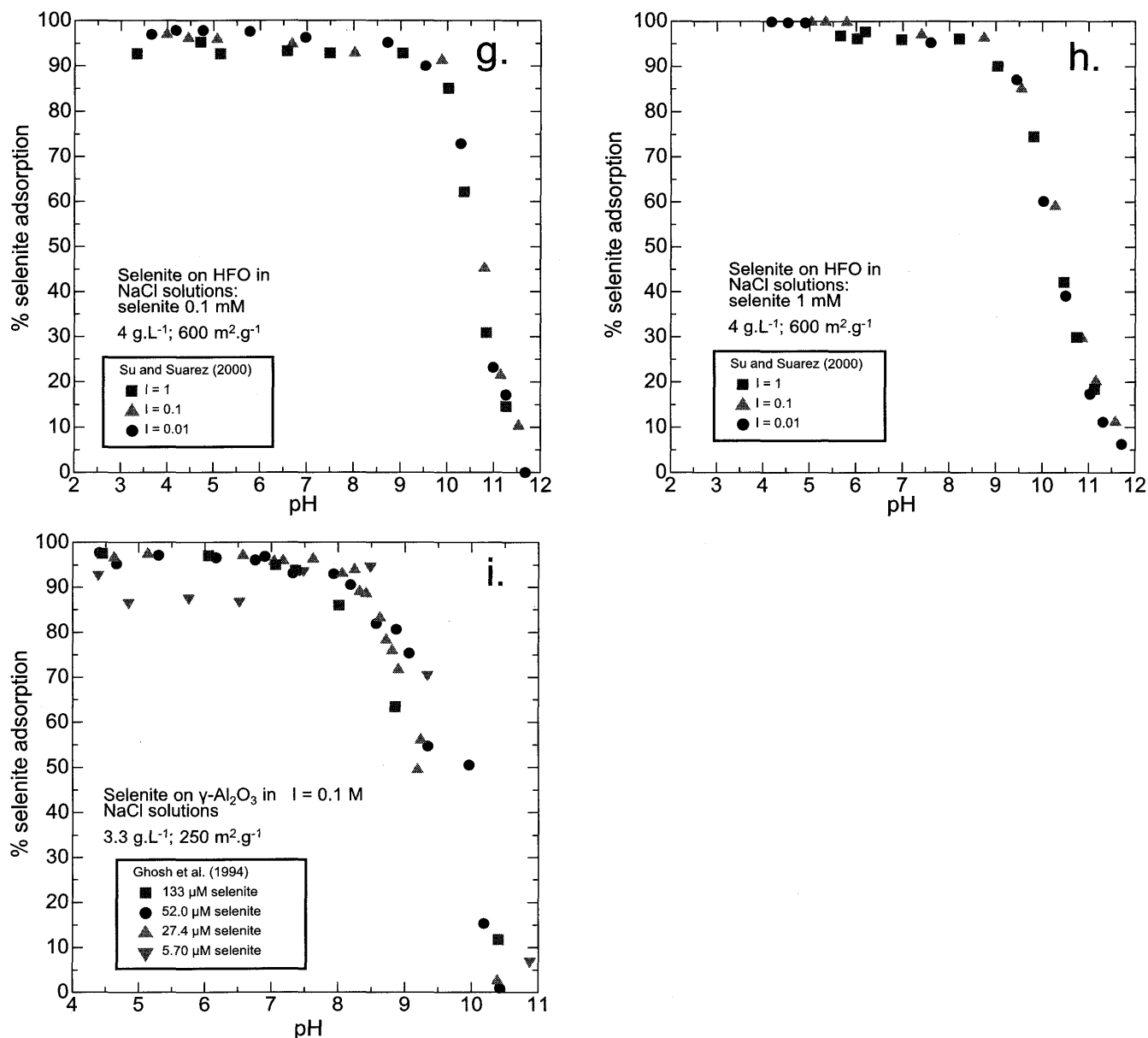


Fig. 3 Selenite adsorption.

- Selenite adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength by Hayes (1987)³⁷⁾.
- Selenite adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by changing the selenite concentration at solid concentration by Balistrieri and Chao (1990)³⁹⁾.
- Selenite adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by changing the solid concentration at constant selenite concentration by Balistrieri and Chao (1990)³⁹⁾.
- Selenite adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength at lower surface loading (0.1 mM selenate and 4 g.L⁻¹ of solid concentration) compared to Fig. 3e by Su and Suarez (2000)³⁸⁾.
- Selenite adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength at higher surface loading (1 mM selenate and 4 g.L⁻¹ of solid concentration) compared to Fig. 3d by Su and Suarez (2000)³⁸⁾.
- Selenite adsorption on hematite as a function of pH and ionic strength by Duc et al. (2006)⁴²⁾.
- Selenite adsorption on HFO as a function of pH and ionic strength at lower surface loading (0.1 mM selenate and 4 g.L⁻¹ of solid concentration) compared to Fig. 3h by Su and Suarez (2000)³⁸⁾.
- Selenite adsorption on HFO as a function of pH and ionic strength at higher surface loading (1 mM selenate and 4 g.L⁻¹ of solid concentration) compared to Fig. 3g by Su and Suarez (2000)³⁸⁾.
- Selenite adsorption on γ -Al₂O₃ as a function of pH and surface loading by Ghosh et al. (1994)⁴⁰⁾.

量は高く、pHの増加に伴い減少する。ZPCより数pH単位高い条件においても酸化物表面に吸着する。吸着挙動のpH依存性は非常に高い。一方イオン強度依存性は非常に低い。

2.4 亜ヒ酸

Fig. 4に酸化物に対する亜ヒ酸の吸着データを示す。Fig. 4aおよびbは亜ヒ酸のゲータイトへの吸着データ、Fig. 4cおよびdはマグネタイトへの吸着データ、Fig.

4e から i は HFO への吸着データ, Fig. 4j は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への吸着データ, Fig. 4k から m はギブサイトへの吸着データ, Fig. 4n は HAO への吸着データを示す。Fig. 4a に示されるように, 他の陰イオンと大きく異なり, 亜ヒ酸のゲータイトへの吸着挙動に対する pH 依存性は非常に低い。低い surface loading 条件では pH 依存性はほとんど認められない (Fig. 4a)。一方高い surface loading 条件ではわずかに pH 依存性が認められ, 低 pH 条件から pH8 に向け緩やかに吸着割合が増加すること, pH8 より高 pH 条件において吸着割合が再び減少する傾向が確認できる (Fig. 4a)。Fig. 4b は同一の著者により同一のゲータイトを用いて測定された吸着等温線を示す。図に示されるように, 吸着量は $10^{-5.8} \text{ mol.m}^{-2}$ ($1.6 \mu\text{mol.m}^{-2}$) 程度で一度頭打ちに達するが, より高い溶質濃度条件で再び上昇する。これは高い亜ヒ酸濃度条件における表面沈殿や二次鉱物の生成を反映しているのかもしれない²²⁾。

Fig. 4c に示されるように, 亜ヒ酸のマグネタイトへの吸着挙動はゲータイトと類似する。しかし pH 依存性はゲータイトよりは明瞭であり, 低 pH 条件から pH9 に向け緩やかに吸着割合が増加する傾向, pH9 より高 pH 条件において再び緩やかに吸着割合が減少する傾向が確認できる。Fig. 4d は同一の著者により同一のマグネタイトを用いて測定された吸着等温線を示す。図に示されるように, 吸着は頭打ちに達することではなく, 亜ヒ酸濃度の増加に伴い吸着量は増加する。これはゲータイトと同様に高い亜ヒ酸濃度条件における表面沈殿や二次鉱物の生成を反映しているのかもしれない。

亜ヒ酸の HFO への吸着挙動もゲータイトやマグネタイトと類似する (Fig. 4e から 4i)。pH 依存性は低 pH 条件から pH7 から 9 に向け徐々に吸着割合が上昇すること, pH7 から 9 より高 pH 条件において減少する傾向が確認できる。また Fig. 4f に示されるように, 亜ヒ酸の HFO への吸着のイオン強度依存性は低い。Fig. 4i は Fig. 4h と同一の著者により同一の HFO を用いて測定された吸着等温線を示す。吸着量は溶存亜ヒ酸濃度が 10^{-4} M (0.1 mM) において吸着量は $10^{-5.6} \text{ mol.m}^{-2}$ ($2.5 \mu\text{mol.m}^{-2}$) 程度で一度頭打ちに達するが, より高い溶質濃度条件で再び上昇している。これはゲータイトやマグネタイトと同様に, 高い亜ヒ酸濃度条件における表面沈殿や二次鉱物の生成を反映しているのかもしれない。

Fig. 4j に示されるように, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の亜ヒ酸吸着挙動は他の酸化物と同様に pH 依存性が低く, 低 pH 条件から pH9 に向け吸着割合が増加することが確認できる。また pH5 以上においてイオン強度の増加に伴い吸着量が減少する傾向が認められる。

ギブサイトへの亜ヒ酸吸着挙動における pH の影響は他の酸化物と同様に, 低 pH 条件から pH8 に向け緩やかに吸着割合が増加し, pH8 より高 pH 条件において再び減少する傾向が確認できる (Fig. 4k から m)。また $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ とは異なりイオン強度依存性が酸性条件におい

て認められる。

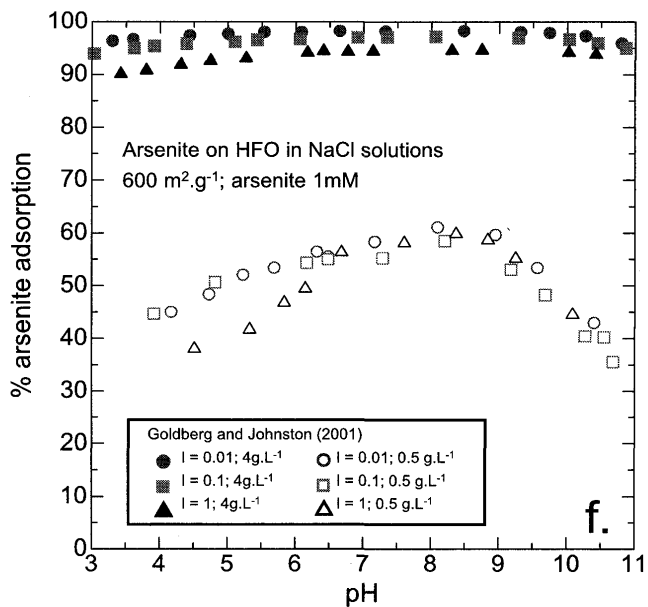
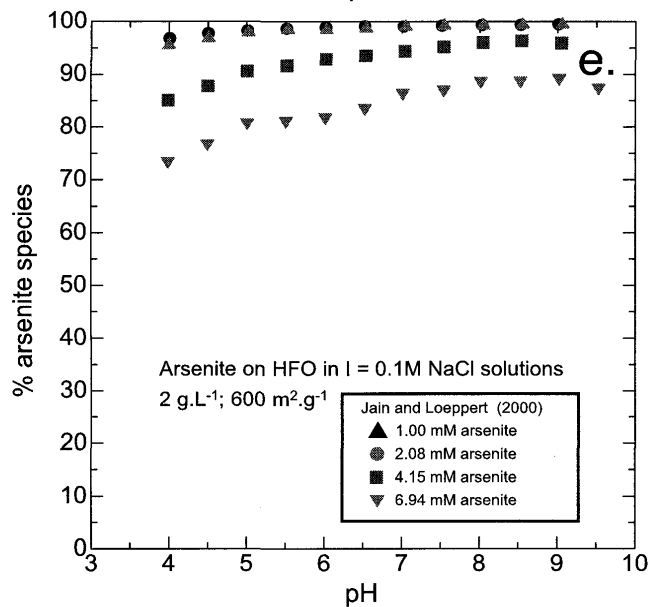
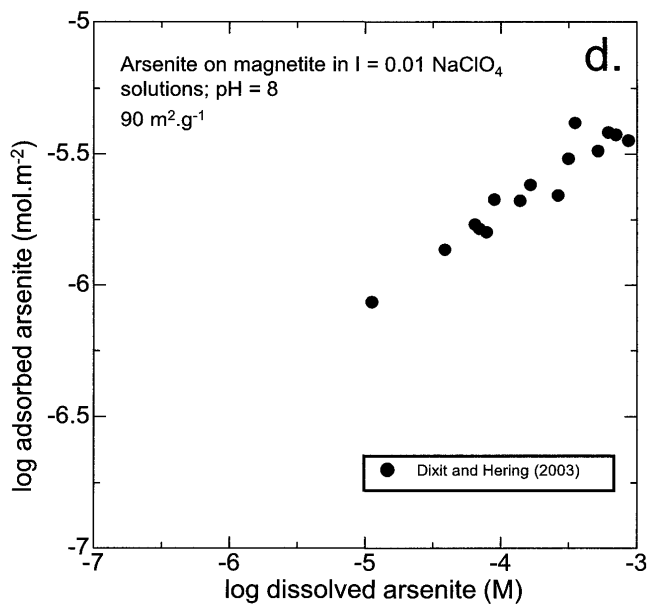
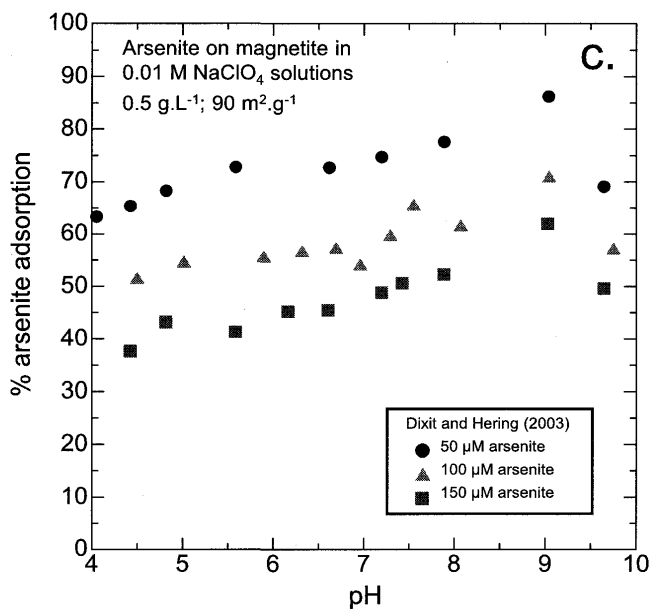
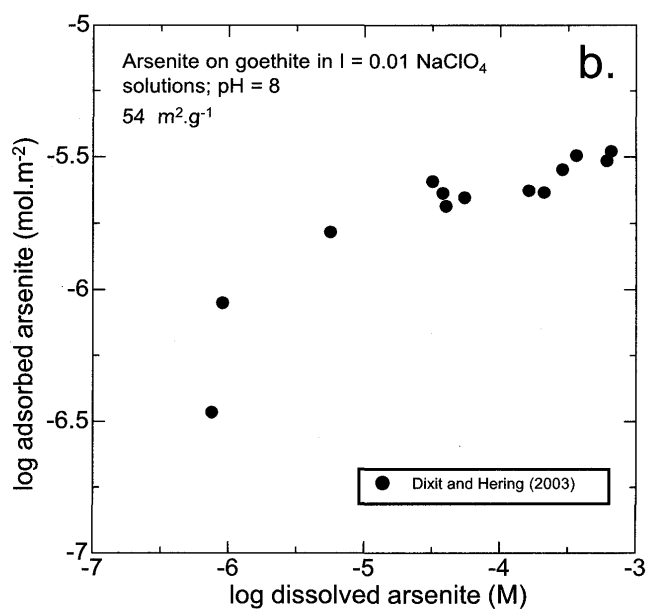
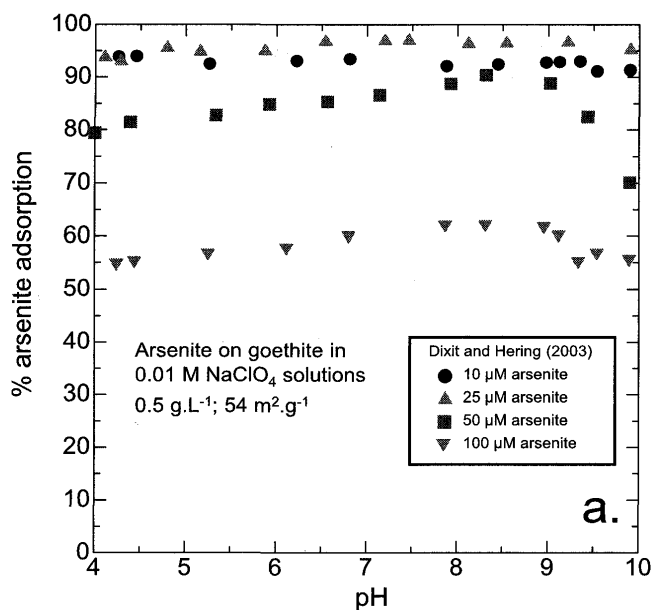
亜ヒ酸の HAO への吸着は他の酸化物に対する吸着挙動とやや異なる (Fig. 4n)。吸着量が最大に達する pH 条件は 8 から 9 程度であり他の酸化物と類似するが, pH 依存性は他の酸化物と比べて高い。またいずれの pH 条件においても明瞭なイオン強度依存性が確認できる。

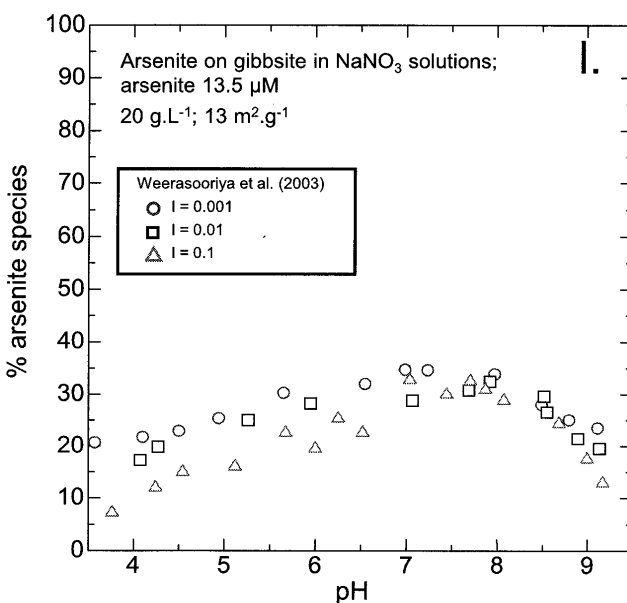
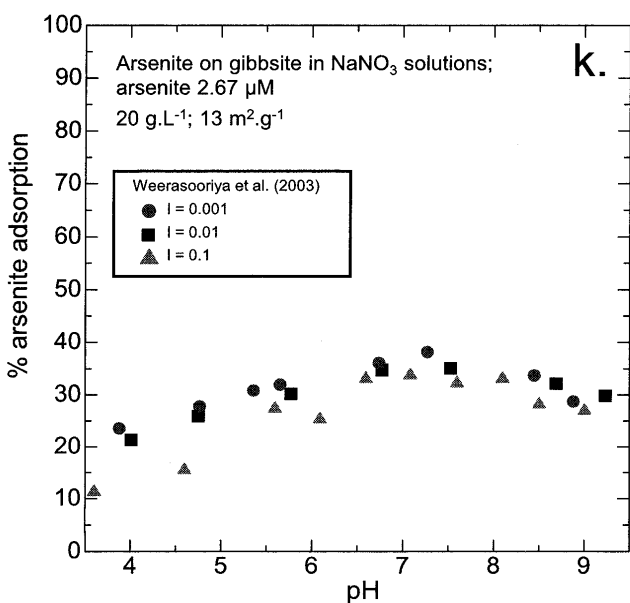
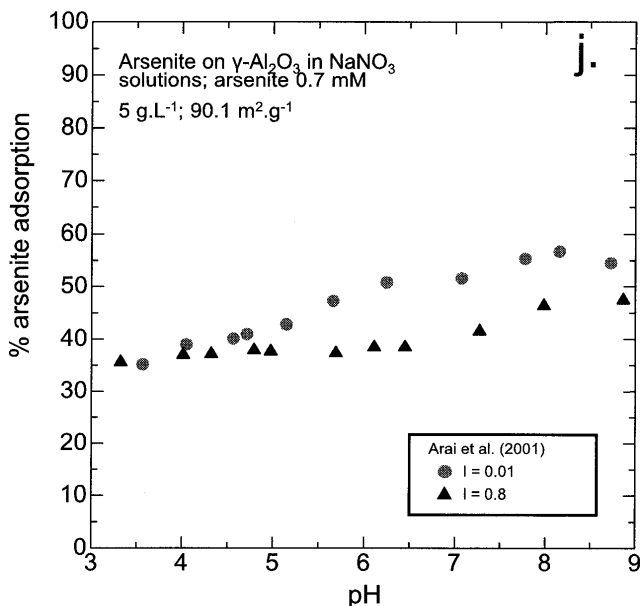
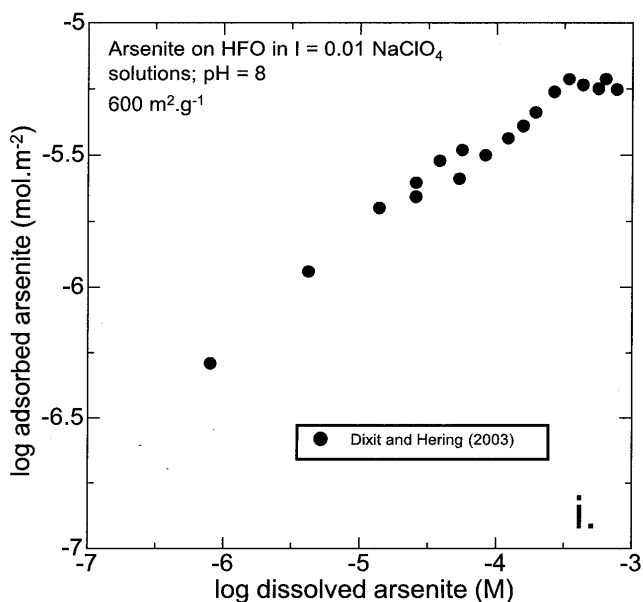
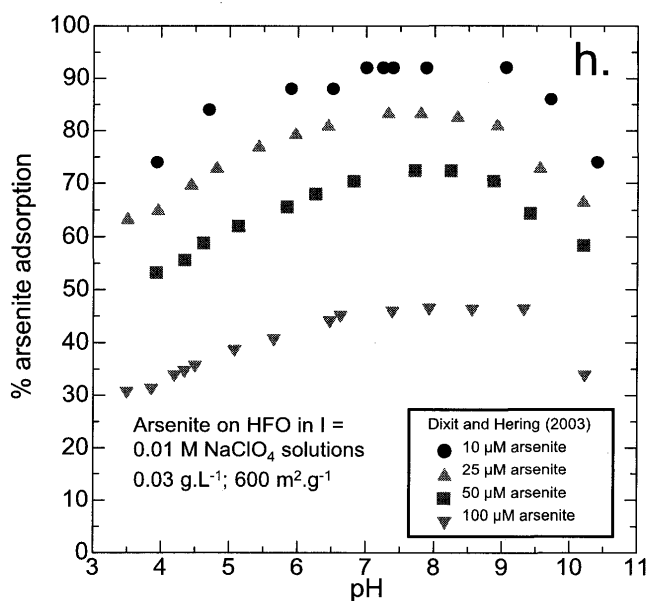
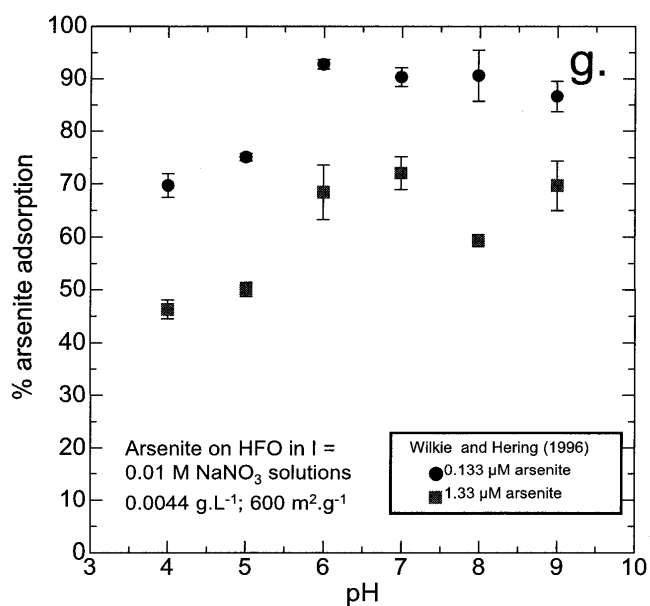
以上まとめると, 亜ヒ酸の酸化物への吸着は弱アルカリ pH 条件 (pH7-9) 程度において最大を示し, それより高い pH および低い pH 条件で吸着割合は減少する傾向がある。しかし HAO を除くと, 吸着の pH 依存性は低い。またイオン強度依存性が特定の酸化物種では認められる。ゲータイト, マグネタイト, HFO の亜ヒ酸吸着の等温線データから高い亜ヒ酸濃度条件において表面沈殿もしくは二次鉱物の生成が示唆される。

