

地球化学 45, 147-157 (2011)

Chikyukagaku (Geochemistry) 45, 147-157 (2011)

2010年度日本地球化学会奨励賞受賞記念論文

先進的表面錯体モデリングによる 酸化物への陰イオン吸着挙動の予測

福 士 圭 介*

(2011年3月30日受付, 2011年6月8日受理)

Prediction of anion adsorption on oxides by surface complexation modeling

Keisuke FUKUSHI*

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

Water is most important transport media for elements under earth surface condition. Most of the elements are dissolved from rocks by water, while those are removed from water by rocks. The mobility of the elements is governed by these processes. The transport of the elements via water under the surface condition has been studied for understanding of weathering of rocks and formation of ore deposits. Recently, pollutions of water and soils by toxic elements have become the environmental concern. Therefore, this topic also has become an important subject to understand the behavior of toxic elements at earth surfaces. I have studied (1) the chemical reactions that govern the distributions of elements between water and rocks and (2) the quantitative prediction of element distributions based on the chemical reactions under the surface condition. In the latter, I am focusing on adsorption processes of minerals' surface, that are not still well understood so far. A quantitative way to consider the adsorption processes is surface complexation modeling. In this paper, I briefly review the history and current status of surface complexation modeling.

Key words: Adsorption, Extended triple layer model, Oxyanions, Oxides, Prediction, Surface complexation modeling, Water-rock interaction

1. はじめに

水は地球表層におけるもっとも重要な元素の移動媒体の一つである。多くの元素は水を介して岩石から溶けだし、また水から岩石に取り込まれることによって、地球表層を動いたり留まったりする。従来より地球表層での水を介した元素移動の理解は、岩石の風化過程の解明や鉱床生成の理解のために研究されてきた。さらに近年では有害元素による水質・土壌汚染が大きな環境問題となっており、有害元素の挙動評価や

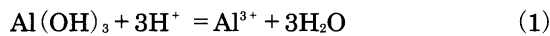
浄化対策のためにもその重要性は増している。筆者はこれまで、地球表層における水-岩石間の元素の分配を支配する化学反応の理解と、それに基づいた定量的な元素分配予測を目指した研究を行ってきた。後者では特に、地球表層における微量元素の元素分配を支配する要因であるがあまり理解の進んでいない吸着プロセスに焦点をあてた研究を進めている。本稿では吸着現象を定量的に取り扱う手法である表面錯体モデリングの沿革と現状を筆者らの研究を主体に解説するとともに、筆者の考える表面錯体モデリング研究の展望を述べる。

* 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

2. 化学平衡論による水-岩石間の元素分配の予測

地球表層における水-岩石間での元素のやり取りを支配するもっとも重要な化学反応は鉱物の溶解・生成反応であろう。鉱物の溶解・生成反応により生じる元素の分配状態を定量的に評価・予測するために化学平衡論に基づく鉱物の溶解度が用いられている。天然水の主要元素濃度は溶液と接触する鉱物相との平衡関係によって説明できることが多い。また水溶液が平衡ではない場合でも、溶液の鉱物相への平衡状態を考慮することにより、水溶液がどのような組成に変化していくのか予測することができる。

一例としてギブサイト（アルミニウム水酸化物）と水の平衡関係を考える。ギブサイトの溶解反応式は次式で与えられる：



この反応の質量作用式は次式で与えられる：

$$K = \frac{a_{\text{Al}^{3+}} a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_{\text{Al(OH)}_3} a_{\text{H}^+}^3} \approx \frac{a_{\text{Al}^{3+}}}{a_{\text{H}^+}^3} \quad (2)$$

ここで a_i は種 i の活量を示し、純粋な固体および水の活量を1とみなす。活量は活量係数を介して溶液中の濃度 [mol/L] に関係づけられる。なお淡水程度のイオン強度では活量はほぼ濃度と等しいと仮定できる。(2) 式における質量作用式の K は一定温度・圧力条件では定数であるので、溶液がギブサイトと平衡

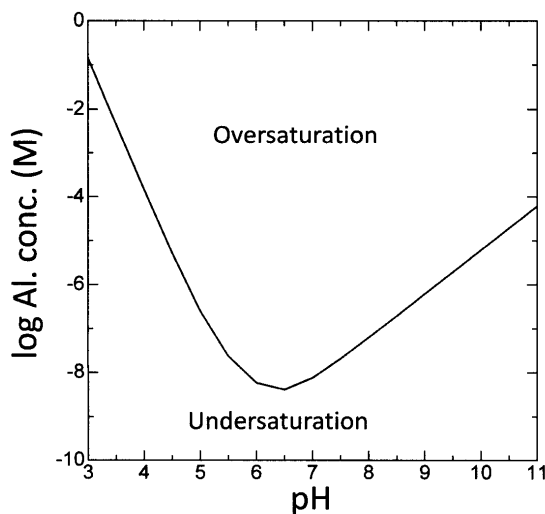


Fig. 1 Solubility curve of gibbsite calculated by using Visual-MINTEQ (Gustafsson, 2009).

にある場合 Al^{3+} の濃度は直接 H^+ 濃度 (pH) に関係づけられる。Fig. 1はこの関係を利用し、溶存Al種の加水分解定数を考慮して作成したギブサイトの溶解度曲線を示す。図の作成には地球化学コード Visual-MINTEQ (Gustafsson, 2009) を用いている。もしも水溶液がギブサイトと平衡にあるとすると、(2) 式より溶液の Al^{3+} 濃度は pH から決められる。また平衡にない場合、過飽和であれば、ギブサイトが生成することで水溶液中のアルミニウム濃度は減少する方向に向かうこと、未飽和であれば、ギブサイトは溶解し水溶液中のアルミニウム濃度は増加する方向に向かうことが予想できる。

天然水と接触する鉱物群との平衡関係に基づいて天然水の主要組成を予測する試みは地球化学モデリングとして広く行われているが、水質・土壌汚染などで問題となる微量元素にはこの手法がうまく適用できないことがよく知られている (Sposito, 1984; 福士, 2008a)。Fig. 2に筆者のグループが行った窒素雰囲気下で花崗岩粉末が存在する系における pH の関数とした溶存ユーロピウムの濃度変化を示す。当該実験は(独)日本原子力研究開発機構先行基礎工学研究「坑道内水質モニタリング装置を用いた原位置固液分配係数の測定」で実施したものであり、花崗岩試料は瑞浪超深地層研究所の深部300 m から掘削されたボーリング孔より採取された岩石コアを用いた。いずれの条件でも、花崗岩の存在により溶液中のユーロピウム濃度

