硫酸酸性下におけるジャロサイトによる溶存ヒ素の除去*

富岡 祐一¹ 広吉 直樹²
久保 泰政³ 恒川 昌美⁴

Effect of Jarosite on the Removal of Arsenic ions in Sulfuric Acid Solution

by Yuichi TOMIOKA^{a*}, Naoki HIROYOSHI^a, Yasumasa KUBO^a and Masami TSUNEKAWA^a

a. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8, Kita-Ku, Sapporo,
Hokkaido 060-8628, Japan (*Corresponding author: E-mail: tomioka@eng.hokudai.ac.jp)

Jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) is a secondary mineral in acidic polluted environments such as mine tailing dump, but few investigations have evaluated arsenic removal by jarosite.

This study investigated the role of jarosite in arsenic removal using flask shaking experiments in diluted sulfuric acid solutions (pH1-3). Jarosite was synthesized and the chemical composition of the jarosite was $\text{K}_{0.54}(\text{H}_3\text{O})_{0.46}\text{Fe}_{2.38}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. The shaking experiments found that As(V) was removed by the jarosite but As(III) was not removed. The mechanisms of As(V) removal were adsorption on the jarosite and co-precipitation with Fe(III) extracted from jarosite. The removal of As(V) from the liquid phase were increased with increasing pH, indicating that the adsorption of As(V) and SO_4^{2-} is competitive or that ionic As species (H_2AsO_4^-) is selectively adsorbed. The results suggest that jarosite is a sink for As(V) in acidic polluted environments.

KEY WORDS: Arsenite, Arsenate, Jarosite, Adsorption, Precipitation, Acid mine drainage

1. はじめに

自然地質中にはヒ素 (As) を含む黄鉄鉱 (arsenian pyrite, FeS_2) や硫ヒ鉄鉱 (arsenopyrite, FeAsS) などの As を含む硫化鉱物がしばしば存在する。これらの含 As 硫化鉱物が土木工事や鉱山開発などに伴って空気や水と触れるようになると、化学的あるいは微生物学的作用により風化溶解し、硫酸や Fe イオンと共に As (III) (例えば H_3AsO_3) や As (V) (例えば H_2AsO_4^-) が溶出して周辺の環境を汚染する。As は強い毒性を有するので、上述の As 汚染に対する防止策を確立することは極めて重要である。

含 As 硫化鉱物に起因する As 含有汚濁水発生に対して合理的な防止策を確立するためには、これらの鉱物の溶解メカニズムをよく理解する必要がある。このことから、既報¹⁻³⁾では、代表的な含 As 硫化鉱物である硫ヒ鉄鉱の溶解に及ぼす化学的要因と微生物の影響について検討し、(1) 溶存酸素や Fe (III) による酸化反応に伴って硫ヒ鉄鉱が溶解することを確認すると共に、(2) 溶存 As (III) の As (V) への酸素酸化に対して硫ヒ鉄鉱が触媒的に作用することや、(3) 溶液中の Fe(III) や Fe(II) が上記の As(III) 酸化反

応を阻害して溶存 As の価数に顕著な影響を及ぼすことを新たに見出した。また、(4) 代表的な鉄酸化細菌である *Acidithiobacillus ferrooxidans* が硫ヒ鉄鉱の溶解を促進するのに対して、(5) 硫黄酸化細菌 *Acidithiobacillus thiooxidans* が硫ヒ鉄鉱の溶解を抑制することを示した。

As 汚染対策の確立にあたっては、鉱物溶解メカニズムの理解のほかに、溶出した As の動態を把握することも重要である。硫化鉱物から溶出した As の周辺環境への拡散速度は、溶液中の共存イオンや近傍に存在する共存鉱物と溶存 As との相互作用の影響を受ける。すなわち、溶存 As は共存イオンとの共沈や共存鉱物への吸着により、その一部が液相から除去・固定され、移動を妨げられる。このような As の除去・固定化現象に関する知見は、汚染源からの As 拡散の予測に際して不可欠であり、As 拡散防止法や As 汚濁水浄化法の開発にも役立つ。

