

シンポジウム特集：「粘土科学若手研究者が語る将来の夢」～新世紀始まりの潮流～

水-鉱物相互作用の素過程としてみた吸着反応

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 as Elementary Processes for Water-Mineral Interactions

Keisuke FUKUSHI

Institute of Nature and Environmental Technology
Kakuma, Kanazawa, Ishikawa, 920-1192, Japan

Abstract

The distribution and circulation of chemical species in natural water are affected by physicochemical processes during water-mineral (rock) interactions. The physicochemical processes involve dissolution, precipitation, redox reaction and adsorption, etc. Among them, adsorption is believed to be the most important process for governing the chemistry of natural water. In addition to the simple role for removal of the dissolved species from solution, adsorption process initiates the many other physicochemical processes such as dissolution, precipitation, transformation and redox reaction, etc. In present paper, I introduce how the adsorption process can affect the physicochemical processes and summarize the new challenges with this topic.

Key-Words: adsorption, water-mineral interaction, physicochemical reactions, Surface complexation.

1. はじめに

天然水の化学組成は水-鉱物（岩石）相互作用に関わる様々な物理化学現象によって大きく影響を受けることが知られている。これらの物理化学現象には溶解・沈殿・酸化還元・吸着などが含まれるが、このなかで最も重要なプロセスは吸着であると信じている。吸着は溶存種を水溶液から除去するという単純な役割だけでなく、溶解・沈殿・相変化・酸化還元反応など水-鉱物相互作用に関わる物理化学現象に大きな影響を及ぼす重要な素過程として役割を果たすと考えられる。なぜなら水と鉱物の化学反応はその界面部で生じ、水-鉱物界面で生じる最も重要な化学反応は吸着反応だからである。

本稿ではこれら物理化学現象に及ぼす吸着の影響について筆者のこれまで検討を紹介するとともに、本トピックにおける現状と将来の課題について述べる。

2. 鉱物の安定性におよぼす吸着の影響

2.1 天然に認められる鉄酸化物の縞々模様

筆者らは群馬県の休廃止鉱山地域周辺の河川の水質調査を行い、河川中に高濃度に含まれるヒ素が下流域では

人為的な処理なしに環境基準値以下にまで減少している現象を見出した。そこで河川域における底質を精査したところ、ナノメートルスケールで生成する「ナノ粒子」シュベルトマナイトを主成分とした鉄質沈殿物中にヒ素が高濃度に吸着されていることを明らかにした¹⁾。

シュベルトマナイトはゲーサイトに対する準安定鉱物であり、速やかにゲーサイトへと相変化することが知られる。Fig. 1に Gagliano et al. (2004)²⁾により報告されたオハイオ州にある鉱山廃水の沈殿池から採取された堆積物コアの色彩と鉱物組成の関係を示す。最近堆積したと考えられる表面付近では暗褐色の色彩を呈し、下部に向かうにつれ色彩は明褐色に変化していることが確認できる。これと鉱物組成を対応させると、上部の暗褐色部ではシュベルトマナイトを主成分とする一方、下部に向かうにつれゲーサイトの割合が増加している。このことは、時間とともにシュベルトマナイトはゲーサイトへと相変化し、それにより色彩が変化することを示している。Fig. 2aに群馬県の休廃止鉱山地域に認められた鉄酸化物から構成される底質を示す。上部から下部にわたり、底質は暗褐色と明褐色の層が数 cm で互層し、縞々模様を形成していることが認められる。Fig. 2b と 2c に示されるように、暗褐色層はシュベルトマナイトを主成

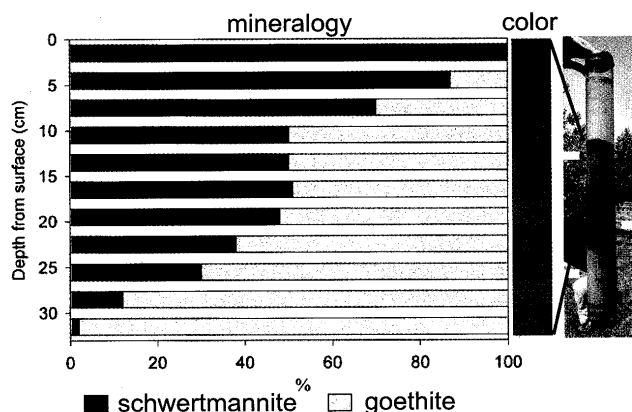


Fig. 1 Depth distributions of mineralogy and color from sediment core from mine drainage wetland in Ohio USA. (Modified from Gagliano et al. 2004)

分とし、明褐色層はゲーサイトを主成分とする。鉱山排水の影響を受けた河川の水質は年間を通じシュベルトマナイトに過飽和であるので、本地域では河川水からゲーサイトは直接沈殿しないことが推定される。したがって現地に認められた縞々模様は、先に堆積したシュベルトマナイトが相変化する前に、後に堆積したシュベルトマナイトがゲーサイトへと相変化するプロセスが繰り返さ

れることにより生成したと推測される。

低結晶性鉄酸化物はケイ酸や有機分子のような不純物を含むことにより相変化が著しく遅延されることが知られている³⁾。Fig. 2d に Fig. 2b の数字に示される各部位に含まれるヒ素の含有量を示す。褐色を呈しシュベルトマナイトが大部分を占める部位では数10mg/g におよぶヒ素がシュベルトマナイトに含まれることが確認できる。このことから、シュベルトマナイトの相変化の抑制にはヒ素の吸着が関与するとの仮説をたて、合成試料を用いた室内実験により確認を行った⁴⁾。Fig. 3は As(V) を吸着させたシュベルトマナイトの加速変質実験結果を示す。As(V) を吸着していないシュベルトマナイトは、50℃、飽和水蒸気圧下の変質加速条件において数日でゲーサイト化するのに対し、ヒ素を多量に取り込んだ試料は90日後もゲーサイトの存在を示すピークは現れない。以上の実験結果は、シュベルトマナイトは準安定相であるが、As(V) を吸着することにより相変化は著しく遅延されることを示す。このことから、天然に認められる鉄酸化物の縞々模様は、シュベルトマナイトのヒ素吸着量の差異によって説明される。ヒ素吸着量が十分では無い場合、速やかにゲータイトに相変化し明褐色を呈する一方、ヒ素吸着量が十分であった場合、ゲータイト化が抑制され明褐色を呈するものと考えられる。