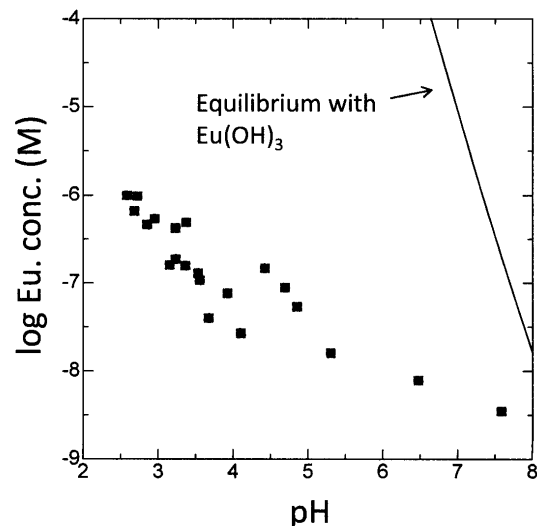


Fig. 2 Europium concentration as function of pH in the presence of granite powder. The straight line shows the solubility of europium hydroxide (Eu(OH)_3).

は初期添加量よりも著しく減少した。またユーロピウム濃度は pH の増加に伴い減少することが確認できる。上に述べたアルミニウムと同様に、大気中二酸化炭素が乏しい条件ではユーロピウムは加水分解反応により水酸化物 ($\text{Eu}(\text{OH})_3$) として沈殿することが知られる。したがって、pH の増加に伴う Eu 濃度の減少は $\text{Eu}(\text{OH})_3$ の析出によると考えたいが、実際はそうではない。図中の実線は、前節で述べた方法で計算された $\text{Eu}(\text{OH})_3$ と平衡にある溶液のユーロピウム濃度を示す。もしも $\text{Eu}(\text{OH})_3$ と平衡にあれば、測定されるユーロピウム濃度は実線付近にプロットされるはずである。一方、実測で得られたユーロピウム濃度は、 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ との平衡から予想されるものよりもはるかに低い。それでは、ユーロピウムの溶液中の濃度はどんなプロセスによって支配されているか？ それは花崗岩を構成する鉱物表面への「吸着」と考えられている。天然環境において溶液は岩石や土壌と接している。ここで示した例は、天然環境における微量元素の移動を評価するためには、鉱物への吸着を考慮することが必要であることを示す。

3. 表面錯体モデリングの概要

吸着とは溶質が固体表面に二次元的に付着するプロセスと定義される。鉱物による微量元素の吸着には結晶端面における破壊原子価に起因する表面電荷が重要な役割を果たす (Drever, 1997; 福士, 2008a; Stumm and Morgan, 1996)。Fig. 3a に仮想上の酸化物 (あるいはケイ酸塩) 構造を示す。酸化物内部では陽イオンは内部の酸素イオンと配位することで電荷が満たされているが、鉱物表面において陽イオンは電荷を満たすための酸素と (水溶液側において) 配位することができない。そこで表面は水と接している場合、溶液から水分子を吸着し (Fig. 3b)、プロトンの再配置 (Fig. 3c) を行うことにより電荷を満足させる。このプロセスにより鉱物表面は表面水酸基に覆われる。鉱物表面に生成した表面水酸基 ($>\text{SOH}$) は、水溶液中で両性的な振る舞いをする。両性的な表面水酸基は高い反応性を持ち、溶液中に存在するイオンや分子と結合する。これが吸着の化学反応である。

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 (Fig. 4a) と、表面水酸基と直接化学結合をつくる内圏錯体に分類される (Fig. 4b)。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ることが最近の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イオンは鉱物表面に対して外圏錯体のみを構成することが知られている。一方多価イオン種は、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

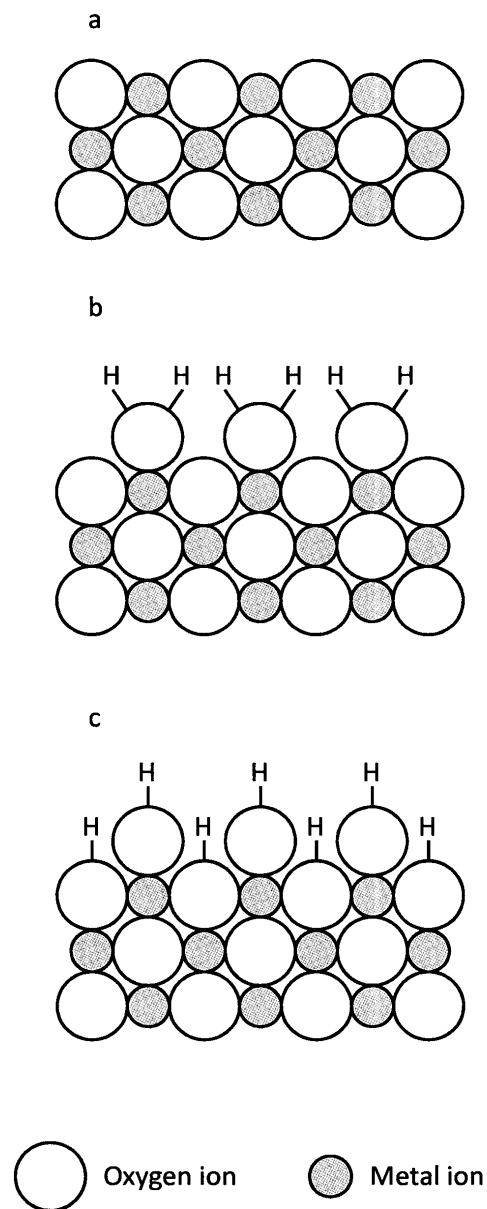


Fig. 3 Schematic representation of the cross section of a metal oxide: (a) Metal ions at the surface have vacancies in their coordination sphere; (b) Vacant positions occupied by H_2O molecules; (c) Protons rearrange to form surface hydroxyl group (modified from Drever, 1997).

