

## 玉川酸性水中和処理におけるシュベルトマナイト様化合物形成 による重金属吸着挙動

佐々木純恵 成田修司 高橋英之 佐久間昂\* 布田 潔\*

当センターでは平成22年度から「玉川源泉の酸度上昇にも対応した実証的中和処理技術の開発とその対策がもたらす水質改善効果」に関する研究を実施している。その研究でヒ素（As）の吸着能を有する茶褐色の非晶質水酸化鉄と思われる堆積物が玉川中和処理施設放流口に存在することを確認した。本研究ではこの堆積物の同定を行うとともに、源泉中の重金属の中和処理における吸着除去挙動を明らかにすることを目的に調査を実施した。その結果、中和処理施設放流口の堆積物はシュベルトマナイト（Sch）様化合物であることが明らかとなった。また、源泉の As 4.2 mg/L、鉛（Pb）1.2 mg/L、クロム（Cr）0.10 mg/L の重金属濃度は中和処理過程において Sch 様化合物の形成に伴う吸着除去により、As <0.001 mg/L、Pb 0.49 mg/L、Cr 0.014 mg/L に減少し、同化合物の一部が As  $14.0 \times 10^3$  mg/kg、Pb  $0.61 \times 10^3$  mg/kg、Cr  $0.19 \times 10^3$  mg/kg の濃度で蓄積し、中和処理施設放流口に堆積していた。中和処理後の pH 3.5 の溶液中における As、Cr はオキソアニオンの形態で Sch 様化合物構造内の硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）との配位子交換により吸着され、また、Pb は 2 価カチオンの形態で Sch 様化合物表面に生じた  $\text{OH}\text{SO}_4^{2-}$  と錯体を形成することによって吸着されると考えられる。この Pb の吸着は源泉由来の多量の  $\text{SO}_4^{2-}$  によってもたらされたものと考えられる。

### 1. はじめに

秋田県仙北市玉川上流部に位置する玉川源泉の大噴は、湧出量 9000 L/min を誇り、鉄（Fe）（II）、アルミニウム（Al）（III）、硫酸-塩酸を主成分とする pH 約 1.2 の強酸性泉として知られている。この玉川源泉はその特異的な泉質のため、源泉やその下流域である玉川支流の渋黒川（図1）の化学組成に関する研究が行われている。特に、源泉中に含まれるヒ素（As）の挙動に関して秋田大学の佐藤らは渋黒川流域を対象として調査を行った<sup>1)</sup>。佐藤らはこの流域の pH 2.9~3.9 領域で源泉由来の Fe（II）、硫酸イオン（ $\text{SO}_4^{2-}$ ）が結合し、形成されたと考えられる非晶質水酸化鉄およびシュベルトマナイト等の吸着除去作用がもたらす河川水中での As 濃度の減少を報告した<sup>1)</sup>。また、pH 6.3 の地点の懸濁物質からはバクテリア類が多数認められたことも報告されている<sup>1)</sup>。これらの報告を受け、非晶質水酸化鉄の形成に関わるバクテリアの存在を特定することを目的に、当センターでは渋黒川流域に生息する鉄酸化細菌の種の特異性と生息分布に関する研究を行った<sup>2)</sup>。これらの結果から、流域に生息する鉄酸化細菌が Fe（II）から Fe（III）への酸化

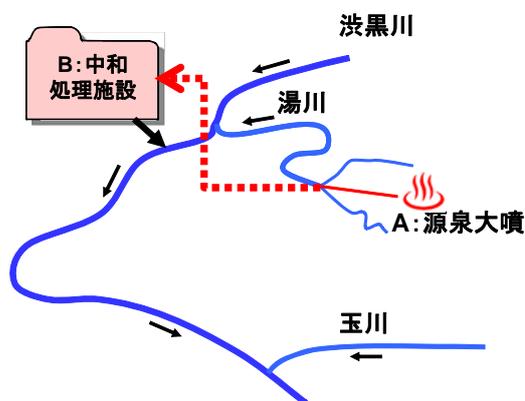


図1 玉川上流部・中和処理施設周辺の概要図  
およびサンプリング地点



図2 玉川中和処理施設放流口

\*秋田大学工学資源学部

反応を促進し、非晶質水酸化鉄の形成に関与している可能性があることを報告した<sup>2)</sup>。さらに、玉川中和処理施設放流口(図2)に上記の非晶質水酸化鉄と考えられる堆積物がみられていることを平成22年からの当センターと秋田大学の布田らとの調査で確認した<sup>3)</sup>。この堆積物はFe(II)、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>を多量に含む源泉の大部分が中和処理施設に導入され、pH約3.5まで中和処理され、源泉の酸性を弱める過程によって生成したものと考えられる。つまり、上記の非晶質水酸化鉄と考えられる堆積物は、中和処理を行う過程で源泉中に含まれる重金属を吸着除去している可能性が高い。そこで本研究では中和処理施設放流口の堆積物の特性評価による同定を行い、その中に含まれる重金属濃度を定量し、源泉中重金属の中和処理における吸着除去の挙動を明らかにすることを目的とした。

