

シュベルトマナイトの表面活性サイトのキャラクタリゼーションと表面錯体モデルの適用

Characterization of surface active site in schwertmannite and applicability of surface complexation modeling

福士 圭介[1], 佐藤 努[2]

Keisuke Fukushi[1], Tsutomu Sato[2]

[1] 金沢大学・自然科学・地球環境科学, [2] 金沢大・院・地球環境

[1] Global Environmental Science and Engineering, Kanazawa Univ, [2] Global Environ. Sci. Engineer., Kanazawa Univ.

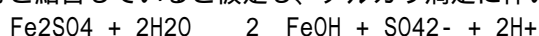
http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Environmental_Mineralogy/

窒素雰囲気グローブボックス内で、NaOH 溶液によるシュベルトマナイトの断続的滴定を行った。固液分離後の pH 測定から、シュベルトマナイトが存在することによって消費された水酸化物イオン濃度を求めた。その結果、シュベルトマナイトの構造中の硫酸と溶液中の水酸化物イオンが交換することにより pH が緩衝されることが認められた。またシュベルトマナイトの表面活性サイトは主に構造中の硫酸が結合する鉄表面官能基であることが示唆された。実測結果から見積もった表面錯体定数と表面活性サイト密度を用いて、滴定実験の表面錯体モデルを行ったところ、モデルから求められた計算値は実測とよく一致した。

【はじめに】酸性鉱山廃水中に含まれる有害物質の除去にとって、鉄酸化水酸化硫酸塩鉱物のシュベルトマナイトは収着体として重要な役割を果たす。しかしながら、その収着の理論的・定量的な振る舞いは、広く利用される水和鉄酸化物(HFO)の表面錯体パラメータを用いた表面錯体モデリングでは上手く説明できない(Webster et al. 1998)。そこで本研究では、表面錯体モデリングを行う上で重要となる表面活性サイトのキャラクタリゼーションを断続的滴定(Baeyens and Bradbury. 1997)により行い、シュベルトマナイトの収着現象への表面錯体モデルの適用について検討した。

【試料合成および実験方法】Schwertmannite and Cornell(1991)の方法に準じて、abioticに合成したシュベルトマナイトを滴定実験に用いた。窒素雰囲気下のグローブボックス中において pH9 から 12 に調節した 40ml の NaOH 溶液を、それぞれ二組 50ml 容量のポリカーボネート製の遠心管に入れた。一方の遠心管にはシュベルトマナイト 20mg を加え、一方には固体は加えずにブランク試料とした。窒素雰囲気下で遠心管に試料を封入した後、25 の恒温で 24 時間遠心管を振盪することにより反応させた。反応後、懸濁液について遠心分離(4000rpm)の後、0.2 μm 径メンブランを用いて固液分離を窒素雰囲気下において行った。液相に関して、実験後ただちに、ろ液・ブランク液双方の pH を測定した。Fe 濃度は ICP-MS により、SO₄ 濃度はイオンクロマトグラフィーにより測定した。シュベルトマナイトが溶液中に存在することにより消費された水酸化物イオン量をブランク液とろ液の水酸化物イオン濃度の差から求めた。固相に関しては、粉末 X 線回折および赤外分光光度計によりキャラクタリゼーションを行った。

【結果および考察】初期添加水酸化物イオン濃度が 10⁻³ molal (初期 pH10.98)までの実験系において、シュベルトマナイトが存在することにより溶液は pH4 ~ 6 に緩衝された。それ以上の初期添加水酸化物イオン濃度 (2.8×10⁻³ molal および 4.5×10⁻³ molal) では、反応溶液の pH は 11 以上を示し、見かけ上緩衝能は発現しない。固相の粉末 X 線回折分析から、反応溶液の pH が 11 以上であった試料に関して微弱なゲータイトのピークが認められる以外、他の相のピークは検出されなかった。鉄の溶出濃度は反応溶液の pH が中性付近において最も低く (<10⁻⁷ molal)、pH の上昇および下降にともない溶出量は双方とも最大 10⁻⁵ molal 程度に増加した。一方、硫酸の溶出濃度は低 pH 条件ほど低くおよそ 10⁻⁴ molal であり、pH の上昇に伴って最大で 7×10⁻⁴ molal まで増加した。シュベルトマナイトが存在することによって消費された水酸化物イオン量とシュベルトマナイトから放出された硫酸イオン量の関係には直線性が認められ、双方のオーダーは等量換算において一致していた。このことは、水酸化物イオンがシュベルトマナイト中の構造中の硫酸イオンを置換していることを示す。また、シュベルトマナイトの表面活性サイトは主に構造中の硫酸の結合する鉄表面官能基であることを示唆する。提案されるシュベルトマナイトの構造モデル(Bigham et al. 1990)から、構造中の硫酸は bidentate-binuclear 表面錯体として Fe 金属中心と結合していると仮定し、アルカリ滴定に伴い次式の表面配位子交換反応が起こるとした。



地球化学コード The Geochemist's Workbench (GWB) (Bethke. 1998)による実測値のスペシエーション計算から各種の活量を見積もり、上式の質量作用式に代入することによって平衡定数(logK = -17.2, 標準偏差 0.41)を求

めた。また滴定終点において全サイトが FeOH を構成すると仮定して、シュベルトマナイトのサイト密度(0.34 mol/mol(Fe))を求めた。以上の得られたパラメータと Dzombak and Morel (1990)によって編纂された HFO の鉄表面官能基の酸解離定数から、GWB により滴定実験をシミュレートしたところ、計算された水酸化物イオン消費量や硫酸放出量は実測結果とよく一致した。