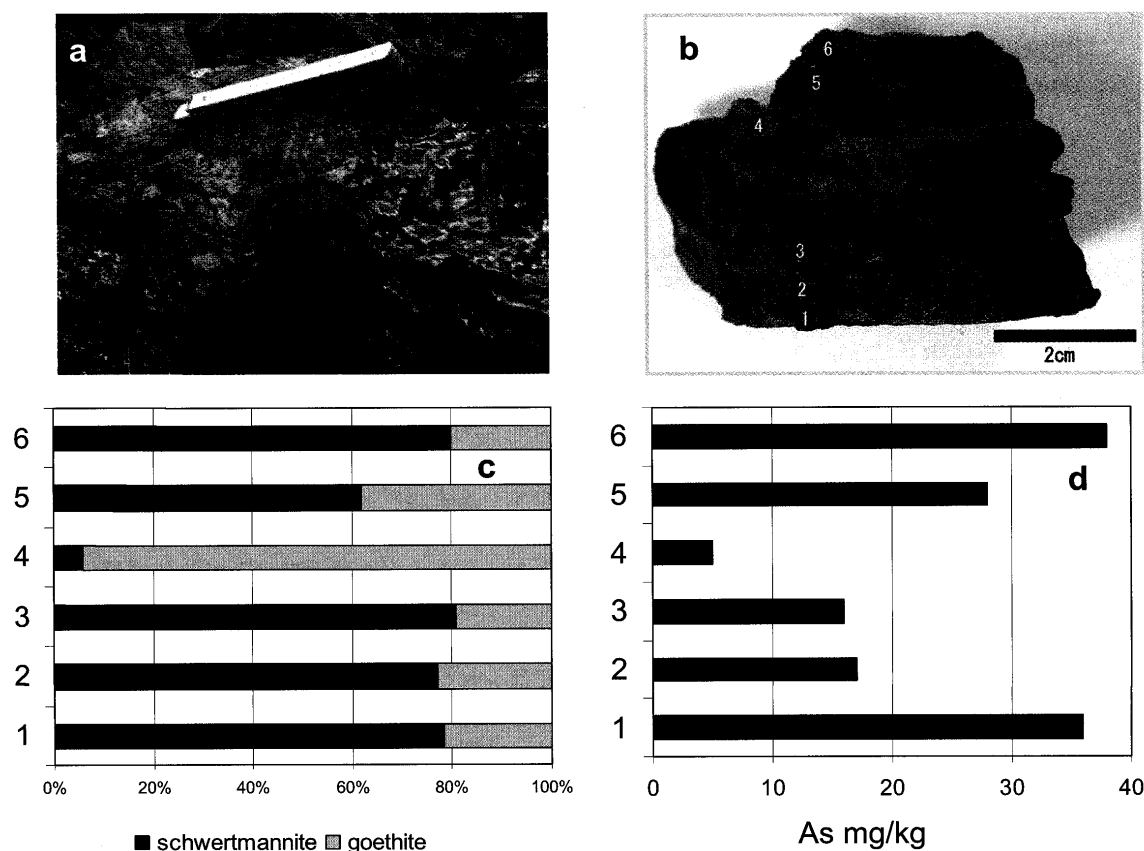


Fig. 2 Photograph of the ochreous precipitate found from the stream floor in an abandoned arsenic mine area (a). Collected sample from the precipitate containing brownish part and yellowish part. The numbers indicate the analytical points (b). Distributions of mineralogy (c) and arsenic content (d) of the several fraction of the collected sample. (Fukushi et al. 2003)

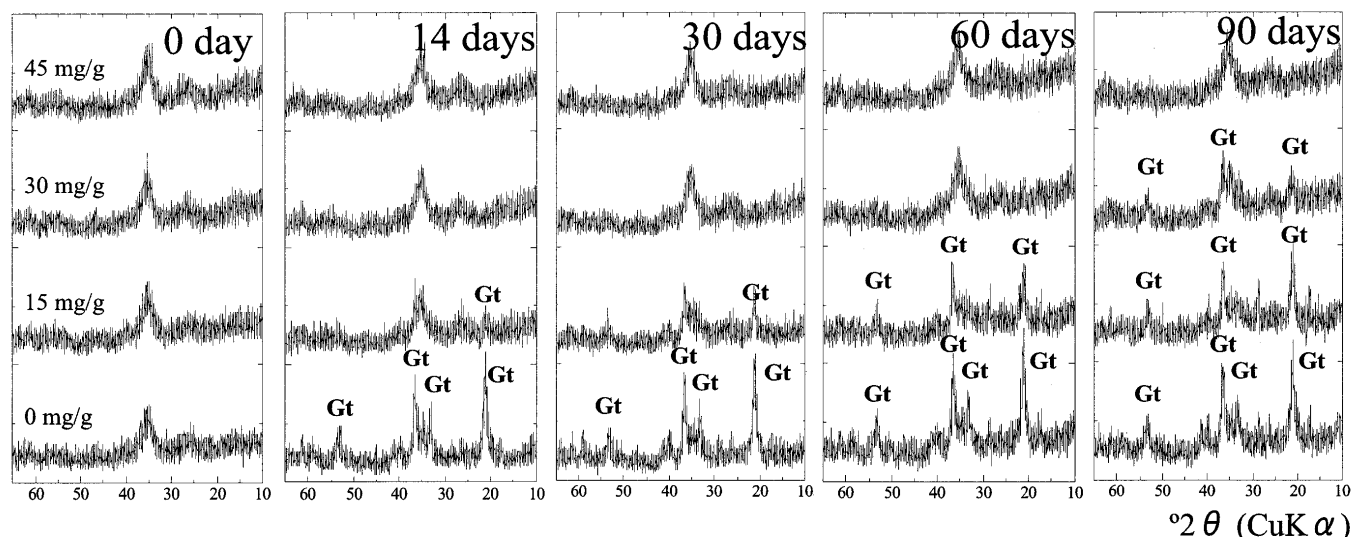


Fig. 3 X-ray powder diffraction patterns for schwertmannite containing several amounts of As(V) as a function of aging time. The values appearing next to each patterns denote the solid phase As(V) concentration. (福士・佐藤, 2003)

2.2 シュベルトマナイトによる As(V) 吸着メカニズム

群馬県の休廃止鉱山地域において、As(V) を吸着したシュベルトマナイトは相変化が著しく抑制されることを見出した。抑制機構の理解には、シュベルトマナイトによる As(V) 吸着機構の理解が必須であると考えられる。そこでバッチ式 As(V) 吸着実験とシュベルトマナイトの表面構造の結晶学的考察から、シュベルトマナイトによるヒ素吸着メカニズムの検討を行った⁵⁾。

シュベルトマナイトの構造はアカガネアイトと類似していると考えられており⁶⁾、鉄の八面体で構成されるトンネル部位を硫酸イオンが配位した構造をとる (Fig. 4a)。しかしトンネルのサイズに対し硫酸イオンの方が

大きいため、結果として構造に歪みが生じ、粒子サイズは著しく減少すると考えられている。なお一般的にシュベルトマナイトは構造から予想されるよりも過剰に硫酸を含むが、この過剰硫酸は粒子表面に吸着したものとして説明される。シュベルトマナイトは針状粒子の集合体の形態をとり、結晶端面は {100} に卓越することが予想

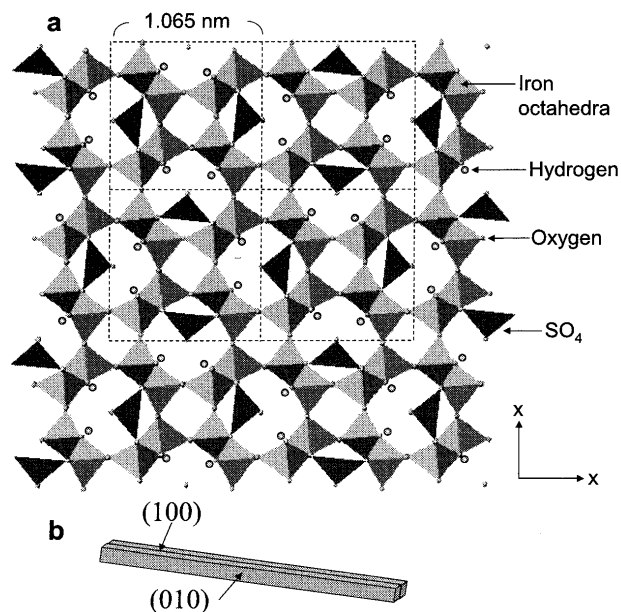


Fig. 4 Schematic representation of the schwertmannite structure: (a) cross-section perpendicular to the c axis and (b) crystal growth morphology. (Fukushi et al. 2004)

