

# シュベルトマナイトへの様々なオキシ陰イオンの 吸着とその後の安定性

## 学位論文内容の要旨

低結晶性酸化水酸化硫酸塩鉄鉱物シュベルトマナイトは酸性、高硫酸濃度に特徴づけられる酸性鉱山廃水環境において、人体に対して有害なヒ素などの有害オキシ陰イオンの挙動を決定する重要な固相と考えられている。例えば、群馬県下仁田町西ノ牧鉱山の廃水中では、自然に生成されたシュベルトマナイトによるヒ酸の取り込みが確認され、さらに同じ廃水中ではアンチモン酸の取り込みも報告されている。一方、シュベルトマナイトは 25 °C の純水中で数日から数十日間でゲータイトへと相変化することが知られているが、ヒ酸を吸着した後は相変化が遅延され、ヒ酸は構造中に安定に保持される。それゆえ、シュベルトマナイトは安定なヒ素のシンクと成り得る地球表層環境物質と位置づけることができる。このシュベルトマナイトは、比表面積の大きい低結晶性鉄鉱物であるゆえに、上述のようにヒ酸以外のオキシ陰イオンに対しても高い親和性を有することが予想される。しかし、シュベルトマナイトへの様々なオキシアニオンの吸着挙動や吸着後の安定性について系統的に調べた研究はない。

そこで本研究では、シュベルトマナイトによる有害陰イオンの除去および不溶化工法の短期および長期の性能評価に資するため、中心元素が 4 配位であるオキシ陰イオン種のヒ酸、セレン酸、クロム酸、リン酸、硫酸イオンに対して、シュベルトマナイトが生成する酸性条件で吸着実験とそれらを吸着した後のエージング実験を行い、吸着に関しては機構論的、吸着後の安定性に関しては速度論的な考察を行った。

本研究は、6 章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的について示した。

第 2 章ではシュベルトマナイトの研究史に関してまとめた。シュベルトマナイトの鉱物学的・材料学的な特性や、他の結晶性鉄鉱物と比較しての低結晶性鉄鉱物としての地球科学的な位置づけなどを述べた。また、地球化学的な観点からシュベルトマナイトとオキシ陰イオン種との相互作用に関する先行研究の成果をまとめ、その未解決で重要な問題点を明示した。

第 3 章では、シュベルトマナイトによる様々なオキシ陰イオン種の吸着選択性について検討するために実施した吸着実験の結果を示し、考察を行った。

実験試料には、合成したシュベルトマナイトを用いた。この合成シュベルトマナイトの化学構造式は ICP-質量分析計、および NaOH 抽出によって  $Fe_8O_8(OH)_{4.5}(SO_4)_{1.75}$  と求めた。今回検討したオキシ陰イオン溶液は、リン酸 ( $Na_2HPO_4$ )、クロム酸 ( $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ )、ヒ酸 ( $Na_2HASO_4 \cdot 7H_2O$ )、セレン酸イオン ( $Na_2SeO_4$ ) である。シュベルトマナイトに吸着させるオキシ陰イオン溶液は、各オキシ陰イオン濃度が 0-2.0mM になるように、また NaOH 溶液と  $HNO_3$  溶液を用いて

pH は 3.9 になるように調整した。対象とするオキシ陰イオン種の優勢なスペシエーションを地球化学コードパッケージ Geochemist's Workbench の act2 で計算したところ、優勢溶存種は  $H_2PO_4^-$ 、 $HCrO_4^-$ 、 $H_2AsO_4^-$ 、 $SeO_4^{2-}$  であった。それら溶液と合成シュベルトマナイトを 1mg/mL の固液比、支持電解質濃度を 0.01M( $NaNO_3$ ) に調節し、ポリエチレン製ボトルを用いて 25 °C の恒温槽内で 24 時間反応させた。反応後に採取した溶液の pH を測定した。また、オキシ陰イオンの吸着によるシュベルトマナイトの表面電位の変化を把握するために、異なる平衡濃度で各オキシ陰イオンを吸着させたシュベルトマナイトのゼータ電位を測定した。その結果、シュベルトマナイトへのオキシ陰イオン種の選択性は  $H_2AsO_4^- > H_2PO_4^- > HCrO_4^- > SeO_4^{2-}$  の順であることが明らかとなった。また、 $H_2AsO_4^-$  や  $H_2PO_4^-$  のように内圏錯体を形成するオキシ陰イオンほど吸着選択性が高いことが明らかとなり、その表面錯体の形成様式は、オキシ陰イオンの中心元素のイオンポテンシャルや電気陰性度によって定性的に説明可能であった。

第 4 章では、様々な陰イオンを吸着した後のシュベルトマナイトの相変化挙動に関する比較のために実施したエージング実験の結果を示し、考察を行った。

エージング実験の出発物質は、2.0mM の各オキシ陰イオン種溶液と反応させた後に得られる合成シュベルトマナイトである。エージング実験では、懸濁液をポリエチレン製のボトルに入れ、50 °C の恒温槽内で往復しんとうさせた。試料の経時変化を調べるため、最大 556 時間まで一定時間毎に試料の分取を行った。その結果、オキシ陰イオン種を吸着したシュベルトマナイトの相変化時間は  $H_2AsO_4^- \approx H_2PO_4^- > HCrO_4^- > SeO_4^{2-} > SO_4^{2-}$  の順で遅延されることが明らかとなった。また、吸着したオキシ陰イオン種の保持安定性も同じ順序であることも判明した。第 3 章で示された吸着挙動と合わせて考察すると、シュベルトマナイトの相変化は、陰イオンが内圏錯体を形成されることによって遅延され、吸着の選択性が高いオキシ陰イオンを吸着したもののほど安定であることが判明した。