Fe イオンは As と共に硫化鉱物から溶出して高濃度に共存することが多く、加水分解・沈殿反応により多種多様な二次鉱物を生成する。このため、Fe イオンやその二次鉱物と溶存 As との相互作用を理解することは As の動態を考える上で特に重要である。Fe イオンによる As 共沈現象としては、ヒ酸鉄 (scorodite, $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) の生成が知られている。また、ゲーサイト (goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$)、ヘマタイト (hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) などの二次鉱物は As を吸着し^{4,5)}、フェリハイドライト (ferrihydrite, $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) やシュベルトマナイト (schwertmannite, $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) など強酸性条件下にある鉱滓堆積場内での As 固定に大きな役割を果たしている⁶⁾。

代表的な含 Fe 二次鉱物としては、上述したもの以外にもジャロサイト (jarosite, $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 、ただし M は H_3O^+ , Na^+ ,

*2005 年 7 月 12 日受付 2005 年 10 月 13 日受理

1. 学生会員 北海道大学大学院学生 工学研究科 環境資源工学専攻 博士後期課程

2. 普通会員 博(工) 北海道大学助教授 大学院工学研究科 環境循環システム専攻

3. 学生会員 北海道大学大学院学生 工学研究科 環境資源工学専攻 修士課程

4. 普通会員 工博 北海道大学教授 大学院工学研究科 環境循環システム専攻

[著者連絡先] TEL / FAX : 011-706-6315 (北大・富岡)

E-mail: tomioka@eng.hokudai.ac.jp

キーワード: 亜ヒ酸, ヒ酸, ジャロサイト, 吸着, 沈殿, 酸性鉱山廃水

K^+ , Ag^+ , NH_4^+ などの 1 価の陽イオン)があり, 酸化雰囲気の下, pH1.5 ~ 3.0 程度の硫酸溶液中で生成する⁷⁾。しかし, ジャロサイトと As との相互作用については報告が少なく, 溶存 As の除去・固定化に及ぼすジャロサイトの効果・役割についてはほとんど解明されていない。このことから, 本論文では, 1 価陽イオンとして K を含む合成ジャロサイト試料を用いて, 硫酸酸性溶液からの溶存 As の除去に及ぼすジャロサイトの効果を検討した。

2. 試薬および試料

2・1 試薬および溶液の調製

各種溶液の調製には, 純水 (イオン交換・蒸留水) と特級試薬または精密分析用試薬を使用した。As(III) 溶液は 0.099 g の As_2O_3 を 1 kmol m^{-3} 水酸化ナトリウム溶液 10 cm^3 に溶解した後, 1 kmol m^{-3} 硫酸 5 cm^3 で中和し, この溶液を純水で 100 cm^3 にメスアップしたものを 10 mol m^{-3} As(III) 原液として使用した。また, As(V) 溶液は 0.312 g あるいは 3.12 g の $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$ を純水に溶解させて 100 cm^3 にメスアップしたものをそれぞれ 10 mol m^{-3} , 100 mol m^{-3} As(V) 原液とした。Fe(III) 溶液の調製には $Fe_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ を使用したが, 水和数 n が不定であるため, いったん適当量を純水に溶解し, ICP-AES (装置, SEIKO INSTRUMENTS SPS-7800) で Fe(III) 濃度を定量したものを Fe(III) 原液とした。それぞれの原液を所定濃度の H_2SO_4 で希釈して各種溶液を調製した。

2・2 ジャロサイト試料の合成

ジャロサイト ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) を Dutrizac と Kaiman の方法⁸⁾により合成し, 実験試料として用いた。合成手順は以下の通りである。1000 cm^3 のメスフラスコを用いて KNO_3 濃度 30 kg m^{-3} , Fe(III) 濃度 8 kg m^{-3} , 硫酸濃度 0.01 kmol m^{-3} の溶液を作り, 2000 cm^3 のビーカーに移した後, 368 K の恒温槽で 4 h 攪拌しながらジャロサイトを沈殿させた。沈殿物を ADVANTEC 5A フィルターでろ過採取し, 純水で洗浄した後, 383 K で 24 h 乾燥した。乾燥試料はシリカゲルを入れたデシケーター中で放冷し, 保存した。

