

ベントナイトにおける鉛の保持形態と炭酸塩の役割

Mode of retention for lead and the role of carbonate in some bentonites

中野晶子* 大坪政美** Loretta Li*** 東 孝寛** 金山素平**
Akiko Nakano* Masami Ohtsubo** Loretta Li*** Takahiro Higashi** Motohei Kanayama**

1. はじめに

わが国の管理型最終処分場の遮水部は、粘土ライナーの表面に高分子系の遮水シートを敷設する複合ライナーが広く用いられている。粘土ライナーにはベントナイト混合土が多用され、ベントナイトは遮水機能に加え、重金属など汚染物質の保持機能を発揮する。これまでベントナイトの重金属保持についての研究例は多いが、その保持形態についての詳細な研究は少ない。一般に各地のベントナイトの物性は、母材、生成過程により特徴付けられるので(水野ら, 2003), 重金属の保持形態も異なると予想される。そこで、選択的連続抽出法(Selective sequential extraction:SSE)を用いて、物性の異なる米国産と日本産のベントナイトにおける鉛の保持形態を調べた。ベントナイトの場合、SSEで区別される金属の保持形態には、イオン交換態、炭酸塩態、および水酸化物による結合などがある。本報告ではとくに、炭酸塩による結合に着目し考察した。

2. 試料と試験方法

試料としては、米国 Wyoming 州産(US-1)、山形県産(JP-1)、群馬県産(JP-2)の3種のNaベントナイトを用いた。試料の基本性質はTable 1に示す。

SSEはLi(1999)に従った。SSEとは土粒子とさまざまな形態で結合している金属を、結合の弱いものから順に、異なる化学物質を用いて抽出する方法である。鉛を含む供試体は、遠沈管に入れたベントナイト1gに初期濃度1000および3000 mg L⁻¹の鉛溶液40mL(pH5)を添加して鉛を吸着させ、遠心分離により遠沈管に沈積したものをを用いた。この2段階の濃度に調整した供試体を、以後1000 ppm試料および3000 ppm試料とよぶ。

Table 1.ベントナイト試料の物理化学性および鉱物組成

Physical, chemical properties and mineral composition of bentonite samples

Sample #	US-1	JP-1	JP-2
Source	Super Clay	Kunigel V1	Akagi
Location	Wyoming U.S.A	Yamagata JAPAN	Gunma JAPAN
Liquid limit w _L (%)*	616	471	360
Plastic limit w _P (%)*	48	31	57
Particle size (< 2 μ) (%)*	82.8	51.6	62.0
Activity*	6.86	8.53	4.89
Specific surface area (m ² g ⁻¹)	619	460	361
Swelling volume (cm ³ /2g clay)	24	17	15
Soil pH (1:10 soil to water)	9.1	10.2	10.1
CEC (cmol _c kg ⁻¹)	72.3	62.5	84.2
Carbonate content (mmol kg ⁻¹) (% in clay)	84.3 (0.6%)	239 (2.4%)	366 (3.7%)
Smectite (% in clay)	✓ (52%)	✓ (48%)	✓ (21%)
Quartz	trace	✓	✓
Cristobalite	✓	—	✓
Feldspar	✓	—	✓
Mica	✓	—	✓
Zeolite	—	trace	✓

Note: ✓ = identified. *: Provided by Mituji Kondo, Hojun Co., Ltd

3. 結果と考察

選択的連続抽出(SSE)の結果をFig.1に示す。1000および3000 ppm試料の溶液pHも併記する。このpHは、吸着試験において得られた、初期濃度1000と3000 mg L⁻¹の鉛の

*九州大学大学院生物資源環境科学府, **九州大学大学院農学研究院, ***ブリティッシュコロンビア大学(カナダ), *Graduate School of bioresource and Bioenvironmental Science, **Faculty of Agriculture, Kyushu University, *** the University of British Columbia, CANADA, ベントナイト, 炭酸塩, 鉛, 保持形態