第 5 章では、シュベルトマナイトの相変化速度を定量的に検討するために実施した長期エージング実験の結果を示し、考察を行った。

出発物質として、ヒ酸吸着量の異なる合成シュベルトマナイトを用いた。これらを支持電解質濃度が 0.01M( $NaNO_3$ )、pH3.9 の溶液中に懸濁させ、30、50、70 °C の恒温槽内で往復しんとうさせた。実験は最大 100 日間で、適宜固相と液相のサンプリングを行った。回収固相は、非晶質及び低結晶性物質のみを溶解させる TAO 溶液を用いて抽出処理を行い、エージング経過時間に対するシュベルトマナイトの減少率を評価した。その結果、吸着ヒ酸量が小さいほど、また高温であるほどシュベルトマナイトのゲータイト化が促進されていた。シュベルトマナイトからゲータイトへの相変化に必要な時間をアレニウス式を用いて計算すると、25 °C ではそのヒ酸吸着量に応じで数十年から数百年必要であることが判明し、大量にヒ酸を吸着したシュベルトマナイトが長期に安定化されることが明らかとなった。

第 6 章では、様々なオキシ陰イオンのシュベルトマナイトへの吸着特性や吸着後の安定性について機構論的・速度論的に検討した結果を総括し、シュベルトマナイトは内圏錯体を形成するオキシ陰イオン種に対して長期安定な吸着材・不溶化材であることを結論づけた。

# 学位論文審査の要旨

主 査 准教授 佐 藤 努  
副 査 教 授 米 田 哲 朗  
副 査 教 授 恒 川 昌 美

学 位 論 文 題 名

## シュベルトマナイトへの様々なオキシ陰イオンの 吸着とその後の安定性

低結晶性酸化水酸化硫酸塩鉄鉱物シュベルトマナイトは、人体に対して有害なヒ素などの有害オキシ陰イオンの挙動を決定する重要な固相と考えられている。一方、シュベルトマナイトは 25 °C の純水中で数日から数十日間でゲータイトへと相変化することが知られているが、ヒ酸を吸着した後は相変化が遅延され、ヒ酸は構造中に安定に保持される。しかし、シュベルトマナイトへの様々なオキシアニオンの吸着挙動や吸着後の安定性について系統的に調べた研究はない。

そこで本研究では、シュベルトマナイトによる有害陰イオンの除去および不溶化工法の短期および長期の性能評価に資するため、中心元素が 4 配位であるオキシ陰イオン種のヒ酸、セレン酸、クロム酸、リン酸、硫酸イオンに対して、シュベルトマナイトが生成する酸性条件で吸着実験とそれらを吸着した後のエージング実験を行い、吸着に関しては機構論的、吸着後の安定性に関しては速度論的な考察を行った。

本研究は、6 章で構成されている。各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、研究の背景、目的について示した。

第 2 章ではシュベルトマナイトの研究史に関してまとめた。

第 3 章では、シュベルトマナイトによる様々なオキシ陰イオン種の吸着選択性について検討するために実施した吸着実験の結果を示し、考察を行った。今回検討したオキシ陰イオン溶液は、リン酸 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ )、クロム酸 ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、ヒ酸 ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、セレン酸イオン ( $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ ) である。その結果、シュベルトマナイトへのオキシ陰イオン種の選択性は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-}$  の順であることが明らかとなった。また、 $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  や  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  のように内圏錯体を形成するオキシ陰イオンほど吸着選択性が高いことが明らかとなり、その表面錯体の形成様式は、オキシ陰イオンの中心元素のイオンポテンシャルや電気陰性度によって定性的に説明可能であった。

第 4 章では、様々な陰イオンを吸着した後のシュベルトマナイトの相変化挙動に関する比較のために実施したエージング実験の結果を示し、考察を行った。その結果、オキシ陰イオン種を吸着したシュベルトマナイトの相変化時間は  $\text{H}_2\text{AsO}_4^- \approx \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HCrO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$  の順で遅延されることが明らかとなった。また、吸着したオキシ陰イオン種の保持安定性も同じ順序であることも判明した。

第5章では、シュベルトマナイトの相変化速度を定量的に検討するために実施した長期エージング実験の結果を示し、考察を行った。その結果、吸着ヒ酸量が小さいほど、また高温であるほどシュベルトマナイトのゲータイト化が促進されていた。シュベルトマナイトからゲータイトへの相変化に必要な時間を計算すると、25℃ではそのヒ酸吸着量に応じで十数年から数百年必要であることが判明し、大量にヒ酸を吸着したシュベルトマナイトが長期に安定化されることが明らかとなった。

第6章では、様々なオキシ陰イオンのシュベルトマナイトへの吸着特性や吸着後の安定性について機構論的・速度論的に検討した結果を総括し、シュベルトマナイトは内圏錯体を形成するオキシ陰イオン種に対して長期安定な吸着材・不溶化材であることを結論づけた。

これを要するに著者は、ヒ素に対する有効な不溶化材として知られているシュベルトマナイトの様々な有害オキシ陰イオンに対する吸着選択性を明らかにしたこと、選択性が高くシュベルトマナイト表面と内圏錯体を形成するオキシ陰イオンほど吸着後の相変化が遅延されることを定量的に示したものであり、環境資源工学の発展に寄与するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。