Fig. 1 と Table 1 に合成ジャロサイト試料の X 線回折分析 (装置, JEOL JDX-3500, $Cu K\alpha$) の結果を, また, Table 2 に合成ジャロサイト試料の K, As, Fe および S の含有割合を示す。なお, 各元素の含有量は, 合成ジャロサイト試料 0.1 g を 3 cm^3 の 60 % HNO_3 と 5 cm^3 の 35 % HCl の混合液中でマイクロウェーブ加熱分解 (装置, MILESTONE ETHOS TC, 昇温時間 25 min, 473 K 保持時間 15 min) して ICP-AES により定量し, 決定した。Fig. 1 で観測された X 線回折ピークの d 値と強度比は, Jarosite, Hydronian ($K_{0.51}(H_3O)_{0.49}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$)⁹⁾ のものと殆ど一致した (Table 1)。また, Table 2 の結果から本試料中の K, Fe, S のモル比を求めると K: Fe: S = 0.54: 2.38: 2.00 となり, 化学量論的なジャロサイト ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) に比べて S に対する K と Fe のモル

Fig.1 X-ray diffractogram of jarosite sample.

比が小さい¹⁰⁾。以上から, 本研究で用いた合成ジャロサイト試料は, 構造中の K と Fe の一部が H_3O^+ と置換した Jarosite, Hydronian であり, その化学組成は $K_{0.54}(H_3O)_{0.46}Fe_2.38(SO_4)_2(OH)_6$ で表されるものと考えられる。

3. 実験方法

3・1 ジャロサイトによる As(III), As(V) の除去実験

所定濃度の As(III) あるいは As(V) を含む溶液 10 cm^3 とジャロサイト試料 1.0 g を 50 cm^3 三角フラスコに入れ, 298 K に調節した水浴にて所定時間振盪した。振盪後の液を孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過した後, ICP-AES を用いて K, Fe, As 濃度を定量した。

3・2 Fe(III) による As(V) の共沈実験

所定の As(V) 溶液と Fe(III) 溶液を液量の合計が 10 cm^3 となるように 50 cm^3 三角フラスコ中で混合した後, フラスコを速やかに 298 K に調節した水浴に移して, 24 h 振盪した。振盪後の液を孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過した後, ICP-AES を用いて Fe, As 濃度を定量した。

Table 1 Comparison of the d-value and intensity obtained in this study with the reported data⁹⁾

This study $K_{0.54}(H_3O)_{0.46}Fe_{2.38}(SO_4)_2(OH)_6$		PDF Number 36-427 ⁹⁾ $K_{0.51}(H_3O)_{0.49}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$		hkl
d value	Intensity	d value	Intensity	
5.925	23	5.93	20	101
5.69	16	5.67	14	003
5.081	62	5.08	60	012
3.654	22	3.66	18	110
3.55	3	3.528	3	004
3.112	65	3.116	70	021
3.074	100	3.075	100	113
3.006	5	2.997	4	015
2.97	7	2.971	6	202
2.848	13	2.833	12	006
2.542	14	2.542	14	024
2.373	2	2.373	2	211
—	—	2.319	1	205
2.304	4	2.307	4	122
2.277	25	2.269	20	107
—	—	2.241	1	116
—	—	2.114	1	300
—	—	2.088	1	214
—	—	2.015	1	018
1.98	32	1.981	25	303
—	—	1.959	1	125
1.933	6	1.929	5	027
1.898	5	1.89	4	009
1.829	26	1.8309	25	220
1.769	4	1.7661	3	208
1.742	4	1.742	3	223
1.722	4	1.7223	3	312
—	—	1.7063	1	217
—	—	1.6785	1	119
—	—	1.6425	1	1010
1.625	3	1.6253	2	134
1.593	4	1.5901	3	128
1.577	4	1.5792	3	401
1.563	4	1.5625	3	315
1.558	7	1.559	5	042
1.54	9	1.5378	8	226
1.504	10	1.5019	3	0111
—	—	1.4986	8	0210
1.485	5	1.4858	3	404
—	—	1.4501	2	321
—	—	1.4371	3	045
—	—	1.4342	2	232
—	—	1.4249	2	137
—	—	1.4086	2	309
—	—	1.3896	1	2011
—	—	1.387	1	2110
—	—	1.3841	1	410
1.376	1	1.3767	1	324
1.344	7	1.3445	5	413
1.34	3	1.3378	1	235
1.248	4	—	—	—
1.22	2	—	—	—