## 2. 方法

### 2.1 試料の採取

平成22年10月に図1に示す地点A：大噴の源泉，地点B：中和処理施設の中和処理放流水，同施設放流口の堆積物を採取し，試料とした。

### 2.2 中和処理施設放流口の堆積物の同定<sup>3)</sup>

中和処理施設放流口の堆積物を乾燥させ、夾雑物を取り除いた後、メノウ乳鉢で粉碎した。その後、100メッシュの篩にかけ、粒径を揃えたものを測定試料とし、XRD(X-ray Diffraction)およびFT-IR(Fourier-transform Infrared Spectroscopy)により同定を行った。

### 2.3 採取試料の重金属定量分析

#### 2.3.1 試料の前処理

源泉は未ろ過のまま、中和処理放流水は溶液反応で形成されている可能性が考えられる非晶質水酸化鉄の混入を防ぐため、0.45 μmメンブレ

ンフィルターでろ過後、「JIS K 0102(2008) 5.1」に従い、10倍濃縮の試料溶液とした。また、中和処理施設放流口の堆積物は「環境省 底質調査方法(平成12年3月) 5.1.1(4) a」湿式分解法に従い、2.00 g秤量し、100 mLの試料溶液とした。

#### 2.3.2 標準添加法による高濃度Fe試料中のAs、鉛(Pb)、クロム(Cr)の定量分析

Pb, Crの定量は誘導結合プラズマ(Inductively Coupled Plasma: ICP)発光分析法を用い、次の2つのステップで行った。はじめにICP発光分析装置(ThermoFisher Scientific社製 iCAP 6300 Duo)を用いた1点検量法による65元素の半定量分析を行い、目的元素のおおよその濃度を測定した。次にその結果をふまえて、上記非晶質水酸化鉄の主成分であり、また、源泉、中和処理放流水にも高濃度で溶存しているFeの干渉を避けるため、標準添加法により定量分析を行った。ここでは一定量の試料溶液(5.0 mL)に表1に示すように標準液を添加し、0.1 N硝酸で10 mLにメスアップしたものを例として示す。これより作成した検量線(図3) y=0により式(1)にてxを求め、試料中の目的元素の濃度を算出した。

また、Asの定量は水素化物発生装置を用いた原子吸光分析装置(Varian社製 SpectrAA280FS)を使用し、0.001, 0.002, 0.003, 0.005 mg/Lの絶対検量線を作成し、定量分析を行った。

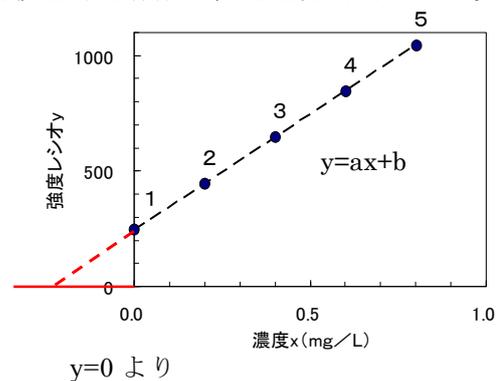


図3 標準添加法により作成した検量線

表1 標準添加法における試料溶液中への標準液の添加量

No.	1	2	3	4	5
Me 濃度 (μg/mL)	0	0.2	0.4	0.6	0.8
Me 標準液 (1 μg/mL) (mL)	0	1.0	2.0	3.0	4.0
試料溶液 (随時希釈) (mL)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Me : Pb および Cr

### 3. 結果と考察

#### 3.1 中和処理施設放流口の堆積物の同定<sup>3)</sup>

中和処理施設放流口にみられた非晶質水酸化鉄と考えられる堆積物の XRD の結果 (図 4) から、オキシ酸化鉄硫酸塩鉱物の一種であるシュベルトマナイト ( $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_{8-2x}(\text{SO}_4)_x, (1 < x < 1.75)$ ) (以下 Sch と記述) のパターンと酷似した回折線が認められた。また、FT-IR の結果 (図 5) より Sch 中の二座配意型  $\text{SO}_4^{2-}$  に特徴的な 4 つの吸収がみられた。これらの結果より中和処理施設放流口の堆積物は Sch 様化合物であることが明らかとなった。

