

粘土表面に形成したカドミウム表面沈殿の構造とその安定性 Structure and stability of surface precipitate for Cd sorption on clay minerals

高松利恵子*・朝倉清高**・柁津聡彦***

TAKAMATSU Rieko・ASAKURA Kiyotaka・NETSU Toshihiko

1. はじめに

近年、食品中のカドミウム(Cd)基準値の見直しや土壤汚染対策法の制定などから Cd による土壤汚染問題が再燃し、これまで以上に抜本的な修復技術の開発が待たれている。また、それら新たな技術の確立のためには土壤中での Cd 挙動の詳細な把握が必要である。土壤中の Cd の移動には、土壤コロイド(粘土鉱物、酸化物や有機物)への収着が大きく影響する。本研究ではこれまでにモンモリロナイトへの Cd の収着形態を、EXAFS(広域 X 線吸収微細構造)分析を用いて分子レベルで明らかにした(Takamatsu et al. (2006))。特に pH7 付近で形成された表面沈殿が、モンモリロナイトの Al 八面体シートの影響を受け、Cd 八面体層のみが成長する異方性の $\text{Cd}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 構造を持つことがわかった。Scheinost & Sparks (2000)は、土壤溶液中の重金属の不溶化には表面沈殿がとて重要であり、収着媒である粘土構造の違いにより Ni 表面沈殿の構造が異なることを報告した。そこで本研究では、膨潤性および非膨潤性の層状ケイ酸塩鉱物(粘土鉱物)への Cd 収着において形成される表面沈殿の安定性を脱離実験から評価し、それら安定性の違いを EXAFS 分析から求めた表面沈殿の構造から検討する。

2. 実験

2.1 脱離実験

電解質溶液 NaNO_3 (最終濃度 0.004 mol/l)の粘土懸濁液に $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (0.002 mol/l)を N_2 バブリング下において滴下した後、24 時間往復振とうさせ pH 7 付近で Cd を収着させた。層状ケイ酸塩鉱物として、モンモリロナイト(Mt)(2.4g/l)、パイロフィライト(Py)(24g/l)、HyA-Mt 複合体(2.4g/l)および HAS-Mt 複合体(2.4g/l)を用いた。遠心分離後、ペーストに脱離剤として HNO_3 (0.1 mmol/l)を添加し、24 時間反応させ Cd を脱離させた。再度、遠心分離し、 HNO_3 を添加する、この過程を 20 回繰り返した。それぞれ分離した上澄み溶液の pH と Cd 濃度(ICP 発光分析)を測定し、収着量と脱離量を求めた。

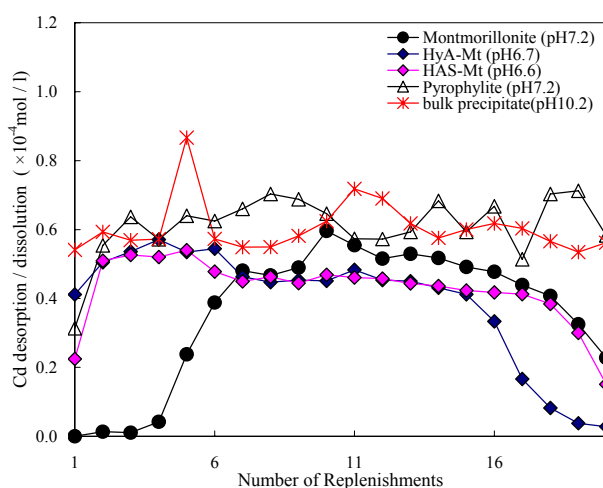


Fig.1 Cd desorption behaviors for clay samples and Cd dissolution behavior from bulk precipitate using HNO_3 .