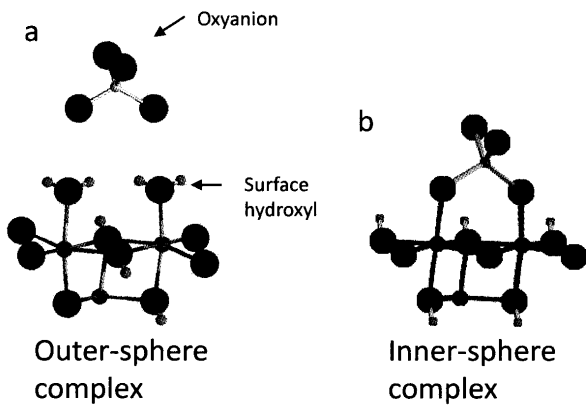


Fig. 4 Schematic representation of surface complexes. (a) outer-sphere complex; (b) inner-sphere complex.

まな吸着形態をとることが観察されている (福士, 2008b)。

微量元素の挙動を定量的に取り扱うためには、吸着の化学反応を取り扱う必要がある。吸着反応を化学平衡論に基づいて記述する試みが「表面錯体モデリング (Surface complexation modeling: SCM)」である (Drever, 1997; 福士, 2008a; Stumm and Morgan, 1996)。SCMの基本的な概念は1970年前後に Stummらによって考案された。SCMとはイオンの鉱物表面への吸着現象を表面水酸基と溶存種の錯体生成反応として化学平衡論に基づいて取り扱う手法である。溶液中での錯体生成反応との違いは、表面水酸基は溶質イオンとの相互作用により電荷をもち、それによって生成した静電効果が吸着反応に影響を与える、という点である。

SCMには主に静電効果の与え方によっていくつかのサブモデルが存在する。このうち、前述した外圏錯体・内圏錯体を考慮できる (吸着メカニズムを考慮できる) 最低限の機能を持つとされたモデルに Triple layer model (TLM) がある。TLMは1970年代の後半にスタンフォード大学の Davis (現在は USGS) らにより開発され (Davis *et al.*, 1978), 1980年代半ばに同じくスタンフォード大学の Hayes (現在はミシガン大学) らが外圏錯体・内圏錯体を考慮できるように TLM を改良した (Hayes *et al.*, 1988)。TLMでは界面に3つの層 (面) を仮定する (Fig. 5)。もっとも内側の表面水酸基に相当する部分が0面, そのすぐ近傍がβ面, もっとも外側にd面 (拡散層) が存在し, それぞれの面は電荷 (σ) と電位 (ψ) を持つ。

Fig. 4a に示されるような2つの正に帯電した表面水

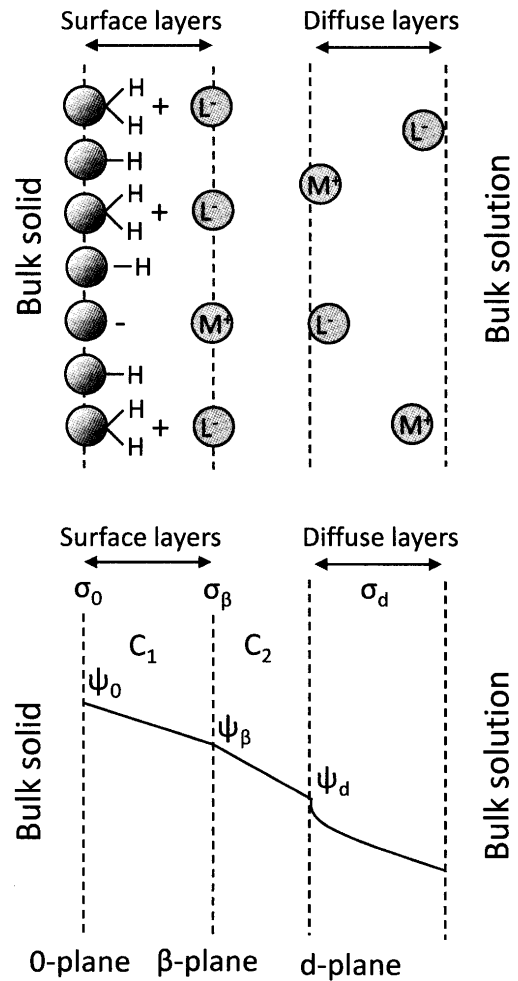
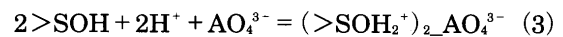


Fig. 5 Schematic representation of interfacial structure in triple-layer model.

酸基に陰イオン (AO_4^{3-}) が吸着し、外圏錯体を形成する化学反応は以下で記述できる：



この質量作用式は次式に与えられる：

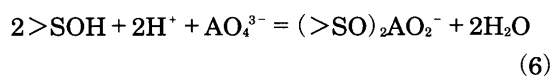
$$K_{(>\text{SOH}_2^+)_2\text{AO}_4^{3-}} = \frac{\alpha_{(>\text{SOH}_2^+)_2\text{AO}_4^{3-}}}{\alpha_{>\text{SOH}}^2 \alpha_{\text{H}^+}^2 \alpha_{\text{AO}_4^{3-}}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_0)}{2.303RT}} \quad (4)$$

ここで $10^{\frac{F(\Delta\psi_0)}{2.303RT}}$ は静電項と呼ばれる。F はファラデー定数, R は気体定数, T は絶対温度を示し, $\Delta\psi_0$ は ψ ファクターと呼ばれる。静電項は溶質がバルク溶液から表面近傍の電界を通過して表面に到達するために費やされる仕事を示し, 表面錯体モデリングに特有な項である。Hayes の TLM では, 静電項に含まれる ψ ファクターは以下のように計算される：

$$\Delta\psi_r = +2\psi_0 - 3\psi_\beta \quad (5)$$

(5) 式は固体表面水酸基の位置に相当する0面には水素イオンが結合することで正味二つの正電荷を持っており、表面水酸基からやや離れた β 面には AO_4^{3-} イオンが外圏錯体により結合することで正味三つの負電荷が生じていることを示している。

一方、Fig. 4 (b) に示されるような2つの正に帯電した表面水酸基に陰イオン (AO_4^{3-}) が配位子交換し、内圏錯体を形成する化学反応は以下で記述できる：



この質量作用式は次式に与えられる：

$$K_{(>\text{SOH})_2\text{AO}_2^-} = \frac{a_{(>\text{SOH})_2\text{AO}_2^-} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{>\text{SOH}}^2 a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{AO}_4^{3-}}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_r)}{2.303RT}} \quad (7)$$