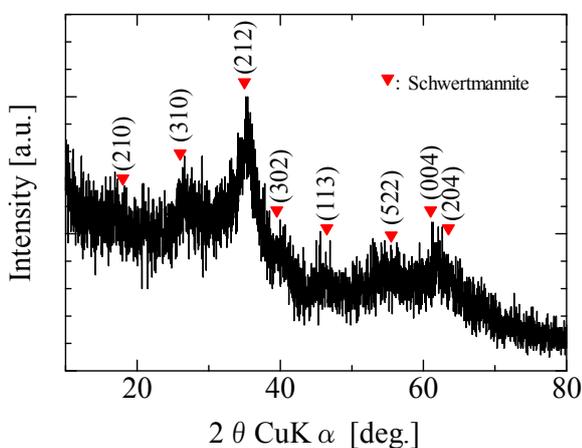


図 4 中和処理施設放流口の堆積物の XRD パターン

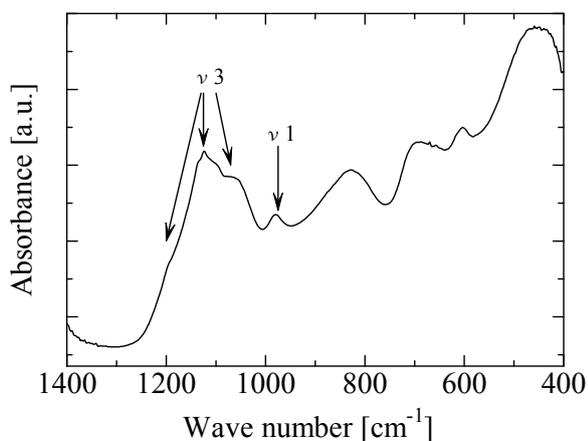


図 5 中和処理施設放流口の堆積物の IR スペクトル

#### 3.2 中和処理過程における源泉中の重金属の吸着除去挙動

源泉, 中和処理放流水の As, Pb, Cr 濃度を表 2 に示す。源泉の重金属濃度は As が 4.2 mg/L, Pb が 1.2 mg/L, Cr が 0.10 mg/L であり, 中和処理放流水の重金属濃度は As が <0.001 mg/L, Pb が 0.49 mg/L, Cr が 0.014 mg/L であった。これらの結果より, 源泉中の重金属濃度が中和処理過程において減少していることが明らかとなった。また, 中和処理施設放流口に堆積している Sch 様化合物には表 3 に示すように, As が  $14.0 \times 10^3$  mg/kg, Pb が  $0.61 \times 10^3$  mg/kg, Cr が  $0.19 \times 10^3$  mg/kg の濃度で含有していた。つまり, 上記重金属は Sch 様化合物に吸着され, 高濃度で蓄積されたと考えられる。以上の結果より源泉中の重金属は中和処理過程において Sch 様化合物の形成に伴う吸着除去の後, 同化合物の一部が中和処理施設放流口に堆積していると考えられる。

中和処理放流水中の pH 約 3.5 の溶液中において上記 As, Cr は負電荷を持つオキソアニオン, Pb は正電荷を持つ 2 価カチオンの形態で存在している<sup>4)</sup>ため, それぞれ異なる機構で Sch 様化合物に吸着されていると考えられる。そこで, これらの吸着機構について, 近年報告された Sch の吸着反応機構モデル<sup>4,9)</sup>を用い, 以下に記述する。

表 2 源泉, 中和処理放流水の As, Pb, Cr 濃度

	源泉 (mg/L)	中和処理放流水 (mg/L)
As	4.2	<0.001
Pb	1.2	0.49
Cr	0.10	0.014

表 3 Sch 様化合物中の As, Pb, Cr 濃度

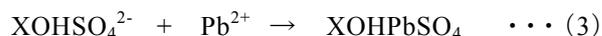
	Sch 様化合物 (mg/kg)
As	$14.0 \times 10^3$
Pb	$0.61 \times 10^3$
Cr	$0.19 \times 10^3$