2.5 ヒ酸

Fig. 5 に酸化物に対するヒ酸の吸着データを示す。Fig. 5a から f はヒ酸のゲータイトへの吸着データ, Fig. 5g から j は HFO への吸着データ, Fig. 5k は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への吸着データ, Fig. 5l はコランダムへの吸着データ, Fig. 5m はギブサイトへの吸着データ, Fig. 5n は HAO への吸着データを示す。Fig. 5a から c に示されるように, ヒ酸のゲータイトへの吸着量は酸性条件ほど高く pH の増加に伴い減少する。減少傾向は低 pH 条件において緩やかであり, 高 pH 条件においてはやや急激である。ただし, pH10 以上の強アルカリ条件においても吸着割合は 0 に達することではなく, 吸着の pH 依存性は前述の硫酸, セレン酸, 亜セレン酸より低い。Fig. 5d に示されるように, 平衡溶存ヒ酸濃度が 10^{-4} から $10^{-3.5} \text{ M}$ の条件において吸着量は $10^{-5.6} \text{ mol.m}^{-2}$ ($2.5 \mu\text{mol.m}^{-2}$) 程度で一度頭打ちに達するが, より高い溶質濃度条件で再び上昇している。また Fig. 5e および f に示されるように, 低 pH 条件 (pH4.5) において平衡溶存ヒ酸濃度が 0.01 mM (10^{-5} M) から 0.1 mM (10^{-4} M) の条件で, 吸着量は $2 \mu\text{mol.m}^{-2}$ 程度で頭打ちに達している。このことはヒ酸のゲータイトへの最大吸着容量は $2 \sim 2.5 \mu\text{mol.m}^{-2}$ 程度であるが, $10^{-3.5} \text{ M}$ 以上の平衡溶存ヒ酸濃度条件では表面沈殿や二次鉱物が生成することを示しているのかもしれない。また Fig. 5e と f の比較から, 異なるイオン強度であっても同一 pH 条件の等温線データは類似しており, ヒ酸のゲータイト吸着におよぼすイオン強度依存性は低いことが確認できる。

Fig. 5g から j に示されるように, HFO へのヒ酸吸着挙動の pH 依存性はゲータイトと類似している。すなわち酸性条件ほど吸着割合は高く pH の増加に伴い減少する。また pH に伴う吸着割合の減少も緩やかである。一方 Fig. 5h の異なるイオン強度で測定された吸着エッジから, イオン強度の高い系ほど吸着割合が増加する通常とは反対のイオン強度依存性が認められる。Fig. 5j に示されるように, HFO へのヒ酸吸着は頭打ちに達する





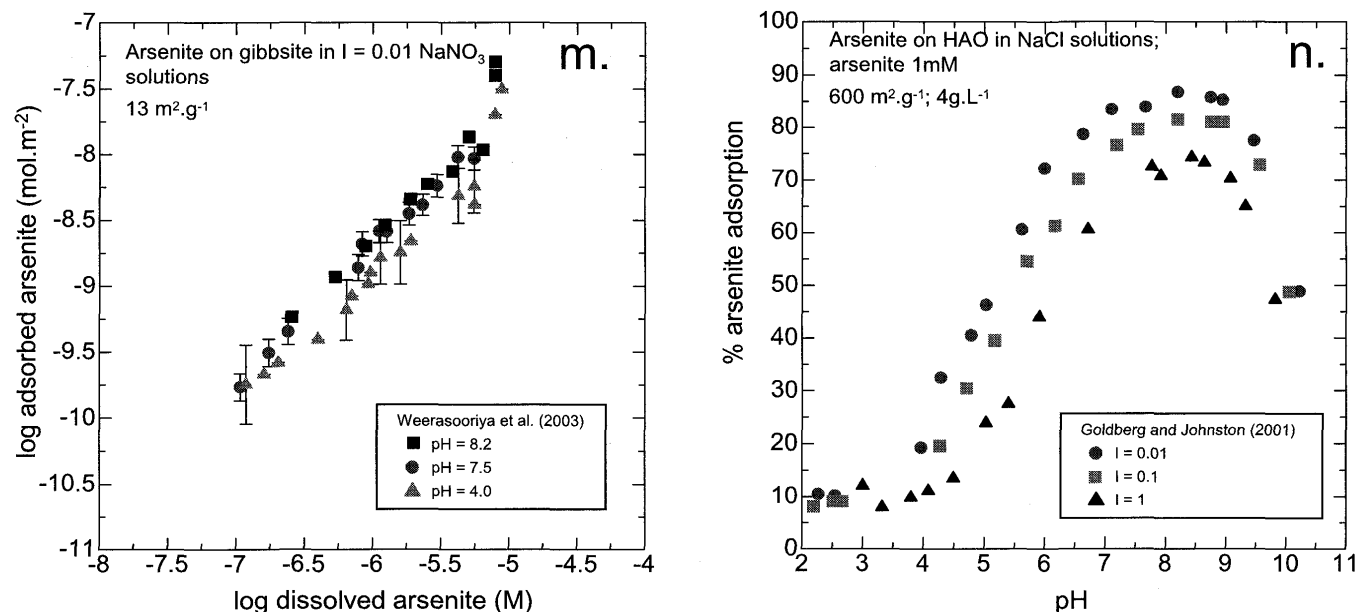


Fig. 4 Arsenite adsorption.

- Arsenite adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴³⁾.
- Arsenite adsorption on goethite as a function of surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴³⁾.
- Arsenite adsorption on magnetite as a function of pH and surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴³⁾.
- Arsenite adsorption on magnetite as a function of surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴³⁾.
- Arsenite adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Jain and Loeppert (2000)⁽⁴⁴⁾.
- Arsenite adsorption on HFO as a function of pH, ionic strength and surface loading by Goldberg and Johnston (2001)⁽⁴⁵⁾.
- Arsenite adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Wilkie and Hering (1996)⁽⁴⁶⁾.
- Arsenite adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴⁶⁾.
- Arsenite adsorption on HFO as a function of surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴⁶⁾.
- Arsenite adsorption on γ -Al₂O₃ as a function of pH and ionic strength by Arai et al. (2001)⁽⁴⁷⁾.
- Arsenite adsorption on gibbsite as a function of pH and ionic strength at lower surface loading (2.67 μ M selenate and 20g.L⁻¹ of solid concentration) compared to Fig. 4l by Weerasooriya et al. (2003)⁽⁴⁸⁾.
- Arsenite adsorption on gibbsite as a function of pH and ionic strength at higher surface loading (13.5 μ M selenate and 20g.L⁻¹ of solid concentration) compared to Fig. 4k by Weerasooriya et al. (2003)⁽⁴⁸⁾.
- Arsenite adsorption on gibbsite as a function of surface loading and pH by Weerasooriya et al. (2003)⁽⁴⁸⁾.
- Arsenate adsorption on HAO as a function of pH and ionic strength by Goldberg and Johnston.

ことはなく、高濃度条件であってもヒ酸濃度の増加に伴い吸着量は増加する。これはヒ酸濃度の増加に伴う表面沈殿や二次鉱物の生成を反映しているのかもしれない。

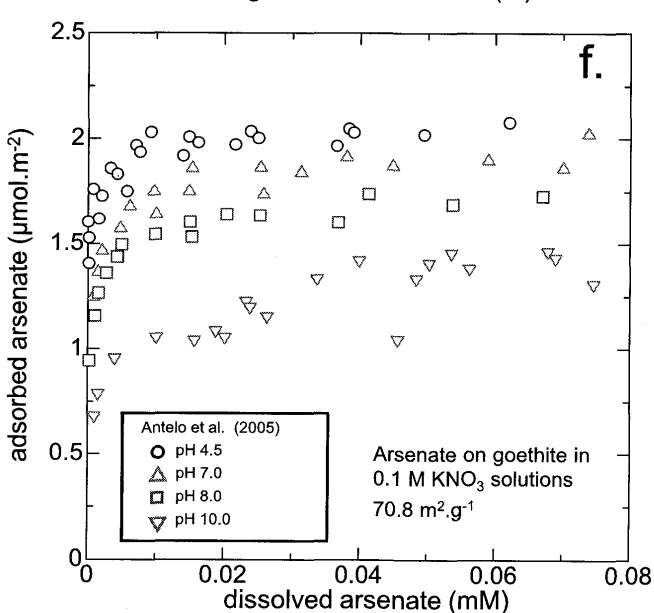
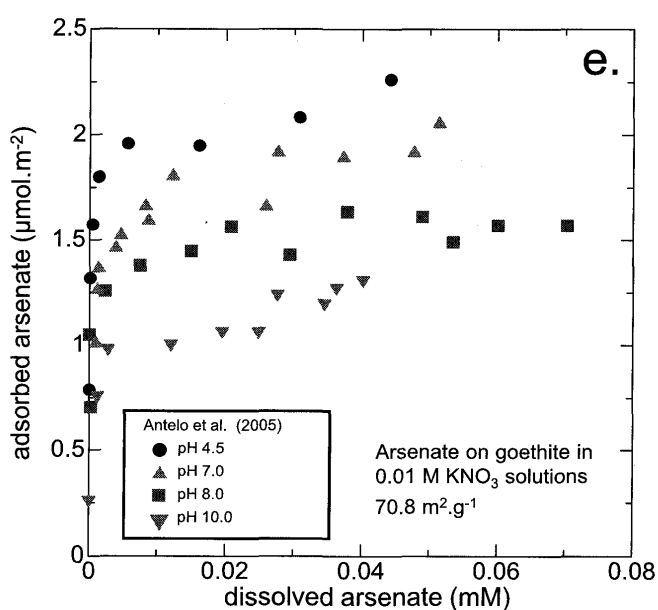
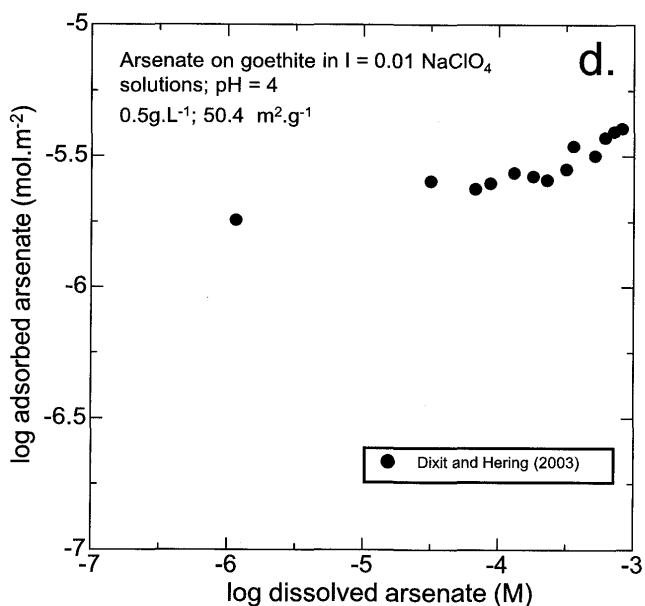
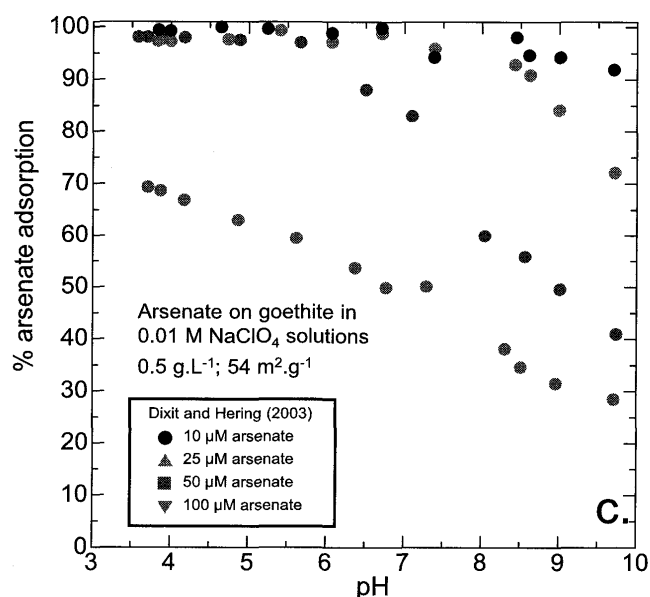
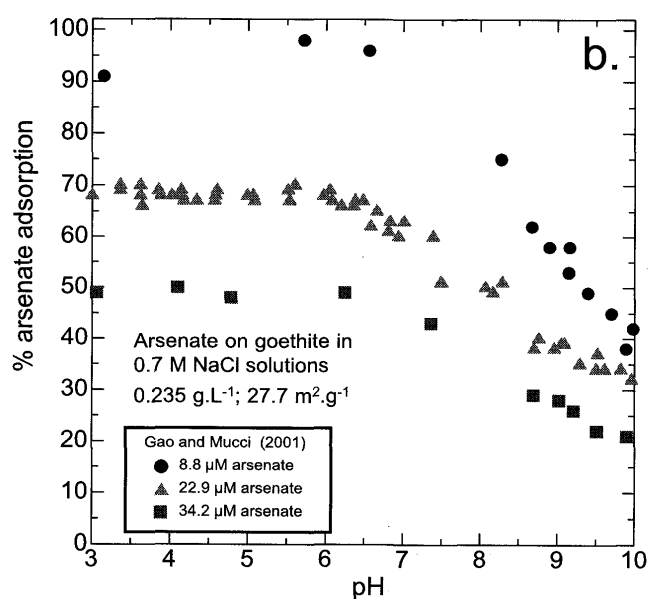
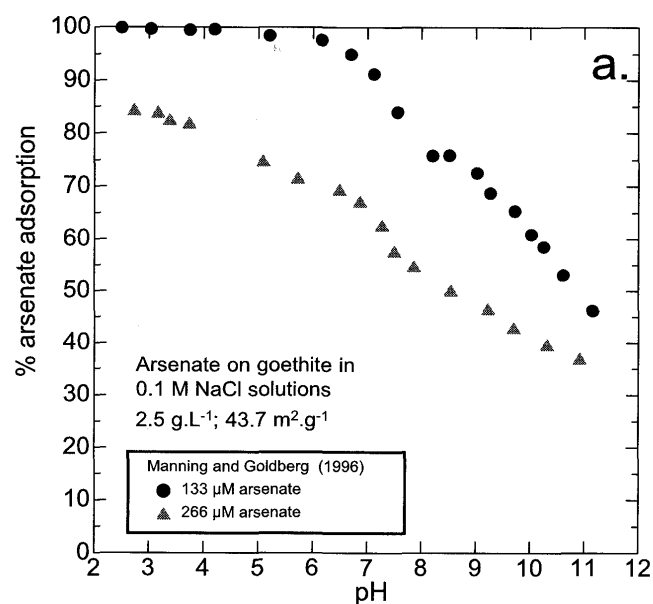
Fig. 5k から n に示されるように、 γ -Al₂O₃、コランダム、ギブサイトおよび HAO のヒ酸吸着挙動の pH 依存性は上述のゲータイトおよび HFO と類似する。すなわち酸性条件において吸着割合は高く pH の増加に伴い減少する。また pH に伴う吸着割合の減少勾配も小さい。一方、 γ -Al₂O₃ および HAO に対するヒ酸のイオン強度依存性は明瞭ではない (Fig. 5k および n)。