Hayes の TLM では、 ψ ファクターは以下のように計算される：

$$\Delta\psi_r = -1\psi_0 \quad (8)$$

(8) 式は AO_4^{3-} が配位子交換により表面水酸基に相当する0面に配置し、0面には-1の電荷が生じることを示している。

鉱物の溶解反応式は、溶解する鉱物の化学組成から

記述することができる。鉱物の溶解度は鉱物を水溶液中で溶解または沈殿させ、化学反応式から導かれる活量項に各種の平衡濃度を代入することで導くことができる。吸着の化学反応式を書くためにも表面錯体構造とその化学組成が必要であるが、現状において分析的にこれを求める手法は確立されていない（後述のように、この手法の確立に向けた研究が近年急速に発達してきている）。そのため SCM による化学反応式の見積もりは、様々な条件で得られた吸着実験データを様々な吸着化学反応式に基づいて試行錯誤的に解析することで行われる。この解析には、吸着等温線や吸着エッジと呼ばれる吸着実験データが用いられる。吸着等温線は pH やイオン強度を一定におき、溶質の平衡濃度の変数として吸着量をプロットすることにより作成される (Fig. 6a)。吸着エッジは系に存在する溶質量とイオン強度を一定におき、pH の変数で表される溶液中からの溶質の吸着割合 (%) をプロットすることにより作成される (Fig. 6b)。SCM では吸着反応式を仮定し質量作用式をたてることで、吸着実験におけるパラメータの関数 (エッジの場合は pH、等温線の場合は溶質濃度) とした表面錯体濃度を理論的に計算することができる。特定の化学反応式に基づいて実測データを回帰することによって、その化学反応式の平衡定数が見積もられる。しかし、化学反応式が適切ではない場合、理論曲線により実測データを回帰できない。吸着反応式とその平衡定数は、様々な化学反応

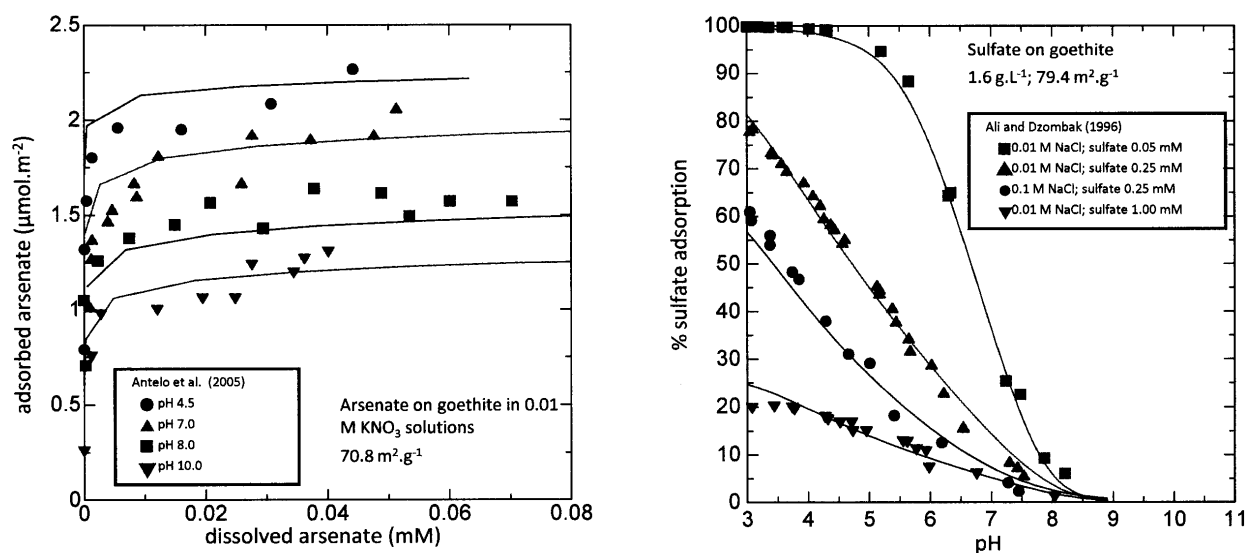


Fig. 6 (a) Adsorption isotherm of arsenate on goethite as function of pH (Antelo *et al.*, 2005). (b) Adsorption edge of sulfate on goethite as function of ionic strength and initial sulfate concentration (Ali and Dzombak, 1996). The lines show the ETLM regressions.

式の仮定とその反応式に基づく実測データの回帰を繰り返し行うことで決定される。もちろん、実測データが少ない場合、いくつかの異なる吸着反応式が同時に最適な回帰をもたらすこともある。吸着反応式の特定化には、幅広い範囲の水質条件で得られた吸着データを解析する必要がある。

式 (4) や (7) から pH, 溶液中の AO_4^{3-} 濃度, 表面水酸基濃度, 静電項といったパラメータを与えることによって、一義的に表面種濃度 (吸着量) を計算できることがわかる。吸着反応式と平衡定数が求められると、溶液の化学平衡計算に組み込むことで、実験的に明らかとされていない水質条件における吸着挙動を予測することが可能となる。もしも、天然環境に存在する重要な吸着媒体となる鉱物群への様々な溶存種への吸着反応式と平衡定数がシステムティックに求められると、天然環境における溶存種の吸着挙動が定量的に予測可能となるはずである。微量元素の鉱物への吸着挙動の定量的な理解と予測は、地球化学のみならず、コロイド科学、環境化学、土壌学などの分野で重要な課題といえる。1970年代後半からの SCM の開発以降、様々な分野で SCM を用いた多くの研究が報告されてきた。

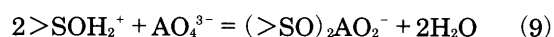
4. 先進的表面錯体モデリング—Extended Triple Layer Model

表面錯体構造は、吸着挙動を理解するための要といえてよく、その直接観察は様々な分野で強く望まれてきた。通常吸着は溶質濃度の低い条件で生じる現象であり、吸着が生じる場所も水鉱物間の一分子分であるため直接観察は難しい。しかし1990年代後半以降の分光技術の発展によって表面錯体構造の直接観察が可能となり、現在ではその場 X 線吸収端分光 (XAFS) 分析や赤外分光 (IR) 分析により様々な溶質の様々な鉱物表面への表面錯体構造に制約が与えられている (Hind *et al.*, 2001; Brown and Sturchio, 2002)。XAFS 分析からは表面金属と溶質の化学結合の有無および化学結合の距離を見積もることができる。したがって表面錯体が外圏錯体か内圏錯体かを区別することが可能となる。また表面金属原子と溶質原子の距離からは、表面錯体がどのような幾何学的状態にあるか (単座配位・二座配位など) の情報が得られる。IR 分析では吸着による溶質分子の対称性の変化から、溶質が内圏錯体を作るか、外圏錯体を作るか、配位環境は単座配位か二座配位か、また表面錯体のプ

