

Geochemical studies of schwertmannite-arsenate interaction

メタデータ	言語: eng 出版者: 公開日: 2017-10-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/2297/16565

氏名	福士圭介
生年月日	
本籍	北海道
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第571号
学位授与の日付	2003年3月25日
学位授与の要件	課程博士(学位規則第4条第1項)
学位授与の題目	Geochemical Studies of Schwertmannite-Arsenate Interaction (シュベルトマナイト-ヒ酸相互作用の地球化学的研究)
論文審査委員(主査)	佐藤 努(自然計測応用研究センター・助教授)
論文審査委員(副査)	荒井 章司(理学部・教授) 奥野 正幸(理学部・教授) 川西 琢也(工学部・助教授) 井上 厚行(千葉大学・教授)

学位論文要旨

Abstract

To understand the behavior of anionic species in natural system quantitatively, the schwertmannite-arsenate interactions in the acid mine drainage condition were investigated by field observation and laboratory experiments. At the abandoned arsenic mine in Japan (Nishinomaki mine), discharged water from the mining and waste dump area is acidic and rich in arsenic. However, the arsenic concentration in the drainage has been decreased to below the maximum contaminant level (0.01 mg/l for drinking water, Japan) without any artificial treatments before mixing with a tributary to populated areas. Analysis of water quality and characterization of the precipitates from the stream floor were performed indicated that the arsenate was effectively removed by the formed schwertmannite and has been naturally attenuated. To model the natural attenuation process of arsenic, the mechanism of arsenate sorption on schwertmannite was investigated by a batch sorption experiment as a function of solution arsenate concentration under acidic conditions (pH 3.3 ± 0.1) at 25 °C. The reacted solution chemistry and mineralogy showed that the mechanism of arsenates sorption was ligand exchange with solid phase sulfates in schwertmannite. Sorption modeling by using the estimated thermodynamics parameter successfully described the observed arsenate sorption behavior. Solubility of schwertmannite containing arsenate was examined by conducting the batch arsenate sorption experiment under acidic condition at 25°C. The macroscopic observation revealed that schwertmannite containing arsenate would behave as a solid solution between the arsenate free schwertmannite and schwertmannite containing maximum level of arsenate. The solubility of schwertmannite containing arsenate was estimated by means of solid-solution aqueous-solution equilibrium. The estimation revealed that the solubility significantly decreased with arsenate sorption. Geochemical modeling by using the solubility showed that transformation of

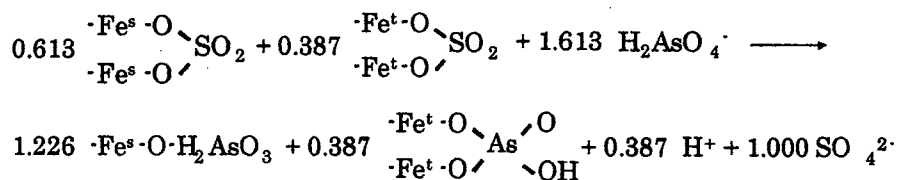
schwertmannite to goethite was inhibited by sorbing arsenate. These analyses indicated that although schwertmannite is the labile material that is characterized to low-crystalline and metastable, arsenate sorption make the schwertmannite more stable and long-term effective arsenate sink. In order to explain the evolution of solution chemistry in the area, several processes are separately considered. The sorption model showed that 70-1000 µg/L of As(V) was completely scavenged by 100-200 mg of schwertmannite under the condition. Moreover, modeled accumulation of As in schwertmannite were consistent with the field observation. The field observations, laboratory experiments and the geochemical modeling indicated that schwertmannite play a key role for regulation of Fe and As in acid sulfate water in spite of the metastability. It had been thought that the metastable phases were simple precursor material which formed due to the kinetic reason and that the existence of these phases can not influence on the thermodynamically stable mineralogy and the resultant solution chemistry. However, the stabilization of metastable phase by the adsorption process would change the vector of the chemical evolution for both mineralogy and solution chemistry.