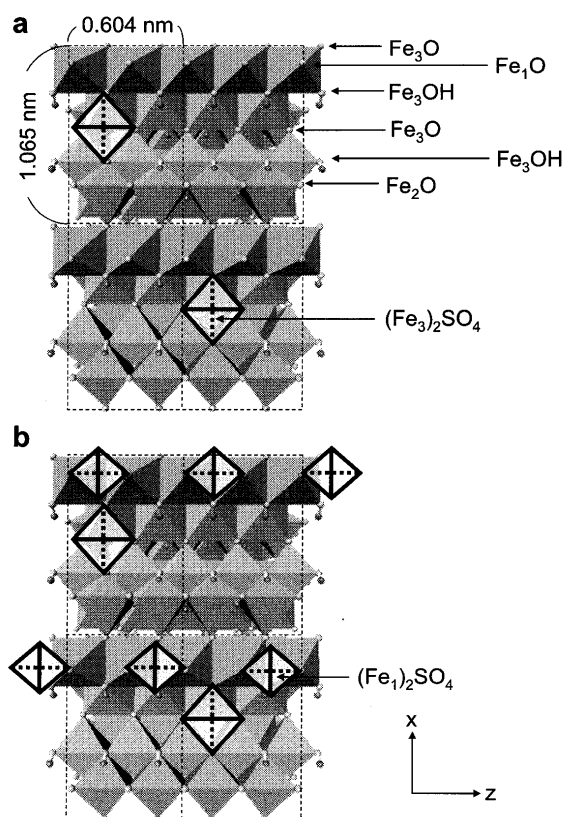


Fig. 5 Schematic representation of the natural growth surface of schwertmannite: (a) without surface-adsorbed sulfate and (b) with surface-adsorbed sulfate. (Fukushi et al. 2004)

される (Fig. 4b). Fig. 5a はシュベルトマナイト端面の概念図を示す. シュベルトマナイト端面は様々な配位環境にある酸素や水酸基から構成され, 部分的に構造中の硫酸イオンも現れる. 前述のように, シュベルトマナイト表面には過剰硫酸イオンが吸着していることが指摘されている. Bigham et al. (1990)⁶⁾ によると, 過剰硫酸イオンは2つの Fe_1O 基の酸素と配位子交換し, bidentate-bridging 型の硫酸表面錯体 $[(Fe_1)_2SO_4]$ を形成する (Fig. 5b). 表面酸素は水と接触するとプロトン吸着し, 表面水酸基に構成することが知られる. したがって, シュベルトマナイトの潜在的な吸着サイト (表面官能基) は様々な配位環境にある表面水酸基と表面硫酸基であることが推測される. Table 1にはこれらの表面官能基のサイト密度 (サイト数/nm²) をまとめた. またバッチ式吸着実験に用いた合成シュベルトマナイトの比表面積 (154 m²/g) に基づいて, 実験試料1gあたりの表面硫酸基量 (mmol/g) もあわせてまとめた.

バッチ式吸着実験は合成シュベルトマナイトを用いた. 合成したシュベルトマナイトの鉄含有量は7.67 mmol/gであり硫酸含有量は1.3 mmol/gである. pH4.0

Table 1 Surface site parameters of the schwertmannite specimen (Fukushi et al. 2004)

Group	N _s (sites/nm ²)	conc. (mmol/g)
Fe ₂ O	3.1	0.8
Fe ₃ O	6.2	1.6
Fe ₃ OH	4.7	1.2
(Fe ₁) ₂ SO ₄	1.55	0.4
(Fe ₃) ₂ SO ₄	0.78	0.2

に調整した様々な As(V) 濃度の支持電解質溶液 (I = 0.01) に固液比が1g/Lになるように固体を添加し, 25℃において24時間の反応を行った. 反応後, pHを測定した後固液分離を行い, 溶液の硫酸・鉄およびヒ素濃度の定量を行った. 試料への As(V) 吸着量は固体添加前のヒ素濃度と反応後のヒ素濃度との差から求めた. Fig. 6は初期 As(V) 濃度の関数とした As(V) 吸着量, 硫酸溶出量, pH の変化および鉄の溶出量を示す. シュベルトマナイトによる As(V) の最大吸着量は1.1mmol/g程度であり, 0.8mM 以下の初期 As(V) 濃度条件においてはほぼ完全にヒ素は水溶液から除去されることが確認

