最近の研究から

粘土鉱物と重金属イオンの固液界面反応

宮崎 あかね*

Solid-liquid Interfacial Reactions Between Clay Minerals and Heavy Metal Ions

Akane MIYAZAKI

Abstract: Solid-liquid interfacial reactions between amorphous aluminosilicate and heavy metal ions, especially Zn(II), were studied by two different ways: potentiometry and spectroscopic methods. A new potentiometry was proposed and applied to reveal that Zn(II) ions form inner-sphere complex between aluminol groups on the surface of amorphous aluminosilicate. As for spectroscopic method, XAFS(X-ray Absorption Fine Structure) and Mössbauer spectroscopy were applied. These methods gave direct information about chemical states of heavy metal ions on the surface of wet solids. The combination of potentiometric and spectroscopic methods can be promising tools to study solid-liquid interfacial reactions.

1. はじめに

粘土鉱物は最もアクティブな鉱物として、土壌中での物質移動に深く関わっている。中でも非晶質粘土鉱物は重金属イオンをはじめとする多くのイオンを選択的に吸着することが知られており^{1, 2)}、こうした吸着反応は農学的・環境科学的にも重要なものである。

粘土鉱物に対するイオンの吸着現象のメカニズムは主として、表面水酸基の錯形成反応によって説明されている³⁾。Fig. 1に示したように、粘土鉱物表面には同型置換によって生じた永久電荷と表面水酸基の解離によって生じる可変電荷がある。永久電荷サイトには静電引力によって水和されたイオンが引きつけられ、外圏錯体が形成される。一方、可変電荷サイトには配位子交換によってイオンが直接配位し、内圏錯体が形成される。

土壌中での物質移動を理解するためには、粘土鉱物とイオンとの間の固液界面反応を明らかにする必要がある。更にそのためには、吸着の際に表面に内圏・外圏いずれの錯体が形成されるのかを明らかにしなくてはなら

Fig. 1 Schematic illustration for inner- and outer-sphere complex between metal ions (M^{n+}) and two different surface charges: variable surface charges and permanent surface charges.

ない。しかし、どちらの錯形成反応も粘土鉱物表面の水酸基で起こるものであり、実験でこれらを区別して扱うことは非常に難しい。本編では、無定形アルミノケイ酸塩と亜鉛イオンとの間の反応を主として取り上げ、溶液化学的手法と分光学的手法をそれぞれ用いた固液界面反応メカニズムの解析例を紹介したい。

2. 溶液化学的手法

2.1 無定形アルミノケイ酸塩の合成

実験で用いた粘土鉱物は、共沈法⁴⁾によって合成した

1997年6月20日受理

* 東京工業大学大学院総合理工学研究科化学環境工学専攻
化学生態システム解析講座

Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering,
Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta,
Midori-ku, Yokohama 226, Japan

無定形アルミノケイ酸塩である。アロフェンやイモゴライトに代表される無定形アルミノケイ酸塩は、我が国の主要耕作土壌である黒ボク土を特徴付ける活性な粘土鉱物⁵⁾であり、土壌粒子表面のモデルとして最適であると考えた。

AlとSiを含む硫酸酸性溶液のpHをヘキサメチレンテトラミンで調整することによって、沈殿を得た。溶液中のAl+Si濃度は全ての試料について2 mmol/Lとし、その中でSi/Alのモル比を0~2の間で変化させた。得られた沈殿は十分に洗浄し、ろ過、風乾後、粉碎して試料とした。XRDで、非晶質であることを確認した。

2.2 ポテンシオメトリー

粘土鉱物に対する重金属イオンの吸着をポテンシオメトリーで扱った研究は多い^{6), 7)}が、表面錯形成の際の物質収支を定量的に扱うことのできる方法は極めて少ない。Perona and Leckie⁸⁾は、酸化物表面にカチオンが吸着する際の H^+ ストイキオメトリーを吸着等温線の熱力学的取り扱いから求めており、非晶質酸化水酸化鉄に対する $Zn(II)$ の吸着について H^+/Zn^{2+} が約2になることを報告している。しかし、これはきわめて間接的な方法である。そこで、独自にポテンシオメトリーを考案し⁹⁾、この方法を用いて吸着実験を行った。この方法の特長は、反応中系のpH、イオン強度、懸濁液濃度を常に一定に保ち、重金属イオン濃度のみを変化させることができる点である。イオン強度を一定に保つことによって、内圏錯体形成に伴う H^+ 収支のみを測定することができる。