ロトン化状態を知ることができる。現在の吸着研究の主流は先端的な分析・観察機器を用いた表面錯体の直接観察といってよい。さらに2000年代からは計算化学的手法により、表面錯体構造の熱力学的安定性を議論する研究も報告されている (Kubicki *et al.*, 2007)。

筆者は2004年から Johns Hopkins 大学の Dimitri Sverjensky 教授の研究室に滞在し2年間ポスドクとしてオキシ陰イオン吸着の SCM 研究を行った。この研究では、それまでに報告されていた様々な無機多価陰イオン種の様々な酸化物への吸着実験データを TLM により解析し、分光的手法から得られた表面錯体構造と SCM から見積もられる表面錯体構造が一致するかを検討した。しかし、従来の TLM を用いた場合、どのような吸着反応式を仮定してもほとんどの実測データをうまく回帰することができなかった。仮に回帰できた場合でも、分光学的に認められる表面錯体構造と一致することはほとんどなかった。試行錯誤を繰り返したのち、従来の TLM とは異なる静電項の取り扱いをすることで、かなりの実測データをうまく回帰できることを見出した。しかもこの取り扱いを利用すると、反応式から推定される表面錯体構造は分光学的に認められるものともよく一致していた。Sverjensky and Fukushima (2006a) では従来の TLM とは異なるこの取り扱いを水分子の放出の影響として考え、以下のように説明した。

配位子交換による陰イオンの吸着は、プロトン化し正に帯電した表面水酸基と陰イオンの交換プロセスからなる：



式 (9) に示されるように、陰イオンの配位子交換は水分子の放出を伴う。水分子は双極子であり、表面近傍における水分子の放出には静電的の仕事が伴うことが認識されている (Bockris and Reddy, 1970)。しかし、従来の TLM では水分子放出の効果は理論式に考慮されていなかった。

表面において水双極子 (水素イオンを二つ配位した表面水酸基) は0面に位置している (Fig. 5)。0面からの水双極子の脱離に伴う静電の仕事は次式に与えられる：

$$\delta w = p_{\text{H}_2\text{O}} (X \cos \alpha) N_A = p_{\text{H}_2\text{O}} \left[\frac{\sigma_0}{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \epsilon_0} \right] N_A \quad (10)$$

ここで p_{H_2O} は表面における水の双極子モーメント。X は電界の強度， α は双極子単位ベクトルと電界ベクトルの間の角度， ϵ_{H_2O} は表面サイトにおける水の誘電率， ϵ_0 は真空の誘電率 ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)， N_A はアボガドロ定数 ($N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{mole}^{-1}$) である。TLM において，0面の表面電荷 (σ_0) は0面および β 面の電位差 ($\psi_0 - \psi_\beta$) とキャパシタンス C_1 により関係づけられる：

$$\sigma_0 = C_1(\psi_0 - \psi_\beta) \quad (11)$$

(11) を (10) に代入すると次式が得られる：

$$\delta w = k_{H_2O}(\psi_0 - \psi_\beta) \quad (12)$$

ここで，

$$k_{H_2O} = \frac{p_{H_2O} C_1 N_A}{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0} \quad (13)$$

式 (12) から，水分子脱離の静電的仕事は k_{H_2O} と0面 β 面間の電位差に関係づけられることがわかる。ここで定数 k_{H_2O} (単位 $\text{C} \cdot \text{mol}$) の数値は，各パラメータを代入するとおおよそファラデー定数に近い値を示す。したがって，反応により水1 mol が脱離する際の静電的仕事は：

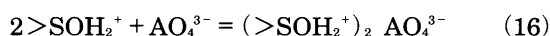
$$\delta w \approx F(\psi_0 - \psi_\beta) \quad (14)$$

で与えられる。式 (14) は式 (10) を極端に簡略化した表現であるが，式 (14) は陰イオン吸着の TLM に広く応用することができる。なお水分子脱離から生じる静電的仕事は平衡定数の形では次式で表現される：

$$K_{dipole} = 10^{-\frac{nF(\psi_0 - \psi_\beta)}{2.303 RT}} \quad (15)$$

ここで n は放出される水分子のモル数を示す。

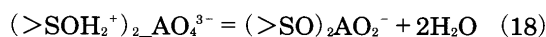
Fig. 4b で示した内圏錯体を例に解説する。はじめに配位子交換にあずかるオキシ陰イオンは正に帯電した表面水酸基に接近し β 面に配位する：



この反応の ψ ファクターは次式で記述され，

$$\Delta\psi_{r,18} = +2\psi_0 - 3\psi_\beta \quad (17)$$

外圏錯体形成 (式 (9)) と同様である。次に表面水酸基から水分子が放出されることを考える：



この静電効果は式 (15) から次のように与えられる：

$$\Delta\psi_{r,20} = -2(\psi_0 - 3\psi_\beta) \quad (19)$$

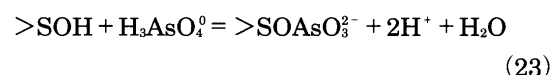
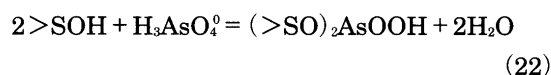
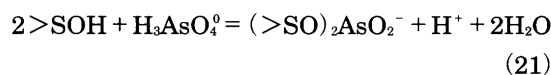
したがって配位子交換反応の正味静電的仕事は次に与えられる：

$$\Delta\psi_{r,11} = +2\psi_0 - 3\psi_\beta - 2(\psi_0 - \psi_\beta) = -\psi_\beta \quad (20)$$

本取り扱いと Hayes の TLM との違いは，(1) オキシ陰イオンは β 面に配位する，(2) 配位子交換に伴う水分子脱離の静電効果効果が考慮される，の2点である。筆者らはこの新しい TLM を Extended Triple Layer Model (ETLM) と名付け，ETLM による様々なオキシ陰イオンの酸化物への吸着挙動解析を行っている。

