

粘土複合体に形成したカドミウム表面沈殿の安定性の評価 Study of the stability of cadmium surface precipitates formed on clay complexes

○ 祢津聡彦* 高松利恵子** 佐藤幸一**

○ NETSU Toshihiko*, TAKAMATSU Rieko** and SATO Koichi**

1. はじめに

カドミウム(Cd)による土壤汚染は我が国において顕著な汚染問題である。その対策として、我が国では「農用地土壤汚染防止法」によって客土による修復が行われてきた。しかし、近年急増する廃棄物の処理問題や Codex 委員会による Cd の国際的な基準値の検討から、客土以外の実用的な汚染除去方法の確立のため土壤中での Cd の固定・移動など土壤汚染機構の解明が必要である。

土壤中の諸因子である粘土鉱物への Cd 吸着については多くの研究が行われ、様々な吸着モデルが提唱されている。酸性土壤では膨潤性のある 2:1 型粘土鉱物は hydroxyaluminum(HyA)あるいは hydroxyaluminosilicate(HAS)イオンと粘土複合体を形成する (以下 HyA 複合体, HAS 複合体)。これら複合体は酸性土壤中での Cd の固定・移動に重要な役割を果たすと報告されている。また、近年の表面分析を用いた研究は粘土鉱物や酸化物表面への重金属の吸着で生じる金属水酸化様の沈殿物の重要性を示した。これら沈殿物相の形成は、土壤溶液中の金属濃度を急激に減少させ、粘土鉱物への吸着に匹敵するとされている。Scheckel et al.(2000)¹⁾は EDTA と HNO₃ を用い、パイロフィライトに形成したニッケル表面沈殿を脱離させ、その安定性を明らかにした。しかし、粘土鉱物に形成した Cd 表面沈殿についての報告はない。

本研究では、EDTA と HNO₃ を用いた脱離実験により HyA 及び HAS 複合体に形成した Cd 表面沈殿の安定性の評価を目的とした。

2. 試料と方法

(1)粘土試料 HyA 複合体(OH/Al \approx 2.5)、HAS 複合体(OH/Al \approx 2.5, Si/Al \approx 0.5)は Saha et al. (2003)²⁾を参考にモンモリロナイト(クニピアーF:クニミネ工業)を用いて作製した。複合体との比較には、モンモリロナイト及びパイロフィライト(勝光山:日本粘土学会)を用いた。

(2)脱離剤 EDTA と HNO₃ を用い、EDTA はキレート化により Cd を脱離させ、HNO₃ は表面水酸基のプロトン化により Cd を脱離させる。

(3)吸着・脱離実験 Table1 に吸着・脱離実験の条件を示した。粘土試料に電解質溶液 NaNO₃ を加え、NaOH で pH7 に調整後、N₂ ガスを封入しながら吸着質 Cd(NO₃)₂ を添加、24 時間反応させ、粘土試料に Cd を吸着させた。Cd 吸着させた粘土試料に脱離剤 EDTA, HNO₃ をそれぞれ加え、N₂ ガスを封入し、24 時間反応させ、固液分離後、上澄み液を採取した。この脱離剤の添加、反応、固液分離の過程を 20 回繰り返して、粘土試料から Cd を脱離させた。採取した上澄み液は pH 測定後、ICP(ICPS-7000:島津製作所)により Cd, Na, Al, Si の定量を行なった。

Table1 Experimental condition of sorption and desorption experiments

| | 吸着pH | Cd吸着量 ($\times 10^{-6}$ mol/mL) | 粘土濃度 |
|----------|---|-------------------------------------|--------|
| HyA複合体 | 7.3 | 1.8 | |
| HAS複合体 | 7.1 | 1.7 | 2.4g/L |
| モンモリロナイト | 7.1 | 1.7 | |
| パイロフィライト | 7.0 | 1.7 | 24g/L |
| 吸着条件 | NaNO ₃ (4mM), Cd(NO ₃) ₂ (2mM) N ₂ ガス封入, 20°C恒温, 24時間反応 | | |
| 脱離条件 | EDTA(0.1mM,pH6.4), HNO ₃ (0.1mM,pH4.0) N ₂ ガス封入, 20 \pm 1°C恒温, 24時間反応 | | |

*北里大学大学院獣医畜産学研究所 Graduate School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, KITASATO University **北里大学獣医畜産学部 School of Veterinary Medicine and Animal Sciences, KITASATO University