反応装置の概要をFig. 2に示す。まず、アルミノケイ酸塩懸濁液、 $NaNO_3$ 水溶液、及び重金属イオンの水溶

液をそれぞれ用意し、pHを6.50、イオン強度を0.1に調整する。イオン強度の調整には $NaNO_3$ を用い、pHの調整には、イオン強度を0.1に調整した0.01MのNaOH及び HNO_3 水溶液を用いる。反応はこれらの溶液を混合することによって行う。まず、重金属イオンを含む水溶液を懸濁液に添加して、系の重金属イオン濃度を上昇させる。30分間反応懸濁液を攪拌するが、このときpHを6.50に保つため必要な量の0.01N NaOH水溶液を自動ビュレットにて添加する。30分後、懸濁液を一部分取し、素早くろ過した後、ICP発光分析装置にて重金属イオン濃度を測定する。以上の操作を繰り返すことによって、反応溶液の重金属イオン濃度のみを変化させることができる。中和に要したNaOH量から、液相に放出された H^+ の量を、また加えた重金属イオンの量と液相中に検出された量との差から、固相に取り込まれた重金属イオンの量を知ることができる。

2.3 Zn^{2+} の固液界面反応

Si/Al=1の無定形アルミノケイ酸塩に亜鉛イオンを吸着させた際の Zn^{2+} 吸着量と H^+ 放出量との関係をFig. 3に示す。1モルの亜鉛イオンの吸着に際して2モルの水素イオンが液相に放出されているという関係が再現性良く現れている。今回用いたポテンシオメトリーでは、系のイオン強度は常に一定に保たれている。従って、この結果は無定形アルミノケイ酸塩への亜鉛イオンの吸着が、2つのアルミノール基もしくはシラノール基との間の内圏錯体形成反応であることを示している。

さらに、Si/Al比の異なる無定形アルミノケイ酸塩を用いて実験を行ったところ、Fig. 4に示すように固相の

Fig. 2 Schematic illustration for the adsorption experimental system.

Fig. 3 Relationship between the absolute amount of adsorbed Zn^{2+} and the absolute amount of released H^+ . The total concentration of Zn^{2+} was from 0 to 1.2 mmol/L.

Fig. 4 Relationship between the total concentration of Zn and the amount of Zn adsorbed by 1 g of solids with different Si/Al ratios. The Si/Al ratios are 0 (●), 0.5 (■), 1 (○), and 2 (△). The closed symbols represent solids relatively rich in Al and open symbols are used for solids relatively rich in Si.

組成によって亜鉛イオンの吸着挙動が大きく異なっていることがわかった。解析の結果、Alを多く含む固相に共通してみられる低濃度域での吸着反応は、亜鉛吸着量と水素イオン放出量との比が2になっている内圏錯体形成であることがわかった。一方、Siを多く含む固相に共通してみられる高濃度域での吸着については、亜鉛イオン吸着量と水素イオン放出量との間に定量的な関係は認められなかった。ちなみに、Fig.4で見られるような一度Alサイトに付いたZnが、Zn濃度が高くなると再び脱離するという結果は繰り返し見られる現象である。この反応メカニズムについては、現在検討中である。

さて、以上のことから、無定形アルミノケイ酸塩と亜鉛イオンの間固液界面反応についてはアルミノール基とシラノール基とで反応性が異なり、内圏錯体形成はアルミノール基で起こっていることが分かった。

このように、ここで用いたポテンシオメトリーは、内圏錯体形成の際のストイキオメトリーを正確に与えるものであり、定量性に優れている。更に、このポテンシオメトリーを用いることによって、 $\text{Zn}(\text{OH})^+$ や $\text{Zn}(\text{NO}_3)^+$ といった一価の亜鉛錯イオンの表面錯形成の可能性も明らかになっている¹⁰⁾。

3. 分光学的手法

前章ではポテンシオメトリーによる固液界面反応のメカニズム解析について述べたが、溶液化学的手法で直接得ることのできる情報は液相での化学種量の変化のみである。そこで、分光学的手段によって、固液界面の状態分析を行うことが是非とも必要である。しかし、多くの

Fig. 5 XANES spectra of Zn ions (a) in $\text{Zn}(\text{OH})_2$ precipitate, (b) adsorbed on SiO_2 gel, (c) adsorbed on the amorphous aluminosilicate, (d) adsorbed on Al_2O_3 and (e) in $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution.