5. ETLM の適用

ETLM の適用の一例として，様々な酸化物へのヒ酸吸着の解析例 (Fukushi and Sverjensky, 2007a; Kanematsu *et al.*, 2010) を解説する。鉄酸化物表面へのヒ酸吸着のその場 XAFS 研究 (Waychunas *et al.*, 1993; Fendorf *et al.*, 1997; Sherman and Randall, 2003)，計算化学研究 (Kubicki, 2005; Sherman and Randall, 2003) およびヒ酸イオンと類似の化学形をとるリン酸イオンの鉄酸化物への吸着のその場 IR 研究 (Tejedor-Tejedor and Anderson, 1990) から，3種類の表面錯体の存在が認められている。それらは，脱プロトン化した内圏二座錯体，プロトン化した内圏二座錯体および脱プロトン化した内圏単座錯体である (Fig. 6)。これら3種類の内圏錯体生成反応は次の化学反応式で記述することができる：



ゲータイト，低結晶性鉄酸化物，コランダム，ギブサイトおよび低結晶性アルミニウム酸化物で得られているヒ酸吸着データに対して，これらの表面錯体生成反

応に基づいた ETLM 解析を行い、反応式の適合性を確認するとともに各表面錯体生成反応の平衡定数を見積もった。

Fig. 7a に Dixit and Hering (2003) により測定された初期ヒ酸濃度および pH の関数としたヒ酸のゲータイトへの吸着割合を示す。図中における曲線は各実験条件において上記3種類の内圏錯体生成反応を仮定した ETLM による計算結果を示す。高ヒ酸濃度および低 pH 条件を除いて、ETLM による計算結果は実験データをよく再現している。Fig. 7b は ETLM から

予測した高いヒ酸濃度条件における pH の関数としたヒ酸の表面化学種分布を示す。低 pH 条件においては二座錯体が優勢であり、pH の増加に伴い単座錯体が優勢になるのが確認できる。この pH の変化に伴う表面化学種の変化はその場 XAFS 研究およびその場 IR 研究で認められている結果と調和的である。

Fig. 7c に Goldberg and Johnston (2001) により測定された固液比、イオン強度および pH の関数としたヒ酸の低結晶性アルミニウム酸化物への吸着割合を示す。上記3種類の内圏錯体生成反応を用いて計算し

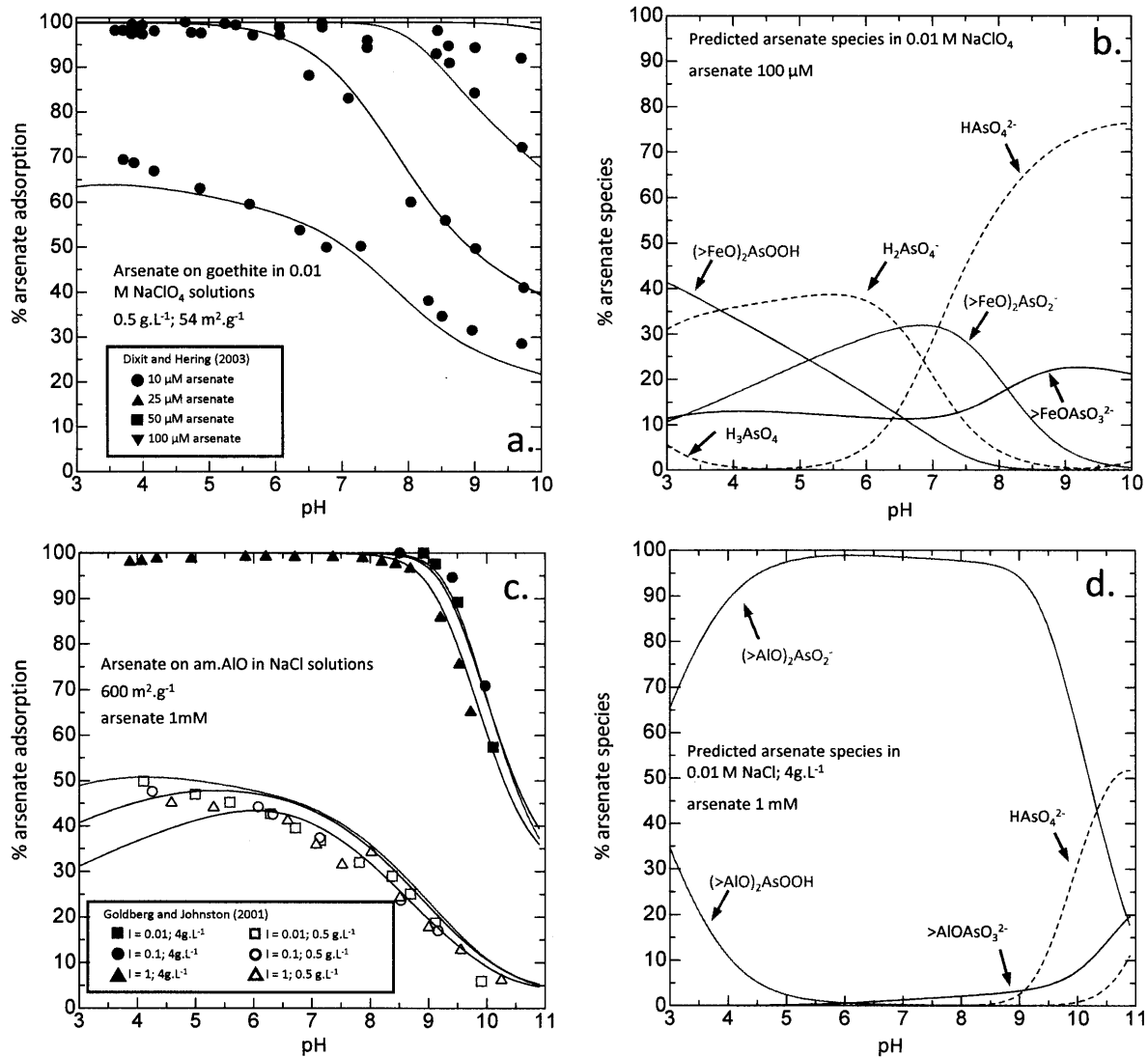


Fig. 7 (a) Adsorption edge of arsenate on goethite as function of initial arsenate concentrations (Dixit and Hering, 2003). The lines show the ETLM regression. (b) Predicted surface speciation of arsenate on goethite surfaces. (c) Adsorption edge of arsenate on amorphous Al hydroxide as function of ionic strength and initial arsenate concentrations (Goldberg and Johnston, 2001). The lines show the ETLM regression. (d) Predicted surface speciation of arsenate on amorphous Al hydroxide surfaces.