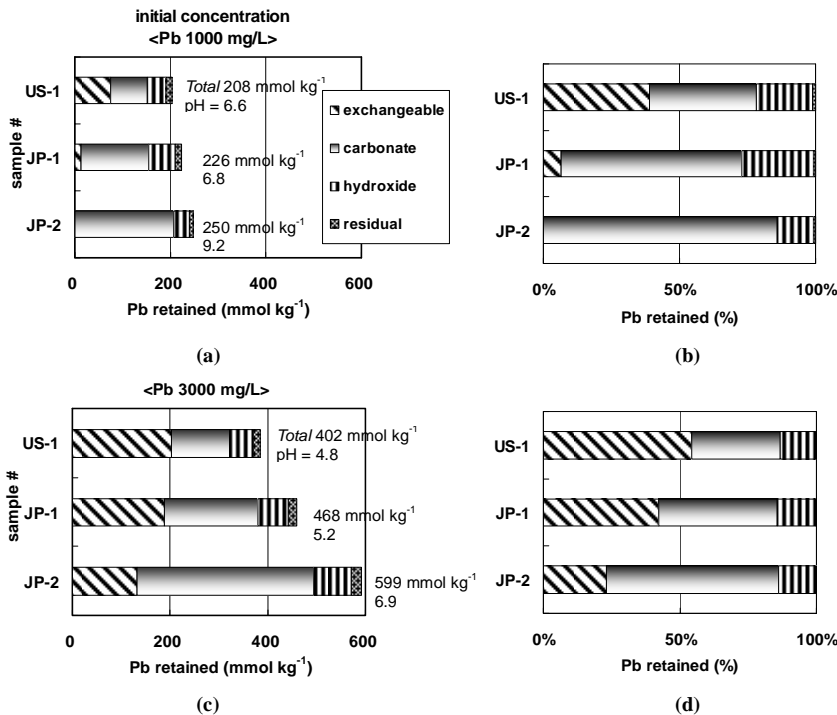


Fig. 1. 選択的連続抽出法 (SSE) によるベントナイトの形態別鉛保持量の測定結果
Selective sequential extraction (SSE) results for the bentonites.

(a)(b): 初期濃度 1000mgL^{-1} で調整した供試体の保持形態別鉛保持量, 質量濃度 (a) 全保持量に占める保持割合 (b)
(c)(d): 初期濃度 3000mgL^{-1} で調整した供試体の保持形態別鉛保持量, 質量濃度 (c) 全保持量に占める保持割合 (d)

溶液の平衡 pH である。

1000 ppm 試料の炭酸塩態の鉛保持割合は, US-1, JP-1, JP-2 についてそれぞれ 36, 62, 83%であった。炭酸塩含有量は, US-1 (0.6%) < JP-1 (2.4%) < JP-2 (3.7%) であり (Table 1), 炭酸塩態の割合はこれに対応する。3000 ppm 試料の炭酸塩態の割合は, US-1, JP-1, JP-2 でそれぞれ 30, 41, 60%となり, 1000 ppm 試料に比べて低下した。これに伴い平衡 pH も低下した。炭酸塩 (CaCO_3) による鉛の保持形態は, おおむね異種形態の形成 (speciation) である。まず(1) 式のように CaCO_3 の部分溶解が起こり, 不溶性のセルサイト ($\text{PbCO}_3(\text{s})$) が形成され (2)式), 炭酸塩表面上で炭酸鉛との複合体を形成する (3)式)。鉛の総保持量が増加により, 平衡 pH が低下するのは, セルサイトの形成が炭酸塩の溶解を促すためである。

鉛は, 高アルカリ領域の pH では, 水酸化物 ($\text{Pb}(\text{OH})^+$) を形成する (4)式)。とくに pH >7.0 の溶液中では, 鉛の存在形態は $\text{Pb}(\text{OH})^+$ が優勢となる (Al-Degs, et al., 2006)。さらに $\text{Pb}(\text{OH})^+$ は, (5)又は(6)式のように CO_3^{2-} との複合体を形成する。Fig.1 において, 1000 ppm 試料においてはいずれのベントナイトの pH も 6 以上を示すことから, 鉛の水酸化物は炭酸塩態の一部となっているといえる。



$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$: 溶液中の鉛イオン, -S-: 炭酸塩固体表面, -S- CaCO_3 : 炭酸塩の吸着体表面, -S- CaCO_3 - PbCO_3 : 炭酸塩表面上の炭酸鉛複合体

4. まとめ

ベントナイト中の炭酸塩は微量の含有量でも鉛保持に大きく影響した。国産ベントナイトは炭酸塩含有量が多く, pH が高いため, 炭酸塩態による鉛の保持割合が大きかった。