Table 2 Composition of the sample (wt%)

K	Fe	S
4.6	28.6	13.8

4. 結果と考察

4・1 ジャロサイトによる As(III), As(V) の除去

溶存 As に及ぼすジャロサイトの影響を調べるため、 0.57 mol m^{-3} の As(III) あるいは 0.47 mol m^{-3} の As(V) を含む 0.01 kmol m^{-3} 硫酸 10 cm^3 に $0 \text{ g} \sim 2.0 \text{ g}$ のジャロサイトを添加して振盪実験を行った。24 h 後の溶存 As の濃度をジャロサイト添加量の関数として Fig. 2 に示す。As(III) を添加したものでは、ジャロサイト添加量に関わらず、溶存 As(III) 濃度に変化はなかった。一方、As(V) を添加したものでは、ジャロサイト添加量を増すにつれて溶存 As 濃度が減少した。このことから、ジャロサイトは、溶存 As(III) を除去しないが、溶存 As(V) を液相から除去することが分かった。

次に、 0.55 mol m^{-3} As(V) を含む 0.01 kmol m^{-3} 硫酸中にジャロサイト 1.0 g を添加して、溶存 As(V) 濃度の経時変化を調べた。結果を Fig. 3 に示す。As(V) 濃度は初期の 6 h で急激に減少し、それ以降は緩やかに減少した。24 h 以降の As(V) 濃度に大きな変化がないことから、ジャロサイトと溶存 As(V) の反応は 24 h でほぼ定常状態に達しているものとみなし、以降の検討を続けた。

ジャロサイト添加量を 1.0 g 、振盪時間を 24 h に固定して、As(V) 除去量を種々の pH で初期 As(V) 濃度の関数として調べた。実験結果を Fig.4(a) および (b) に示す。As(V) 除去量は初期 As(V) 濃度や pH が高くなるにつれて増加した。溶液中には K が検出され、その濃度は初期 As(V) 濃度にはほとんど依存しないが、pH の低下につれて増大した。また、後にデータを示すように、溶液中には Fe も検出された。これらの結果は、実験の過程で添加したジャロサイトの一部が次式のように酸溶解したことを示し

Fig.2 Changes in the concentrations of As(III) and As(V) with jarosite addition.

Fig.3 Changes in the concentrations of As(V) with time in 0.01 kmol m^{-3} sulfuric acid solution containing initial concentration of 0.55 mol m^{-3} As(V) and 1.0 g jarosite.

ている。

上式の化学量論に従ってジャロサイトが溶解する場合、K が 0.54 mol 溶出すると Fe が 2.38 mol 溶出するので、K と Fe は K : Fe = 1 : 4.4 のモル比で溶出する。この化学量論について検討するため、溶存 Fe 濃度と溶存 K 濃度の関係をプロットした (Fig.5)。なお、図中には“Fe 濃度 = $4.4 \times$ K 濃度”の関係を満たす直線が示してあり、ジャロサイトから溶出した Fe(III) が沈殿反応等で液相から除去されなければ、この直線上に実験結果がプロットされる。実際、pH 1 のときの実験結果は直線の近傍にプロットされており、ジャロサイトの溶解が式 (1) の化学量論にほぼ従うことを示している。他方、pH 2 および 3 のときの結果は直線から大きく離れており、溶存 Fe 濃度は式 (1) の反応の化学量論から予想される濃度よりも著しく低い。このことから、pH 2 や 3 のときには、ジャロサイトから溶出した Fe(III) が液相中から沈殿したものと考えられる。

4・2 Fe(III) と As(V) の共沈

前節で述べたように、ジャロサイトによる As(V) 除去の過程では、ジャロサイトの一部が酸溶解して液相中に Fe(III) が放出され、その一部が沈殿する。従来の研究から、Fe(III) は例えば次式に従ってヒ酸鉄 (FeAsO_4) を生成することが知られている。

また、加水分解等により生じるフェリハイドライト¹¹⁾やシュベルトマナイト⁶⁾などの非晶質の Fe 沈殿も As を吸着する。これらのことを勘案すると、ジャロサイトから溶出した Fe(III) に

Fig.4 Removal of As(V) and K extraction at various pH in the presence of 1.0 g jarosite sample (pH1; $1.0\text{--}1.1$, pH2; $1.9\text{--}2.1$, pH3; $2.6\text{--}2.9$).