3.結果と考察

(1)EDTA による脱離 Fig.1 に脱離回数毎の Cd 脱離量を示した。Precipitate は粘土のない溶液中でのバルク沈殿である。複合体及びパイロフィライトの脱離挙動は $1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/mL}$ でほぼ一定であった。それに対し、バルク沈殿では $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol/mL}$ と多く溶解し、モンモリロナイトでは脱離初期に高く、その後は複合体と同様の挙動を示した。各粘土とバルク沈殿の脱離挙動の違いから、表面沈殿の安定性は複合体≒パイロフィライト≒モンモリロナイト>バルク沈殿であった。モンモリロナイトにおける初期の高い脱離は表面沈殿と共に層間に収着した Cd が脱離したためであると考えられる。

Fig.2 に脱離回数毎の Al 及び Si 溶出量を示した。複合体及びパイロフィライトからの Al 溶出は Cd の脱離終了とともに生じ始めた。複合体からの Al 溶出がパイロフィライトよりも顕著であることから、HyA/HAS サイトに表面沈殿が形成していることがわかった。一方、Si 溶出は脱離初期から生じ、特に HAS 複合体から多く溶出した。これにより、HAS 複合体への表面沈殿形成に Si が関わっていることが推察された。

(2) HNO_3 による脱離 Fig.3 に脱離回数毎の Cd 脱離量を示した。パイロフィライト及びバルク沈殿の脱離挙動は $0.6 \times 10^{-7} \text{ mol/mL}$ でほぼ一定であった。それに対し、複合体では初期に高く、その後はパイロフィライトと同様の挙動を示した。また、モンモリロナイトでは脱離量が最も少なかった。複合体における初期の高い脱離は HyA/HAS サイトからの脱離であり、HAS サイトの表面沈殿は HyA サイトの表面沈殿よりも安定した構造であると考えられる。各粘土及びバルク沈殿の脱離挙動の違いから、表面沈殿の安定性はモンモリロナイト>パイロフィライト≒バルク沈殿>HAS 複合体>HyA 複合体であった。

4.おわりに

脱離実験の結果から、HAS 複合体への Cd 表面沈殿の形成には Si が関わり、HyA 複合体の表面沈殿よりも安定した構造であることがわかった。しかし、複合体の表面沈殿はモンモリロナイト及びパイロフィライトの表面沈殿よりも脱離しやすいと言えた。

今後の課題として、粘土と Cd との反応時間(エージング)を変え、エージングによる表面沈殿の安定性への効果を検討する。

参考文献 1)Scheckel et al.(2000):Stability of layered Ni hydroxide surface precipitates-A dissolution kinetics study, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(16), 2727-2735. 2)Saha et al.(2003):Desorption behavior of Cd, Zn, Pb sorbed on hydroxylaluminum- and hydroxylaluminosilicate-montmorillonite complexes, *Clays and Clay Minerals*, 51(5), 481-492

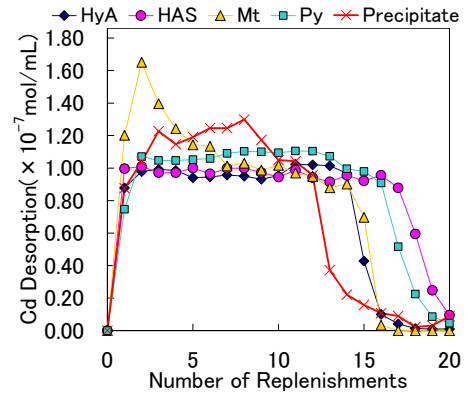


Fig.1 The amount of Cd desorption for every replenishment steps (EDTA)

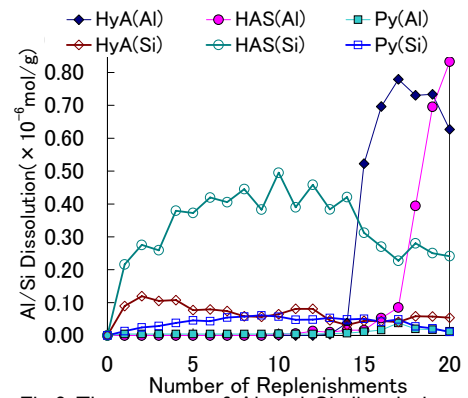


Fig.2 The amount of Al and Si dissolution for every replenishment steps (EDTA)

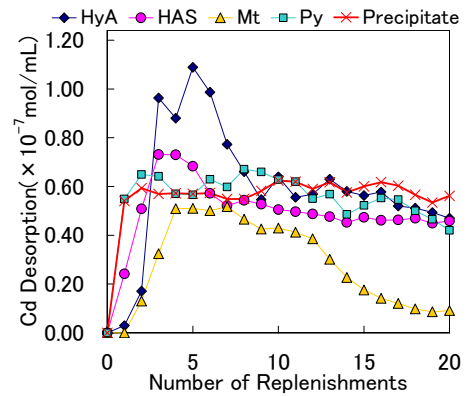


Fig.3 The amount of Cd desorption for every replenishment steps (HNO_3)