### 3.3 Sch における重金属吸着反応機構

Sch における重金属吸着反応機構は大きくオキソアニオンの場合と 2 価カチオンの場合の 2 つに分けられる。As, Cr は pH 2.0~4.0 の領域で As (V), Cr (VI) のオキソアニオンである  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ ,  $\text{HCrO}_4^-$  の形態で吸着されることが知られている<sup>4,6)</sup>。Sch は図 6 に示すように Fe 八面体 ( $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$ ) で作られるトンネル構造を持ち、この基質表面に存在する OH 基の一部と置換することによって、 $\text{SO}_4^{2-}$  がトンネル内に吸着保持される<sup>4,7)</sup>。オキソアニオンである  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  はこの Sch のトンネル内の  $\text{SO}_4^{2-}$  と配位子交換を行い、同時に  $\text{H}^+$  を放出することにより吸着される (図 7)<sup>4,7)</sup>。 $\text{HCrO}_4^-$  も  $\text{SO}_4^{2-}$  との配位子交換による同様の吸着反応機構となる。

一方、2 価カチオンの  $\text{Pb}^{2+}$  は、Sch 基質 (X) 表面に存在する OH 基と  $\text{SO}_4^{2-}$  の配位結合によっ

て生じた  $\text{OH}\text{SO}_4^{2-}$  (式 (2)) が  $\text{Pb}^{2+}$  と錯体を形成する (式 (3)) ことによって吸着される<sup>4,9)</sup>。



一般に 2 価カチオンは pH 上昇に対応してその吸着能を発現するが、Sch が形成される pH 2.0~4.0 では吸着能は小さいことが報告されている<sup>4,8,9)</sup>。しかし、多量の  $\text{SO}_4^{2-}$  が存在する場合、酸性溶液中においても上記のような機構により Pb の吸着が増大するという報告も近年なされている<sup>4,8,9)</sup>。つまり、中和処理施設放流口の堆積物中に観測された Pb の蓄積は中和処理過程において、源泉由来の多量の  $\text{SO}_4^{2-}$  が Sch 様化合物表面への吸着を増大させることによってもたらされたものと考えられる。

