

## シュベルトマナイトによるヒ素の長期的な取り込み挙動

## Long-term As uptake behavior of schwertmannite

# 高田 盛生[1], 福士 圭介[2], 佐藤 努[3]

# Morio Takada[1], Keisuke Fukushi[2], Tsutomu Sato[3]

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

[1] Faculty of Sci., Kanazawa Univ, [2] Global Environmental Science and Engineering, Kanazawa Univ, [3] Inst. Nature, Environ. Technol., Kanazawa Univ.

[http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Environmental\\_Mineralogy/](http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/Environmental_Mineralogy/)

## はじめに

かつてヒ素を採掘していた休廃止鉱山地域において、廃石が投棄されているすり捨て場から流れる酸性鉱山排水中のヒ素が、排水から生成するシュベルトマナイトに濃集して自然浄化されている例が報告されている (Carlson et al., 2002)。シュベルトマナイトは、 $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8 \cdot 2x(\text{SO}_4)_x$  で与えられる低結晶性鉄(II)酸化水酸化硫酸塩鉱物であり (Bigham et al., 1990)、酸性 (pH3-4) の高硫酸濃度に特徴づけられる酸性鉱山排水環境における生成が報告されている (田崎ら, 2002)。水溶液中のヒ酸は、シュベルトマナイトの構造内および端面部位に配位する硫酸イオンと配位子交換することで溶液中から取り除かれる (Fukushi, 2003)。しかし、シュベルトマナイトは準安定鉱物であり、時間とともに結晶性鉄鉱物へ相変化する性質をもつため (Bigham et al., 1996)、酸性鉱山排水環境におけるヒ素の挙動を理解し、鉱山排水環境で達成されている自然浄化の長期安全性を評価するには、シュベルトマナイトによるヒ素の吸着速度や吸着後の挙動評価が必要不可欠である。そこで本研究では、シュベルトマナイトによるヒ酸吸着挙動の経時変化や溶液組成の変化を観察し、ヒ素吸着速度を速度論的に解明するとともに、ヒ素を含むシュベルトマナイトの相変挙動を明らかにすることを目的とする。

## 試料及び実験方法

出発試料として、室内において合成したシュベルトマナイトを用いた。反応溶液は支持電解質濃度が 0.01M  $\text{NaNO}_3$ 、pH が  $3.95 \pm 0.03$ 、ヒ酸濃度がそれぞれ 0.00mM、0.77mM、1.21mM、1.88mM に調節したものをを用いた。それぞれの試薬に 1g/L の固液比になるように合成試料を添加し懸濁液を作成した。懸濁液は室温においてマグネティックスターラーで常時攪拌した。ここから 1, 2, 4, 8, 12, 24, 48, 72, 100, 268, 604, 1200, 1900 時間間隔で懸濁液を 20mL ずつ分取した。分取した懸濁液は固液分離の後、液相は直ちに pH 測定を行い、ICP-MS およびイオンクロマトグラフィーによる鉄、ヒ素および硫酸濃度の定量分析に供した。また固相に関しては粉末 X 線回折法および赤外分光法によるキャラクタリゼーションを行った。

## 結果及び考察

溶液組成の変化から 604 時間まで、吸着ヒ酸濃度と溶出硫酸濃度の相関が認められた。また pH や鉄濃度に関しても 604 時間程度まで比較的一定のまま変化しないことが認められた。このことから 604 時間程度までシュベルトマナイトとヒ酸の相互作用は構造内の硫酸イオンと溶液のヒ酸イオンの配位子交換プロセスのみであり、相変プロセスは生じていないことが推測される。一方 604 時間以降においては、ヒ素を含む系、含まない系双方とも溶液組成の大きな変動が認められた。ヒ素を含まない系における溶液組成の変動は XRD 分析において認められたシュベルトマナイトのゲータイトへの相変化を反映しているものと考えられる。この相変化の総括反応式は、



と記述でき、認められた硫酸濃度の上昇および pH の減少と調和的である。

ヒ素を含む系においては、1200 時間以後で溶存ヒ素量は不変 (初期ヒ素濃度 0.77mM, 1.21mM) もしくは減少 (初期ヒ素濃度 1.88mM) するにもかかわらず、硫酸および鉄濃度は上昇し、pH も上昇していた。このことはヒ素を配位子交換によって取り込んだシュベルトマナイトから、硫酸・鉄および水酸化物イオンが放出されたことを示している。Fukushi 2003 によるとヒ素を含むシュベルトマナイトの一般式は  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{5.25}(\text{SO}_4)_{1.38-0.65x}(\text{H}_2\text{AsO}_4)_{1.15x}(\text{OH})_{0.28x}$  に与えられる。ヒ素を含むシュベルトマナイトの鉄・硫酸および水酸化物イオンの溶脱は、As 含有量に対し Fe 含有量の低い鉱物への相変化を示唆していると考えられる。また XRD パターンにおいて明瞭なピークが検出されなかったこのことから、この鉱物はアモルファス相であることが推測される。

以上より、ヒ素を多くに多量に含んだ系において、シュベルトマナイトは従来まで考えられていたようなゲータイトやジャローサイトのような鉱物へは相変化せず、ヒ素を固体に取り込んだ鉱物へと相変することが示された。このことは、多量にヒ素を取り込んだシュベルトマナイトは、相変化に伴うヒ素の溶出は起らないことを示しており、鉱山排水環境におけるヒ素の自然浄化プロセスも長期にわたり不可逆的に進行することが推測される。