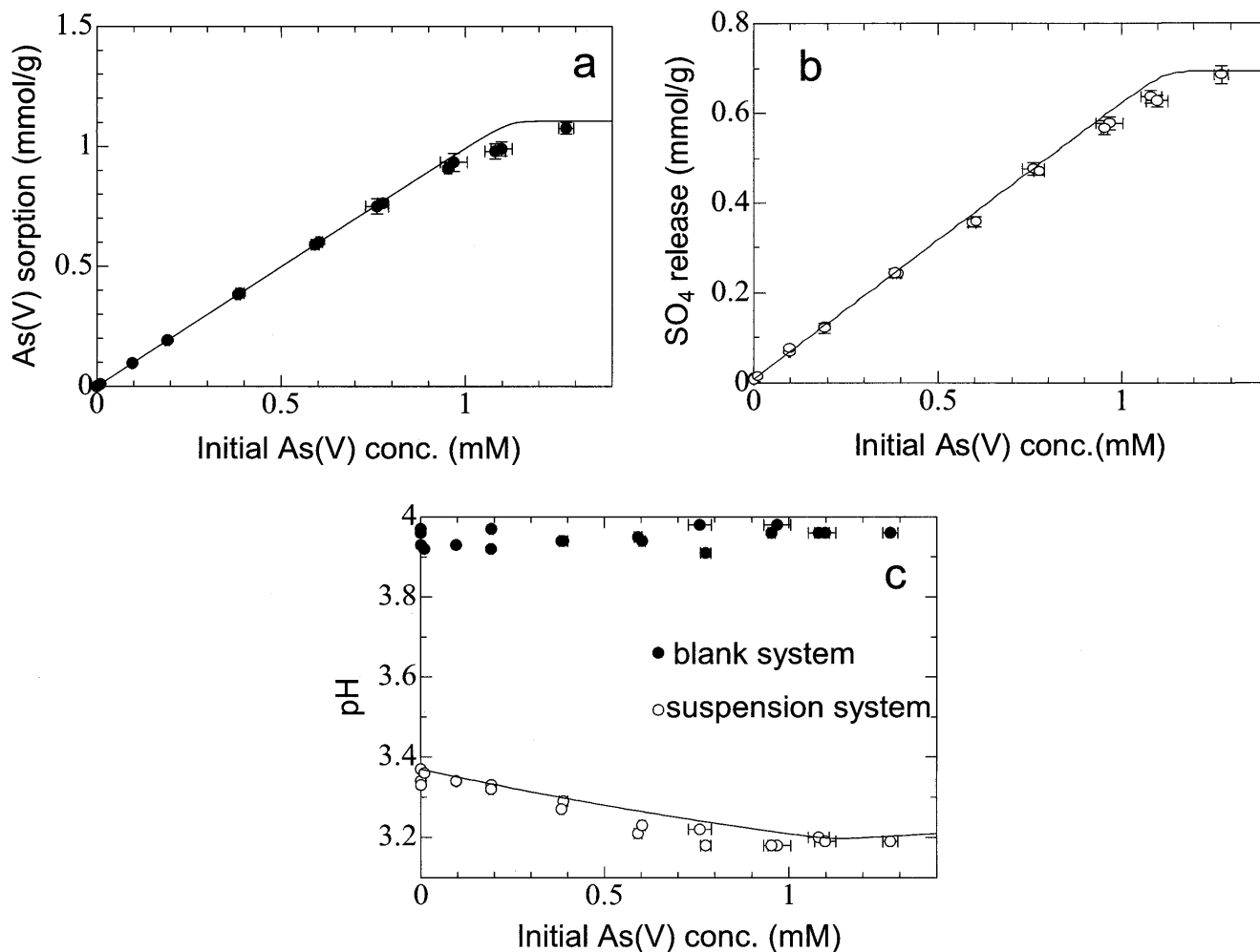


Fig. 6 Concentration of adsorbed As(V) (a), concentration of released sulfate from solid (b) and pH change (c) as a function of initial As(V) concentration in aqueous solution. The solid curves in a, b and c were results of adsorption modeling.

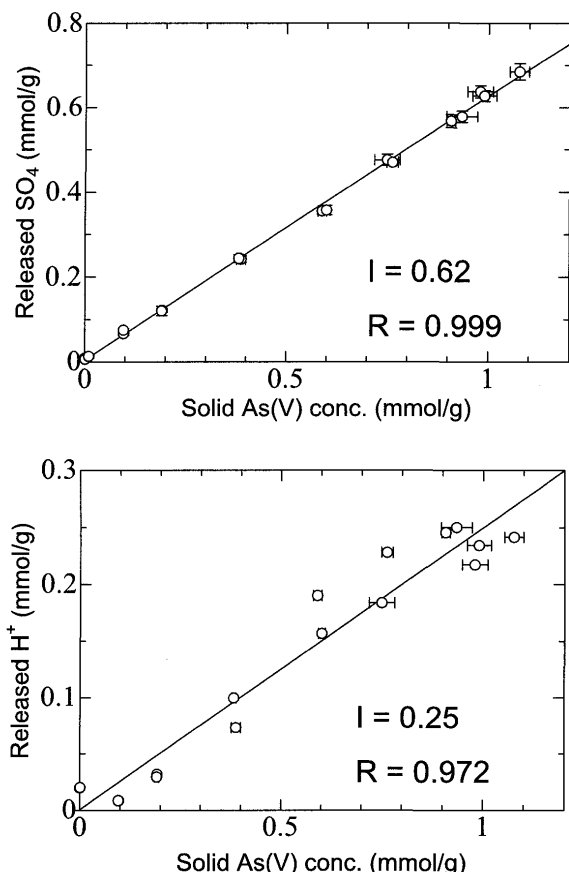
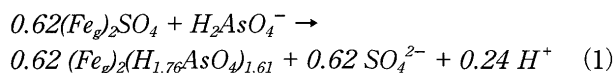


Fig. 7 Relationship between amount of As(V) adsorption and (a) the amount of released sulfate and (b) proton (H^+) per unit solid mass. Solid lines represent the least-squares fits of the observed data.

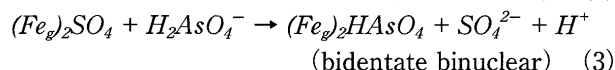
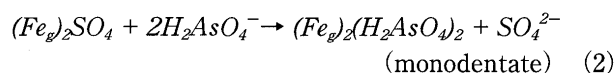
できる。溶出硫酸量は初期 As(V) の増加に伴い増加し、As(V) の最大吸着に至る条件で溶出硫酸量も一定量を示す。最大溶出硫酸量は 0.68 mmol/g 程度であり、シュベルトマナイトに含まれる全硫酸含有量の約半分に相当する。平衡 pH は初期 As(V) の増加に伴い減少する傾向が認められる。Fig. 7 にシュベルトマナイトへのヒ素吸着量と硫酸および水素イオンの脱離量との関係を示す。双方ともよい相関を示し、As(V) が 1 mol 吸着されるときに硫酸イオンは 0.62 mol 、水素イオンは 0.25 mol 脱離する定量的な関係が認められた。

As(V) の吸着過程における硫酸の溶出は、前述したシュベルトマナイトの表面硫酸基が As(V) の吸着に寄与していることを示唆する。表面硫酸基はいずれも bidentate-bridging 型の硫酸表面錯体であることから (Table 1), 硫酸と As(V) の交換比率に基づく、表面に生じる吸着反応は以下のように記述できる：



ここで Fe_g は表面硫酸基に配位する Fe 金属中心を示す。溶液の電荷バランスが満たされるように化学反応式

を記述すると 1 mol の As(V) 吸着に対し 0.24 mol の水素イオンが溶出することが予測される。この値は実測された 0.25 と極めてよい一致を示す。式 (1) の $(Fe_g)_2(H_{1.76}AsO_4)_{1.61}$ はいくつかの構造をもった As(V) 表面錯体の組み合わせと推定できる。bidentate-bridging 型の表面硫酸基と AsO_4 四面体間の交換反応により形成される As(V) 表面錯体には monodentate mononuclear 型と bidentate binuclear 型の 2 種類があげられる：



(2) (3) 式に基づく、(1) 式における $(Fe_g)_2(H_{1.76}AsO_4)_{1.61}$ は次のように表現できる：

$$\begin{aligned} (Fe_g)_2(H_{1.76}AsO_4)_{1.61} &= \\ 0.61(Fe_g)_2(H_2AsO_4)_2 + 0.39(Fe_g)_2HASO_4 &= \\ 1.22 Fe_gH_2AsO_4 + 0.39 (Fe_g)_2HASO_4 \end{aligned} \quad (4)$$

最大まで As(V) が吸着した際の硫酸イオン脱離量が 0.68 mmol/g であることを考慮すると、monodentate 型の As(V) 表面錯体の形成に寄与した表面硫酸基 $(Fe_{mono})_2SO_4$ のサイト密度は次式によって計算できる：

$$[(Fe_{mono})_2SO_4] = 0.61 \times 0.68 \text{ mmol/g} = 0.42 \text{ mmol/g}$$

一方 bidentate 型の As(V) 表面錯体の形成に寄与した表面硫酸基 $(Fe_{bi})_2SO_4$ のサイト密度は次に与えられる：

$$[(Fe_{bi})_2SO_4] = 0.39 \times 0.39 \text{ mmol/g} = 0.26 \text{ mmol/g}$$

シュベルトマナイトは表面に 2 種類の配位環境の異なる表面硫酸基 ($(Fe_1)_2SO_4$ および $(Fe_3)_2SO_4$) をもつ (Table 1)。定量的に $(Fe_{mono})_2SO_4$ のサイト密度は $(Fe_1)_2SO_4$ のそ