分光学的手法は高真空を要するため固液界面の分析には不向きである。固液界面の状態分析に使用できる稀少な分光法としてはXAFS(X-ray Absorption Fine Structure)法¹¹⁾及やSFM(Scanning Force Microscopy)¹¹⁾等が挙げられる。ここでは著者が用いた実験法としてXAFS法及びメスバウアー分光法について述べたい。

3.1 XAFS法

X線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure)は、溶液試料についても適応可能な稀少な状態分析手段である。固液界面についてin-situで測定できるため、様々な固液界面について近年積極的に利用されている。例えば、Hayesら¹²⁾はゲータイト表面に吸着したセレン酸と亜セレン酸について、XAFSスペクトルの測定を行った。その結果、セレン酸は内圏錯体を形成し、亜セレン酸は外圏錯体を形成するという区別に成功している。しかし、XAFS法をアルミノケイ酸塩のような複雑な固体について適応した例はまだ見あたらない。

亜鉛イオンを含む水溶液中に、**2.1**で合成した無定形アルミノケイ酸塩(Al/Si=1)を懸濁させ、固相をろ別して湿った状態のままポリエチレンバッグに封入した。Lytle型検出器を用いた蛍光法で測定を行うと、ポテンシオメトリーを行った低い亜鉛イオン濃度域での測定が可能になる。

Fig. 5に測定された亜鉛のXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトルを示す。標準物質としてe) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(Znはアコ錯体として存在している)、

Table 1 Mössbauer parameters at 80K of ferric and ferrous ions adsorbed on amorphous aluminosilicate together with reference materials.

Substance	Parameter	
	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)
FeCl ₂ aq	1.37(1)	3.26(1)
Fe ²⁺ adsorbed	1.39(1)	3.28(2)
Fe(OH) ₂	1.28(1)	3.08(1)
FeCl ₃ aq	0.51(2)	-0.07(4)
Fe ³⁺ adsorbed	0.46(1)	0.77(1)
Fe(OH) ₃	0.45(1)	0.65(1)

The errors in the least significant figure are given in parentheses.

及びa)Zn(OH)₂の沈殿についての測定を行った。Fig. 5のc)無定形アルミノケイ酸塩に吸着したZnのスペクトルを見てみると、アコ錯対及び水酸化物いずれのスペクトルとも異なっていることがわかる。このことは、無定形アルミノケイ酸塩表面で亜鉛イオンが内圏錯体を形成していることを示している。更に、b)シリカ及びd)アルミナにそれぞれ吸着したZnのスペクトルと比較してみると、無定形アルミノケイ酸塩に吸着したZnのスペクトルはアルミナに吸着したZnのスペクトルとはほぼ等しいことがわかる。このことから、無定形アルミノケイ酸塩表面でのZnの錯形成に関して、アルミノール基が活性点になっていることがわかる。以上の結果は、前章で述べたポテンシオメトリーの結果とも良く一致している。

3.2 メスバウアー分光法

XAFSの他にも固液界面に応用可能な分光法としてメスバウアー分光法が挙げられる。メスバウアー分光法は原子核の無反跳共鳴吸収を利用した分光法で、試料中のメスバウアー核種について価数、配位状態等に関する情報を得ることができる。メスバウアー分光法で用いる試料は、固体であることが望まれる。そこで、無定形アルミノケイ酸塩にFe²⁺及びFe³⁺を吸着させた試料を液体窒素温度で凍結しスペクトルを測定した。