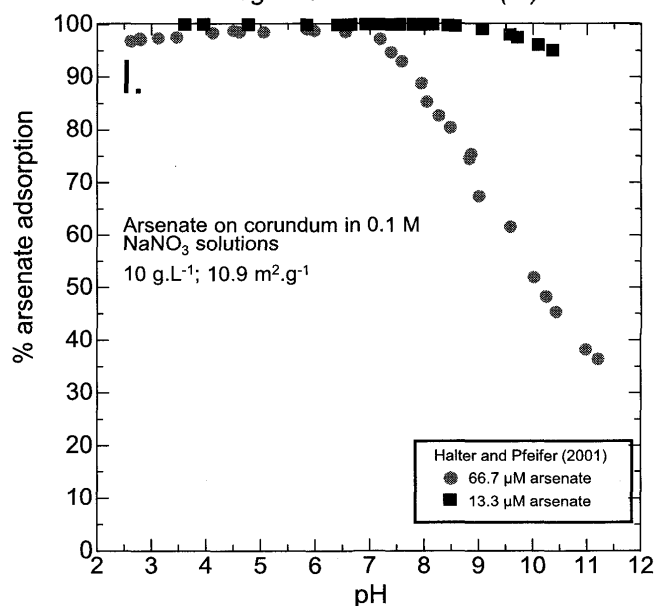
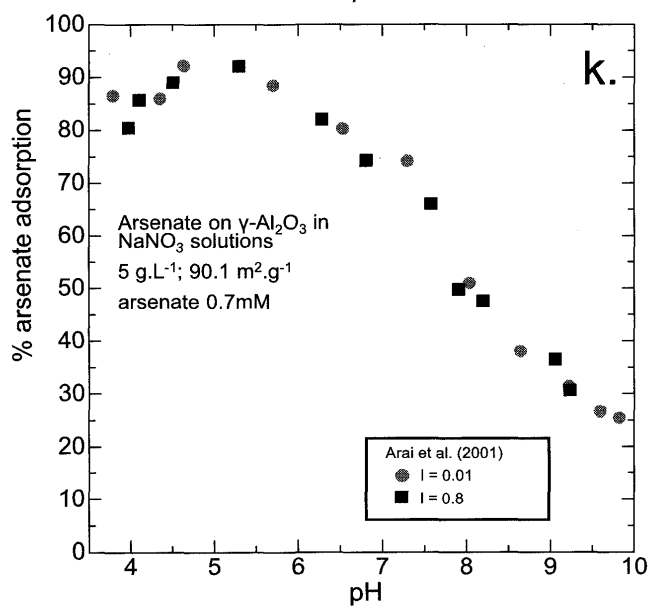
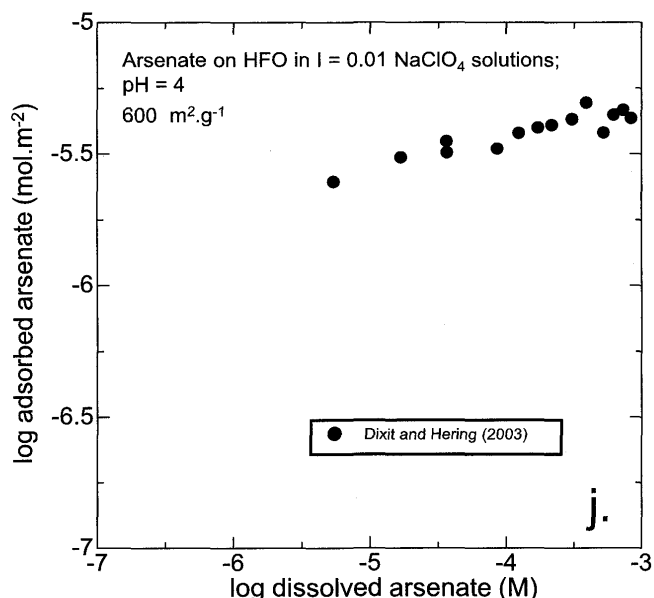
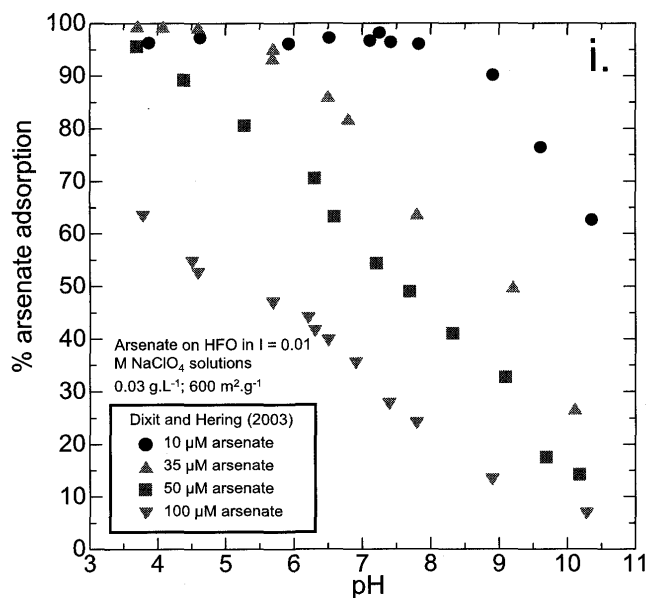
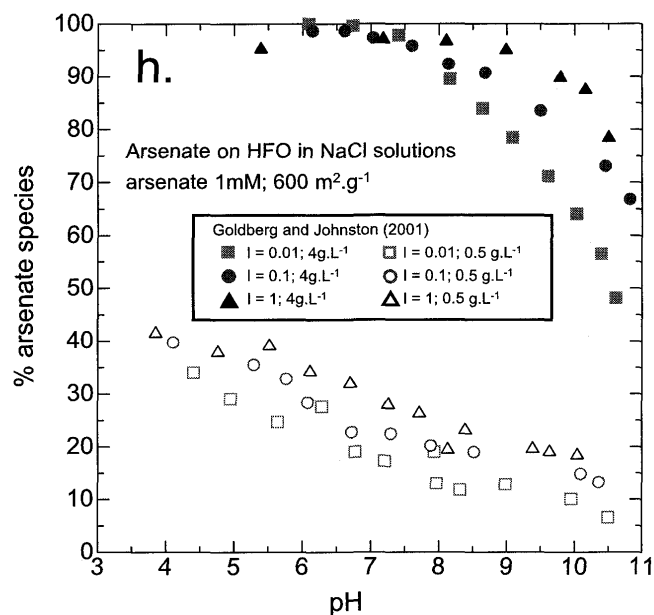
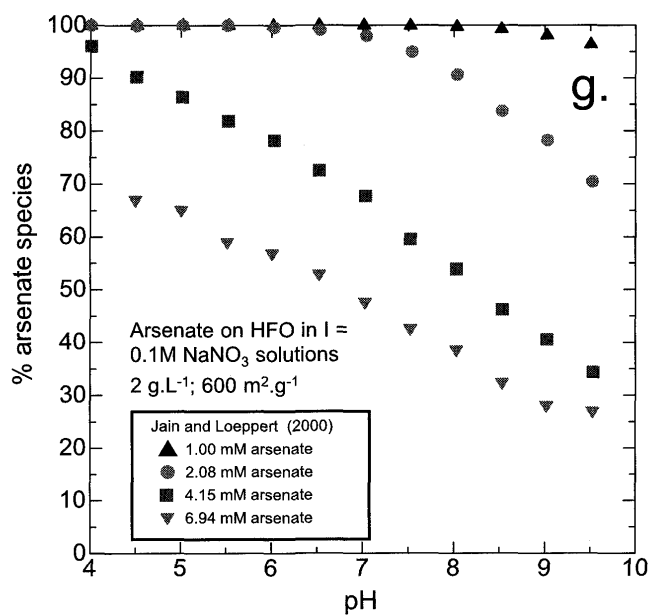
以上まとめると、ヒ酸の酸化物への吸着は酸性条件において高く pH の増加に伴い減少する。減少傾向は緩やかであり、吸着の pH 依存性は硫酸やセレン酸、および亜セレン酸ほど高くない。ゲータイト、 γ -Al₂O₃、HAO ではイオン強度依存性はほとんど認められないが、HFO ではイオン強度の増加に伴い吸着割合は増加し、通常とは反対のイオン強度依存性を示す。またゲータイト、HFO の吸着等温線データから高いヒ酸濃度条件において表面沈殿もしくは二次鉱物の生成が示唆される。

2.6 リン酸

Fig. 6 に酸化物に対するリン酸の吸着データを示す。Fig. 6a から f はリン酸のゲータイトへの吸着データ、Fig. 6g は HFO への吸着データ、Fig. 6h は γ -Al₂O₃ への吸着データを示す。Fig. 6a から d に示されるようにゲータイトへのリン酸吸着挙動におよぼす pH の影響はヒ酸と類似している。すなわちゲータイトへのリン酸吸着量は酸性条件ほど高く pH の増加に伴い減少する。減少傾向は低 pH 条件において緩やかであり、高 pH 条件においてやや大きい。ただし、pH10 以上の強アルカリ条件においても吸着割合は 0 に達することではなく、吸着の pH 依存性は高くない。リン酸吸着の吸着等温線 (Fig. 6e および f) から、リン酸の吸着が好ましい低 pH 条件 (pH4.5) においてリン酸の最大吸着量 2.5 μ mol.m⁻² 程度で頭打ちに達する。異なるイオン強度における吸着エッジ (Fig. 6c と d) や吸着等温線 (Fig. 6e と f) の比較から、イオン強度の高い実験系ほど吸着割合が増加していることが確認できる。

Fig. 6g に示されるように、リン酸の HFO への吸着挙動の pH 依存性はゲータイトと類似する。すなわち酸





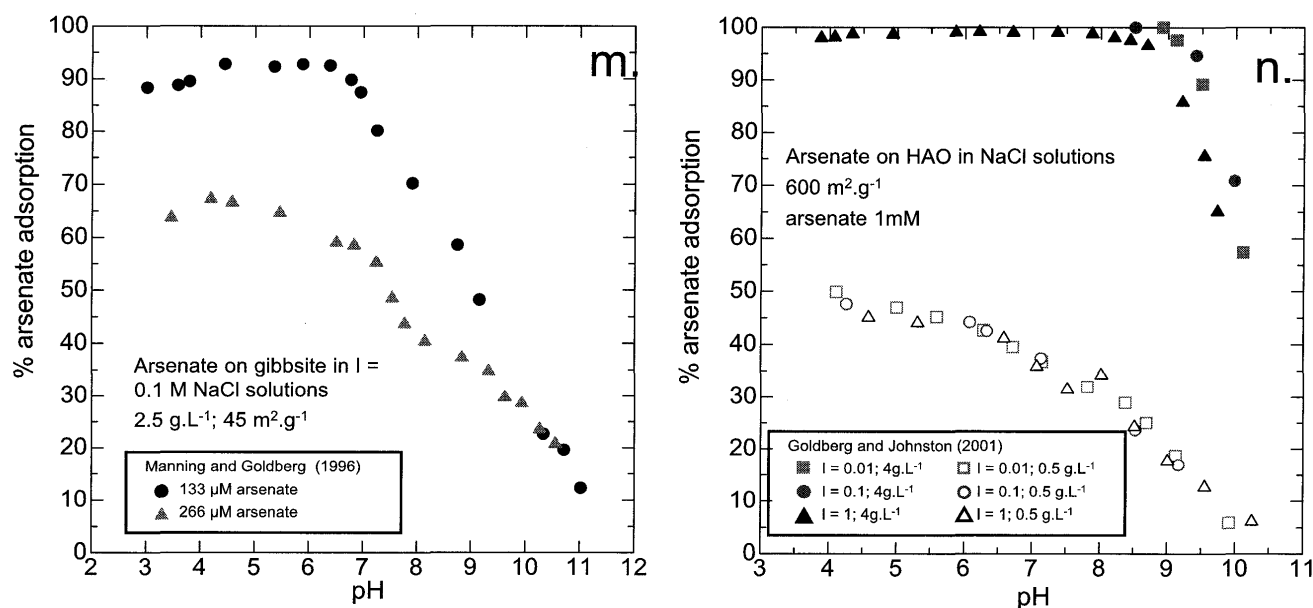


Fig. 5 Arsenate adsorption.

- Arsenate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Manning and Goldberg (1996)⁽⁴⁹⁾.
- Arsenate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Gao and Mucci (2001)⁽⁵⁰⁾.
- Arsenate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴⁶⁾.
- Arsenate adsorption on goethite as a function of surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴⁶⁾.
- Arsenate adsorption on goethite as a function of surface loading and pH at lower ionic strength ($I = 0.01$) compared to Fig. 8f by Antelo et al. (2005)⁽⁵¹⁾.
- Arsenate adsorption on goethite as a function of surface loading and pH at higher ionic strength ($I = 0.1$) compared to Fig. 8e by Antelo et al. (2005)⁽⁵¹⁾.
- Arsenate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Jain and Loeppert (2000)⁽⁴⁴⁾.
- Arsenate adsorption on HFO as a function of pH, ionic strength and surface loading by Goldberg and Johnston (2001)⁽⁴⁵⁾.
- Arsenate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴⁶⁾.
- Arsenate adsorption on HFO as a function of surface loading by Dixit and Hering (2003)⁽⁴⁶⁾.
- Arsenate adsorption on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ as a function of pH and ionic strength by Arai et al. (2001)⁽⁴⁷⁾.
- Arsenate adsorption on corundum as a function of pH and surface coverage by Halter and Pfeifer (2001)⁽⁵²⁾.
- Arsenate adsorption on gibbsite as a function of pH and surface coverage by Manning and Goldberg (1996)⁽⁴⁹⁾.
- Arsenate adsorption on HAO as a function of pH, ionic strength and surface loading by Goldberg and Johnston (2001)⁽⁴⁵⁾.

性条件ほど吸着割合は高く pH の増加に伴い減少する。また pH の増加に伴う吸着割合の減少は緩やかである。またゲータイトと同様にイオン強度の増加に伴う吸着割合の増加が認められる。このイオン強度依存性は高 pH 条件ほど強調されている。

Fig. 6h に示されるように、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対するリン酸の吸着挙動も他の酸化物と同様の pH 依存性を示す。ただし pH の増加に伴う吸着割合の減少勾配は他の酸化物よりも大きい。低 pH 条件においては、イオン強度の増加に伴い吸着割合は減少するが、高 pH 条件においてはその依存性が逆転する。

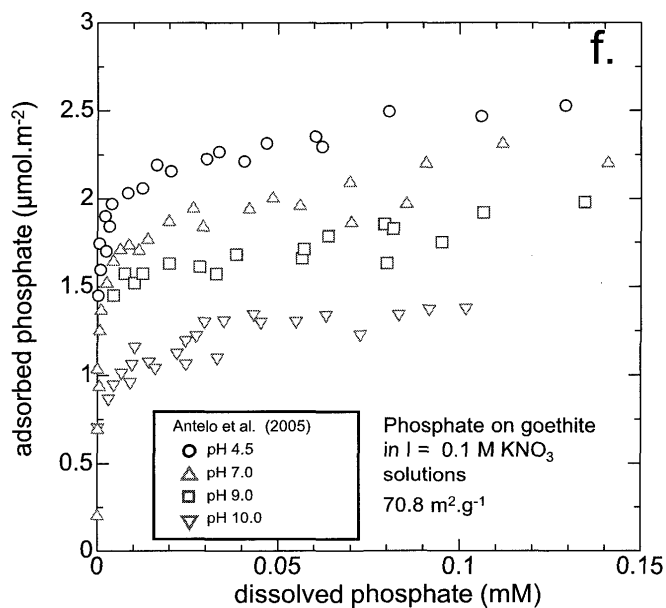
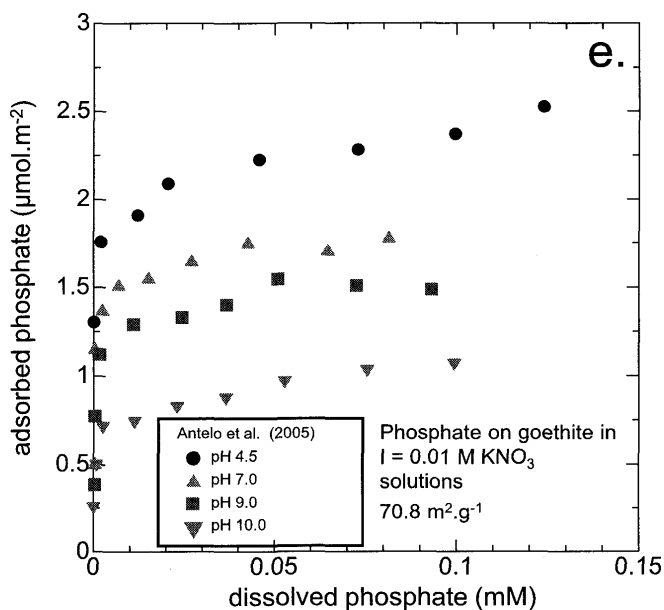
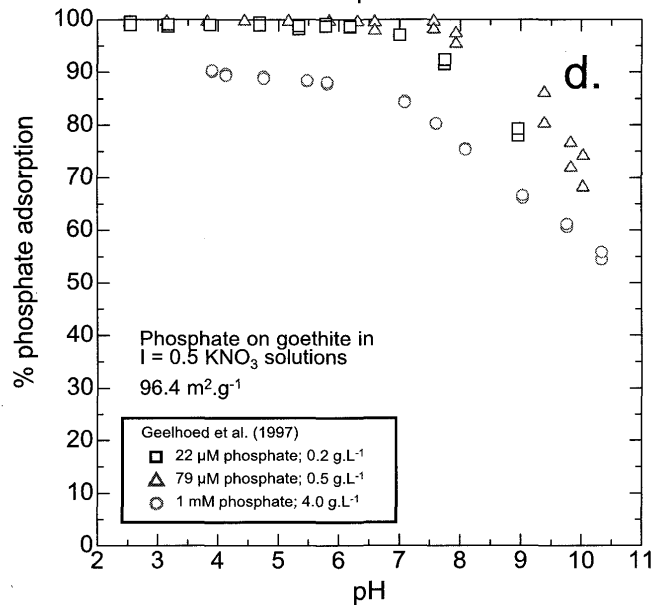
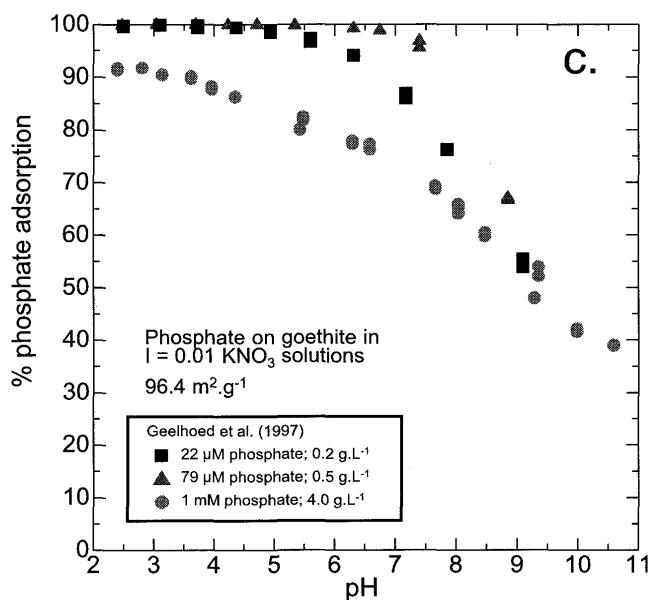
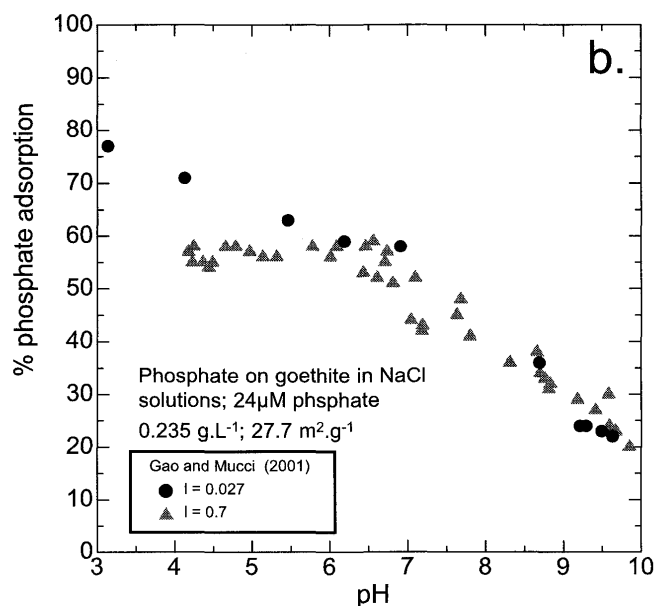
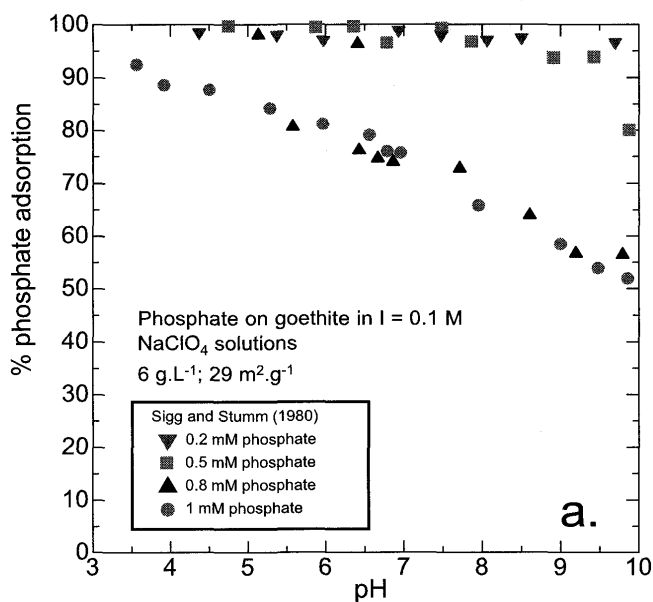
以上まとめると、リン酸の酸化物への吸着はヒ酸と同様に酸性条件において高く pH の増加に伴い緩やかに減少する。いくつかのゲータイトおよび HFO ではイオン強度の増加に伴い吸着割合は増加する。このイオン強度依存性は通常とは反対であり、高 pH 条件ほど強調される。一方 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に関しては低 pH 条件において通常のイオン強度依存性を示し、高 pH 条件においてその依存性が逆転する。

2.7 ケイ酸

Fig. 7 に酸化物に対するケイ酸の吸着データを示す。Fig. 7a から b はケイ酸のゲータイトへの吸着データ、Fig. 7c は HFO への吸着データを示す。図に示されるようにケイ酸のゲータイトおよび HFO への吸着挙動は亜ヒ酸の酸化物への吸着挙動と類似している。すなわち弱アルカリ pH 条件 (pH8-9) において吸着量は最大を示し、それより高い pH および低い pH 条件で吸着割合は緩やかに減少する。

2.8 クロム酸

Fig. 8 に酸化物に対するクロム酸の吸着データを示す。Fig. 8a から c はクロム酸のゲータイトへの吸着データ、Fig. 8d は HFO への吸着データを示す。Fig. 8a から b に示されるように、クロム酸の吸着量は酸性条件において高く、pH の増加に伴い減少する。硫酸、セレン酸、亜セレン酸と同様に、低 pH、低イオン強度、低い surface loading の条件において、吸着割合は 100% に近づく。surface loading = $0.4\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ および $I = 0.01$ の条件において (Fig. 8b 四角プロット) 吸着割合が



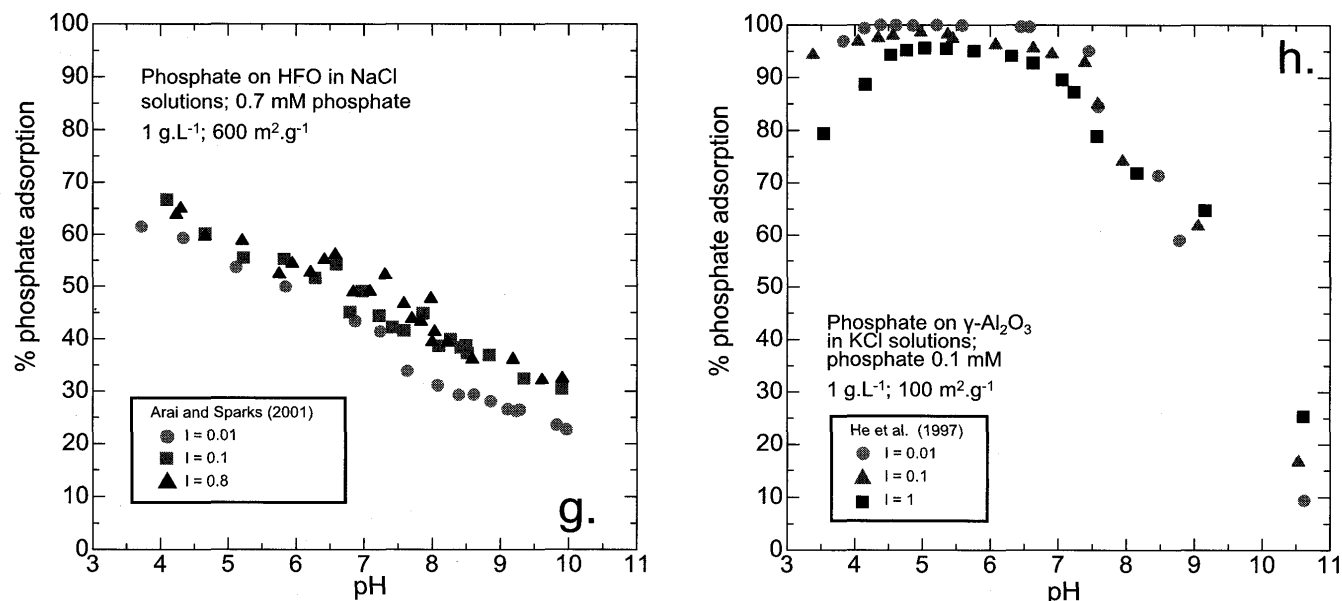


Fig. 6 Phosphate adsorption.