近年有害陰イオン種による水質汚染問題が世界的な問題となっている。休廃止鉱山から漏洩するヒ素による地質汚染、東南アジア地域における井戸開発の乱発にともなうヒ素の地質汚染、放射性廃棄物として地層に処分が提案されようとしている長半減期有害陰イオン種のセレンやヨウ素の移行評価、工業排水中に含まれる六価クロム汚染等がその例である。微量有害種の地殻内・地表中移行の遅延は、鉱物-水界面における吸着プロセスによるものと指摘されてきた。特に溶液中に溶出する Fe(II)の酸化によって生成する低結晶性鉄鉱物は、これら微量有害種の極めて優秀な吸着体であることが知られている。重金属を中心とする陽イオン種と低結晶性鉄鉱物との相互作用は、1970年代前半から室内実験・天然観察ともに精力的に検討されてきた。しかしヒ素、セレン、六価クロムといった陰イオン種は、溶液の化学的条件に依存して複雑な挙動をとることからその研究例は少ない。また、有害溶存種移行の遅延は鉱物表面への吸着によるものと考えられているが、吸着以後の長期挙動に関しては明らかにされていないことが多い。低結晶性鉄鉱物はより安定な結晶性鉄鉱物相の先駆体であり、その変質速度や変質過程における吸着有害種の挙動の理解は、有害物質の移行遅延の長期的安定性評価にとって必要不可欠である。このような背景をもとに、本研究は近年重要な環境問題となっている酸性鉱山排水に着目し、その環境におけるヒ素の挙動を定量的に明らかにすることを目的とした。

群馬県西ノ牧は戦後しばらくまで操業されたヒ素鉱山である。本地域の鉱山排水は高濃度のヒ素を含むが、人為的処置がないにもかかわらず市街地へ流出するより前に環境基準値以下(<10 ppb)にまでその濃度が低下する。このことは、流水中のヒ素が、あるプロセスを経て自然浄化されたことを示している。本研究では西ノ牧地域におけるヒ素の自然浄化プロセスを明らかにすることを目的として、汚染源から下流域にわたる現地水質調査、室内における水質分析、川床に生成する沈殿物のキャラクタリゼーションを pH、ORP (酸化還元電位)、EC (電気伝導度) メーター、ICP-MS、イオンクロマトグラフ、粉末 X 線回折計を用いて行った。また沈殿物の構成要素におけるヒ素の分配状態を調べるために選択抽出分析も行った。西ノ牧鉱山地域は V 字谷を構成する地形を有している。V 字谷の北側に鉱山廃石が投棄されており、坑口から流出する地下水は廃石内を伏流し下流へと流れる。下流域において流水は地表に現れ、河床には多量の鉄質沈殿物が産している。鉱山廃石

には硫化鉱物として脈状に産する鶏冠石(AsS)および微細結晶として産する黄鉄鉱(FeS)が認められた。投棄された硫化鉱物は表層水と反応し酸化溶解することにより、水素イオン、重金属イオン、硫酸イオン、ヒ素を流水中に放出する。水溶液中のヒ素濃度は最大で 0.25ppm 程度であり、地球化学コード The Geochemist's Workbench®による水質のスペシエーション分析から、 H_2AsO_4^- の 5 価の溶存形で存在することが推測された。流出の過程において溶液の pH、硫酸濃度は変化しないが、鉄およびヒ素は明瞭にその濃度を減じる。沈殿物から単離した微生物の 16s rDNA 分析から、鉄酸化細菌 *Acidithiobacillus Ferrooxidans* の存在が認められ、鉄濃度の減少は鉄酸化細菌による Fe(II) の Fe(III) への酸化と、溶解度の低い Fe(III) の固相への分配によると推測された。鉄質沈殿物は主に溶液から直接沈殿したシュベルトマナイトと、シュベルトマナイトの相変化によって生成したゲータイトから構成され、沈殿物はほとんどの場合ヒ素を数 wt% の高濃度に濃集してあり、沈殿物には黄褐色の層状構造をなすものがある。色彩の異なる部位の XRD および選択抽出分析によるキャラクタリゼーションから、黄色部分はゲータイトに富みヒ素含有量が著しく低いこと、褐色部位はシュベルトマナイトに富みヒ素含有量が高いことが明らかとなった。また試料中の選択抽出で得られたシュベルトマナイト含有量とヒ素の含有量にはよい相関があることが認められた。このことはシュベルトマナイトがヒ素に対する極めて優秀なスキャベンジャーであり、本地域において流出するヒ素はシュベルトマナイトに吸着することで自然浄化されていることが明らかとなった。