Fig.5 Comparison of actual concentrations of dissolved Fe ions with calculated Fe ions concentrations assuming 4.4 times of dissolved K concentrations based on the stoichiometric ratio Fe:K = 1:4.4, (a)pH1, (b)pH2, (c)pH3.

より As(V) が共沈される可能性があると考えられる。

上述の共沈の効果を評価するため、Fe(III) 添加による As(V) の共沈実験を行ない、ジャロサイトによる As(V) 除去実験の結果 (Fig. 4 の結果) と比較した。共沈実験は pH1, 2 および 3 の条件で実施し、添加する Fe(III) の濃度は式 (1) のジャロサイト溶解反応と As(V) 除去実験で検出された K 濃度を考慮して決定した。すなわち、Fig. 4 に結果を示した As(V) 除去実験では、式 (1) の化学量論と K 濃度の実測値から、pH1 のときは約 10 から 12 mol m⁻³, pH2 のときは約 1 から 1.4 mol m⁻³, pH3 のときには約 0.5 から 1 mol m⁻³ の Fe(III) がジャロサイトから溶出しているものと推定されるので、共沈実験で添加する Fe(III) 濃度は、pH1 のときには 10 mol m⁻³ および 12 mol m⁻³, pH2 のときには 1 mol m⁻³ および 2 mol m⁻³, pH3 の実験では 0.5 mol m⁻³ および 1 mol m⁻³ に設定した。なお、pH1 のときには大過剰量と考えられる 17 mol m⁻³ の Fe(III) 濃度でも共沈実験を行った。

Fig.6 Removal of As(V) from solutions containing various initial concentrations of As and Fe(III) in 24 h shaking experiments at (a) pH1, (b) pH2 and (c) pH3.

Fig. 6 は、共沈実験の結果を、As(V) 初期濃度に対する 24 h 後の As 除去量の関係として示したものである。なお、同図には参考のために、ジャロサイトによる As(V) 除去実験の結果 (Fig.4(a) に示した結果) も改めて示してある。pH が 3 の場合、Fe(III) の添加濃度が 0.5 mol m⁻³ のときにはジャロサイトを用いたときよりも As(V) の除去量は少ないが、1 mol m⁻³ の Fe(III) を添加するとジャロサイトを用いた場合とほぼ同量の As(V) が除去された。このことから、pH3 では、ジャロサイトによる As(V) 除去量の大半がジャロサイトから溶出した Fe(III) との共沈によるものとして説明できる。pH2 の場合 (Fig. 6(b)) にも、2 mol m⁻³ の Fe(III) を添加すると、ほとんどの As(V) 添加濃度においてジャロサイトを用いた場合と同程度の量の As(V) が除去されており、ジャロサイトによる As(V) の除去は溶出してきた Fe(III) と As(V) との共沈に基づくものと理解できる。ただし、As 添加濃度が低い場合 (2 mol m⁻³ 以下の場合) には、Fe(III) 添加による As 除去がジャロサ

イトによる除去量を著しく下回っている。また、pH1 の場合の結果 (Fig. 6(a)) を見ると、Fe(III) 添加による As(V) 除去量は、過剰量と考えられる 17 mol m^{-3} の Fe(III) を加えたときでも、ジャロサイトによる除去量に比べて著しく少ない。これらの結果は、低 pH (pH1 ~ 2 程度) で低 As 濃度の場合には、Fe(III) との共沈現象のみでジャロサイトによる As(V) 除去が説明できないことを示しており、ジャロサイト粒子への As(V) の吸着が As(V) 除去に関与することを示唆している。