- Phosphate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Sigg and Stumm (1980)²⁷.
- Phosphate adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength by Gao and Mucci (2001)⁵⁰.
- Phosphate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading at lower ionic strength ($I = 0.01$) compared to Fig. 9d by Geelhoed et al. (1997)³¹.
- Phosphate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading at lower ionic strength ($I = 0.5$) compared to Fig. 9c by Geelhoed et al. (1997)³¹.
- Phosphate adsorption on goethite as a function of surface loading and pH at lower ionic strength ($I = 0.01$) compared to Fig. 8f by Antelo et al. (2005)⁵¹.
- Phosphate adsorption on goethite as a function of surface loading and pH at higher ionic strength ($I = 0.1$) compared to Fig. 8e by Antelo et al. (2005)⁵¹.
- Phosphate adsorption on HFO as a function of pH and ionic strength by Arai and Sparks, (2001)⁵³.
- Phosphate adsorption on γ - Al_2O_3 as a function of pH and ionic strength by He et al. (1997)³⁶.

100% から0% まで減少する pH 条件は pH7 から10 (Δ pH = 3) である。この pH 範囲は硫酸およびセレン酸よりも高 pH 側にあり、亜セレン酸よりも低 pH 側にある。また Fig. 8b に示されるように、イオン強度の増加に伴い吸着量は減少する傾向が認められる。この傾向は硫酸およびセレン酸と一致するが、イオン強度の増加に伴う吸着量の減少率（イオン強度依存性）は硫酸およびセレン酸ほど高くない。Fig. 8c の吸着等温線に示されるように pH6.5, $I = 0.05\text{M}$ の条件におけるクロム酸のゲータイトへの最大吸着量は $10^{-56}\text{mol.m}^{-2}$ ($2.5\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$) 程度で頭打ちにいたる。Fig. 8d に示されるように、クロム酸の HFO への吸着挙動はゲータイトへの吸着挙動と類似しており、酸性条件において高く pH の増加に伴い減少する。

2.9 炭酸

Fig. 9 に酸化物に対する炭酸の吸着データを示す。Fig. 9a および b は炭酸のゲータイトへの吸着データ、Fig. 9c は HFO への吸着データを示す。Fig. 9a から c に示されるように、炭酸のゲータイトおよび HFO への吸着は中性条件 (pH6-7) において最大の吸着量を示し、pH の増加および低下に伴い減少する。この挙動は亜ヒ酸やケイ酸の吸着挙動と類似するが吸着割合の pH 依存

性は亜ヒ酸やケイ酸と比べて高い。また Fig. 9a および b からイオン強度の増加に伴う吸着量の減少が認められる。

2.10 フッ化物イオン

Fig. 10 に酸化物に対するフッ化物イオンのゲータイトへの吸着データを示す。フッ化物イオンの吸着量は酸性条件において高く、pH の増加に伴い減少する。Fig. 10a および b に示されるように吸着の pH 依存性は比較的高く、ZPC より高い pH 条件においてフッ化物イオンはほとんど吸着しない。Fig. 10c の吸着等温線に示されるように pH4.0, $I = 0.1\text{M}$ の条件におけるフッ化物イオンのゲータイトへの最大吸着量は $3.5\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ を超えても頭打ちにはいたらない。また Fig. 10b に示されるように低 pH, 高平衡フッ化物イオン活量条件において、吸着量は $8\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$ を超える。

2.11 ホウ酸

Fig. 11 に酸化物に対するホウ酸の吸着データを示す。Fig. 11a はホウ酸のゲータイトへの吸着データを示す。Fig. 11a に示されるように系の surface loading ($0.436\text{ }\mu\text{mol.m}^{-2}$) が上記の他の陰イオンを用いた実験系と比較してかなり低いにもかかわらず吸着割合は低い。

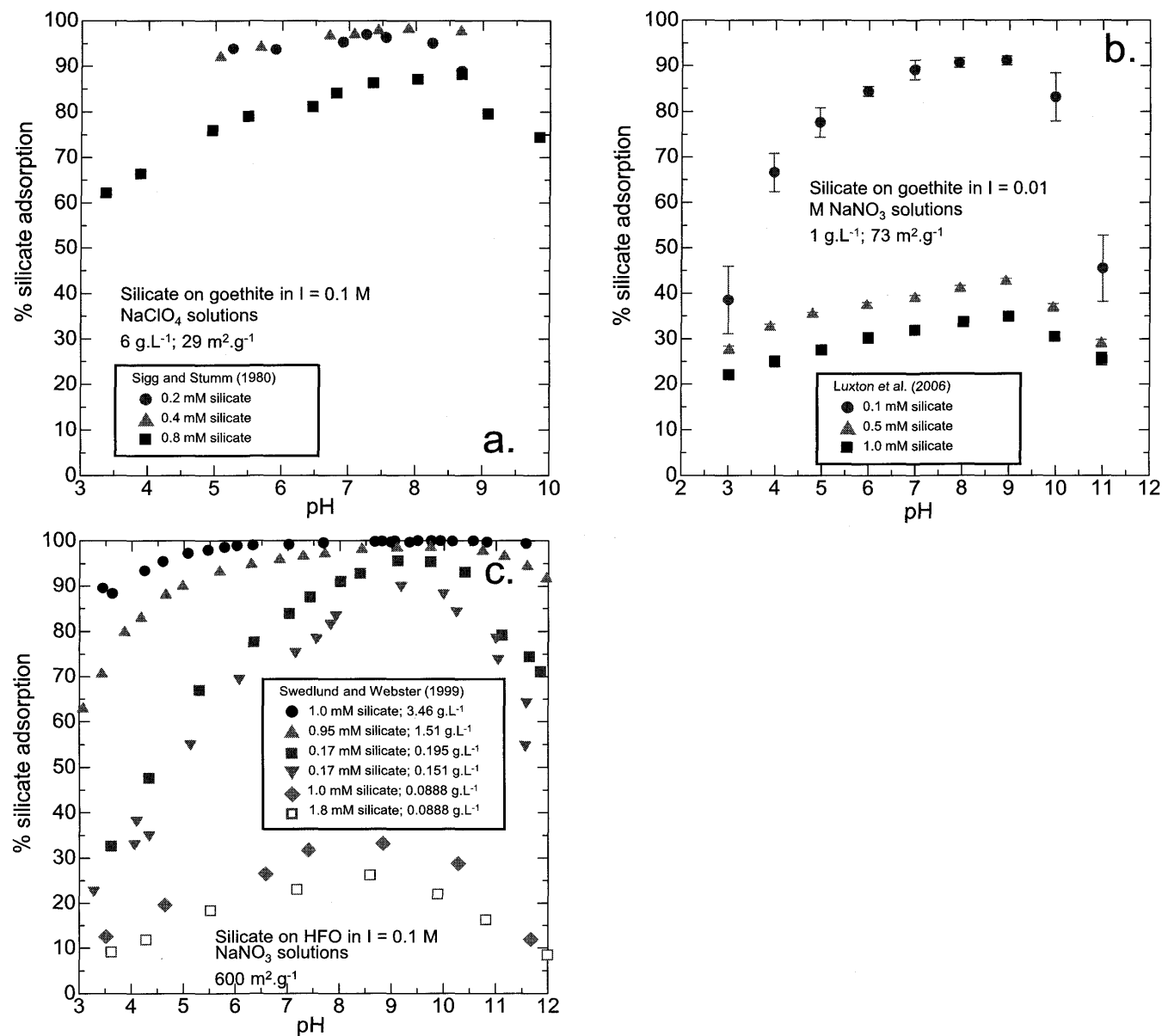


Fig. 7 Silicate adsorption.

- a. Silicate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Sigg and Stumm (1980)²⁷⁾.
 b. Silicate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Luxton et al. (2006)⁵⁴⁾.
 c. Silicate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Swedlund and Webster (1999)⁵⁵⁾.

吸着の pH 依存性はケイ酸や亜ヒ酸と類似し、弱アルカリ pH 条件 (pH8-9) において吸着量は最大を示し、それより高い pH および低い pH 条件で吸着割合は緩やかに減少する。吸着のイオン強度依存性はほとんど認められない。Fig. 11b は Fig. 11a と同一著者によりほぼ同一の実験条件で得られたホウ酸のギブサイトへの吸着データを示す。ホウ酸のギブサイトへの吸着量はゲータイトと比較してやや大きいことが確認できる。吸着の pH 依存性はゲータイトとほぼ同様であるが、中性条件 (pH6-8) において最大吸着量を示す。ゲータイトとは異なり、明瞭なイオン強度依存性を示す。すなわちイオン強度の増加に伴い、吸着量は減少する傾向が確認できる。

2.12 酸化物への陰イオン吸着挙動のまとめ

1980年から現在までに報告されたゲータイト、ヘマタイト、マグネタイト、HFO、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、ギブサイト、コランダムおよびHAOに対する硫酸、セレン酸、亜セレン酸、亜ヒ酸、ヒ酸、リン酸、クロム酸、ケイ酸、炭酸、フッ化物イオンおよびホウ酸の pH、イオン強度、surface loading の関数とした吸着挙動のレビューを行い、以下の知見を得た。

- ・各陰イオンの酸化物への吸着挙動は酸化物種によらず類似している。
- ・硫酸とセレン酸、ヒ酸とリン酸、亜ヒ酸とケイ酸は類似した吸着挙動をとる。
- ・硫酸およびセレン酸は低 pH において吸着量は高く、

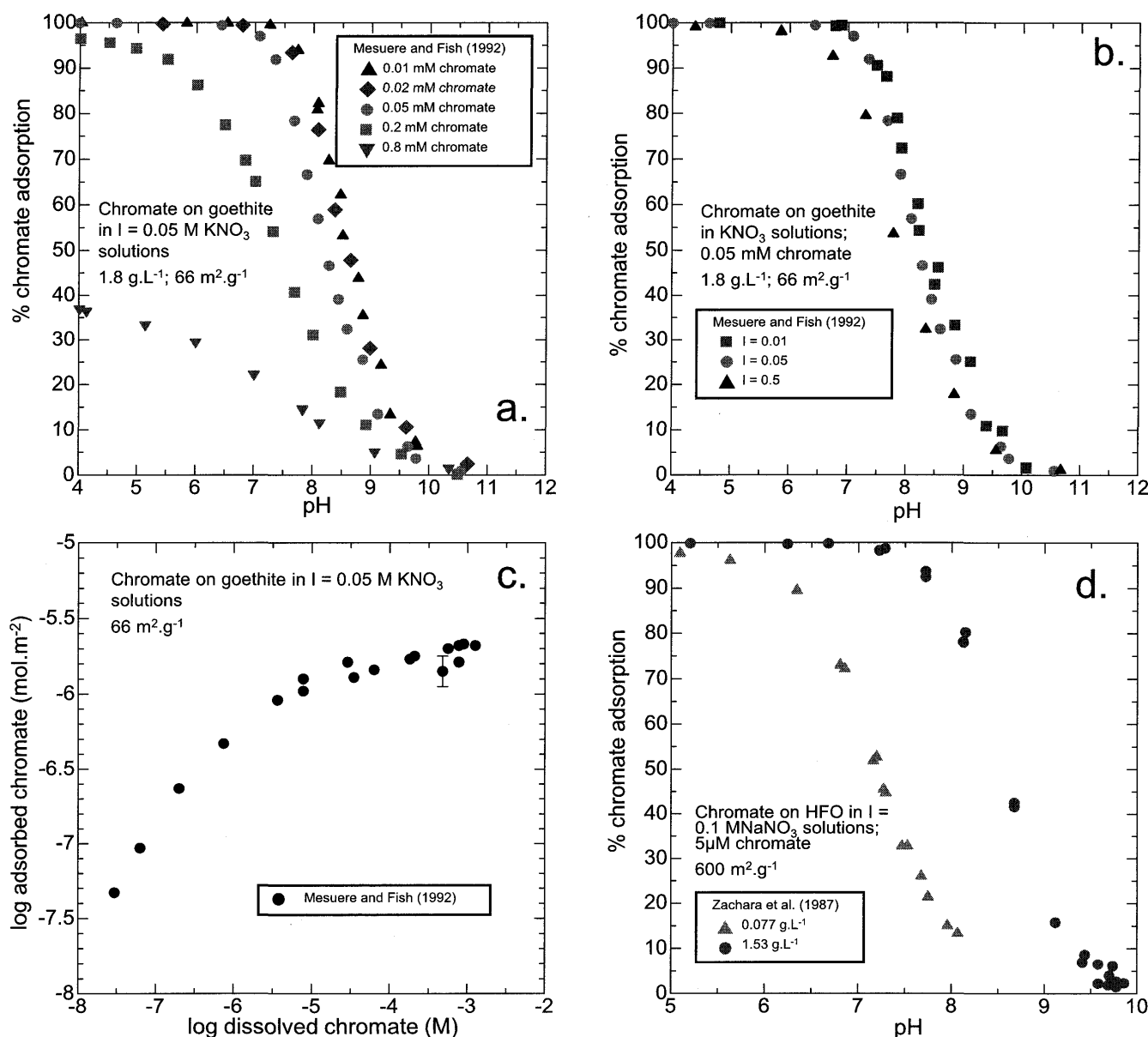


Fig. 8 Chromate adsorption.

- a. Chromate adsorption on goethite as a function of pH and surface loading by Mesuere and Fish (1992)⁵⁶.
 b. Chromate adsorption on goethite as a function of pH and ionic strength by Mesuere and Fish (1992)⁵⁶.
 c. Chromate adsorption on goethite as a function of surface loading by Mesuere and Fish (1992)⁵⁶.
 d. Chromate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Zachara et al. (1987)⁵⁷.

pH の増加に伴い減少する。吸着の pH 依存性は比較的高く、ZPC より高い pH 条件において硫酸は酸化物にほとんど吸着しない。またイオン強度の増加に伴い吸着量は減少し、そのイオン強度依存性は比較的高い。

- ・ヒ酸とリン酸は酸性条件において吸着量は高く、pH の増加に伴い減少する。pH 増加に伴う吸着量の減少傾向は緩やかであり、吸着の pH 依存性は硫酸やセレン酸、および亜セレン酸ほど高くない。イオン強度依存性はほとんど認められないが、特にアルカリ性条件においてイオン強度の増加に伴い吸着量が増加する。このイオン強度依存性は通常とは反対である。また高

いヒ酸濃度条件において表面沈殿もしくは二次鉱物の生成が示唆される。

- ・亜ヒ酸とケイ酸の酸化物への吸着は弱アルカリ pH 条件において最大を示し、それより高い pH および低い pH 条件で吸着割合は減少する傾向がある。しかし多くの場合 pH 増加・減少にともなう吸着量の減少は小さい。すなわち吸着の pH 依存性はきわめて低い。亜ヒ酸に関してはイオン強度の増加に伴い吸着量が減少する傾向が認められる。また高い亜ヒ酸濃度条件において表面沈殿もしくは二次鉱物の生成が示唆される。
- ・亜セレン酸の酸化物への吸着は低 pH ほど高く、pH の増加に伴い減少する。ZPC より数 pH 単位高い条

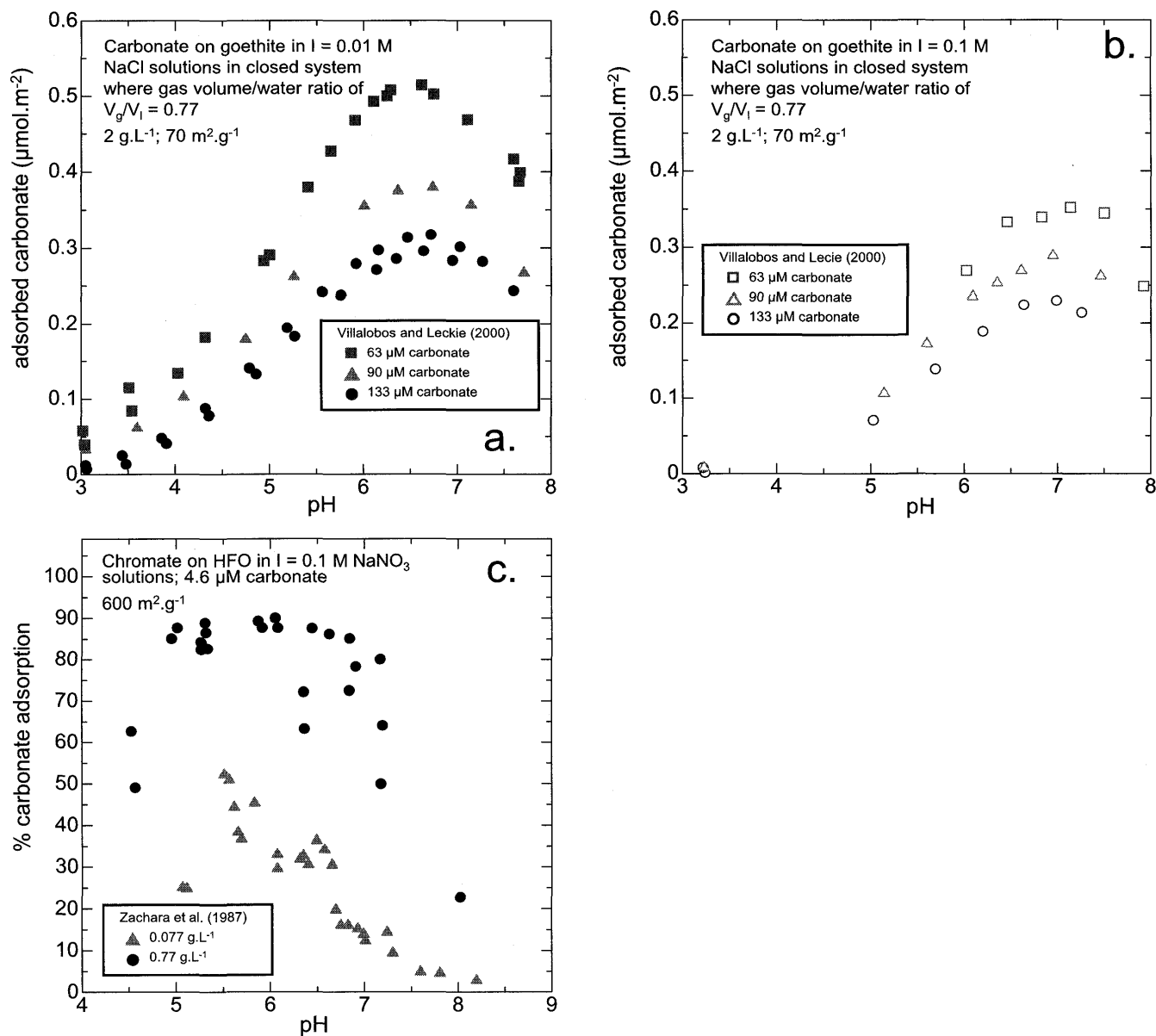


Fig. 9 Carbonate adsorption.

- a. Carbonate adsorption on goethite as a function of pH and total CO_2 concentration in system at closed reaction vessel at lower ionic strength ($I = 0.01$) compared with Fig. 9b by Villalobos and Leckie (2000)⁵⁸.
- b. Carbonate adsorption on goethite as a function of pH and total CO_2 concentration in system at closed reaction vessel at higher ionic strength ($I = 0.1$) compared with Fig. 9a by Villalobos and Leckie (2000)⁵⁸.
- c. Carbonate adsorption on HFO as a function of pH and surface loading by Zachara et al. (1987)⁵⁷.