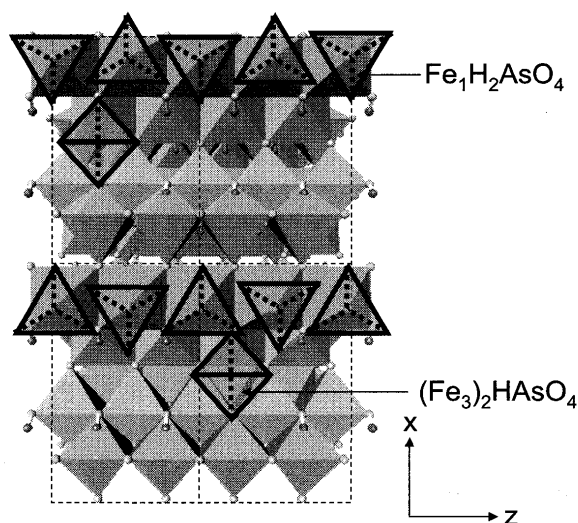


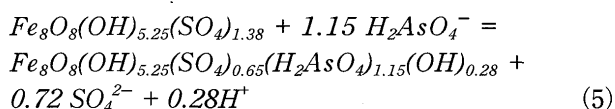
Fig. 8 Schematic representation of schwertmannite surface composition with complete occupation of the initial sulfate sites by As(V). (Fukushi et al. 2004)

れと類似しており, $(Fe_{0.5})_2SO_4$ のサイト密度は $(Fe_3)_2SO_4$ よりやや過大評価されるものの近い値をとる. この一致は monodentate 型の As(V) 表面錯体は $(Fe_1)_2SO_4$ サイトにおこり, bidentate 型の As(V) 表面錯体は $(Fe_3)_2SO_4$ サイトにおこることを示唆する. Fig. 8 に全ての利用できる表面硫酸基が As(V) により置き換えられた場合のシュベルトマナイトの表面構造を示す. また, Fig. 6 における実線は式(1)の質量作用式と表面硫酸基のサイト密度に基づいて計算した吸着モデリングの結果を示す. 計算結果は実測をうまく再現していることが確認できる.

2.3 固溶体生成反応としてみたシュベルトマナイトによる As(V) の取り込み

シュベルトマナイトの表面に配位する表面硫酸基は, シュベルトマナイトの全硫酸含有量のおよそ半分にも相当し, 吸着反応により As(V) に置換される. シュベルトマナイトのようなナノ粒子では, バルクに対して表面の寄与が無視できないほど大きく, 吸着による溶存種の取り込みはバルクとしてみた化学組成にも影響を与えている. したがって, シュベルトマナイトによる As(V) の取り込み現象はマクロスコピックに「ヒ素を含まないシュベルトマナイト」(Sw) と「ヒ素を最大まで含むシュベルトマナイト」(Sm) を端成分とする連続固溶体生成とみることもできる⁷⁾.

As(V) の吸着量および硫酸イオンの残存量から固溶体の化学組成を導くと, Sw の化学組成は $Fe_8O_8(OH)_{5.25}(SO_4)_{1.38}$ に表され, Sm の化学組成は $Fe_8O_8(OH)_{5.25}(SO_4)_{0.65}(H_2AsO_4)_{1.15}(OH)_{0.28}$ に表される. 以上の端成分組成を用いると, シュベルトマナイトによる As(V) の取り込み反応は次式で記述することができる.

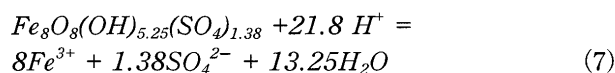


(5) 式の質量作用式は次式に与えられる:

$$K_{ex} = \frac{a_{SO_4^{2-}}^{0.72} a_{H^+}^{0.28} x_{Sm} \gamma_{Sm}}{a_{H_2AsO_4^-}^{1.15} x_{Sw} \gamma_{Sw}} \quad (6)$$

ここで a_i は種 i の活量, x_j は固溶体端成分 j のモル分率, γ_j は固溶体端成分 j の活量係数を示す. 理想固溶体モデル ($\gamma_j=1$) の想定のもと実験から得られた各種の活量を上式に代入することにより固溶体生成反応の平衡定数 ($\log K_{ex}=3.42 \pm 0.82$) を見積もった.

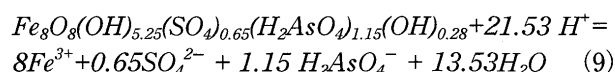
鉱物の安定性に及ぼす固溶体生成反応の影響は炭酸塩鉱物などで詳細に検討されており, 例えば Mg カルサイトは $MgCO_3$ 成分の増加に伴い標準生成自由エネルギーが増加することが認められている⁸⁾. Sw 端成分の溶解反応式は次式で表される:



(7) 式の質量作用式は次式に与えられる:

$$K_{Sw} = \frac{a_{Fe^{3+}}^8 a_{SO_4^{2-}}^{1.38}}{a_{H^+}^{21.25}} \quad (8)$$

一方 Sm 端成分の溶解反応式は次式で表される:



(9) 式の質量作用式は次式に与えられる:

$$K_{Sw} = \frac{a_{Fe^{3+}}^8 a_{SO_4^{2-}}^{0.65} a_{H_2AsO_4^-}^{1.15}}{a_{H^+}^{21.53}} \quad (10)$$

式(5)に示される陰イオン交換反応式の質量作用式の平衡定数は, Sw の溶解度と Sm の溶解度の商に関係づけられる:

$$K_{ex} = \frac{K_{Sw}}{K_{Sm}} \quad (11)$$

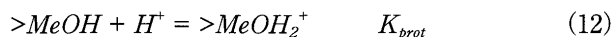
見積もられた平衡定数は $K_{ex} = 10^{3.42} = 2630$ であり, Sm の溶解度は Sw の溶解度より1000倍以上低い. このことはある与えられた pH, 硫酸および As(V) 濃度の水質条件において, Sm の溶解平衡に支配される溶存鉄濃度は Sw のそれよりも1000倍以上低いことを示している. シュベルトマナイトのゲーサイト化は溶解・再沈殿プロセスに特徴づけられる⁹⁾. したがって溶存鉄濃度の減少はゲーサイト化反応の駆動力 (自由エネルギー変化) を引き下げ, その生成を抑制することが予想される. この熱力学的に示したヒ素の取り込みに伴うシュベルトマナイトの安定化は, シュベルトマナイトがヒ素を吸着することにより相変化が著しく遅延される現象を理論的に説明するものと考えている.

2.4 表面錯体モデリングを用いたナノ粒子の安定性予測

以上の検討より, バルクに対して表面の寄与の大きいナノ粒子では吸着による溶存種の取り込みが鉱物の安定性にまで影響を与えることが示された. このことは吸着による仕事の付加がナノ粒子の安定性に影響を与えることを示唆している. 吸着現象を熱力学的に取り扱う手法として表面錯体モデリングがある. この関係の一般化を目指し, 表面錯体モデリングを用いてナノ粒子の安定性を予測する理論の考案を試みた¹⁰⁾.