上述した西ノ牧での自然浄化プロセスを定量的に評価するために、25°C、酸性条件下(pH3.3-3.4)において、溶液 As(V)濃度の関数としたバッチ式吸着実験を行いシュベルトマナイトによる As(V)吸着機構が検討された。反応溶液と反応固体の ICP-MS、イオンクロマトグラフィー、粉末X線回折計、赤外分光光度計によるキャラクタリゼーションおよび、地球化学コード The Geochemist's Workbench によるスペシエーション分析から、As(V)吸着機構はシュベルトマナイト中の SO_4 と溶液中の As(V) との配位子交換であることが明らかとなった。この配位子交換は 2 つの異なる機構を含む。すなわち、表面サイトに配位する SO_4 と As(V) の配位子交換、表面サイトから構造内への As(V) の移動、そして構造内 SO_4 と As(V) の配位子交換である。As(V)吸着と SO_4 放出の交換比率およびシュベルトマナイト中における SO_4 の配位環境の性質から、モノデンテートの As(V) 配位は表面サイトにおこり、バイデンテート・バイニュークリアの As(V) 配位は構造内サイトにおこることものと推測された。以上の素反応を考慮した総括吸着反応式は次式のように記述できる：



ここで、 $\cdot\text{Fe}^{\text{s}}$ は表面サイトの鉄金属中心、 $\cdot\text{Fe}^{\text{t}}$ は構造内サイトの鉄金属中心を示す。上式の平衡定数は $\log K = 4.19 \pm 1.24$ と見積もられた。

次に As を含むシュベルトマナイトの溶解度について検討するために 25°C、酸性条件における As(V)吸着実験を行った。吸着実験から pH3.3±0.1 の条件においてシュベルトマナイトは 1mol の H_2AsO_4^- と 0.24 mol の OH⁻ を取り込むとき、0.62mol の SO_4^{2-} を溶液に放出する関係が認められた (Fig. 1)。この関係から、ヒ素を含むシュベルトマナイトは純粋なシュベルトマナイトと As を最大まで取り込むシュベルトマナイトの固溶体として記述できること。吸着実験後の反応溶液がヒ素を含むシュベルトマナイトに関して stoichiometric saturation 状態にあると仮定し、各含有ヒ素濃度条件のシュベルトマナイトの溶解度を見積った。また見積もった溶解度は、sub-regular 固溶体モデ

ルの適用によって以下のように定式化された：

$$K_{SS} = K_{Sw}^{1-x} K_{Sm}^x (1-x)^{1-x} x^x \exp(a_0 + a_1(2x-1))$$

ここで K_{SS} は固溶体の溶解度、 x は最大までヒ素を含んだシュベルトマナイトのモル分率である。 K_{Sw} は純粋なシュベルトマナイトの溶解度であり $10^{9.2}$ と見積もられた、 K_{Sm} は最大までヒ素を含んだシュベルトマナイトの溶解度であり $10^{0.0}$ と見積もられた。 a_0, a_1 は端成分の機械的混合により生じる剰余自由エネルギーを説明するパラメータであり、3.7、-12.9 とそれぞれ見積もられた。これらの溶解度を用いた地球化学モデリングから、シュベルトマナイトのゲータイトへの相変化はヒ素を取り込むことによって抑制されることが明らかとなった。さらにシュベルトマナイトは酸性環境のみで安定に存在する鉱物であるが、ヒ素を含むことにより pH10 程度までのアルカリ環境においても安定に存在しうることが推測された。以上よりシュベルトマナイトは低結晶性・準安定な鉱物であるが、ヒ素の吸着によってシュベルトマナイトはより安定となり、長期的に有効なヒ素のシンクとして働くことが示された。

次に地球化学モデリングにより、西ノ牧鉱山地域における自然浄化プロセスを室内実験によって得られたパラメータを用いて評価した。生成した酸性鉱山排水は高濃度のヒ素を含むが、ヒ素は溶液から自発的に生成するシュベルトマナイトにより取り込まれ自然浄化される。地球化学モデリングから、酸性鉱山排水に含まれる 70-1000 $\mu\text{g/L}$ 程度のヒ素は 100-200mg のシュベルトマナイトとの反応により除去されることが示された(Fig. 2)。さらにシュベルトマナイトによるヒ素の理論的濃集率は現地から採取された試料と一致した。