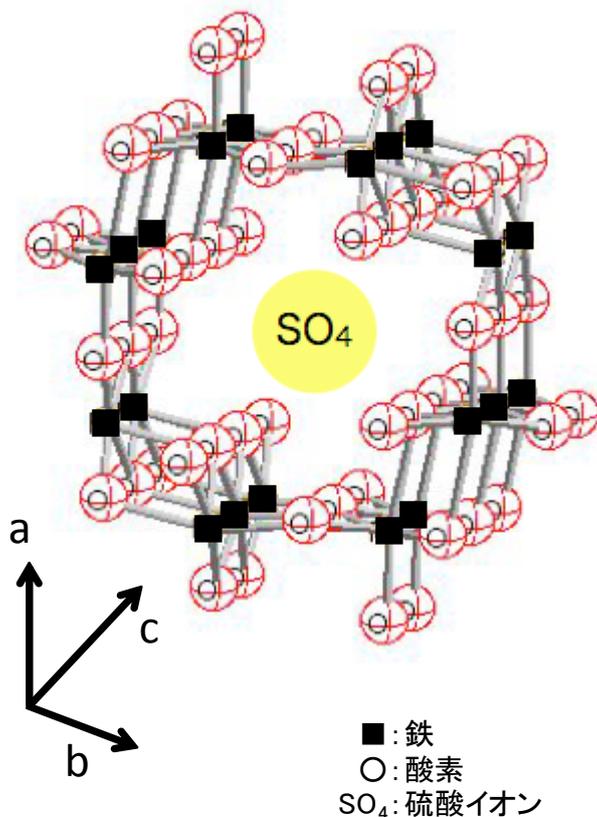


図 6 鉄, 酸素, 硫酸イオンからなるシュベルトマナイトの構造<sup>5)</sup>

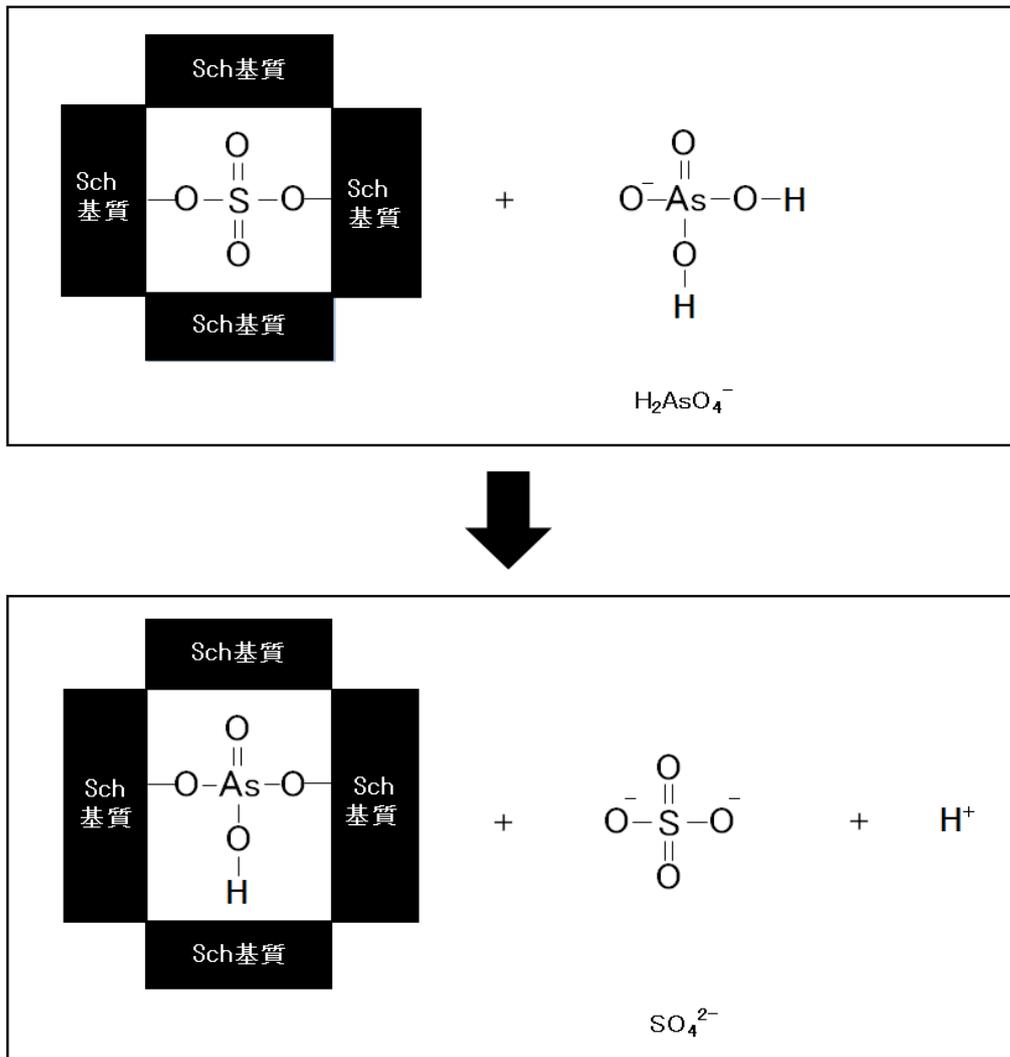


図7 シュベルトマナイトにおけるトンネル構造中の  $\text{SO}_4^{2-}$  と  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  の配位子交換反応

### 参考文献

- 1) 佐藤比奈子, 石山大三, 水田敏夫, 西川 治, 世良耕一郎, 遠田幸生: 秋田県八幡平西部の温泉水と渋黒川水系河川水の化学組成, NMCC 共同利用研究成果報文集 13, 2005, 128-134.
- 2) 大原典子, 和田佳久, 成田修司, 八柳 潤, 布田 潔: 玉川温泉下流域における鉄酸化細菌の生息分布, 水環境学会誌, 32(1), 2009, 29-32.
- 3) 佐久間昂: 平成22年度秋田大学大学院工学資源学研究科修士論文
- 4) 河野元治, 小保方寿峰, 富田克利: シュベルトマナイトの表面反応サイトとイオン吸着モデリング, 粘土科学, 45(4), 2006, 223-232.
- 5) 酒巻真粧子, 赤塚拓也, 金子拓真, 小西健久, 高橋裕一, 水牧仁一郎: シュベルトマナイト結晶化過程における陰イオン種の効果, 萌芽的

研究支援報告書, A1381, 2007, 1-4.

- 6) 高田盛生, 福士圭介, 佐藤 努, 米田哲朗: シュベルトマナイト鉱物表面における吸着陰イオン種の選択性, 粘土科学討論会講演要旨集, 50, 2006, 108-109.
- 7) 福士圭介: フェリハイドライト・シュベルトマナイトの生成と環境親和物質としての役割, <http://earth.s.kanazawa-u.ac.jp/fukushi/schwertmannite.pdf> (アクセス日 2011/8/18)
- 8) P.J. Swedlund, J.G. Webster: Cu and Zn ternary surface complex formation with  $\text{SO}_4^{2-}$  on ferrihydrite and shwertmannite, Applied Geochemistry, 16, 2001, 503-511.
- 9) P.J. Swedlund, J.G. Webster, G. M. Miskelly: The effect of  $\text{SO}_4$  on the ferrihydrite adsorption of Co, Pb and Cd: ternary complexes and site heterogeneity: Applied Geochemistry, 18, 2003, 1671-1689.