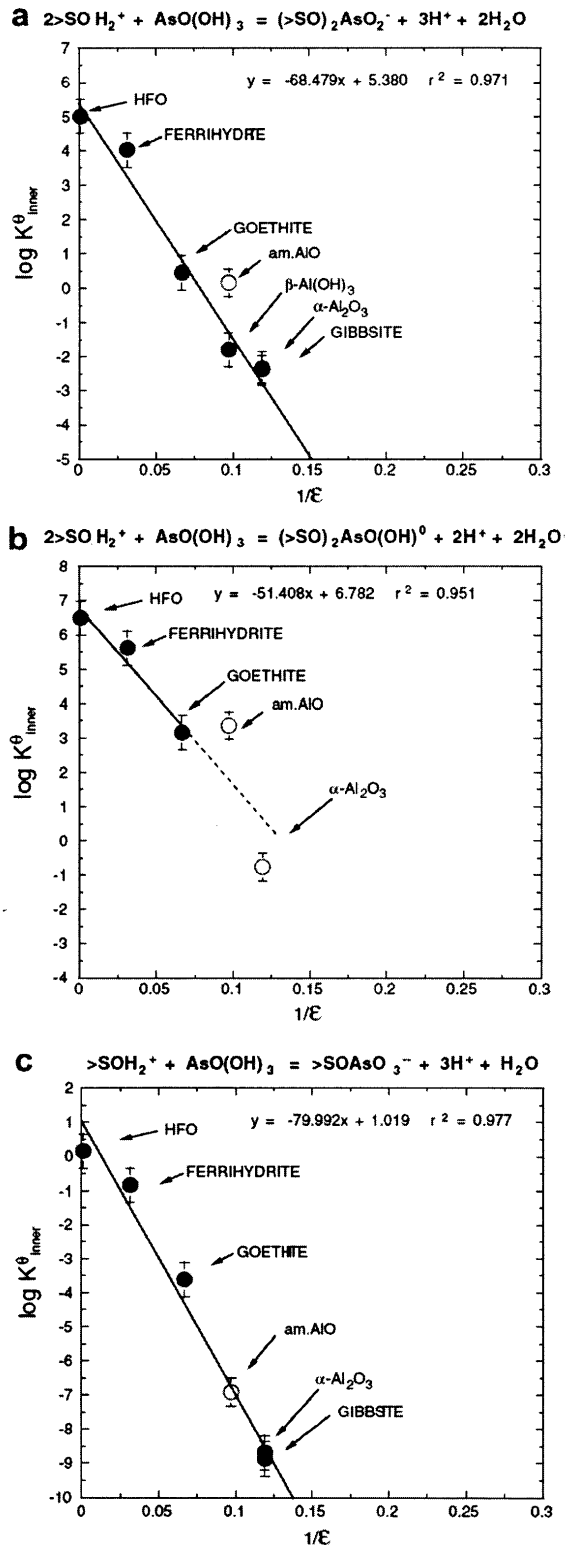


Fig. 8 Correlation of the logarithms of the equilibrium constants for arsenate adsorption on oxides with the inverse of the dielectric constant of the oxide according to Born solvation theory.

HFO: hydrous ferric oxide; am.AIO: amorphous aluminum oxide.

たETLMによる解析結果は、実測をいずれの条件でもよく再現している。Fig. 7dは低イオン強度、高固液比条件で計算したpHの関数としたヒ酸の表面化学種分布を示す。pH 10以上の高アルカリ条件を除いて、いずれの条件においても二座錯体が優勢であることが確認できる。Arai *et al.* (2001)はアルミニウム酸化物へのヒ酸吸着のその場XAFS研究から、pH 10以下ではイオン強度によらず二座錯体が優勢であることを示しており、本研究で得られた結果と一致する。

Born solvation theory (Sverjensky, 2005)に従うと、吸着反応の平衡定数は次式で表現される：

$$\log K = \frac{-\Delta\Omega}{2.303 RT} \left(\frac{1}{\epsilon_s} \right) + \log K' \quad (24)$$

ここで $\Delta\Omega$ は反応のBorn solvation係数、 ϵ_s は酸化物sの誘電率、 $\log K'$ は酸化物の種類には依存しないヒ酸吸着の固有平衡定数を示す。上式より各酸化物で得られたヒ酸の吸着平衡定数 $\log K$ は、酸化物の誘電率の逆数の一次関数として表されることが期待される。Fig. 8は様々な酸化物へのヒ酸吸着反応のサイト占有標準状態に基づく平衡定数と酸化物の誘電率の逆数の関係を示す。平衡定数と誘電率の逆数には負の相関が認められ、それぞれヒ酸吸着反応に対しての回帰直線が得られた。この関係式を利用することにより、誘電率が既知である酸化物に対しては吸着の平衡定数を見積もることができる。このことはこれまで吸着挙動が調べられていない酸化物に対しても吸着挙動や表面化学種の性質を理論的に予測することができることを示す。

これまでにETLMを亜ヒ酸 (Sverjensky and Fukushima, 2006b)、硫酸・セレン酸 (Fukushi and Sverjensky, 2007b)、リン酸 (Kanematsu *et al.*, 2010)、ヨウ化物イオン (Nagata *et al.*, 2009)、ヨウ素酸 (Nagata and Fukushima, 2010)、炭酸 (Kanematsu *et al.*, 2011)の酸化物への吸着に適用し、分光学的観測と調和的な吸着反応式とその平衡定数を見積もってきた。さまざまな水質条件において様々な酸化物に対してこれらの陰イオンがどのような形態で吸着するか、またどのくらい吸着するかを予測できるようになっている。天然現象にSCMを適用するためには、地球科学的に重要となる全ての元素の吸着挙動をETLMにより解析する必要がある。また、現在のところETLMは単一金属から構成される酸化物のみにしか適用されていない。天然系における吸着現象を取り扱うためには、今後ケイ酸塩鉱物に代表さ