フィールド観察、室内実験および地球化学モデリングから、Fe-SO₄-As(V)-H₂O 系において準安定相であるシュベルトマナイトが表層水中の鉄およびヒ素の溶存濃度コントロールに対し重要な役割を果たすことが示された。一般的に準安定相は速度論的要因によって生成される安定相の先駆体物質にとみなされており、これらの相の生成は熱力学的に生成が予言される安定な鉱物組み合わせ、およびその生成により達成される水溶液組成には影響を与えないと考えられてきた。しかし吸着プロセスは本研究で定量的に示したように準安定相の安定性を増加させ、系の鉱物組成や溶液化学の進化の方向に変化を及ぼす。この変化は安定相のみを仮定した熱力学から予言される平衡状態にも影響を及ぼしうるものと考えられる。

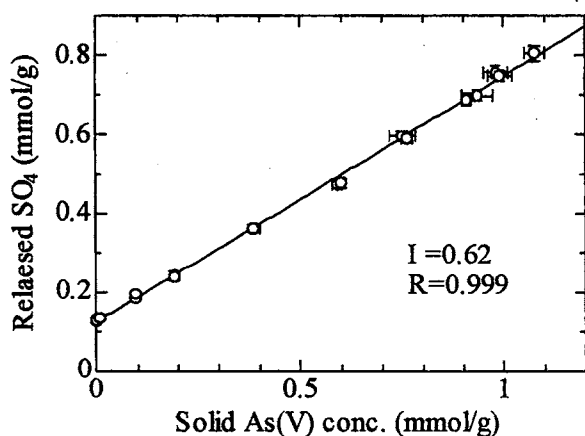


Fig. 1 The relationship between the amount of released sulfate per unit solid mass and solid phase As(V) concentration.

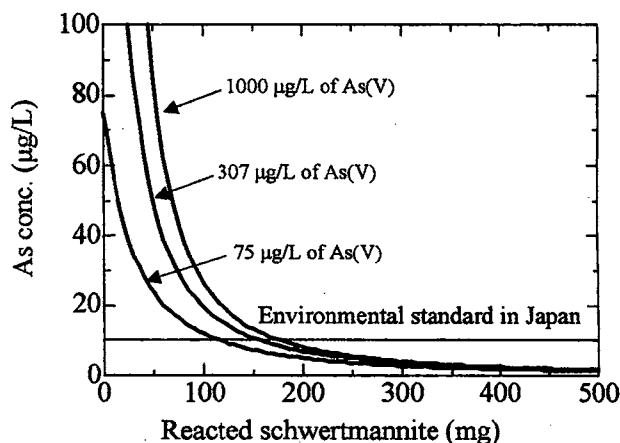


Fig. 2 Modeled As(V) concentration as a function of amount of added schwertmannite.

学位論文審査結果の要旨

平成 15 年 1 月 23 日第 1 回学位論文審査会を開催して本論文の内容を検討し、1 月 30 日の口頭発表、同日開催の第 2 回審査会における最終審査により、下記の通り判定した。

本研究では、近年特に汚染物質として注目されているヒ素の酸性鉱山排水環境における動態を現地観察および室内実験により詳細に調べ、検討している。現地観察では、かつてヒ素を採掘していた休廃止鉱山地域において、排水中に含まれるヒ素が人為的な処理なしで排水から除去され自然浄化される現象を見出し、自然浄化プロセスは現地に自生する低結晶性鉄鉱物のシュベルトマナイトにヒ素が選択的に取り込まれることによって達成されることを明らかにした。次に自然浄化プロセスの素過程を定量的に評価することを目的として綿密に制御された吸着実験が行われ、合成シュベルトマナイトによるヒ素の取り込み機構は、固相に配位する硫酸イオンと溶液中のヒ酸との配位子交換であることを明らかにするとともに、その取り込み反応の熱力学的平衡定数を得た。また、シュベルトマナイトは時間とともにゲータイトへと相変化する準安定相であるが、ゲータイト化反応の自由エネルギー変化はヒ素の取り込みによって大きく減少することを定量的に示し、シュベルトマナイトは地表環境において長期的に安定なヒ素のシンクとなり得ることを明らかにした。以上のように、本論文は、ヒ素をはじめとするオキシアニオンとして存在する有害物質の地球表層環境における長期・短期挙動の理解に資するところが大きく、博士（理学）に値すると判断する。