件においても酸化物表面に吸着するが ΔpH は狭い。
またイオン強度依存性は低い。

- ・クロム酸の酸化物への吸着は低 pH ほど高く、pH の増加に伴い減少する。ZPC より高い pH 条件においても酸化物表面に吸着するが、その pH 条件は亜セレン酸ほど高くない。またイオン強度の増加に伴う吸着量の減少が認められるが、そのイオン強度依存性は硫酸やセレン酸ほど高くない。
- ・炭酸の酸化物への吸着は中性条件 (pH6-7) において最大を示し、pH の増加および低下に伴い減少する。この挙動は亜ヒ酸やケイ酸の吸着挙動と類似するが吸着の pH 依存性は亜ヒ酸やケイ酸と比べて高い。また

イオン強度の増加に伴う吸着量の減少が認められ、そのイオン強度依存性は比較的高い。

- ・フッ化物イオンのゲータイトへの吸着は低 pH ほど高く、pH の増加に伴い減少する。ZPC より高い pH 条件においてフッ化物イオンは酸化物にほとんど吸着しない。フッ化物イオンのゲータイトへの最大吸着量は $8 \mu\text{mol.m}^{-2}$ にも達し、上記他の陰イオンの最大吸着量の 2 から 3 倍程度を示す。
- ・ホウ酸のゲータイトへの吸着量は他のイオンと比較してかなり低い。吸着の pH 依存性はケイ酸や亜ヒ酸と類似し、弱アルカリ pH 条件 (pH8-9) において吸着量は最大を示す。吸着のイオン強度依存性はほとんど

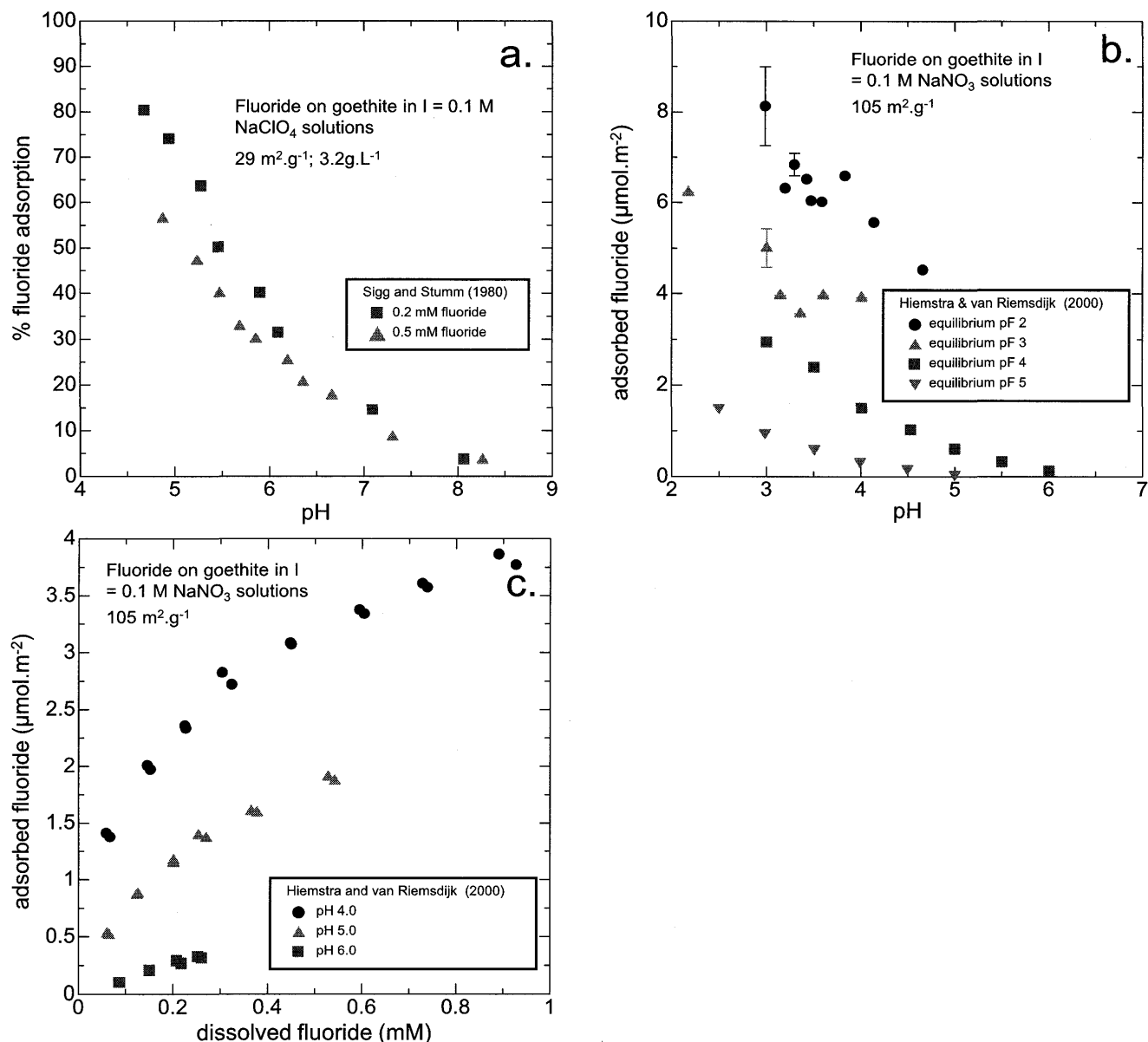


Fig. 10 Fluoride adsorption on goethite.

a. Fluoride adsorption as a function of pH and surface loading by Sigg and Stumm (1980)²⁷⁾.b. Fluoride adsorption as a function of pH and surface loading by changing the equilibrium fluoride activity by Hiemstra and van Riemsdijk (2000)⁵⁹⁾.c. Fluoride adsorption as a function of surface loading and pH by Hiemstra and van Riemsdijk (2000)⁵⁹⁾.

認められない。ホウ酸のギブサイトへの吸着量はゲータイトよりもやや大きい。中性条件 (pH6-8) において最大吸着量を示す。ゲータイトとは異なり明瞭なイオン強度依存性を示す。

3. 酸化物表面におけるオキシ陰イオン表面錯体構造

Table 2にFe およびAl 酸化物表面に対する硫酸, セレン酸, 亜セレン酸, 亜ヒ酸, ヒ酸, リン酸, 炭酸, クロム酸, ホウ酸の分光測定 (Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy, X-ray absorption near edge structure (XANES) spectroscopy, Attenu-

ated total reflection Fourier transformation infrared (ATR-FTIR) spectroscopy, Raman spectroscopy) および表面回折分析(X-ray crystal truncation rod (CTR), X-ray Standing Wave (XSW)) により認められた表面錯体構造をまとめる。酸化物表面における陰イオンの表面錯体構造は試料の乾燥や反応溶液組成により変化することが指摘されている^{61,62)}。本レビューにおけるデータ選定の基準は湿潤条件において測定されており, pH およびイオン強度などの測定条件が明示されているものとした。表中には各測定で行われた吸着実験の条件 (pH, イオン強度, 固液比, 初期溶質濃度および表面被覆量 (surface coverage)) を併せて記述している。なお湿潤

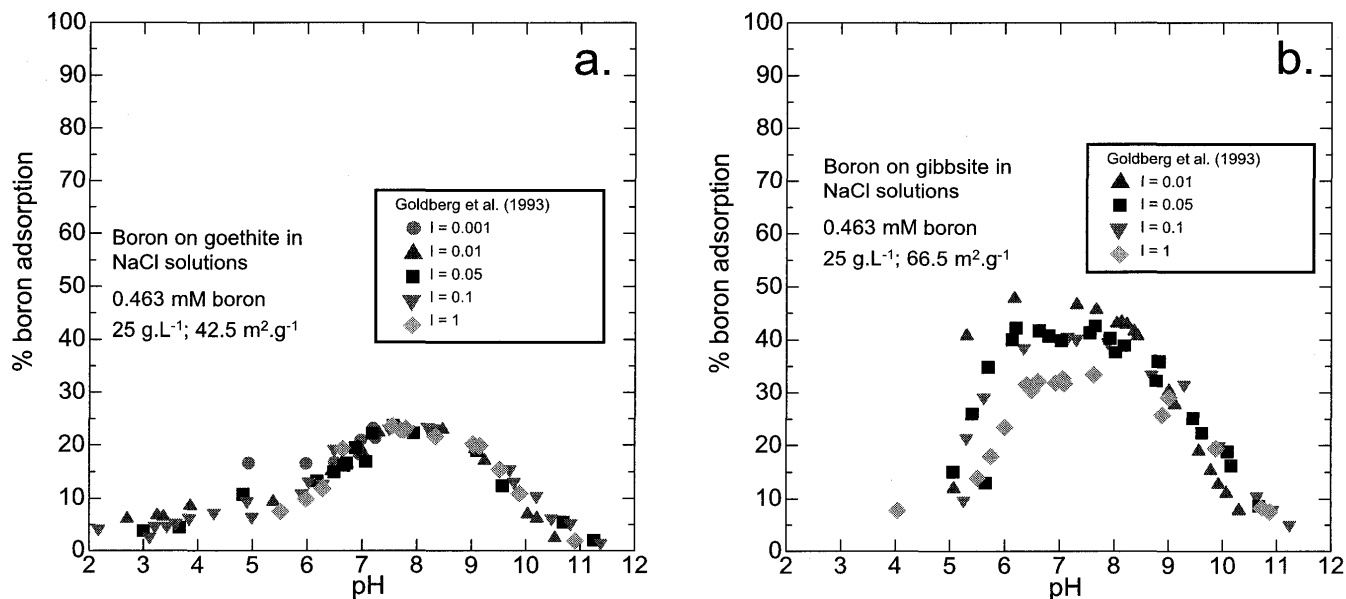


Fig. 11 Boron adsorption on goethite (a) and gibbsite (b) as a function of pH and ionic strength by Goldberg et al. (1993)⁶⁰.

条件における測定において、二つの試料作成方法がとられている。一つは分光装置の測定セル内で吸着実験を行いその場で表面錯体構造の測定を行う方法、もう一方はセル外で通常の吸着実験を行った後に遠心分離もしくはろ過により固体成分を濃縮し、得られた懸濁液もしくはペーストを用いて分光測定する方法である。双方の手法により生じる差異を厳密に議論した報告はこれまでにないが、本レビューでは前者に関しては *in-situ*、後者に関しては *ex-situ* として双方を区別した。

上記の分光測定および表面回折分析から主としてオキシ陰イオン表面錯体の結合形態、プロトン化状態および配位環境に関する情報を得ることができる (Fig. 12)。表面錯体の結合形態は主に3つに区分することができる。1つは内圏錯体型 (inner-sphere complex (IS)) であり、表面水酸基の酸素がオキシ陰イオンに含まれる酸素と共有した結合状態を示す。2つ目は外圏錯体型 (outer-sphere complex (OS)) であり、正に帯電した表面水酸基に対し、陰イオンが物理的に引き寄せられた結合状態を示す。通常外圏錯体型は陰イオンと表面水酸基の間に最低1分子の水分子が含まれる。3つ目は水素結合型であり、オキシ陰イオン中の酸素と表面水酸基の水素との水素結合による結合状態を示す。構造的には外圏錯体型と類似するが陰イオンと表面水酸基の間に水分子は含まれない。表面錯体のプロトン化状態は脱プロトン型 (nonprotonated) とモノプロトン型 (monoprotonated) の報告が認められた。脱プロトン型とは表面錯体を構成するオキシ陰イオンが水素イオンを保持していない状態であり、モノプロトン型とは一つの水素イオンを保持した状態を示す。配位環境は内圏錯体の結合形態を示すものであり今回のレビューにおいて3種類の配位環境に関する報告が認められた。1つは monodentate-mononuclear (MM) 型であり、中心金属に配位する一

つの表面水酸基とオキシ陰イオンに含まれる一つの酸素が共有された構造をとる。2つ目は bidentate-binuclear (BB) 型であり、2つの中心金属に配位するそれぞれ一つの表面水酸基に対しオキシ陰イオンの二つの酸素と共有された構造をとる。3つ目は bidentate-mononuclear (BM) 型であり、一つの金属中心に配位する二つの表面水酸基がオキシ陰イオンの二つの酸素と共有された構造をとる。外圏錯体型の場合でも表面水酸基に対してさまざまな配位環境をとることが予想されるが、今回の文献調査からはそれらを区分した報告は見つけていない。Table 2において各測定によって認められた表面錯体構造は、配位環境・プロトン化状態・結合形態の順番に記述した。たとえば「MM nonprotonated IS」は「脱プロトン型の monodentate-mononuclear 型内圏錯体」を示す。一つの測定条件において二つ以上の表面錯体構造が存在する場合、それぞれを and でつなげて記述している。たとえば、「MM nonprotonated IS and OS」の場合、「脱プロトン型の monodentate-mononuclear 型内圏錯体と外圏錯体」が存在していることを示す。一方「MM monoprotonated IS or BB nonprotonated IS」の場合、「モノプロトン型の monodentate-mononuclear 型内圏錯体もしくは脱プロトン型の bidentate-binuclear 型内圏錯体」を示す。なお「IS」のようにプロトン化状態や配位環境を特定していない記述は、「プロトン化状態と配位環境はわからないが内圏錯体である」ことを示す。

3.1 硫酸

酸化物への陰イオン吸着を対象にした ATR-FTIR 測定において、懸濁液試料を用いる場合、固液比を極端に高くしない限り十分な赤外スペクトル強度を得るのが難しい。そのため吸着実験後に遠心分離やろ過を行い固体

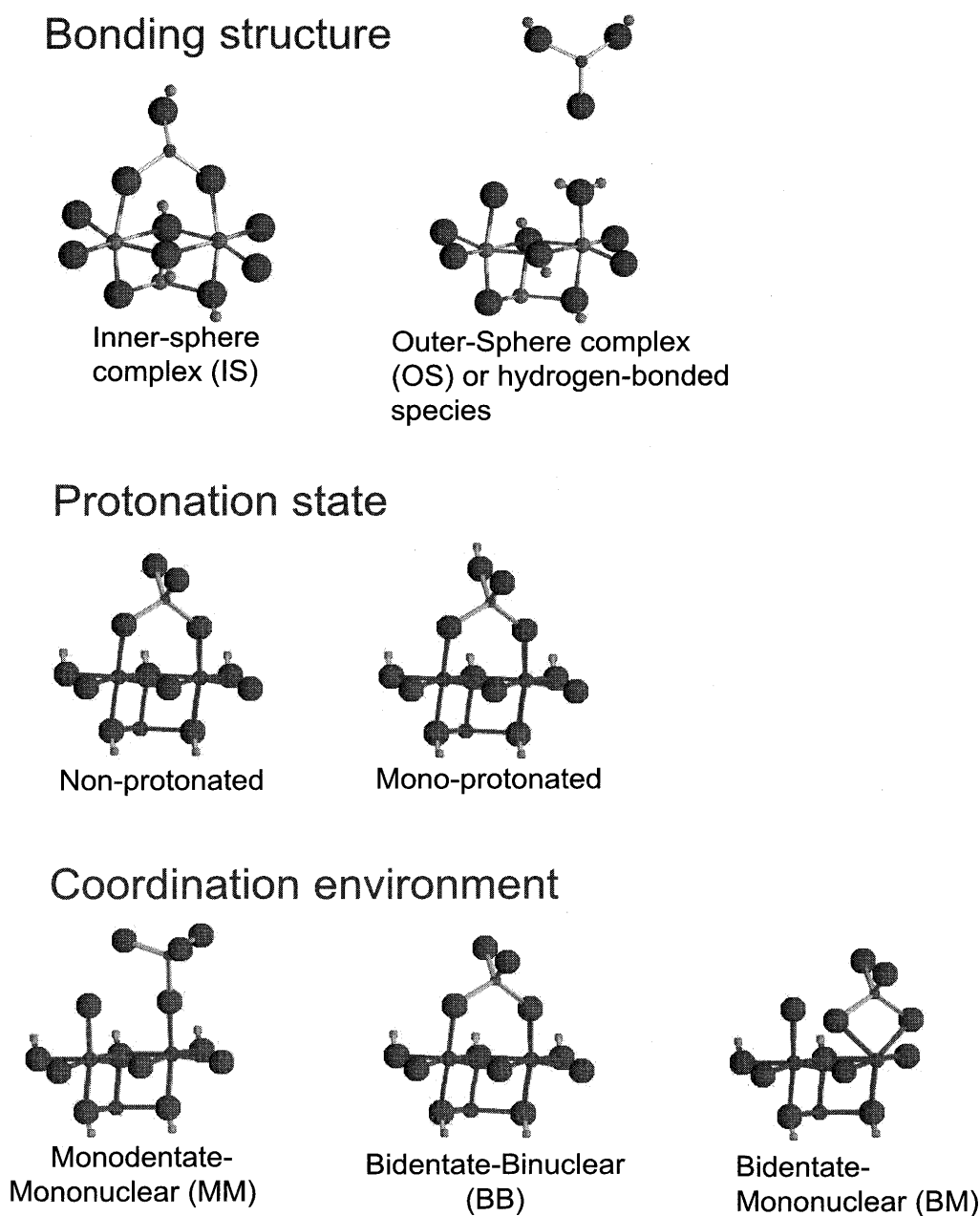


Fig. 12 Various surface complexation structures of oxyanions observed by the EXAFS, XANES, ATR-FTIR, Raman spectroscopy, CTR and XSW.

成分を濃縮してから測定する *ex-situ* 法が多くの場合用いられている (Table 2)。これに対し Hug, (1997)⁶¹⁾ は ATR 結晶上に酸化物膜を作成することで低い固液比でも十分なスペクトル強度を確保できることを示し、定量的な *in-situ* 測定に成功した。Hug, (1997)⁶¹⁾ は pH および surface loading の関数としたヘマタイトへの硫酸イオン吸着の ATR-FTIR 測定を行い、pH3から5の酸性条件では、脱プロトン MM 型の内圏錯体が優勢にあることを示した。一方 pH6以上の条件においては内圏錯体に加え外圏錯体と考えられる表面種が現れることを示した。また Hug, (1997)⁶¹⁾ は試料の乾燥プロセスによりモノプロトン MM 型内圏錯体もしくは脱プロトン BB 型内圏錯体へと変化することを示している。

Peak et al., (1999)⁶³⁾ は ATR 結晶への酸化物膜の固着に加え、FTIR の検出部にフローセルを取り付ける改良を行った。これにより反応溶液容器を装置外部に設置することが可能となり、より高いスペクトル強度を得られることに加え、反応溶液組成の厳密なコントロールも可能となった。Peak et al., (1999)⁶³⁾ は pH, surface loading およびイオン強度の関数としたゲータイトへの硫酸イオン吸着の詳細な ATR-FTIR 測定を行った。その結果、硫酸のゲータイト表面における表面錯体はプロトン型もしくは脱プロトン型の MM 型内圏錯体と外圏錯体であり、外圏錯体の寄与は pH の増加およびイオン強度の減少に伴い増加することを示した。

Wijnja and Schulthess, (2000)⁶⁴⁾ は pH の関数とした

Table. 2 Surface speciation of oxyanions on Fe and Al (hydr)oxides observed by the EXAFS, XANES, ATR-FTIR, Raman spectroscopy, CTR and XSW as function of pH, ionic strength and surface loading.

Adsorbate	Adsorbent	Surface area (m ² /g)	Method	Measurement	pH	Ionic strength	Solid conc.	adsorbate conc. (mM)	surface coverage	surface complex	Reference
sulfate	hematite	80	ATR-IR	in-situ	3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.001	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.003	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.01	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.03	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.1	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.4	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	1	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	2	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					4.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					5.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					6.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS and possibly OS	Hug, 1997 ^(a)
					7.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS and possibly OS	Hug, 1997 ^(a)
					3.6	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					<2	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS or BB nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
sulfate	goethite	63.5	ATR-IR	in-situ	3.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					4.0	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					4.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					5.0	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					5.25	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					5.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					6.0	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					7.0	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					9.0	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					3.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.005	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					3.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.01	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					3.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.025	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					3.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.1	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					3.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.25	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					3.5	0.01	0.0075 g/L (flowcell)	0.5	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
sulfate	goethite	76±3	ATR-IR	in-situ	4	0.005	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					4	0.1	0.0075 g/L (flowcell)	0.02	n.d.	MM nonprotonated or nonprotonated IS and OS	Peak et al., 1999 ^(a)
					3.4	0.011	1 g/L (flowcell)	1	n.d.	MM nonprotonated IS and OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					5.6	0.011	1 g/L (flowcell)	1	n.d.	MM nonprotonated IS and OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.4	0.011	1 g/L (flowcell)	1	n.d.	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.8	0.004-0.005	22.1 g/L	4	0.72 μmol/m ²	OS and a small fraction of IS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.9	0.004-0.005	22.1 g/L	4	0.32 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.4	0.015	32 g/L	4	n.d.	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.4	0.015	32 g/L	4	n.d.	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.0	n.d.	flowcell	0.005	n.d.	MM or BB nonprotonated IS and a hydrogen-bonded species	Paul et al., 2005 ^(a)
					3.5	0.01	30 g/L	2	1.28 μmol/m ²	OS	Hayes et al., 1987 ^(a)
					3.5	0.1	paste	n.d.	0.1 wt%	BB IS	Maneau and Chariet, 1994 ^(a)
					3.5	0.1	paste	n.d.	1.4 wt%	BB IS	Maneau and Chariet, 1994 ^(a)
					3.5	0.1	paste	n.d.	1.3 wt%	BB IS	Maneau and Chariet, 1994 ^(a)
					3.5	0.1	paste	n.d.	1.5 wt%	BB IS	Maneau and Chariet, 1994 ^(a)
selenate	goethite	76±3	Raman	ex-situ	3.3	0.004-0.006	8.7 g/L	4	2.17 μmol/m ²	MM nonprotonated IS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.2	0.006	8.7 g/L	4	1.89 μmol/m ²	MM nonprotonated IS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					5.1	0.004-0.006	8.7 g/L	4	1.07 μmol/m ²	MM nonprotonated IS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.9	0.004-0.007	8.7 g/L	4	0.40 μmol/m ²	MM nonprotonated and OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					7.0	0.004-0.008	8.7 g/L	4	n.d.	MM nonprotonated and OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					7.2	0.004-0.009	8.7 g/L	4	0.25 μmol/m ²	MM nonprotonated and OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.0	0.008-0.014	22.1 g/L	4	1.10 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.7	0.008-0.015	22.1 g/L	4	n.d.	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.0	0.013	22.1 g/L	4	0.75 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.7	0.008-0.017	22.1 g/L	4	0.55 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					7.0	0.008-0.018	22.1 g/L	4	0.44 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
selenate	goethite	76±3	Raman	ex-situ	3.3	0.004-0.006	8.7 g/L	4	2.17 μmol/m ²	MM nonprotonated IS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.2	0.006	8.7 g/L	4	1.89 μmol/m ²	MM nonprotonated IS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					5.1	0.004-0.006	8.7 g/L	4	1.07 μmol/m ²	MM nonprotonated IS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.9	0.004-0.007	8.7 g/L	4	0.40 μmol/m ²	MM nonprotonated and OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					7.0	0.004-0.008	8.7 g/L	4	n.d.	MM nonprotonated and OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					7.2	0.004-0.009	8.7 g/L	4	0.25 μmol/m ²	MM nonprotonated and OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.0	0.008-0.014	22.1 g/L	4	1.10 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					4.7	0.008-0.015	22.1 g/L	4	n.d.	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.0	0.013	22.1 g/L	4	0.75 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					6.7	0.008-0.017	22.1 g/L	4	0.55 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
					7.0	0.008-0.018	22.1 g/L	4	0.44 μmol/m ²	OS	Wijnja and Schultness, 2000 ^(a)
sulfate	hematite	80	ATR-IR	in-situ	3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.001	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.003	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.01	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.03	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.1	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.4	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	1	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	2	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					3.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					4.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					5.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					6.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS and possibly OS	Hug, 1997 ^(a)
					7.0	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS and possibly OS	Hug, 1997 ^(a)
					3.6	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)
					<2	0.01	0.01-0.02 g/L	0.02	n.d.	MM nonprotonated IS or BB nonprotonated IS	Hug, 1997 ^(a)