れる複数金属から構成される鉱物や、さらに複雑な鉱物集合体への ETLM の適用性を検討していく必要があるだろう。したがって、地球化学的に重要な溶存種の、天然に存在する重要な吸着体としてはたらく鉱物への吸着反応とその平衡定数をデータベース化していくことが当面の課題と考えている。

6. SCM の地球科学への適用

吸着反応は水溶液中における微量元素濃度をコントロールする役割だけではなく、多くの地球科学的プロセスに重要な役割を果たすことが指摘されている。たとえば鉱物の溶解反応は鉱物表面における溶質（特に H^+ や OH^- ）の吸着が初期素過程であり、溶解速度はこれら吸着種の濃度によって決められることが知られている (Stumm, 1997)。また、生命の起源において問題となる単純アミノ酸の重合過程において、鉱物表面が重合場をもたらす、重合の程度や性質はアミノ酸の表面錯体構造に関係している可能性が示唆されている (Lambert, 2008)。さらに古環境プロキシとして期待されるモリブデンは、吸着によって海水-堆積物間での同位体分別が生じることが知られ、同位体分別のメカニズムはこれら元素の吸着構造に関係づけられることが指摘されている (Kashiwabara *et al.*, 2009)。地球進化の理解に吸着は密接にかかわっている。これら諸現象に関与する吸着反応を先進的表面錯体モデリングの枠組みで議論することができると、岩石の風化・天然水の進化・生命の起源・地球の古環境を定量的に予測・復元できるかもしれない。これまでは有害元素の移行挙動評価を意図した環境化学的な吸着研究を行ってきたが、今後はこのような地球科学諸問題を理解するための吸着研究に発展させていきたいと考えている。

謝 辞

Johns Hopkins University 在籍時にご指導いただいた Dimitri Sverjensky 先生に感謝いたします。また北海道大学の佐藤努先生、広島大学の高橋嘉夫先生、UC Davis の兼松正和氏、原子力開発研究機構の水野崇氏、同山本祐平氏、金沢大学の永田貴洋氏、青山和樹氏、前田耕志氏にはたくさんのご指導・ご協力をいただきました。深くお礼申し上げます。

引用文献

- Ali, M. A. and Dzombak, D. A. (1996) Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. *Environmental Science & Technology*, **30**, 1061-1071.
- 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. *Journal of Colloid and Interface Science*, **285**, 476-486.
- 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. *Journal of Colloid and Interface Science*, **235**, 80-88.
- Bockris, J. O. M. and Reddy, A. K. N. (1970) *Modern Electrochemistry: vol. 2*. Plenum Press, New York.
- Brown, G. E. and Sturchio, N. C. (2002) An overview of synchrotron radiation applications to low temperature geochemistry and environmental science. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, **49**, 1-115.
- 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. *Journal of Colloid and Interface Science*, **63**, 480-499.
- Dixit, S. and Hering, J. G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: Implications for arsenic mobility. *Environmental Science & Technology*, **37**, 4182-4189.
- Drever, J. I. (1997) *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*, 3rd edition. Prentice-Hall, New Jersey.
- Fendorf, S., Eick, M. J., Grossl, P. and Sparks, D. L. (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 1. Surface structure. *Environmental Science & Technology*, **31**, 315-320.
- 福士圭介 (2008a) 粘土によるイオン吸着のモデリング. 粘土科学, **47**, 93-103.
- 福士圭介 (2008b) 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, 粘土科学, **47**, 121-158.
- Fukushi, K. and Sverjensky, D. A. (2007a) A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 3717-3745.
- Fukushi, K. and Sverjensky, D. A. (2007b) A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 1-24.
- Goldberg, S. and Johnston, C. T. (2001) Mechanisms of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, **234**, 204-216.

- Gustafson, J. P. (2009) Visual-MINTEQ, version 2.61: a windows version of MINTEQA 2 version 4.0. available from <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware/Vminteq>
- Hayes, F. K., Papelis, C. and Leckie, J. O. (1988) Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **125**, 717–726.
- Hind, A. R., Bhargava, S. K. and McKinnon, A. (2001) At the solid/liquid interface: FTIR/ATR - the tool of choice. *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**, 91–114.
- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Green, P. G. and Darby, J. L. (2010) Extended triple layer modeling of arsenate and phosphate adsorption on a goethite-based granular porous adsorbent. *Environmental Science & Technology*, **44**, 3388–3394.
- Kanematsu, M., Young, T. M., Fukushi, K., Sverjensky, D. A., Green, P. G. and Darby, J. L. (2011) Quantification of the effects of organic and carbonate buffers on arsenate and phosphate adsorption on a goethite-based granular porous adsorbent. *Environmental Science & Technology*, **45**, 561–568.
- Kashiwabara, T., Takahashi, Y. and Tanimizu, M. (2009) A XAFS study on the mechanism of isotopic fractionation of molybdenum during its adsorption on ferromanganese oxides. *Geochem Journal*, **43**, E31–E36.
- Kubicki J. D. (2005) Comparison of As (III) and As (V) complexation onto Al- and Fe-hydroxides. *ACS Symp-Series*, **915**, 104–117.
- Kubicki, J. D., Kwon, K. D., Paul, K. D. and Sparks, D. L. (2007) Surface complex structures modelled with quantum chemical calculations: carbonate, phosphate, sulphate, arsenate and arsenite. *European Journal of Soil Science*, **58**, 932–944.
- Lambert, J. F. (2008) Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review. *Origin of Life and Evolution of Biospheres*, **38**, 211–242.
- Nagata, T., Fukushi, K. and Takahashi, Y. (2009) Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **332**, 309–316.
- Nagata, T. and Fukushi, K. (2010) Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **74**, 6000–6013.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**, 4223–4230.
- Sposito, G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Stumm, W. (1997) Reactivity at the mineral-water interface: Dissolution and inhibition. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **120**, 143–166.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1996) *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters (3rd Edition)*. Wiley-Interscience, New York.
- Sverjensky, D. A. (2005) Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1: 1 (M + L⁻) electrolytes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**, 225–257.
- Sverjensky, D. A. and Fukushi, K. (2006a) Anion adsorption on oxide surfaces: Inclusion of the water dipole in modeling the electrostatics of ligand exchange. *Environmental Science & Technology*, **40**, 263–271.
- Sverjensky, D. A. and Fukushi, K. (2006b) A predictive model (ETLM) for As (III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 3778–3802.
- 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.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 2251–2269.