*北里大学獣医畜産学部: School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, Kitasato University

北海道大学触媒化学研究センター: Catalysis Research Center, Hokkaido University, *北里大学大

学院獣医畜産学研究科:Graduate School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, Kitasato University, キーワード:層状ケイ酸塩鉱物、カドミウム(Cd)、表面沈殿

2.2 EXAFS 分析

上記と同様の過程で粘土鉱物に Cd を収着させた粘土試料(凍結乾燥)を用意した。構造既知の標準試料として、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ と 0.1mol/l の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液を用いた。さらに $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 粉末より結晶性が不安定な Cd バルク沈殿物(bulk precipitate)も用意した。

EXAFS の測定は茨城県つくば市の高エネルギー加速器研究機構の放射光施設内 NW10A で行った。解析プログラムは REX2000(リガク)を使用した。

3. 結果および考察

3.1 脱離実験

各粘土に収着した Cd の脱離挙動をバルク沈殿物の溶解挙動と共に Fig.1 に示した。粘土試料によってその挙動は異なった。Py の結果はバルク沈殿と同様であった。Mt は脱離回数初期に脱離が見られず、脱離 7 回目以降はほぼ一定の脱離が得られた。HyA および HAS-Mt 複合体では、2 段階の脱離量が得られた。5、6 回目までの脱離量はそれ以降の脱離量よりわずかに大きかった。これらの脱離挙動の中で、一定の脱離量が得られた脱離回数に着目し、その脱離量の平均を比較した結果、 $\text{HAS-Mt} = \text{HyA-Mt} > \text{Mt} > \text{Py}(= \text{Cd bulk 沈殿物})$ の順に表面沈殿の安定性が高いことがわかった。

3.2 EXAFS 分析

粘土試料の EXAFS 測定スペクトルから抽出した EXAFS 振動 $k^3\chi$ スペクトルを標準試料の結果と共に Fig.2 に示した。これらスペクトルは Cd の周囲の局所構造情報を表す。Py のスペクトルはバルク沈殿物のスペクトルに最も似ており、他の 3 粘土試料では Cd 溶液とバルク沈殿の両スペクトルの中間的なスペクトルが得られた。Py は非膨潤性の粘土鉱物で、層間の距離は決まっているが、膨潤性の Mt は層間が広がる。また Mt 複合体は層間に存在する HyA や HAS イオンにより、その層間は Py よりも広い一定の距離で保持される。Mt の表面沈殿の構造は異方性を持つことがわかっているが、Py では水酸化物様である表面沈殿の Cd 八面体が 3 次元的に形成されやすくなると考えた。また粘土複合体では、表面沈殿の構造に Al や Si が関わることによって表面沈殿の安定性が増すと考えるが、Cd-Al や Cd-Si などの原子間距離などの情報を今後の EXAFS 解析によって明らかにする必要がある。

4. まとめ

粘土鉱物表面に形成された表面沈殿の安定性を脱離挙動から評価した。その安定性の違いは粘土の結晶構造に影響された表面沈殿の構造によるものであると EXAFS 振動スペクトルから判断した。

引用文献: Takamatsu R. et al., (2006) Chemistry letters, 35, 224-225.

Scheinost A.C. and Sparks D., (2000) J. Colloid. Interface Sci., 223, 167-178

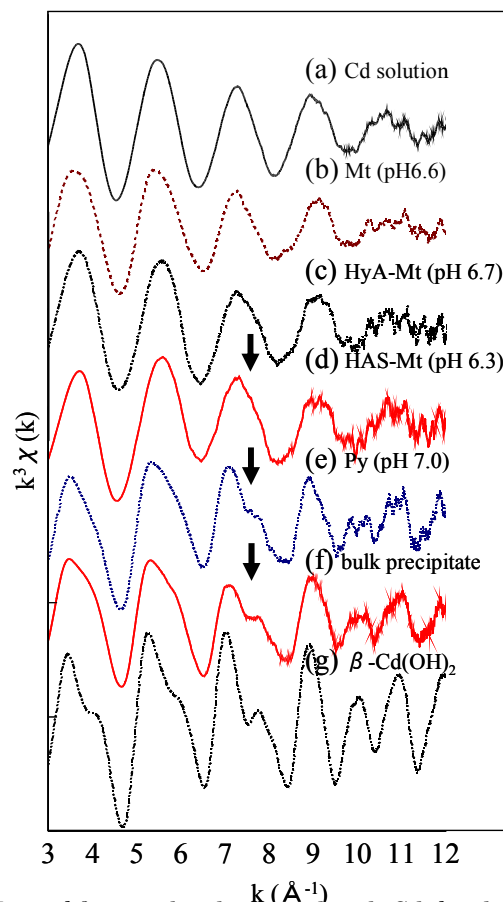


Fig.2 k^3 -weighted normalized Cd k-edge EXAFS χ spectra for Cd clay samples and for references.