Adsorbate	Adsorbent	Surface area (m ² /g)	Method	Measurement	pH	ionic strength	solid conc.	adsorbate conc. (mM)	surface coverage	surface complex	Reference
selenate	HFO	250	ATR-IR	ex-situ	5.0	1	200 g/L	100	1.72 μmol/m ²	BB IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
					5.0	1	200 g/L	50	1.25 μmol/m ²	BB IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
selenate	goethite	63.5	EXAFS	ex-situ	3.5	1	10 g/L	n.d.	1.56 μmol/m ²	IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
					3.5	0.1	10 g/L	1	1.56 μmol/m ²	IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
					3.5	0.005	10 g/L	n.d.	1.56 μmol/m ²	IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
					6.0	0.1	10 g/L	1	0.50 μmol/m ²	predominantly OS and a small fraction of IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
					3.5	0.1	10 g/L	n.d.	0.78 μmol/m ²	OS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
					3.5	0.1	10 g/L	n.d.	2.50 μmol/m ²	IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
					3.5	0.1	10 g/L	n.d.	2.50 μmol/m ²	IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
selenate	hematite	14	ATR-IR	ex-situ	3.5	0.1	n.d.	0.25	n.d.	MM nonprotonated IS	Peak and Sparks, 2002 ⁽⁸⁷⁾
selenate	hematite	14	EXAFS	ex-situ	3.5	0.1	10 g/L	n.d.	0.78 μmol/m ²	IS	Peak and Sparks, 2002 ⁽⁸⁷⁾
selenate	HFO	n.d.	EXAFS	ex-situ	3.5	0.1	2.5 g/L	n.d.	0.78 μmol/m ²	IS	Peak and Sparks, 2002 ⁽⁸⁷⁾
selenate	HAO	267±11	EXAFS	ex-situ	3.5	0.01	0.5 g/L	0.1	0.72 μmol/m ²	OS (cannot ruled out formation of IS)	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
					4.5	0.01	0.5 g/L	0.1	0.72 μmol/m ²	OS (cannot ruled out formation of IS)	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
					6.0	0.01	0.5 g/L	0.1	0.70 μmol/m ²	OS (cannot ruled out formation of IS)	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
selenate	corundum	9.88±0.5	EXAFS	ex-situ	3.5	0.01	1.25 g/L	0.005	0.81 μmol/m ²	OS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
					4.5	0.01	1.25 g/L	0.005	0.79 μmol/m ²	MM IS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
					6.0	0.01	1.25 g/L	0.005	0.75 μmol/m ²	MM IS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
selenite	goethite	52	EXAFS	in-situ	5.6	0.01	30 g/L	2	1.28 μmol/m ²	BB IS	Hayes et al., 1987 ⁽⁶⁵⁾
					2.5	0.01	30 g/L	5	3.21 μmol/m ²	BB IS	Hayes et al., 1987 ⁽⁶⁵⁾
selenite	trans. alumina	200	EXAFS	in-situ	5.2	0.01	0.43 g/L	0.1	1.2 μmol/m ²	no aluminum second neighbors	Papellis et al., 1995 ⁽⁶⁹⁾
					5.2	0.01	0.43 g/L	1	4.6 μmol/m ²	no aluminum second neighbors	Papellis et al., 1995 ⁽⁶⁹⁾
selenite	trans. alumina	110	EXAFS	in-situ	5.5	0.01	0.77 g/L	0.1	1.1 μmol/m ²	MM IS	Papellis et al., 1995 ⁽⁶⁹⁾
					5.5	0.01	0.77 g/L	1	2.2 μmol/m ²	no aluminum second neighbors	Papellis et al., 1995 ⁽⁶⁹⁾
selenite	corundum	15	EXAFS	in-situ	5.1	0.01	5.7 g/L	0.1	1.1 μmol/m ²	MM IS	Papellis et al., 1995 ⁽⁶⁹⁾
					5.0	0.01	5.7 g/L	1	3.1 μmol/m ²	no aluminum second neighbors	Papellis et al., 1995 ⁽⁶⁹⁾
selenite	gibbsite	11	EXAFS	in-situ	5.2	0.01	7.7 g/L	0.1	1.1 μmol/m ²	no aluminum second neighbors	Papellis et al., 1995 ⁽⁶⁹⁾
					5.1	0.01	7.7 g/L	1	3.1 μmol/m ²	no aluminum second neighbors	Papellis et al., 1995 ⁽⁶⁹⁾
selenite	HFO	250	ATR-IR	ex-situ	5.0	1	200 g/L	500	5.53 μmol/m ²	MM or BB IS	Su and Suarez, 2000 ⁽⁸⁾
selenite	HAO	267±11	EXAFS	ex-situ	4.5	0.01	0.5 g/L	0.1	0.68 μmol/m ²	BB IS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
					6.0	0.01	0.5 g/L	0.1	0.70 μmol/m ²	BB IS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
					8.0	0.01	0.5 g/L	0.1	0.71 μmol/m ²	BB IS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
selenite	HAO	267±11	XANES	ex-situ	4.5	0.01	0.5 g/L	0.1	0.68 μmol/m ²	existence of OS in addition to IS observed in EXAFS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
					6.0	0.01	0.5 g/L	0.1	0.70 μmol/m ²	existence of OS in addition to IS observed in EXAFS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
					8.0	0.01	0.5 g/L	0.1	0.71 μmol/m ²	existence of OS in addition to IS observed in EXAFS	Peak, 2006 ⁽⁶⁸⁾
selenite	HAO	122.6	EXAFS	ex-situ	4.5	0.01	1 g/L	0.025	0.77 μmol/m ²	BB IS	Peak et al., 2006 ⁽⁷⁰⁾
selenite	HAO	122.6	XANES	ex-situ	4.5	0.01	1 g/L	0.025	0.77 μmol/m ²	existence of OS in addition to IS observed in EXAFS	Peak et al., 2006 ⁽⁷⁰⁾
selenite	hematite	(100) surface	XSW	in-situ	4	0.01	n.d.	0.1	n.d.	BB IS	Catalano et al., 2006 ⁽⁷¹⁾
					4	0.01	n.d.	0.01	n.d.	BB IS	Catalano et al., 2006 ⁽⁷¹⁾
arsenite	goethite	45	EXAFS	ex-situ	7.2	0.001	2.5 g/L	0.267	2.04 μmol/m ²	BB IS	Manning et al., 1998 ⁽⁷²⁾
					7.4	0.001	2.5 g/L	0.533	2.71 μmol/m ²	BB IS	Manning et al., 1998 ⁽⁷²⁾
					7.4	0.001	2.5 g/L	1.33	4.37 μmol/m ²	BB IS	Manning et al., 1998 ⁽⁷²⁾
					6.4	0.001	2.5 g/L	0.267	1.87 μmol/m ²	BB IS	Manning et al., 1998 ⁽⁷²⁾
					8.6	0.001	2.5 g/L	0.267	1.92 μmol/m ²	BB IS	Manning et al., 1998 ⁽⁷²⁾
arsenite	YAl ₂ O ₃	90.1	EXAFS	ex-situ	8	0.01	5 g/L	0.7	0.9 μmol/m ²	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁷⁾
					8	0.8	5 g/L	0.7	0.7 μmol/m ²	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁷⁾
					5.5	0.01	5 g/L	0.7	0.7 μmol/m ²	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁷⁾
					5.5	0.8	5 g/L	0.7	0.6 μmol/m ²	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁷⁾

Adsorbate	Adsorbent	Surface area (m ² /g)	Method	Measurement	pH	Ionic strength	Solid conc.	adsorbate conc. (mM)	surface coverage	surface complex	Reference
arsenite	YAlO ₃	90.1	XANES	ex-situ	8	0.01	5 g/L	0.7	0.9 μmol/m ²	existence of OS (34%) in addition to IS (66%) observed in EXAFS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					8	0.8	5 g/L	0.7	0.7 μmol/m ²	predominantly IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					5.5	0.01	5 g/L	0.7	0.7 μmol/m ²	predominantly IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					5.5	0.8	5 g/L	0.7	0.6 μmol/m ²	predominantly IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
arsenite	goethite	20	EXAFS	ex-situ	5.5-6.5	n.d.	10 g/L	0.08	0.20 μmol/m ²	BB IS	Farquhar et al., 2002 ⁽²³⁾
arsenite	lepidocrocite	70-80	EXAFS	ex-situ	5.5-6.5	n.d.	10 g/L	0.08	0.06 μmol/m ²	BB IS	Farquhar et al., 2002 ⁽²³⁾
arsenite	HFO	n.d.	ATR-IR	in-situ	n.d.	0.01	n.d.	n.d.	0.267 mol/kg	OS or MM IS	Voegelin and Hug, 2003 ⁽²⁴⁾
arsenate	HFO	n.d.	EXAFS	ex-situ	8.0±0.2	0.1	0.005 mmol(Fe)/L	n.d.	0.001 (As/Fe)	BB IS and MM IS	Waychunas et al., 1993 ⁽²⁵⁾
					8.0±0.2	0.1	0.005 mmol(Fe)/L	n.d.	0.01 (As/Fe)	BB IS and MM IS	Waychunas et al., 1993 ⁽²⁵⁾
					8.0±0.2	0.1	0.005 mmol(Fe)/L	n.d.	0.05 (As/Fe)	BB IS and MM IS	Waychunas et al., 1993 ⁽²⁵⁾
					8.0±0.2	0.1	0.005 mmol(Fe)/L	n.d.	0.10 (As/Fe)	BB IS and MM IS	Waychunas et al., 1993 ⁽²⁵⁾
arsenate	goethite	50	EXAFS	ex-situ	8.0±0.2	0.1	30 g/L	5	7x 10 ⁻³ (As/Fe)	BB IS	Waychunas et al., 1993 ⁽²⁵⁾
					8.0±0.2	0.1	30 g/L	n.d.	1.5 x 10 ⁻² (As/Fe)	BB IS and MM IS	Waychunas et al., 1993 ⁽²⁵⁾
arsenate	lepidocrocite	140	EXAFS	ex-situ	8.0±0.2	0.1	30 g/L	5	1.5 x 10 ⁻² (As/Fe)	BB IS	Waychunas et al., 1993 ⁽²⁵⁾
arsenate	akaganite	54	EXAFS	ex-situ	8.0±0.2	0.1	30 g/L	5	1.5 x 10 ⁻² (As/Fe)	BB IS	Waychunas et al., 1993 ⁽²⁵⁾
arsenate	goethite	50	EXAFS	ex-situ	9.0	0.1	10 g/L	1	5.4 x 10 ⁻³ (As/Fe)	BB IS and MM IS	Fendorf et al., 1997 ⁽²⁶⁾
					8.0	0.1	10 g/L	1	7.1 x 10 ⁻² (As/Fe)	BB IS and MM IS	Fendorf et al., 1997 ⁽²⁶⁾
					6.0	0.1	10 g/L	1	8.9 x 10 ⁻² (As/Fe)	BB IS and MM IS and a small fraction of BM IS	Fendorf et al., 1997 ⁽²⁶⁾
arsenate	YAlO ₃	90.1	EXAFS	ex-situ	10	0.8	5 g/L	0.7	not reported	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					8	0.01	5 g/L	0.7	0.8 μmol/m ²	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					8	0.8	5 g/L	0.7	0.8 μmol/m ²	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					4	0.01	5 g/L	0.7	1.3 μmol/m ²	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					4	0.8	5 g/L	0.7	1.3 μmol/m ²	BB IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
arsenate	YAlO ₃	90.1	XANES	ex-situ	10	0.8	5 g/L	0.7	n.d.	predominantly IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					8	0.01	5 g/L	0.7	0.8 μmol/m ²	predominantly IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					8	0.8	5 g/L	0.7	0.8 μmol/m ²	predominantly IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					4	0.01	5 g/L	0.7	1.3 μmol/m ²	predominantly IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
					4	0.8	5 g/L	0.7	1.3 μmol/m ²	predominantly IS	Arai et al., 2001 ⁽⁴⁷⁾
arsenate	HFO	n.d.	ATR-IR	in-situ	6.6	n.d.	n.d.	1	n.d.	different from aqueous arsenate	Roddick-Lanzilotta et al., 2002 ⁽⁷¹⁾
arsenate	goethite	20	EXAFS	ex-situ	5.5-6.5	n.d.	10 g/L	0.08	0.26 μmol/m ²	BB IS	Farquhar et al., 2002 ⁽²³⁾
arsenate	lepidocrocite	70 to 80	EXAFS	ex-situ	5.5-6.5	n.d.	10 g/L	0.08	0.08 μmol/m ²	BB IS	Farquhar et al., 2002 ⁽²³⁾
arsenate	HFO	n.d.	ATR-IR	in-situ	4.0-12	0.01	1.2 to 2.4 g/L	0.1 to 1.8	0.0067 to 0.267 mol/kg	same IS complex at any pH and surface coverage	Voegelin and Hug, 2003 ⁽²⁴⁾
arsenate	goethite	34x3	EXAFS	ex-situ	4.0	0.1	1.35 g/L	0.053	2.8 x 10 ⁻³ (As/Fe)	BB IS	Sherman and Randall, 2003 ⁽⁷⁸⁾
arsenate	lepidocrocite	88x3	EXAFS	ex-situ	7.0	0.1	1.35 g/L	0.045	2.8 x 10 ⁻³ (As/Fe)	BB IS	Sherman and Randall, 2003 ⁽⁷⁸⁾
arsenate	hematite	20x3	EXAFS	ex-situ	4.0	0.1	1.35 g/L	0.053	3.1 x 10 ⁻³ (As/Fe)	BB IS	Sherman and Randall, 2003 ⁽⁷⁸⁾
arsenate	ferrhydrite	n.d.	EXAFS	ex-situ	4.0	0.1	5 g/L	0.17	3.3 x 10 ⁻² (As/Fe)	BB IS	Sherman and Randall, 2003 ⁽⁷⁸⁾
					4.0	0.1	5 g/L	0.83	1.6 x 10 ⁻² (As/Fe)	BB IS	Sherman and Randall, 2003 ⁽⁷⁸⁾
arsenate	hematite	56	EXAFS	ex-situ	8.0	0.01	4 g/L	0.5	0.83 μmol/m ²	BM IS and BB IS	Arai et al., 2004 ⁽⁷⁹⁾
					8.0	0.01	8 g/L	0.3	0.45 μmol/m ²	BM IS and BB IS	Arai et al., 2004 ⁽⁷⁹⁾
					6.1	0.01	8 g/L	1.5	1.83 μmol/m ²	BM IS and BB IS	Arai et al., 2004 ⁽⁷⁹⁾
					4.5	0.01	4 g/L	0.5	1.75 μmol/m ²	BM IS and BB IS	Arai et al., 2004 ⁽⁷⁹⁾
					4.5	0.01	4 g/L	1.5	3.10 μmol/m ²	BM IS and BB IS	Arai et al., 2004 ⁽⁷⁹⁾
					4.5	0.01	8 g/L	0.7	2.62 μmol/m ²	BM IS and BB IS	Arai et al., 2004 ⁽⁷⁹⁾
					4.5	0.01	8 g/L	0.5	2.23 μmol/m ²	BM IS and BB IS	Arai et al., 2004 ⁽⁷⁹⁾
arsenate	hematite	(001) surface	CTR	ex-situ	5.0	n.d.	n.d.	0.1	-0.6 μmol/m ²	BM IS (71%) and BB IS (29%)	Waychunas et al., 2005 ⁽⁸⁰⁾
		(012) surface			5.0	n.d.	n.d.	0.1	-0.6 μmol/m ²	BM IS (78%) and BB IS (22%)	Waychunas et al., 2005 ⁽⁸⁰⁾

Adsorbate	Adsorbent	Surface area (m ² /g)	Method	Measurement	pH	ionic strength	solid conc.	adsorbate conc. (mM)	surface coverage	surface complex	Reference
arsenate	hematite	81	XSW	in-situ	5.0	0.01	n.d.	0.1	n.d.	BB IS (75%) and OS (25%)	Catalano et al., 2007 ⁽⁴¹⁾
					3.6	0.01	-60 g/L	11.4	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
					4.2	0.01	-60 g/L	11.4	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
					4.5	0.01	-60 g/L	11.4	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
					5.2	0.01	-60 g/L	11.4	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
					5.5	0.01	-60 g/L	11.4	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
					6	0.01	-60 g/L	11.4	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
					6.5	0.01	-60 g/L	11.4	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
					3.6	0.01	-60 g/L	9	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
					4.2	0.01	-60 g/L	9	n.d.	BB monoprotonated IS and BB nonprotonated IS	Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990 ⁽⁴²⁾
phosphate	HFO	280	ATR-IR	ex-situ	4	0.1	1 g/L	0.1	n.d.	BB monoprotonated IS	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					5	0.1	1 g/L	0.1	n.d.	BB monoprotonated IS	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					6	0.1	1 g/L	0.1	n.d.	BB monoprotonated IS	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					7.5	0.1	1 g/L	0.1	n.d.	BB monoprotonated IS and a small fraction of another species	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					8.2	0.1	1 g/L	0.1	n.d.	BB monoprotonated IS and a small fraction of another species	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					9	0.1	1 g/L	0.1	n.d.	BB monoprotonated IS and a small fraction of another species	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					7.5	0.1	1 g/L	0.3	n.d.	BB monoprotonated IS and a small fraction of another species	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					7.5	0.1	1 g/L	0.5	n.d.	BB monoprotonated IS and a small fraction of another species	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					7.5	0.1	1 g/L	0.64	n.d.	BB monoprotonated IS and a small fraction of another species	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					4	0.1	1 g/L	0.3	n.d.	BB monoprotonated IS	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
phosphate	goethite	57	ATR-IR	in-situ	4	0.1	1 g/L	0.5	n.d.	BB monoprotonated IS	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					4	0.1	1 g/L	0.7	n.d.	BB monoprotonated IS	Arai and Sparkes, 2001 ⁽⁴³⁾
					9	0.1	n.d.	0.06	n.d.	BB nonprotonated IS and a small fraction of unidentified species	Luego et al., 2006 ⁽⁴⁴⁾
					7.5	0.1	n.d.	0.06	n.d.	BB nonprotonated IS and a small fraction of unidentified species	Luego et al., 2006 ⁽⁴⁴⁾
					4.5	0.1	n.d.	0.06	n.d.	BB nonprotonated IS and a BB nonprotonated IS	Luego et al., 2006 ⁽⁴⁴⁾
					8.6	0.01	flowcell	0.025	n.d.	MM monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					7.5	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					7.0	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					6.4	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					5.9	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
phosphate	hematite	56	ATR-IR	in-situ	5.4	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					4.8	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					4.0	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					3.5	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					4.5	0.01	flowcell	0.005	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					4.5	0.01	flowcell	0.01	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					4.5	0.01	flowcell	0.025	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					4.5	0.01	flowcell	0.05	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					4.5	0.01	flowcell	0.5	n.d.	BB monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾
					9.0	0.01	flowcell	0.005	n.d.	MM monoprotonated IS and MM nonprotonated IS	Elzinga and Sparks, 2007 ⁽⁴⁴⁾