Table 1に得られたメスバウアーパラメータを示す。Fe²⁺についての結果を見てみると固相表面のFe²⁺のメスバウアーパラメータはアコ錯体のものとほとんど等しくなっていることがわかる。一方、固相表面のFe³⁺についてはアコ錯体よりは水酸化物に近い値を示していることがわかる。こうしたことから、無定形アルミノケイ酸塩表面で、Fe²⁺は外圏錯体を形成しているのに対し、Fe³⁺は水酸化物に近い形の内圏錯体を形成していることがわかった。ここで得られた結果は、一般に土壤中でFe²⁺は移動性でありFe³⁺は蓄積されやすい

と言われている事実にも一致している。

4. おわりに

固液界面反応のメカニズムを解析するための手法として溶液化学的なアプローチと分光学的アプローチの二つについて述べたが、これら2つの方法によって得られた結果は互いに相補的である。溶液化学的手法では、定量的なデータが得られるのに対して、分光学的手法は界面を直接観察できるという長所を持っている。これまで、粘土鉱物に対する吸着現象は主として様々な溶液化学的手法によって調べられてきたが、XAFSやAFMの出現によって多くの新しい情報が得られるようになった。今後は、こうした分光学的手法が一層盛んに行われていくことが予想される。しかし、粘土鉱物と重金属元素の間の固液界面反応を表面錯形成反応として定量的に記述し、土壤中での物質移動の解明に役立てるためには溶液化学的手法と分光学的手法を組み合わせる用いることが必須であると考えている。粘土鉱物表面での反応にはまだ未知な部分が多く残されている。今後、粘土鉱物が私たちの身のまわりで「働いている鉱物」として一層注目され、その表面での固液界面反応が土壤環境を保全していく上での鍵になればと思っている。

最後になってしまったが、本稿を執筆する機会を与えて下さった、中井 泉先生、赤井純治先生に深く感謝の意を表したい。中井先生にはXAFS測定でも大変お世話になった。研究の指導をして下さった松尾基之先生、鶴見実先生にもこの場を借りて深く御礼申し上げたい。

文 献

- 1) 和田光史(1981): 土壤の吸着現象. 藤沢徹, 吉永長則編, 博友社, pp. 5-57.
- 2) 山本克巳(1982): 重金属の収着現象における非晶質粘土の役割. 土肥誌 **53**, 355-366.
- 3) Evans, L. J. (1989): Chemistry of metal retention by soils. Environ. Sci. Technol., **23**, 1046-1056.
- 4) Osaka, J., Iwai, S., Kasai, M., Shirai, T. and Hamada, S. (1971): Coexistence states of iron in synthesized iron-bearing allophane. Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, 975-978.
- 5) 庄司貞雄(1984): 黒ボク土. 化学と生物, **22**, 242-250.
- 6) Schindler, P. W., Furst, B. Dick, R. and Wolf, P. U. (1976): Ligand properties of surface silanol groups. J. Colloid Interface Sci., **55**, 469-475.
- 7) Shulthess, C. P. and Huang, C. P. (1990): Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. Soil Sci. Soc. Am. J., **54**, 679-688.
- 8) Perona, M. J. and Leckie, J. O. (1985): Proton stoichiometry for the adsorption of cations on oxide surfaces. J. Col-

- loid Interface Sci., **106**, 64-69.
- 9) Miyazaki, A. and Tsurumi, M. (1995): The H^+/Zn^{2+} exchange stoichiometry of surface complex formation on synthetic amorphous aluminosilicate. *J. Colloid Interface Sci.*, **172**, 331-334.
- 10) Miyazaki, A., Matsuo, M. and Tsurumi, M. (1996): Surface complex formation between Zn ion and amorphous aluminosilicate in aquatic systems. *J. Colloid Interface Sci.*, **177**, 335-338.
- 11) Fendorf, S. E., Li, G. and Gunter, M. E. (1996): Micro-morphologies and stabilities of chromium (III) surface precipitates elucidated by scanning force microscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 99-106.
- 12) Hayes, K. F., Roe, A. L., Brown, G. E., Hodgson, K. O., Leckie, J. O. and Parks, G. A. (1987): In situ X-ray absorption study of surface complexes: selenium oxyanions on α -FeOOH. *Science.*, **238**, 783-238.
- 13) Miyazaki, A and Matsuo, M. (1996): A study on adsorption states of ferrous and ferric ions on amorphous aluminosilicate. *Il Nuovo Cimento D.*, **50**, 583-586