4・3 ジャロサイトによる As(V) 除去に及ぼす諸要因の影響

これまでに述べたとおり、ジャロサイトによる As(V) の除去には、(1) ジャロサイトから溶出した Fe(III) と溶存 As(V) の共沈と、(2) ジャロサイト粒子への As(V) の吸着の両方が寄与している。ここでは、As(V) 除去に及ぼす共沈と吸着の寄与についてさらに詳しく議論し、ジャロサイトによる As(V) 除去に及ぼす pH 等の要因の影響について考察する。

はじめに、ジャロサイトから溶出してくる Fe(III) と As(V) との共沈現象について考察する。Fe(III) と As(V) の共沈は、(1) 水酸化鉄などの沈殿の結晶格子の一部が As(V) と置換される場合と、(2) 水酸化鉄などの沈殿物表面への As(V) の吸着とに大別できる。このうち、結晶格子の一部が As(V) と置換される場合 (上記の (1) の場合)、形式的に沈殿物組成を $\text{Fe}_1\text{As}_n(\text{OH})_{3+5n}$ で表すと ($0 < n \leq 1$)、この沈殿生成反応の化学平衡は次式で表現できるであろう。

ここで、式 (3) と式 (4) は H_3AsO_4 (pH<2.25 における主要 As(V) 化学種) に関する共沈現象の反応式と平衡式であり、式 (5) と式 (6) は H_2AsO_4^- (pH2.26 ~ 6.76 における主要 As(V) 化学種) に関する式である。これらの反応平衡を仮定した場合、共沈に伴う As(V) の除去量は、 Fe^{3+} 、As(V) (H_3AsO_4 、 H_2AsO_4^-) および OH^- の濃度に依存し、 Fe^{3+} や As(V) の濃度が高いほど、また Fe^{3+} と As(V) の濃度が一定のときには pH が高いほど (OH^- 濃度が高いほど) 多くなるものと考えられる。

一方、共沈に伴う As(V) 除去を水酸化鉄等の沈殿物表面への吸着によるものと考えた場合、As(V) の平衡吸着量は、As(V) 濃度や溶液単位体積中に存在する吸着サイト数 $N_s[\text{m}^{-3}]$ の単調増加関数となる。この吸着サイト数 N_s は、沈殿物単位表面積当たりのサイト数 $n_s[\text{m}^2]$ 、沈殿物の比表面積 $S[\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}]$ と溶液単位体積当たりの沈殿量 $M[\text{kg m}^{-3}]$ の関数として次式で与えられる。

$$N_s = n_s S M \quad (7)$$

沈殿物の組成や生成する沈殿物の粒子径・形状が一定で、 n_s や S が定数として扱える場合には、吸着サイト数 N_s は沈殿量 M に比例するが、水酸化鉄等の Fe(III) 加水分解沈殿物の沈殿量 M は一般的に Fe^{3+} 濃度や pH の増加に伴って増加する。したがって、共沈による As(V) 除去を水酸化鉄等の沈殿への吸着によるものと考えた場合、As(V) 除去量は As(V)、 Fe^{3+} 濃度の増加や pH の上昇に伴って増加することとなる。

以上のように、共沈による As(V) の除去量は、(1) 結晶格子中への取り込み、(2) 沈殿物表面への吸着、のいずれのメカニズムを想定した場合にも、As(V) 濃度や Fe^{3+} 濃度の増加、pH の上昇に伴って増加するものと考えられ、Fig.6(a) ~ (c) に示した Fe(III) による As(V) 共沈実験の結果と定性的に一致する。

次に、ジャロサイト表面への As(V) 吸着に及ぼす諸要因の影響について議論する。Fig. 6(a), (b) に示した Fe(III)-As(V) 共沈実験の結果を詳細にみると、As(V) 添加量 0.5 mol m^{-3} のときには Fe(III) と As(V) の共沈はほとんど生じていない。一方、同図中に併記したジャロサイトによる As(V) 除去実験の結果では、As(V) 添加量が上と同じく 0.5 mol m^{-3} の際に As(V) が除去されている。したがって、As(V) 添加量 0.5 mol m^{-3} の場合、ジャロサイトによる As(V) の除去は主としてジャロサイトへの吸着によるものとみなされる。この吸着による As(V) 除去量は、pH1 (Fig. 6(a)) のときには 0.081 mol m^{-3} ($0.06 \text{ mg-As/g-Jarosite}$) であったのに対して、pH2 (Fig. 6(b)) のときには 0.232 mol m^{-3} ($0.174 \text{ mg-As/g-Jarosite}$) であり、pH が高い場合の方が多くなっている。