本理論は溶存種の表面錯体生成反応はナノ粒子のバルクにおいて生じるとの想定に基づく. この想定に基づく表面錯体生成反応はナノ粒子の化学組成および生成自由エネルギーに影響を与えることになる. 最も基本的な溶存種によるナノ粒子への表面錯体生成反応は表面水酸

基のプロトン化と脱プロトン化である¹¹⁾。ここでは3価の金属酸化物 ($Me(OH)_3$) の表面水酸プロトン化と脱プロトン化を例に表面錯体生成反応とナノ粒子の安定性に関係づける理論の展開を行う。 $Me(OH)_3$ の表面プロトン化・脱プロトン化反応は次式で記述できる^{11,12)}：



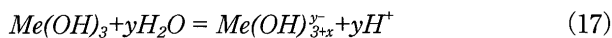
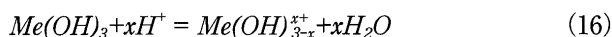
ここで $>MeOH$ は表面水酸基を示す。 K_{prot} および K_{deprot} は見かけのプロトン化・脱プロトン化定数を示す。1 mol の水素イオンの吸着による自由エネルギー変化 (ΔG_R^{prot}) は次式に与えられる：

$$\Delta G_R^{prot} = -2.303RT \log K_{prot} \quad (14)$$

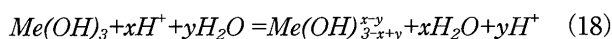
1 mol の水素イオンの脱離による自由エネルギー変化 (ΔG_R^{deprot}) は次式に与えられる：

$$\Delta G_R^{deprot} = -2.303RT \log K_{deprot} \quad (15)$$

ここで R と T は理想気体定数と絶対温度を示す。なお吸着および脱離反応の自由エネルギー変化は化学的寄与と静電的寄与から構成される¹¹⁾。プロトン化および脱プロトン化による $Me(OH)_3$ の化学組成の変化は次式で記述できる：



ここで x と y は $Me(OH)_3$ に吸着および脱離した水素イオンのモル数である。式(16)と(17)は同時に起こりうる。したがって：



式(18)の自由エネルギー変化は次式に与えられる：

$$\begin{aligned} \Delta G_R^{bulk} &= \Delta G_f^0(Me(OH)_{3-x+y}^{x-y}) + (x-y) \cdot \\ &\Delta G_f^0(H_2O) + (y-x)\Delta G_f^0(H^+) - \Delta G_f^0(Me(OH)_3) \end{aligned} \quad (19)$$

x mol のプロトン化と y mol の脱プロトン化に要する仕事は、式(12)と(13)によってなされる仕事と等価であると考えると、 ΔG_R^{bulk} は次のように ΔG_R^{prot} と ΔG_R^{deprot} に関係づけられる：

$$\Delta G_R^{bulk} = x\Delta G_R^{prot} + y\Delta G_R^{deprot} \quad (20)$$

したがって、表面がプロトン化・脱プロトン化したナノ酸化物 ($Me(OH)_{3-x+y}^{x-y}$) の標準生成自由エネルギーは次式から見積もることができる：

$$\begin{aligned} \Delta G_f^0(Me(OH)_{3-x+y}^{x-y}) &= x\Delta G_f^0(H_2O) + y\Delta G_f^0(H^+) - \Delta G_f^0(Me(OH)_3) \\ &+ \Delta G_R^{deprot} - (x-y)\Delta G_R^{prot} \end{aligned} \quad (21)$$

Fig. 9a は、pH およびイオン強度の関数とした水和鉄(III)酸化物(HFO)の化学組成の変化を示す。プロトン化・脱プロトン化定数は Dzombak and Morel, (1990)¹²⁾ により与えられるものを用いている。電荷ゼロ点(ZPC)に相当する pH8 付近では化学組成は $Fe(OH)_3$ を示すが、pH の ZPC からの逸脱の程度およびイオン強度の増加に伴い化学組成は $Fe(OH)_{2.8}$ から $Fe(OH)_{3.2}$ 程度まで変化している。Fig. 9b は pH およびイオン強度の関数とした HFO の標準生成自由エネルギーの変化を示す。 $\Delta G_f^0(Fe(OH)_3)$ は Stumm and Morgan, (1996)¹³⁾ に与えられるものを用いている。化学組成の変動と同様に pH, イオン強度の変化に伴って標準生成自由エネルギーは変化することが認められる。Fig. 9c は HFO の pH とイオン強度の関数とした溶解度曲線を示す。酸性条件および高いイオン強度において、化学組成と標準生成自由エネルギーの大きな変化により溶解度は減少していることが示されている。

溶存種の表面錯体生成反応式とその平衡定数が既知であれば、安定性におよぼすそれら溶存種の吸着の影響を本理論から予測することができる。Fig. 10a は硫酸、リン酸および As(V) の存在する系における pH の関数とした HFO の溶解度を示す。これら陰イオンの吸着の反応式と平衡定数は Dzombak and Morel, (1990)¹²⁾ により与えられるものを用いている。比較のためにこれら陰イオン種を含まない系もあわせて示してある。pH が中性から酸性では全ての系において陰イオンの吸着は溶解度の減少を引き起こしている。この結果は陰イオン種は中性から酸性条件で鉱物表面に効果的に吸着することによって由来する¹⁴⁾。Fig. 10b は同じ系における pH の関数とした硫酸の化学種分布を示す。硫酸表面錯体が優勢になる条件において溶解度が減少していることが確認できる。リン酸および As(V) を含む系においては溶解度は中性から酸性において溶解度が減少する。溶解度減少の程度は硫酸を含む系よりも明らかに大きく、溶解度の減少の程度はこれら陰イオンの吸着量とおよそ比例することが確認できる (Fig. 10b-d)。Dzombak and Morel, (1990)¹²⁾ のデータベースでは全ての表面錯体生成反応は monodentate 表面錯体反応として与えられている。一方、近年の分光光学などにに基づく直接観察では monodentate 型に加えて bidentate 型の表面錯体の存在も認められている¹⁴⁾。詳細は省略するが、本理論により bidentate 型の表面錯体生成反応による安定性変化を計算したところ、同じ表面吸着量の場合であっても monodentate 型のみを仮定している場合よりも溶解度は低くなることが認められた¹⁰⁾。このことはナノ鉱物の安定性に吸着量だけではなく吸着構造も大きな影響を及ぼすことを示している。