Adsorbate	Adsorbent	Surface area (m ² /g)	Method	Measurement	pH	ionic strength	solid conc.	adsorbate conc. (mM)	surface coverage	surface complex	Reference
carbonate	HAO	n.d.	ATR-IR	ex-situ	4.1	0.01 M NaHCO ₃	100 g/L	10	0.051 mol/kg	MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					4.3	0.1 M NaHCO ₃	100 g/L	100	0.26 mol/kg	MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					7.8	1 M NaHCO ₃	100 g/L	1000	0.89 mol/kg	MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					4.2	0.01 M Na ₂ CO ₃	100 g/L	10	0.058 mol/kg	MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
carbonate	HFO	n.d.	ATR-IR	ex-situ	6.0	0.1 M Na ₂ CO ₃	100 g/L	100	0.52 mol/kg	MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					4.0	0.01 M NaHCO ₃	100 g/L	10	0.074 mol/kg	MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					7.0	0.1 M NaHCO ₃	100 g/L	100	0.38 mol/kg	MM nonprotonated IS and MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					8.0	1 M NaHCO ₃	100 g/L	1000	1.1 mol/kg	MM nonprotonated IS and MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
carbonate	goethite	70	ATR-IR	ex-situ	6.2	0.03 M Na ₂ CO ₃	100 g/L	30	0.18 mol/kg	MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					9.5	0.1 M Na ₂ CO ₃	100 g/L	100	0.31 mol/kg	MM nonprotonated IS and MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					10.5	1 M Na ₂ CO ₃	100 g/L	1000	0.81 mol/kg	MM nonprotonated IS and MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
					5.4	0.1	25 g/L	1000	0.81 mol/kg	MM nonprotonated IS	Su and Suarez, 1997 ⁽⁴⁵⁾
carbonate	goethite	76±3	ATR-IR	in-situ	9.2	0.01	25 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	MM nonprotonated IS	Villalobos and Leckie, 2001 ⁽⁴⁶⁾
					7.8	0.01	25 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	MM nonprotonated IS	Villalobos and Leckie, 2001 ⁽⁴⁶⁾
					7.2	0.01	25 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	MM nonprotonated IS	Villalobos and Leckie, 2001 ⁽⁴⁶⁾
					5.4	0.01	25 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	MM nonprotonated IS	Villalobos and Leckie, 2001 ⁽⁴⁶⁾
carbonate	hematite	35.4	ATR-IR	ex-situ	6.47 (pD)	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					7.91 (pD)	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					5.07 (pD)	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					4.05 (pD)	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
carbonate	hematite	32.8	ATR-IR	ex-situ	8.05 (pD)	0.1	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					5.03 (pD)	0.1	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					8.00	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					6.38	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
chromate	goethite	50	EXAFS	ex-situ	5.00	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					4.97	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					4.00	no control	0.8 g/L	atm. P CO ₂	n.d.	BB nonprotonated IS and OS/Hydrogen bonded species	Bargar et al., 2005 ⁽⁴⁸⁾
					6.0	0.1	10 g/L	2	1.3 x 10 ⁻² (Cr/Fe)	BB IS and MM IS	Fendorf et al., 1997 ⁽⁷⁶⁾
boron	HFO	255	ATR-IR	in-situ	6.0	0.1	10 g/L	3	2.1 x 10 ⁻² (Cr/Fe)	BB IS, MM IS and small fraction of BM IS	Fendorf et al., 1997 ⁽⁷⁶⁾
					5.0	0.1	10 g/L	5	3.6 x 10 ⁻² (Cr/Fe)	BB IS, MM IS and small fraction of BM IS	Fendorf et al., 1997 ⁽⁷⁶⁾
					6.5	0.01	flowcell	0.05	n.d.	OS, MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					6.5	0.01	flowcell	0.1	n.d.	OS, MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
boron	HFO	255	ATR-IR	in-situ	6.5	0.01	flowcell	0.5	n.d.	OS, MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					6.5	0.01	flowcell	1	n.d.	OS, MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					9.4	0.01	flowcell	0.05	n.d.	MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					9.4	0.01	flowcell	0.1	n.d.	MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
boron	HFO	255	ATR-IR	in-situ	9.4	0.01	flowcell	0.25	n.d.	MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					9.4	0.01	flowcell	0.5	n.d.	MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					9.4	0.01	flowcell	1	n.d.	MM trigonal IS and MM tetrahedral IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					10.4	0.01	flowcell	0.05	n.d.	MM trigonal IS, MM tetrahedral IS and BB IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
boron	HFO	255	ATR-IR	in-situ	10.4	0.01	flowcell	0.1	n.d.	MM trigonal IS, MM tetrahedral IS and BB IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					10.4	0.01	flowcell	0.25	n.d.	MM trigonal IS, MM tetrahedral IS and BB IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					10.4	0.01	flowcell	0.5	n.d.	MM trigonal IS, MM tetrahedral IS and BB IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾
					10.4	0.01	flowcell	1	n.d.	MM trigonal IS, MM tetrahedral IS and BB IS	Peak et al., 2003 ⁽⁴⁹⁾

ゲータイトへの硫酸イオン吸着のその場 ATR-FTIR 測定を行い, Peak et al., (1999)⁶³⁾ と同様に, 低 pH 条件では MM 型の内圏錯体が優勢である一方, 高 pH では外圏錯体が優勢になることを示した。

Wijnja and Schulthess, (2000)⁶⁴⁾ は *ex-situ* 条件において pH の関数とした γ - Al_2O_3 への硫酸イオン吸着の Raman 分光および ATR-IR 測定を行った。その結果, 吸着した硫酸イオンはほとんどの条件において外圏錯体型を形成することを示した。

Paul et al., (2005)⁶²⁾ は Peak et al., (1999)⁶³⁾ とほぼ同様の測定方法により, ヘマタイトへの硫酸イオン吸着の ATR-FTIR 測定を行った。Paul et al., (2005)⁶²⁾ は分子シミュレーションによる IR スペクトルの頻度計算と実験結果との比較から表面錯体構造の同定を行い, 酸性条件において硫酸イオンは脱プロトン型の MM もしくは BB 型の内圏錯体および水素結合型表面錯体を生成することを示した。

以上をまとめると, アルミニウム酸化物において硫酸イオンは外圏錯体として吸着する。鉄酸化物 (ゲータイト・ヘマタイト・HFO) には内圏錯体および外圏錯体 (水素結合型を含む) として吸着する。内圏錯体は MM 型とする報告が多い。外圏錯体の相対的な寄与は低 pH および高イオン強度条件で増加する。

3.2 セレン酸

Hayes et al., (1987)⁶⁵⁾ は酸性条件 (pH 3.5) においてゲータイトへのセレン酸イオン吸着の EXAFS 測定を行い, セレン酸イオンはゲータイト表面に外圏錯体として吸着することを示した。一方 Manceau and Charlet, (1994)⁶⁶⁾ は Hayes et al., (1987)⁶⁵⁾ の実験と類似した pH 条件において EXAFS 測定を行い, セレン酸イオンは BB 型の内圏錯体を構成すると反論している。

Wijnja and Schulthess, (2000)⁶⁴⁾ は pH の関数としたゲータイトへのセレン酸吸着の Raman 分光測定を行い, 硫酸イオンと同様に, 酸性条件においては脱プロトン型 MM 内圏錯体が優勢である一方, pH の増加にともない外圏錯体が現れることを示した。また Wijnja and Schulthess, (2000)⁶⁴⁾ は pH の関数とした γ - Al_2O_3 へのセレン酸イオン吸着の Raman 分光測定を行い, 硫酸イオンと同様にどのような溶液条件においても外圏錯体型が優勢であることを示した。

Su and Suarez, (2000)³⁸⁾ は HFO へのセレン酸吸着の ATR-IR 分光測定を行い, 表面錯体は BB 型内圏錯体であることを示している。

Peak and Sparks, (2002)⁶⁷⁾ は pH, イオン強度および surface loading の関数としたゲータイトへのセレン酸イオン吸着の EXAFS 測定を行った。その結果, 低 pH および高いイオン強度条件においては内圏錯体が優勢である一方, 高 pH および低いイオン強度条件において外圏錯体が優勢となることを示した。Peak and Sparks, (2002)⁶⁷⁾ は以上の実験結果に基づき Hayes et al., (1987)⁶⁵⁾ と

Manceau and Charlet, (1994)⁶⁶⁾ に示される表面錯体構造の不一致は双方の実験におけるイオン強度条件の差異によるものと述べている。また Peak and Sparks, (2002)⁶⁷⁾ は $I = 0.1$, pH3.5 の条件においてヘマタイトおよび HFO へのセレン酸イオンのゲータイトへの EXAFS 測定を行い, 表面錯体は内圏錯体に卓越することを示している。Peak and Sparks, (2002)⁶⁷⁾ はヘマタイトの ATR-IR 測定を併せて行い, 認められた内圏錯体は脱プロトン MM 型であることを示している。

Peak, (2006)⁶⁸⁾ は pH の関数とした HAO およびコランダムへのセレン酸イオン吸着の EXAFS 測定を行った。その結果, セレン酸は溶液の pH にかかわらず HAO に対しては外圏錯体を構成すること。コランダムに対しては低 pH 条件を除き MM 型の内圏錯体を構成することを示した。なお低 pH 条件では外圏錯体を構成するが, これは低 pH 条件においてコランダムが HAO に変質した結果を反映しているかもしれないと述べている。

以上をまとめると, セレン酸は HAO および γ - Al_2O_3 に対しては外圏錯体を作り結合する。コランダムに対しては MM 型の内圏錯体を構成する。ゲータイトに対しては内圏錯体および外圏錯体を形成し, 硫酸イオンと同様に優勢な表面錯体は pH やイオン強度によって変化する。ヘマタイトおよび HFO に対しては内圏錯体のみが報告されている。なお鉄酸化物表面に対する内圏錯体の配位環境は MM 型と BB 型の双方が認められている。

3.3 亜セレン酸

Hayes et al., (1987)⁶⁵⁾ は pH5.6 と 2.5 の条件においてゲータイトへの亜セレン酸吸着の EXAFS 測定を行い, いずれの条件でも BB 型の内圏錯体を構成することを示した。Papelis et al., (1995)⁶⁹⁾ は pH5 から 5.5 の条件においてイオン強度の関数とした遷移アルミナ, コランダムおよびギブサイトに対する亜セレン酸吸着の EXAFS 測定を行った。その結果, 低いイオン強度条件において遷移アルミナとコランダムには MM 型の内圏錯体が認められたが, 他の測定では近接アルミニウムの存在を示す結果が得られなかった。

Su and Suarez, (2000)³⁸⁾ は HFO への亜セレン酸吸着の ATR-IR 分光測定を行い, 表面錯体構造は MM もしくは BB 型内圏錯体であることを示している。

Peak et al., (2006)⁷⁰⁾ および Peak, (2006)⁶⁸⁾ は pH, イオン強度および surface loading の関数とした HAO への亜セレン酸吸着の EXAFS 測定を行った。その結果, いずれの条件においても表面錯体は BB 型の内圏錯体であることを示している。ただし Peak et al., (2006)⁷⁰⁾ は XANES による同一試料の分析から, 内圏錯体に加えて外圏錯体も存在していることを示している。

Catalano et al., (2006)⁷¹⁾ はヘマタイト (100) 面における亜セレン酸の吸着構造解析を XSW 法により行い, 亜セレン酸の表面錯体構造は BB 型内圏錯体であること

を示した。

以上をまとめると、亜セレン酸の酸化物における表面錯体は Papelis et al., (1995)⁶⁹⁾ による Al 酸化物および Peak et al., (2006)⁷⁰⁾ による HAO に対する検討において外圏錯体の存在が示唆されるものの、それ以外の報告では内圏錯体の生成を支持している。内圏錯体の配位環境は酸化物種により MM 型もしくは BB 型が報告されている。

3.4 亜ヒ酸

Manning et al., (1998)⁷²⁾ は pH6.4-8.6, イオン強度 $I = 0.001$ の条件において surface loading の関数としてゲータイトへの亜ヒ酸吸着の EXAFS 測定を行い、いずれの条件においても BB 型内圏錯体を構成することを示した。また Farquhar et al., (2002)⁷³⁾ は中性 pH においてゲータイトおよびレピドクロサイトに対する亜ヒ酸吸着の EXAFS 測定から、いずれの場合も亜ヒ酸は BB 型内圏錯体を構成することを示した。

Arai et al., (2001)⁴⁷⁾ は pH およびイオン強度の関数とした $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ への亜ヒ酸吸着の XANES 測定から、低イオン強度・高 pH の条件において外圏錯体の寄与が現れるものの、それ以外の条件では内圏錯体が優位であることを示した。また EXAFS 測定から内圏錯体の配位環境は BB 型であることを示した。

一方 Voegelin and Hug, (2003)⁷⁴⁾ は HFO への亜ヒ酸吸着の ATR-FTIR 測定を行い、亜ヒ酸は BB 型よりも弱い結合である外圏錯体もしくは MM 型内圏錯体であると推測している。

以上をまとめると、XAFS 結果から亜ヒ酸はゲータイト・レピドクロサイト・ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に対して BB 型の内圏錯体として優勢に吸着する。ただし低イオン強度・高 pH の条件において $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ では外圏錯体の存在が示唆されている。一方 ATR-FTIR 測定では亜ヒ酸の HFO への吸着は外圏錯体もしくは MM 型内圏錯体をつくることが推測されている。

3.5 ヒ酸

Waychunas et al., (1993)⁷⁵⁾ は pH8, イオン強度 $I = 0.1$ の条件において surface loading の関数として HFO へのヒ酸吸着の EXAFS 測定を行った。得られたスペクトルの解析から、ヒ酸は HFO に対して MM 型および BB 型の内圏錯体を形成することを示した。また BB 型内圏錯体に対し、MM 型内圏錯体の相対的な寄与は surface loading の減少に伴い増加することを示した。Waychunas et al., (1993)⁷⁵⁾ はゲータイト、レピドクロサイト、アカガネアイトに対してもヒ酸吸着の EXAFS 測定を行い、ゲータイトでは HFO と同様に低い surface loading 条件において MM 型内圏錯体が現れるものの、それ以外では優勢な表面錯体は BB 型内圏錯体であることを示した。

Fendorf et al., (1997)⁷⁶⁾ はイオン強度および surface

loading 一定の条件において pH の関数とした HFO へのヒ酸吸着の EXAFS 測定を行った。その結果いずれの条件においても BB 型と MM 型内圏錯体が優勢に存在し、表面被覆量が高い（同時に pH が低い）条件のみににおいて BM 型の内圏錯体の生成が認められることを示した。なお MM 型内圏錯体の BB 型錯体に対する相対的な寄与は表面被覆量の増加（同時に pH の減少）に伴い増加することを示した。

Arai et al., (2001)⁴⁷⁾ は pH およびイオン強度の関数とした $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ へのヒ酸吸着の EXAFS および XANES 測定から、いずれの条件においても BB 型内圏錯体が優勢であることを示した。

Roddick-Lanzilotta et al., (2002)⁷⁷⁾ は pH 中性条件において HFO へのヒ酸吸着の ATR-FTIR 測定を行い、吸着したヒ酸は水溶液中のヒ酸イオンとは異なる化学形態であることを示している。Voegelin and Hug, (2003)⁷⁴⁾ は幅広い pH および surface loading 条件において HFO へのヒ酸吸着の ATR-FTIR 測定を行い、いずれの条件においても同一タイプの内圏錯体を形成することを示した。

Farquhar et al., (2002)⁷³⁾ および Sherman and Randall, (2003)⁷⁸⁾ は酸性から中性条件においてゲータイト、レピドクロサイト、ヘマタイトおよび HFO に対するヒ酸吸着の EXAFS 測定を行い、いずれの場合もヒ酸は BB 型内圏錯体を形成することを示した。

Arai et al., (2004)⁷⁹⁾ は一定イオン強度条件において pH および surface loading の関数としてヘマタイトに対するヒ酸吸着の EXAFS 測定を行った。その結果いずれの条件においてもヒ酸は BB 型と BM 型内圏錯体としてヘマタイト表面へ吸着することを示した。

Waychunas et al., (2005)⁸⁰⁾ は CTR と grazing incidence-EXAFS を組み合わせ、ヘマタイト (001) および (012) 面におけるヒ酸表面錯体の構造解析を行った。その結果ヒ酸の表面錯体は BM 型と BB 型内圏錯体であることを示した。

一方 Catalano et al., (2007)⁸¹⁾ は XSW によりヘマタイト (001) 面のヒ酸表面錯体の構造解析を行い、存在する表面錯体は BM 型の内圏錯体と外圏錯体であることを示している。

以上をまとめると、酸化物へのヒ酸の表面錯体は Catalano et al., (2007)⁸¹⁾ による最近の報告を除き内圏錯体型のみが報告されている。内圏錯体の配位環境は BB 型であるとする報告が大多数であるが、MM 型や BM 型も報告されている。

3.6 リン酸

Tejedor-Tejedor and Anderson, (1990)⁸²⁾ は一定イオン強度条件において pH および surface loading の関数としたゲータイトに対するリン酸イオン吸着の ATR-FTIR 測定を行った。その結果リン酸の表面錯体はモノプロトン BB 型、脱プロトン BB 型および脱プロトン

MM 型の 3 種類の内圏錯体であることを示した。これらの表面錯体は pH および surface coverage の変化に伴い相対的な寄与が変化し、低 pH 条件においてはモノプロトン型 BB が、中性では脱プロトン型 BB、高 pH 条件では脱プロトン MM 型が優勢となることを示した。また MM 型の寄与は surface coverage の減少によっても増加することを示した。

Arai and Sparks, (2001)⁵³⁾ は一定イオン強度条件において pH および surface loading の関数とした HFO に対するリン酸イオン吸着の ATR-FTIR 測定を行い、ほぼ Tejedor-Tejedor and Anderson, (1990)⁸²⁾ と一致する結果を得た。すなわち酸性条件においてはモノプロトン型 BB 型の内圏錯体が優勢であり、中性条件においては脱プロトン型 BB 型の内圏錯体が優勢となる。一方高 pH 条件において異なる構造の表面錯体が現れることを指摘し、これは支持電解質中のナトリウムイオンをひきつけた脱プロトン BB 内圏錯体もしくは脱プロトン MM 内圏錯体であると推測している。

Luengo et al., (2006)⁸³⁾ は一定イオン強度条件において pH の関数とした HFO に対するリン酸イオン吸着の ATR-FTIR 測定を行い、ほぼ Tejedor-Tejedor and Anderson, (1990)⁸²⁾ や Arai and Sparks, (2001)⁵³⁾ と一致する結果を得た。すなわち酸性条件においてはモノプロトン BB 型および脱プロトン BB 型の内圏錯体が優勢であり、中性条件においては脱プロトン型 BB 型が優勢となる。また高 pH では帰属のできない表面錯体が現れる。なお Luengo et al., (2006)⁸³⁾ は時間の関数として上記条件における ATR-FTIR 測定を行ったが、各 pH 条件における測定時間の範囲内 (最大 400~600 分) で時間に伴う表面錯体の変化は認められなかった。

Elzinga and Sparks, (2007)⁸⁴⁾ は一定イオン強度条件における pH と surface loading の関数としたヘマタイトへのリン酸イオン吸着の ATR-FTIR を行った。その結果 pH3.5~7.0 の条件において、存在する表面錯体はモノプロトン BB 型内圏錯体とモノプロトン型 MM 型内圏錯体であることを示した。また pH の減少および surface loading の増加に伴い BB 型の内圏錯体の相対的な寄与が増加することを示している。一方 pH8.5 以上の高アルカリ条件では、BB 型の内圏錯体は見られず、脱プロトン MM 型内圏錯体が生成することを示した。

以上をまとめると、リン酸の鉄酸化物表面における表面錯体はいずれも内圏錯体であり、その構造はモノプロトン BB 型、脱プロトン BB 型、モノプロトン MM 型、脱プロトン MM 型および支持電解質中のナトリウムイオンをひきつけた脱プロトン BB 型が報告されている。これらの相対的な寄与は pH や surface loading に強く依存する。BB 型は酸性から中性条件、MM 型は中性からアルカリ性条件で優勢種となる。また BB 型は高い surface loading においても優勢となる。

3.7 炭酸

Su and Suarez, (1997)⁸⁵⁾ は surface loading の関数として HAO に対する炭酸吸着の ATR-FTIR 測定を行い、いずれの条件でも炭酸は脱プロトン MM 型内圏錯体として HAO 表面に吸着することを示した。また Su and Suarez, (1997)⁸⁵⁾ は HFO に対しても炭酸吸着の ATR-FTIR 測定を行い、脱プロトン MM 型内圏錯体に加え、高い surface loading 条件ではモノプロトン MM 型内圏錯体が生成することを示した。

Villalobos and Leckie, (2001)⁸⁶⁾ はイオン強度および pH の関数として、大気 CO₂ との平衡条件においてゲータイトに吸着した炭酸の ATR-FTIR 測定を行い、いずれの条件においても脱プロトン MM 内圏錯体が形成されることを示した。また Wijnja and Schulthess, (2001)⁸⁷⁾ はフローセルを用いて H₂O および D₂O 系におけるゲータイトへの炭酸吸着の ATR-FTIR 測定を行い、いずれの条件においても脱プロトン MM 型内圏錯体が形成されることを示した。

Bargar et al., (2005)⁸⁸⁾ はイオン強度および pH の関数として、H₂O および D₂O 系での大気 CO₂ との平衡条件においてゲータイトに吸着した炭酸の ATR-FTIR 測定を行った。Bargar et al., (2005)⁸⁸⁾ は分子シミュレーションによる IR スペクトルの頻度計算と実験結果との比較を行い、含まれる表面錯体は脱プロトン BB 型内圏錯体と外圏錯体もしくは水素結合型の組み合わせであると同定している。

以上をまとめると、炭酸の酸化物への吸着は Bargar et al., (2005)⁸⁸⁾ の報告を除くと MM 型内圏錯体である。一方 Bargar et al., (2005)⁸⁸⁾ はゲータイトへの炭酸吸着の表面錯体は脱プロトン型 BB 内圏錯体と外圏錯体もしくは水素結合型の組み合わせであると述べている。

3.8 クロム酸

Fendorf et al., (1997)⁷⁶⁾ は中性・一定イオン強度条件において surface loading の関数としたゲータイトに対するクロム酸吸着の EXAFS 測定を行った。その結果、BB 型および MM 型内圏錯体が認められ、高い surface loading 条件においてはこれら 2 つの表面錯体に加えて BM 型内圏錯体の生成も認められた。