上述のように、ジャロサイト表面への As(V) の吸着量は pH に依存し、pH が高くなるに従って多くなる。この原因に関連して、(1) 溶存 As(V) 化学種の pH 依存性、(2) As(V) と SO_4^{2-} の競争吸着について考察する。酸性領域では、溶存 As(V) は H_3AsO_4 あるいは H_2AsO_4^- として存在し、前者が中性分子であるのに対して後者は陰イオンであり、負の電荷を帯びている。一般的に、これらの溶存化学種がジャロサイトに吸着する際には、溶存化学種の電荷と粒子表面の荷電との間で生じる静電相互作用が吸・脱着速度に影響を及ぼし、ひいては吸着量にも影響を与えるものと考えられる。例えば、酸性領域でジャロサイト表面が正に帯電している場合、陰イオンである H_2AsO_4^- は静電相互作用により吸着速度が増大し、中性分子 H_3AsO_4 よりも吸着しやすくなるものと考えられる。極端な場合として、 H_2AsO_4^- のみがジャロサイトに吸着すると仮定した場合、実験で認められた As 吸着量の pH 依存性は次のように説明できる。簡単のため、 H_2AsO_4^- のジャロサイトへの吸着がラングミュアー式に従うとすると、

$$X_a = \frac{X_m \cdot C_i}{a + C_i} \quad (8)$$

ここで、 X_a は吸着量、 C_i は H_2AsO_4^- の濃度、 X_m と a は定数である。また、全 As(V) 化学種を C 、 H_3AsO_4 の濃度を C_n とすると、溶存 As 化学種に関するマテリアルバランスの式は次のようになる。

$$C = C_i + C_n \quad (9)$$

H_3AsO_4 の酸解離反応式は (10) 式で表され、質量作用の式は酸解離定数を K とすると (11) 式で表される。

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{AsO}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{AsO}_4]} = \frac{C_i[\text{H}^+]}{C_n} \quad (11)$$

式 (9) と式 (11) を組み合わせて C_n を消去すると式 (12) となるが、これを式 (8) の C_i に代入して整理すると、吸着量 X_a を全 As 濃度 C の関数として表す式 (式 (13)) が得られる。

$$C_i = \frac{C}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K}} \quad (12)$$

$$X_a = \frac{X_m \cdot C}{a \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{K} \right) + C} \quad (13)$$

本式からわかるように、全 As 濃度 C が一定の場合、As 吸着量 X_a はプロトン濃度 $[\text{H}^+]$ の増大に伴って減少する。従って、上記のように H_2AsO_4^- のみがジャロサイトに吸着したと仮定した

場合、Asの吸着量はpHに依存することになり、吸着量はpHが低くなるにつれて少なくなる。このような吸着量のpH依存性は、定性的に実験結果と一致している。

As(V)と SO_4^{2-} の競争吸着もAs(V)吸着量のpH依存性を生じさせる。ジャロサイト表面へのAs(V)吸着に際しては、 OH^- や SO_4^{2-} などの陰イオンが同じく陰イオンである H_2AsO_4^- と競合する可能性がある。 OH^- の濃度はpHの上昇につれて増加するので、 OH^- がAs(V)と競争吸着するのであれば、pH上昇につれてAs(V)吸着量は低下するはずであり、実験結果と一致しない。一方、本実験系ではpH調節剤として硫酸を用いており、 SO_4^{2-} 濃度はpHが低いほど高いので、 SO_4^{2-} とAs(V)が競争吸着する場合には、pHが低いほどAs(V)吸着量は減少するはずであり、実験結果と一致する。このように、硫酸酸性溶液中では、(1)分子状の H_3AsO_4 と比較して陰イオン状態の H_2AsO_4^- が選択的に吸着すること、あるいは、(2)As(V)と SO_4^{2-} の競争吸着が生じていることを仮定すれば、As(V)吸着量のpH依存性が説明できる。