3. 鉱物の溶解速度におよぼす吸着の影響

鉱物の溶解反応は地球表層の元素循環を支配するもつ

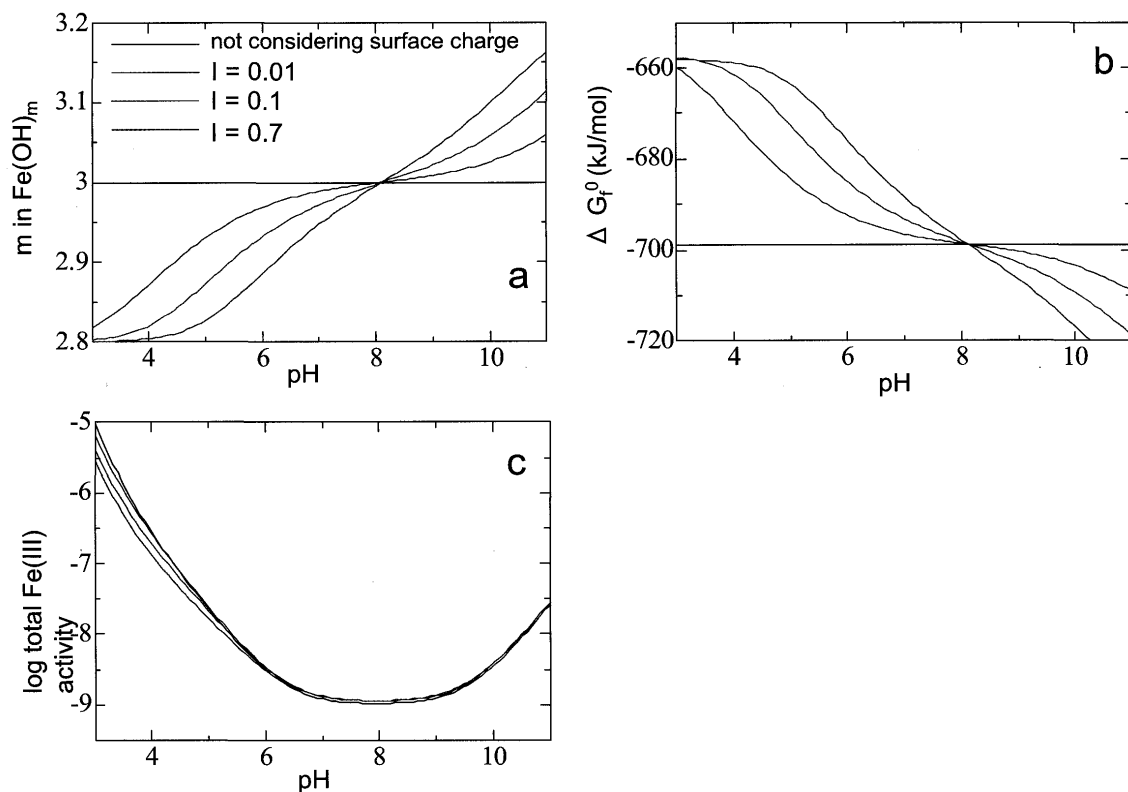


Fig. 9 Change in m in Fe(OH)_3 as a function of pH and ionic strength (a). Changes in ΔG_f° as a function of pH and ionic strength. (c) Solubility curves of charged HFO as a function of ionic strength. (Fukushi and Sato, 2005)

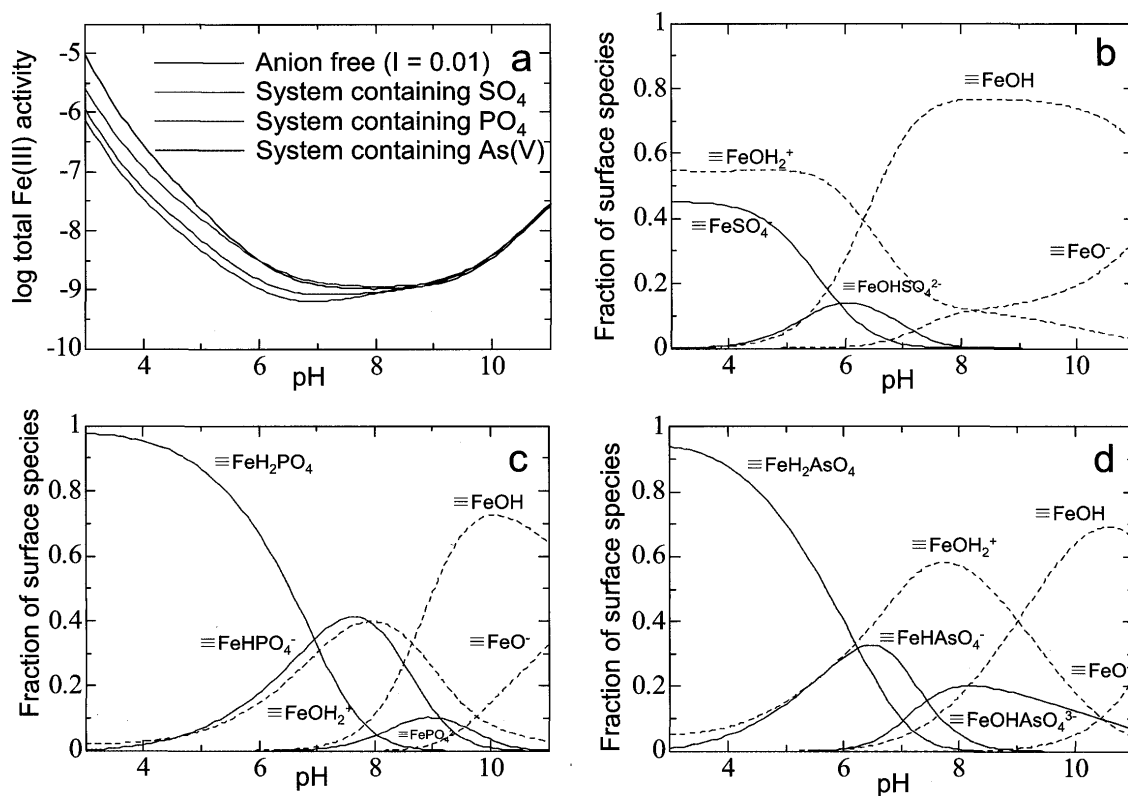


Fig. 10 Solubility curves for surface-complexed HFO (a). Surface speciation of SO_4 -containing (b), PO_4 -containing (c), and As(V) -containing (d) systems (total concentration of each anion is 1 mM and the solid concentration is 1 mmol (HFO)/L).

とも重要なプロセスのひとつであり、地球表層環境における元素挙動の評価には鉱物溶解速度の定量的理解が必要になる。Stumm と共同研究者らは1980年後半に出版した一連の報告により、鉱物溶解反応は表面における H^+ や OH^- および配位子の吸着プロセスが初期素過程であり、溶解速度は単位表面積あたりにおけるこれらイオン種の吸着量に依存することを示した¹⁵⁾。多くの鉱物の溶解速度は低 pH および高 pH 条件で増加する。Stumm のモデルに従うと、低 pH 条件および高 pH 条件ではそれぞれ単位表面あたりに吸着する水素イオンおよび水酸化イオン量が増加するため溶解速度は増加すると解釈される。鉱物の溶解速度は表面吸着サイトにおいて起こる全ての異なる溶解反応速度の和として記述される¹⁵⁾：

$$R_{tot} = k_H (C_H^s)^n + \sum k_{Li} C_{Li}^s + k_{OH} (C_{OH}^s)^m + k_{aq} \quad (22)$$

ここで R_{tot} は鉱物の全体溶解速度、 k_H および k_{OH} はプロトンおよび水酸化イオン促進溶解反応の速度定数、 n および m はプロトンおよび水酸化イオン促進溶解の反応次数、 C_H^s および C_{OH}^s は表面プロトン（正に帯電した表面水酸基）および表面水酸化イオン（負に帯電した表面水酸基）濃度を示す。 k_{aq} は水和による溶解作用を表し存在する配位子濃度や pH に依存しない速度定数となる。 $\sum k_{Li} C_{Li}^s$ は、配位子 (Li) が鉱物表面に内圏表面錯体を構成することによる溶解速度の寄与を示す。本項における C_{Li}^s は配位子の表面錯体濃度、 k_{Li} は表面錯体促進もしくは遅延溶解の速度定数を示す。表面錯体が溶解促進因子として機能するか、抑制因子として機能するかは、その表面錯体構造に依存すると考えられている¹⁵⁾。現在までシュウ酸イオンや EDTA およびシデロフォアなどキレート生成有機配位子による酸化物やケイ酸塩鉱物の溶解反応は、溶解促進反応として (22) 式に基づき検討されている¹⁶⁾。一方、リン酸のような bidentate bridging 型表面錯体を形成し表面に吸着する種は抑制因子として働くことが定性的に述べられている¹⁷⁾。