3.9 ホウ酸

Peak et al., (2003)⁸⁹⁾ は一定イオン強度条件において pH および surface loading の関数とした HFO に対するホウ酸吸着の ATR-FTIR 測定を行った。その結果 pH6.5 では外圏錯体、MM 型酸素 3 配位 (B(OH)₃) の内圏錯体および MM 型の酸素 4 配位 (B(OH)₄) の内圏錯体の生成が認められた。pH9.4 以上の条件においては外圏錯体型が消失し、pH10.4 においては、2 つの内圏錯体に加え BB 型の内圏錯体が現れることを示した。

3.10 酸化物表面におけるオキシ陰イオン表面錯体構造のまとめ

ゲータイト、ヘマタイト、水和鉄酸化物 (HFO), γ - Al_2O_3 , ギブサイト, コランダムおよびアルミニウム酸化物 (HAO) に対する硫酸, セレン酸, 亜セレン酸, 亜ヒ酸, ヒ酸, リン酸, クロム酸, 炭酸およびホウ酸の pH, イオン強度, surface loading の関数とした表面スペシエーションに関する検討をレビューし, 以下の知見を得た。

- ・アルミニウム酸化物において硫酸イオンは外圏錯体として吸着する。鉄酸化物には内圏錯体および外圏錯体 (水素結合型を含む) として吸着する。内圏錯体は MM 型とする報告が多い。外圏錯体の相対的な寄与は低 pH および高イオン強度条件で増加する。
- ・セレン酸は HAO および γ - Al_2O_3 に対しては外圏錯体を作り結合する。コランダムに対しては MM 型の内圏錯体を構成する。ゲータイトに対しては内圏錯体および外圏錯体を形成し, 優勢な表面錯体は pH やイオン強度によって変化する。ヘマタイトおよび HFO に対しては内圏錯体のみが報告されている。鉄酸化物表面に対する内圏錯体の配位環境は MM 型と BB 型の双方が認められている。
- ・亜セレン酸の酸化物における表面錯体は外圏錯体の存在を示唆する報告も 2 例あるものの, ほとんどの報告では内圏錯体の生成を支持している。内圏錯体の配位環境は酸化物種により MM 型もしくは BB 型が報告されている。
- ・XAFS 結果から亜ヒ酸はゲータイト・レピドクロサイト・ γ - Al_2O_3 に対して BB 型の内圏錯体として優勢に吸着する。ただし低イオン強度・高 pH の条件において γ - Al_2O_3 では外圏錯体の存在が示唆されている。一方 ATR-FTIR 測定では亜ヒ酸の HFO への吸着は BB 型内圏錯体よりも弱い結合形態をつくることが推測されている。
- ・酸化物へのヒ酸の表面錯体はヘマタイトを吸着体とした 1 例を除き内圏錯体型のみが報告されている。内圏錯体の配位環境は BB 型であるとする報告が大多数であるが, MM 型や BM 型も報告されている。
- ・リン酸の鉄酸化物表面における表面錯体はいずれも内圏錯体であり, その構造はモノプロトン BB 型, 脱プロトン BB 型, モノプロトン MM 型, 脱プロトン MM 型および支持電解質中のナトリウムイオンをひきつけた脱プロトン BB 型が報告されている。これらの相対的な寄与は pH や surface loading に強く依存する。一般に BB 型は酸性から中性条件, MM 型は中性からアルカリ性条件で優勢種となる。また BB 型は高い surface loading においても優勢となる。
- ・炭酸の酸化物への吸着はヘマタイトを吸着体とした 1 例を除くと MM 型内圏錯体である。
- ・クロム酸のゲータイトへの表面錯体は BB 型および MM 型の内圏錯体がいずれの場合も認められ, 高い

surface loading 条件においてはこれら 2 つの表面錯体に加えて BM 型内圏錯体の生成も認められた。

- ・ホウ酸のゲータイトへの表面錯体は pH6.5 では外圏錯体, MM 型の酸素 3 配位 ($\text{B}(\text{OH})_3$) の内圏錯体および MM 型の酸素 (水酸化物) 4 配位 ($\text{B}(\text{OH})_4$) の内圏錯体の表面錯体が認められた。pH9.4 以上の条件においては外圏錯体型が消失し, pH10.4 においては, BB 型の内圏錯体が現れることを示した。

4. おわりに

現在までに報告されているゲータイト, ヘマタイト, マグネタイト, 水和鉄酸化物 (HFO), γ - Al_2O_3 , ギブサイト, コランダムおよびアルミニウム酸化物 (HAO) に対する硫酸, セレン酸, 亜セレン酸, 亜ヒ酸, ヒ酸, リン酸, クロム酸, ケイ酸, 炭酸, フッ化物イオンおよびホウ酸の吸着挙動および表面スペシエーションに関する検討をレビューした。マクロスコピックな吸着実験からは, 各陰イオンの酸化物への吸着挙動は酸化物種によらず類似した結果が得られたが, ミクロスコピックな表面錯体構造観察では同一の条件でさえ異なる表面錯体構造が認められるものが多かった。この原因は, 室内吸着実験はほぼ手法が確立している一方, その場合分光観察は実験を行う研究者ごとに異なる試料作成や異なるスペクトル解析法を適用している点が第一に挙げられる。たとえば試料の作成方法には前述した ex-situ および in-situ の双方があった。またスペクトル解析には, 標準物質と比較することによる帰属方法と, 表面錯体の分子シミュレーションによりその分光スペクトルを予測し, それと比較する方法の 2 種類があった。今後の課題として, 適切な試料作成方法と測定方法を確立すること, および得られた分光スペクトルの帰属方法を確立する必要があると考えられる。

本レビューにおいてミクロスコピックな表面錯体構造とマクロスコピックな吸着挙動をそれぞれ独立した課題としてあつかったが, 酸化物による陰イオン吸着研究の最終的なゴールはミクロスコピックな表面錯体構造に基づいてマクロスコピックな吸着挙動を評価・予測することであると考えられる。双方をつなぐアプローチとして, 先進的な表面錯体モデリング手法の確立が強く望まれる。

謝 辞

本総説の執筆を薦めていただいた北海道大学工学研究科佐藤努准教授に感謝いたします。本総説の文献調査の大部分は筆者が Johns Hopkins 大学滞在時に行ったものです。Johns Hopkins 大学滞在時のアドバイザーであった Dimitri Sverjensky 教授に感謝いたします。また本調査の一部は科研費若手(B) (課題番号20740315) 「水・酸化物界面における陰イオン表面科学種 (スペシエーション) その場合分光観察」の補助を受けて行いました。

引用文献

- 1) Davis J. A. and Kent D. B. (1990) Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: M. F. Hochella Jr. and A. F. White, Editors, *Mineral-Water Interface Geochemistry Vol. 23*, Mineralogical Society of America (1990), pp.177-259.
- 2) Dzombak D. A. and Morel F. M. M. (1990) *Surface Complexation Modeling*. John Wiley and Sons.
- 3) Sverjensky D. A. (2005) Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1:1 (M+L-) electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 225-257
- 4) Blesa M. A., Figliolia N. M., Maroto A. J. G. and Regazzoni A. E. (1984) The influence of temperature on the interface magnetite-aqueous electrolyte solution. *J. Colloid Interface Sci.* **101**, 410-418.
- 5) Machesky M., Wesolowski D. J., Palmer D. A. and Ichiro-Hayashi K. (1998) Potentiometric titrations of rutile suspensions to 250°C, *J. Colloid Interface Sci.* **200**, 298-309.
- 6) Sprycha R. (1984) Surface charge and adsorption of background electrolyte ions at anatase/electrolyte interface, *J. Colloid Interface Sci.* **102**, 173-185.
- 7) Lumsden D. G. and Evans L. J. (1994) Surface complexation model parameters for goethite (α -FeOOH), *J. Colloid Interface Sci.* **164**, 119-125.
- 8) Davis J. A., James R. O. and Leckie J. O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface I Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, *J. Colloid Interface Sci.* **63**, 480-499.
- 9) Christl I. and Kretzschmar R. (1999) Competitive sorption of copper and lead at the oxide-water interface Implications for surface site density, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 2929-2938.
- 10) Carroll-Webb S. A. and Walther J. V. (1988) A surface complex reaction model for the pH-dependencies of corundum and kaolinite dissolution rates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2609-2623.
- 11) Johnson S. B., Scales P. J. and Healy T. W. (1999) The binding of monovalent electrolyte ions on α -alumina, I. Electroacoustic studies at high electrolyte concentrations. *Langmuir* **15**, 2836-2843.
- 12) Parks G. A. (1965) The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chem. Rev.* **65**, 177-198.
- 13) Huang C. and Stumm W. (1973) Specific Adsorption of Cations on Hydrated $\text{g-Al}_2\text{O}_3$, *J. Colloid Interface Sci.* **43**, 409-420.
- 14) Hiemstra T., van Riemsdijk W. H. and Bruggenwert M. G. (1987) Proton adsorption mechanism at the gibbsite and aluminum oxide solid/solution interface, *Netherlands Journal of Agricultural Science* **35**, 281-293.
- 15) James R. O. and Healy T. W. (1972) Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface III A thermodynamic model of adsorption, *J. Colloid Interface Sci.* **40**, 65-81.
- 16) Huang P. (1996) The effects of the adsorption of metal ions and surfactant behavior on the interfacial behavior of silicate minerals, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley
- 17) Franks G. V. (2002) Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction. *J. Colloid Interface Sci.* **249**, 44-51.
- 18) Sonnefeld J., Löbbus M. and Vogelsberger W. (2001) Determination of electric double layer parameters for spherical silica particles under application of the triple-layer model using surface charge density data and results of electrokinetic sonic amplitude measurements, *Colloids and Surfaces* **195**, 215-225
- 19) Sverjensky D. A. and Fukushima K. (2006a) Anion adsorption on oxide surfaces: Inclusion of the water dipole in modeling the electrostatics of ligand exchange. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 263-271
- 20) Sverjensky D. A. and Fukushima K. (2006b) A predictive model (ETLM) for As(III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3778-3802
- 21) Fukushima K. and Sverjensky D. A. (2007a) A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1-24.
- 22) Fukushima K. and Sverjensky D. A. (2007b) A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3717-3745
- 23) Suarez D. L., Goldberg S. and Su C. (1999) Evaluation of oxyanion adsorption mechanism on oxides using FTIR spectroscopy and electrophoretic mobility. *American Chemical Society Symposium series*. **715**, 136-178
- 24) Brown G. E. and Sturchio N. C. (2002) An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science. *APPLICATIONS OF SYNCHROTRON RADIATION IN LOW-TEMPERATURE GEOCHEMISTRY*

- AND ENVIRONMENTAL SCIENCES REVIEWS IN MINERALOGY & GEOCHEMISTRY 49, 1-115
- 25) 佐藤努・福士圭介・米田哲朗 (2007) 天然での有害陰イオンの挙動とマネージメント, *Journal of MMIJ*, 123, 132-144
 - 26) Davis J. A. and Leckie J. O. (1978) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. *J. Colloid Interface Sci.* 67, 90-107.
 - 27) Sigg L. and Stumm W. (1980) The interaction of anions and weak acids with the hydrous goethite (α -FeOOH) surface. *Colloids and Surfaces* 2, 101-117.
 - 28) Balistrieri L. S. and Murray J. W. (1981) The surface chemistry of goethite (α -FeOOH) in major ion seawater. *American Journal of Science* 281, 788-806.
 - 29) Ali M. A. and Dzombak D. A. (1996) Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1061-1071.
 - 30) Persson P. and Lovgren L. (1996) Potentiometric and spectroscopic studies of sulfate complexation at the goethite-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2789-2799
 - 31) Geelhoed J. S., Hiemstra T., and Van Riemsdijk W. H. (1997) Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 2389-2396.
 - 32) Rietra R. P. J. J., Hiemstra T., and Van Riemsdijk W. H. (2001) Comparison of selenate and sulfate adsorption on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* 240, 384-390
 - 33) Davis J. A. and Leckie J. O. (1980) Surface ionization and complexation at the oxide/water interface 3. Adsorption of anions. *J. Colloid Interface Sci.* 74, 32-43.
 - 34) Swedlund P. J. and Webster J. G. (2001) Cu and Zn ternary surface complex formation with SO_4 on ferrihydrite and schwertmannite. *Appl. Geochem.* 16, 503-511
 - 35) He L. M., Zelazny L. W., Baligar V. C., Ritchey K. D., and Martens D. C. (1996) Hydroxyl-sulfate exchange stoichiometry on gamma- Al_2O_3 and kaolinite. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 60, 442-452
 - 36) He L. M., Zelazny L. W., Baligar V. C., Ritchey K. D., and Martens D. C. (1997) Ionic strength effects on sulfate and phosphate adsorption on gamma-alumina and kaolinite: Triple-layer model. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 61, 784-793
 - 37) Hayes K. F. (1987) Equilibrium, spectroscopic, and kinetic studies of ion adsorption at the oxide-aqueous interface. Ph.D., 260 pp., Stanford University.
 - 38) Su C. M. and Suarez D. L. (2000) Selenate and selenite sorption on iron oxides: An infrared and electrophoretic study. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 64, 101-111
 - 39) Balistrieri L. S. and Chao T. T. (1990) Adsorption of selenium by amorphous iron oxyhydroxide and manganese dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 739-751.
 - 40) Ghosh M. M., Cox C. D. and Yuanpan J. R. (1994) Adsorption of selenium on hydrous alumina. *Environmental Progress* 13, 79-88
 - 41) Boyle-Wight E. J., Katz L. K., and Hayes K. F. (2002) Macroscopic studies of the effects of selenate and selenite on cobalt sorption to γ - Al_2O_3 . *Environ. Sci. Technol.* 35, 1212-1218.
 - 42) Duc M., Lefevre G. and Fedoroff M. (2006) Sorption of selenite ions on hematite. *J. Colloid Interface Sci.* 298, 556-563
 - 43) Dixit S. and Hering J. G. (2003) Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4182-4189.
 - 44) Jain A. and Loeppert R. H. (2000) Effect of competing anions on the adsorption of arsenate and arsenite by ferrihydrite. *Journal of Environmental Quality* 29, 1422-1430.
 - 45) Goldberg S. and Johnston C. T. (2001) Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *J. Colloid Interface Sci.* 234, 204-216.
 - 46) Wilkie J. A. and Hering J. G. (1996) Adsorption of arsenic onto hydrous ferric oxide: Effects of adsorbate/adsorbent ratios and co-occurring solutes. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and engineering aspects* 107, 97-110
 - 47) Arai Y., Elzinga E., and Sparks D. L. (2001) X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* 235, 80-88.
 - 48) Weerasooriya R., Tobschall H. J., Wijesekara H. K. D. K., Arachchige E. K. I. A. U. K. and Pathirathne K. A. S. On the mechanistic modeling of As(III) adsorption on gibbsite. *Chemosphere* 51, 1001-1013
 - 49) Manning B. A. and Goldberg S. (1996) Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 60, 121-131.
 - 50) Gao Y. and Mucci A. (2001) Acid base reactions, phosphate and arsenate complexation, and their competitive adsorption at the surface of goethite in

- 0.7 M NaCl solution. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 2361-2378.
- 51) Antelo J., Avena M., Fiol S., Lopez R., and Arce F. (2005) Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **285**, 476-486.
 - 52) Halter W. E. and Pfeifer H. R. (2001) Arsenic(V) adsorption onto α -Al₂O₃ between 25 and 70 degrees C. *Appl. Geochem.* **16**, 793-802.
 - 53) Arai Y. and Sparks D. L. (2001) ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **241**, 317-326.
 - 54) Luxton T. R., Tadanier C. J. and Eick M. J. (2006) Mobilization of arsenite by competitive interaction with silicic acid. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **70**, 204-214
 - 55) Swedlund P. J. and Webster J. G. (1999) Adsorption and polymerisation of silicic acid on ferrihydrite, and its effect on arsenic adsorption. *Water Research* **33**, 3413-3422
 - 56) Mesuere K. and Fish W. (1992) Chromate and oxalate adsorption on goethite 1. Calibration of surface complexation models. *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2357-2364
 - 57) Zachara J. M., Girvin R. L., Schmidt R. L. and Resch C. T. (1987) Chromate adsorption on amorphous iron oxyhydroxide in the presence of major groundwater ions. *Environ. Sci. Technol.* **21**: 589-594.
 - 58) Villalobos M. and Leckie J. O. (2000) Carbonate adsorption on goethite under closed and open CO₂ conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3787-3802
 - 59) Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (2000) Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. *J. Colloid Interface Sci.* **225**, 94-104.
 - 60) Goldberg S., Foster H. S., and Heick E. L. (1993) Boron adsorption mechanisms on oxides, clay minerals, and soils inferred from ionic strength effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **57**, 704-708.
 - 61) Hug S. J. (1997) In situ Fourier transform infrared measurements of sulfate adsorption on hematite in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* **188**, 415-422
 - 62) Paul K. W., Borda M. J., Kubicki J. D. and Sparks D. L. (2005) Effect of dehydration on sulfate coordination and speciation at the Fe-(Hydr)oxide-water interface: A molecular orbital/density functional theory and Fourier transform infrared spectroscopic investigation. *Langmuir* **21**, 11071-11078
 - 63) Peak D., Ford R. G. and Sparks D. L. (1999) An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **218**, 289-299
 - 64) Wijnja H. and Schulthess C. P. (2000) Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr)oxide surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **229**, 286-297
 - 65) Hayes K. F., Roe A. L., Brown G. E., Hodgson K. O., Leckie J. O. and Parks G. A. (1987) In Situ X-ray absorption study of surface complexes - selenium oxyanions on α -FeOOH. *SCIENCE* **238**, 783-786
 - 66) Manceau A. and Charlet L. (1994) The mechanism of selenate adsorption on goethite and hydrous ferri-oxide. *J. Colloid Interface Sci.* **168**, 87-93
 - 67) Peak D. and Sparks D. L. (2002) Mechanisms of selenate adsorption on iron oxides and hydroxides. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1460-1466
 - 68) Peak D. (2006) Adsorption mechanisms of selenium oxyanions at the aluminum oxide/water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **303**, 337-345
 - 69) Papelis C., Brown G. E., Parks G. A. and Leckie J. O. (1995) X-ray-absorption spectroscopic studies of cadmium and selenite adsorption on aluminum-oxides. *Langmuir* **11**, 2041-2048
 - 70) Peak D., Saha U. K. and Huang P. M. (2006) Selenite adsorption mechanisms on pure and coated montmorillonite: An EXAFS and XANES spectroscopic study. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **70**, 192-203
 - 71) Catalano J. G., Zhang Z., Fenter P. and Bedzyk M. J. (2006) Inner-sphere adsorption geometry of Se(IV) at the hematite (100)-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **297**, 665-671
 - 72) Manning B. A., Fendorf S. E. and Goldberg S. (1998) Surface structures and stability of arsenic(III) on goethite: Spectroscopic evidence for inner-sphere complexes. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2383-2388
 - 73) Farquhar M. L., Charnock J. M., Livens F. R. and Vaughan D. J. (2002) Mechanisms of arsenic uptake from aqueous solution by interaction with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite: An X-ray absorption spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* **36**, 1757-1762
 - 74) Voegelin A. and Hug S. J. (2003) Catalyzed oxidation of arsenic(III) by hydrogen peroxide on the surface of ferrihydrite: An in situ ATR-FTIR study. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 972-978
 - 75) Waychunas G. A., Rea B. A., Fuller C. C. and Davis J. A. (1993) Surface chemistry of ferrihydrite 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 2251-2269

- 76) Fendorf S. Eick M. J. Grossl P. and Sparks D. L. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 315-320
- 77) Roddick-Lanzilotta A. J. McQuillan A. J. and Craw D. (2002) Infrared spectroscopic characterisation of arsenate (V) ion adsorption from mine waters, Macraes mine, New Zealand. *Appl. Geochem.* **17**, 445-454
- 78) Sherman D. M. and Randall S. R. (2003) Surface complexation of arsenic(V) to iron(III) (hydr)oxides: Structural mechanism from ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4223-4230
- 79) Arai T. Sparks D. L. and Davis J. A. (2004) Effects of dissolved carbonate on arsenate adsorption and surface speciation at the hematite-water interface. *Environ. Sci. Technol.* **38**, 817-824
- 80) Waychunas G. Trainor T. Eng P. Catalano J. Brown G. Davis J. Rogers J. and Bargar J. (2005) Surface complexation studied via combined grazing-incidence EXAFS and surface diffraction: arsenate on hematite (0001) and (10-12). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **383**, 12-27
- 81) Catalano J. G. Zhang Z. Park C. Y. Fenter P. And Bedzyk M. J. (2007) Bridging arsenate surface complexes on the hematite (012) surface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1883-1897
- 82) Tejedor-Tejedor M. I. and Anderson M. A. (1990) Protonation of phosphate on the surface of goethite As studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir* **6**, 602-611
- 83) Luengo C. Brigante M. And Avena M. (2006) Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study. *J. Colloid Interface Sci.* **311**, 354-360
- 84) Elzinga E. J. and Sparks D. L. (2007) Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR-FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation. *J. Colloid Interface Sci.* **308**, 53-70
- 85) Su C. M. and Suarez D. L. (2000) Selenate and selenite sorption on iron oxides: An infrared and electrophoretic study. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **64**, 101-111
- 86) Villalobos M. and Leckie J. O. (2001) Surface complexation modeling and FTIR study of carbonate adsorption to goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **235**, 15-32
- 87) Wijnja H. and Schulthess C. P. (2001) Carbonate adsorption mechanism on goethite studied with ATR-FTIR, DRIFT, and proton coadsorption measurements. *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **65**, 324-330
- 88) Bargar J. R. Kubicki J. D. Reitmeyer R. and Davis J. A. (2005) ATR-FTIR spectroscopic characterization of coexisting carbonate surface complexes on hematite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 1527-1542
- 89) Peak D. Luther G. W. and Sparks D. L. (2003) ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 2551-2560