以上に議論してきたように、ジャロサイトによる硫酸酸性溶液中のAs(V)除去には吸着と共沈とが関与しており、As(V)濃度、 Fe^{3+} 濃度、およびpHがAs(V)除去量に影響を及ぼす。したがって、ジャロサイト1gあたりのAs(V)の除去量を単純に定義することはできないが、本研究の実験結果からこれを直接算出すると、およそ0.005～0.83 mg-As/g-Jarositeとなる。この値は、鉍滓堆積場から採取したジャロサイトに含まれるAs量(0.1～2 mg-As/g-Jarosite)の報告値¹²⁾と近く、ジャロサイトが鉍滓堆積場などにおけるAs(V)の固定化に寄与していることを示唆している。

緒言にも述べたように、本研究の最終目的は、酸性汚染環境におけるAs拡散に及ぼすジャロサイトの影響を評価することである。このためには、液相からのAs(V)除去量を定量的に評価できる数学モデルを構築する必要があるが、As除去に対する共沈および吸着現象の寄与を独立に評価することが困難なため、ここでは定量的なモデルを構築するに至らなかった。このように本研究の成果は定性的なものに留まったが、As(V)がジャロサイトによ

り除去できること、また、この除去に溶出してきたFe(III)とAs(V)の共沈現象とジャロサイト表面への吸着の双方が関与することを示すことができた。また、ジャロサイトへのAs(V)の吸着がpH依存性を持ち、酸性になるに従って吸着量が低下することも確認できた。

5. ま と め

溶存Asの除去に及ぼすジャロサイトの影響を、合成ジャロサイト試料($\text{K}_{0.54}(\text{H}_3\text{O})_{0.46}\text{Fe}_{2.38}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$)を用いて硫酸酸性条件(pH1～3)で調べた。ジャロサイトはAs(III)は除去しないが、As(V)を液相から除去した。ジャロサイトによるAs(V)除去のメカニズムはpHに依存し、pH3の時には主としてジャロサイトから溶出してきたFe(III)がAs(V)を共沈することによるものであるが、pH1～2のときにはFe(III)との共沈の他にジャロサイトへのAs(V)の吸着も関与する。ジャロサイトへのAs(V)の吸着量はpHが高くなるにつれて多くなる。

References

- 1) Y. Tomioka, N. Hiroyoshi and M. Tsunekawa: Shigen-to-Sozai (Journal of MMIJ), **121**(2005),392-398.
- 2) Y. Tomioka, N. Hiroyoshi, M. Tsunekawa, T. Hirajima and K. Sasaki: Proc. MMIJ Annual Meeting (2003), Vol. II, pp.171-172.
- 3) Y. Tomioka, N. Hiroyoshi and M. Tsunekawa: Proc. MMIJ Annual Meeting (2005), Vol. II, pp.1-2.
- 4) M. L. Farquhar, J. M. Charnock, F. R. Livens and d. J. Vaughan: Environmental Science and Technology, **36**(2002), 1757-1762.
- 5) W. Zhang, P. Singh, E. Paling and S. Delides: Minerals Engineering, **17**(2004), 517-524
- 6) L. Carlson, J. M. Bigham, U. Schwertmann, A. Kyek and F. Wagner: Environmental Science and Technology, **36**(2002), 1712-1719.
- 7) J. M. Bigham: *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-wastes*, (Mineralogical Association of Canada, 1994), pp. 103-132.
- 8) J. E. Dutrizac and S. Kaiman: Canadian Mineralogist, **14**(1976), 151-158.
- 9) *Mineral Powder Diffraction File Databook Sets 1-42*, (International Centre for Diffraction Data, USA, 1993), PDF Number 36-427.
- 10) J. Kubisz: Mineralogia Polonica, **1**(1970), 47-59.
- 11) K. P. Raven, A. Jain and R. H. Loeppert: Environmental Science and Technology, **32**(1998), 344-349.
- 12) K. S. Savage, T. N. Tingle, P. A. O' Day, G. A. Waychunas and D. K. Bird: Applied Geochemistry, **15**(2000), 1219-1244.