4. まとめと課題

ナノ鉱物の安定性や鉱物の溶解速度に吸着プロセスが重要な役割を果たすことを述べてきた。このほかにも鉱物の成長速度に溶存種の吸着が影響を及ぼすことは炭酸塩鉱物などでよく検討されている¹⁸⁾。また2.4で示したように、表面化学種は溶存種や固体種とは異なる標準生成自由エネルギーをもっているとする、表面化学種の酸化還元反応は溶存種や固体種のそれとは異なる酸化還元電位で生じることが予想される。このように見ていくと、水-鉱物相互作用に関わるほぼ全ての物理化学現象に吸着プロセスが重要な役割を果たしているのではないかと考えてくる。多くの天然現象は、制御された系で行われる室内モデル実験で得られる結果と通常隔たりがあ

る。例えば鉱物の溶解速度や溶解度は天然で測定されるものと実験室で測定されるものの間に大きな違いがあることがよく認識されている。その理由の一端はここで述べてきた天然に存在する不純物の吸着の影響があると思われる。これまで考慮されてこなかった吸着を様々な物理化学現象の素過程として導入していくことが、今後の水-鉱物相互作用に関連する地球化学分野における一つの重要な方向性ではないかと考えている。

ところで3で述べたように、鉱物の溶解速度におよぼす吸着の影響は1980年代ころから認識されていたが、プロトン促進溶解、フッ化物イオン促進溶解とキレート生成有機配位子促進溶解以外では吸着による影響を(22)式に基づいて定量的に検討した例は筆者の知っている範囲ではない。また2.4で述べたナノ粒子の安定性におよぼす吸着種の影響に関しても、現時点では限られた系のみでしか理論を実験的に実証することはできないと考えている。この原因は、(1) ほとんどの溶存種について比較的シンプルな酸化物に対してさえ吸着形態がまだ明らかになっていないこと、(2) 吸着反応を化学平衡論に基づいて評価できる表面錯体モデリング手法がまだ発展段階にあることであることによると考えている。

1980年代半ばから、放射光を用いた X 線吸収端分析やその場赤外分光測定技術が発展し、様々な化学種の様々な鉱物表面への表面錯体構造が観察されるようになってきた¹⁴⁾。それにも関わらず、現状でコンセンサスが得られている化学種の表面錯体構造はほとんど無い。たとえば As(V) の酸化物上における表面錯体構造は膨大な研究例があり¹⁴⁾、最近までは主として bidentate bridging 型内圏錯体を作るというコンセンサスが得られていたようであった。しかし Catalano et al. (2007)¹⁹⁾ は X-ray standing wave による測定から内圏錯体に加えて外圏錯体を構成することを示し、従来のコンセンサスに異論をとらえている。さらに Loring et al. (2009)²⁰⁾ は monodentate 型内圏錯体がどのような pH 条件においても優勢種であることを様々な手法の組み合わせから指摘している。

また従来の表面錯体モデリングはバッチ試験から認められた様々な条件における溶存種の鉱物への吸着挙動を定量的に再現できるものの、実際の吸着メカニズムを考慮できなかった²¹⁾。前述のようにナノ鉱物の安定性には吸着量のみならず吸着構造も大きな影響を及ぼすことが予想される。また鉱物の溶解速度に及ぼす吸着の影響に関しても、吸着種の表面錯体構造が抑制因子として働くか促進因子として働くかを支配すると考えられる。したがって、様々な物理化学プロセスにおよぼす吸着の影響を考慮するためには、実際の吸着機構を考慮できる表面錯体モデリングを用いる必要がある。最近 CD-MUSIC モデル²²⁾ や ETLM²¹⁾ と言われる実際の吸着機構を考慮できる表面錯体モデリングが開発されたが、現状は有効性の確認段階であると思われる。

このような現状から、地球化学において重要となる鉱

物と溶存種との間の吸着反応を新しい表面錯体モデリングに基づいて整理し、一般的な地球化学コードで取り扱えるよう形にするのが当面の目標と考えている。もちろんそのためには様々な鉱物への様々な溶存種の吸着機構をその場測定により明らかにしておく必要があり、表面錯体モデリングにより吸着データを解析していく必要がある。またそのためには、その場測定技術の発達が必要だろうし、表面錯体モデリングを確立したものにする必要がある。そのように考えると、天然にみられる物理化学現象に及ぼす吸着の影響の解明はもう少し先の課題になると思われる。この課題に取り掛かれる日まで、吸着が様々な地球化学プロセスに重要な役割を果たしている天然事例を押さえていこうかと思っている。

謝 辞

博士課程時の指導教官であった北海道大学（当時金沢大学）佐藤努准教授、ポスドク時のアドバイザーであった Johns Hopkins 大学 Dimitri Sverjensky 教授には本トピックに関してたくさんの議論をさせていただきました。また本稿でとりあげました研究内容は多くの方との共同研究です。特に日本原子力研究開発機構の柳瀬信之博士と物質材料研究機構の山田裕久博士には多大なご協力を賜りました。最後にシンポジウム講演および本稿の執筆を依頼していただいた日本粘土学会の常務委員の皆さまに心より感謝を申し上げます。

引用文献

- 1) Fukushi K. Sasaki M. Sato T. Yanase N. Amano H. and Ikeda H. (2003a) *Appl. Geochem.* **18**, 1267-1278.
- 2) Gagliano W.B. Brill M.R. Bigham J.M. Jones F.S. and Traina S.J. (2004) *Geochim. Cosmochim. Acta.* **68**, 2119-2128.
- 3) Cornell, R.M., Giovanoli, R. and Schneider, W. (1989) *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **46**, 115-134.
- 4) 福士圭介・佐藤努 (2003) 粘土科学 **42**, 148-153
- 5) Fukushi K. Sato T. Yanase N. Minato J. and Yamada H. (2004) *Am. Min.* **89**, 1728-1734.
- 6) Bigham, J.M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad E. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta.* **54**, 2743-2758.
- 7) Fukushi K. Sato T. and Yanase N. (2003b) *Environ. Sci. Technol.* **37**, 3581-3586.
- 8) Busenberg E. and Plummer L.N. (1989) *Geochim. Cosmochim. Acta.* **53**, 1189-1208.
- 9) Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L. and Wolf, M. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta.* **60**, 2111-2121.
- 10) Fukushi K. and Sato T. (2005) *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1250-1256.
- 11) 福士圭介 (2008a) 粘土科学 **47**, 93-103.
- 12) Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990) *Surface Complexation modeling: Hydrous Ferric Oxide*. John Wiley, New York, 393pp.
- 13) Stumm, W. and Morgan, J. J. (1996) *Aquatic Chemistry 3rd edition*. Wiley-interscience. New York, 1022pp.
- 14) 福士圭介 (2008b) 粘土科学 **47**, 121-158.
- 15) Stumm W. (1997) *Colloids and Surf. A* **120**, 143-166.
- 16) Kraemer S.M. (2004) *Aquatic Sciences* **66**, 3-18.
- 17) Biber M.V. Afonso M.D. and Stumm W. (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1999-2010
- 18) Becker U. Biswas S. Kendall T. Risthaus P. Putnis C.V. and Pina C.M. (2005) *Am. J. Sci.* **305**, 791-825.
- 19) Catalano J.G. Zhang Z. Park C.Y. Fenter P. and Bedzyk M.J. (2007) *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 1883-1897
- 20) Loring J.S. Sandstrom M.H. Noren K. and Persson P. (2009) *Chemistry-A European Journal* **15**, 5063-5072.
- 21) Sverjensky D. A. and Fukushi K. (2006) *Environ. Sci. Technol.* **40**, 263-271
- 22) Hiemstra T. and van Riemsdijk W. H. (1999) *J. Colloid Interface Sci.* **210**, 182-193