

シュベルトマナイトによるヒ酸取り込みの機構論的モデリング

Mechanistic modeling of As(V) uptake by schwertmannite

福士 圭介[1], 佐藤 努[2], 柳瀬 信之[3]

Keisuke Fukushi[1], Tsutomu Sato[2], Nonuyuki Yanase[3]

[1] 金沢大学・自然科学・地球環境科学, [2] 金沢大・自然計測センター, [3] 原研・陸域研

[1] Global Environmental Science and Engineering, Kanazawa Univ, [2] Inst. Nature, Environ. Technol., Kanazawa Univ., [3] Terres. Res. G., JAERI

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

【はじめに】休廃止鉱山地域において生成するシュベルトマナイトはヒ酸の極めて有効なスキャベンジャーであることが認められているが(Carlson et al., 2002; Fukushi et al., in press)、シュベルトマナイトによるヒ酸の取り込みメカニズムは明らかにされていない(Bigham and Nordstrom, 2000)。そこで本研究は、シュベルトマナイトによるヒ酸取り込み挙動を制御された室内実験から検討し、そのメカニズムを表面錯体生成理論 (Stumm, 1992)に基づく解析から定量的に評価した。

【試料と実験】実験には、Bigham et al. (1996)に準じて合成したシュベルトマナイトを用いた。合成試料の構成成分含有量のうち、鉄含有量に関しては6M HClにより完全溶解させた溶液をICP-MSによって測定し、硫酸含有量に関しては0.01M NaOH溶液によって硫酸抽出をした後の溶液をイオンクロマトグラフィーによって定量した。吸着実験は、ヒ酸濃度をそれぞれ $10E-7 \sim 10E-2.5$ Mに調整したpH3.95の0.01M NaNO₃溶液40mlを40mgの合成試料を含む遠心管に入れ、25℃の恒温条件において24時間シェイクすることにより行った。反応後、懸濁液のpHを測定した後、0.2 μ m径フィルターを用いて固液分離を行い、固相は粉末X線回折・赤外分光分析によるキャラクタリゼーションに供した。液相に関しては、ICP-MSによる鉄およびヒ素濃度の定量、イオンクロマトグラフィーによる硫酸濃度の定量に供した。得られた溶液組成から、溶存種の活量と溶存プロトン濃度を地球化学コードREACT(Bethke, 1997)により算出した。

【結果と議論】反応溶液および反応固体のキャラクタリゼーションから、シュベルトマナイトのヒ酸取り込み機構はシュベルトマナイトの表面および構造内にバイデンテート・バイニュークリアに配位する硫酸イオンと溶液中のヒ酸イオンとの配位子交換であることが明らかになった。ヒ酸収着量と硫酸放出量の関係から、表面サイトにおいてヒ酸はシュベルトマナイトの鉄金属中心に対しモノデンテートに配位し、構造内サイトにおいてはバイデンテート・バイニュークリアに配位することが推測された。またヒ酸取り込みプロセスは、表面サイトに配位する硫酸とヒ酸の配位子交換、表面サイトから構造内へのヒ酸の移動、そして構造内硫酸とヒ酸の配位子交換に特徴付けられる一連の反応から構成されることが定量的に推測された。異なる反応サイトのサイト密度および見積もられた配位子交換反応式の平衡定数を考慮した収着モデリングは、実測されたシュベルトマナイトによるヒ酸取り込み現象をうまく表現した。また得られたパラメータを用いた酸性鉱山排水環境におけるシュベルトマナイトによるヒ素取り込みの地球化学モデリングから、酸性鉱山排水中に含まれる70-1000 μ 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環境基準値(10 μ g/L)以下にまで除去されることが示された。