

## 論文内容の要旨

論文題目 粘土鉱物へのカドミウム収着メカニズムに関する研究

氏 名 高松 利恵子

我が国における重金属汚染に関する問題は古くから生じ、カドミウム(Cd)による土壤汚染は日本における典型的な汚染問題である。Cdを含める重金属による汚染問題に対する行政的な対策として、土壤汚染防止法が制定され、汚染土壤の除去、非汚染土壤の客土が行われている。しかし近年の急増する廃棄物の処理問題や Codex 委員会による世界的な基準値の検討から、上記の対症療法的な対策のみならず Cd の移動や収着などの土壤汚染機構の詳細な解明が必要である。そこで土壤因子の一つである粘土鉱物のモンモリロナイトに着目した。モンモリロナイトは 2:1 型 2 八面体珪酸塩鉱物と呼ばれる構造から、高い比表面積を持ち、また膨潤性や収着能が高く、収着媒として重金属や核廃棄物などの汚染物質の地層処分の資材に有効とされている。

本研究では土壤中の Cd の固定および移動に影響するモンモリロナイトへの Cd 収着メカニズムを解明するために、モンモリロナイトへの Cd 収着挙動の pH 依存性に着目し、収着サイトおよび収着形態を明らかにした。

第 1 章では、日本における Cd による土壤汚染問題について、過去から現在までの経緯を示し、本研究においてモンモリロナイトへの Cd 収着メカニズムを明らかにする必要性を明確にした。そして既往の研究の中で特に本研究に関連した研究について、以下の 4 つに分けて述べた。(1)収着挙動に関する研究、(2)収着モデルの確立、(3)表面分析を用いた収着形態の観察、および(4)熱分析を用いた研究。また本研究で用いる用語として、「収着」「表面錯体」「表面沈殿」について示した。

第 2 章では、モンモリロナイトへの Cd 収着挙動の pH 依存性を明確にするために、収着実験を行い、pH-収着率曲線を得た。構造の異なるパイロフィライトおよびカオリナイトも

用いた。また各粘土への収着挙動に対する電解質濃度の影響も明らかにした。pHが高くなるにつれて、収着量も増加し、さらに電解質濃度が高くなると、反対に収着量は減少した。これら粘土の種類および電解質濃度の影響に対する pH-収着率曲線の比較から、表面錯体モデルの概念を基に pH によって異なる収着サイトおよび収着形態を推察した。i) pH 7 未満 (pH 範囲 I) では、層間に外圏型表面錯体、ii) pH 7 付近 (pH 範囲 II) では、外圏型表面錯体とともに結晶端面に表面沈殿を形成し、また iii) pH 8 以上 (pH 範囲 III) では主に結晶端面に表面沈殿を形成するとした。しかし、収着量に対する各収着形態の定量評価や収着サイトおよび収着形態の確定などは、収着率ではわからなかった。特に pH 7 付近では、層間に外圏型表面錯体、結晶端面に内圏型表面錯体および表面沈殿の両者の可能性を示したが、明確には出来なかった。

第 3 章では、第 2 章で得られた pH 区分でモンモリロナイトおよびパイロフィライトに収着した Cd の脱離実験を行った。脱離剤として脱離機構が異なる EDTA および HNO<sub>3</sub> を用いた。そして粘土試料ごとに脱離挙動とその pH 変化を明らかにし、脱離メカニズムを検討した。pH 7.3 および pH 10.2 で Cd が収着したパイロフィライト試料では、EDTA および HNO<sub>3</sub> の両方において、バルク沈殿物とほぼ同様の脱離挙動を示したことから、結晶端面の表面沈殿からの溶解であることがわかった。モンモリロナイトの脱離実験では、pH 範囲 I の pH 4.3 ではモンモリロナイト層間に外圏型表面錯体である Cd が脱離し、pH 範囲 II の pH 7.4 では、層間の外圏型表面錯体とともに結晶端面に形成した表面沈殿から Cd が脱離(溶解)することを示した。pH 範囲 III の pH 8.6 では、主に結晶端面の表面沈殿からの溶解により Cd が脱離した。そして、表面沈殿がバルク沈殿よりも溶解性が低い、安定した構造を形成していることがわかった。以上の Cd 脱離メカニズムから、第 2 章で推察した収着サイトおよび収着形態を確認した。特に収着形態が複数ある場合、pH 変化を捉えることにより、その存在を明らかに出来た。しかし表面沈殿がなぜバルク沈殿よりも安定性が高いのかを明らかににはできなかった。

第 4 章では、第 2 章および第 3 章で求めたモンモリロナイトへの Cd 収着形態に関して分子レベルで解明するために、各 pH 範囲でモンモリロナイトに収着した Cd の EXAFS(広域 X 線吸収微細構造)測定を行った。そして、これまでのモンモリロナイトへの金属収着に対する EXAFS 研究では、同時に複数の収着形態がある場合、その平均構造が得られていたが、本章では EXAFS 振動スペクトルの多重回帰分析により、これら収着形態を定量的に判別した。pH 範囲 I (pH 3.2 および pH 4.8) では、外圏型表面錯体が 90%以上の存在比が得られ、主な収着形態であることがわかった。pH 範囲 II (pH 7.1) および pH 範囲 III (pH 10.2) では、表面沈殿がそれぞれ 42%、66%と計算され、外圏型表面錯体と表面沈殿の共存を明確にした。その結果、各収着形態の局所原子構造情報を明らかにできた。外圏型表面錯体の局所分子構造は、Cd-O の原子間距離  $R = 2.33 \text{ \AA}$ 、配位数  $CN=6$  であり、水溶液中の水和した Cd イオンと一致した。表面沈殿の局所原子構造は、Cd-O:  $R=2.31 \text{ \AA}$ ,  $CN=4.3-4.5$ , Cd-Cd:  $R=3.39 \text{ \AA}$ ,  $CN=4.0-4.2$  が得られ、 $Cd_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_2$  に似た値となった。しかし、

$\text{Cd}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ に存在する3.9Åの原子間距離を示すCd-Cdが検出できなかったため、表面沈殿はモンモリロナイトの結晶端面の表面水酸基の影響を受け、Cd 八面体層のみが成長する異方性の構造を持つことがわかった。そして表面沈殿の安定性を分子レベルでの形態(構造)から説明した。さらに表面沈殿はpHによって構造が変化しないことを明らかにした。

第5章では、第4章EXAFS実験で検討していない収着サイトについて着目し、熱分析のTPD(熱脱離)実験を用いて、Cdとモンモリロナイトの表面官能基の相互作用の結果である脱離エネルギー(脱離温度)について検討した。測定対象元素は粘土構造内の構成元素(Si, Alおよび $\text{H}_2\text{O}$ )とCdとした。pH範囲Iでモンモリロナイトに収着したCdは、層間の脱水により層間が収縮し、層間に収着した $\text{Cd}^{2+}$ イオンがモンモリロナイト表面に挟まれたため、高い脱離エネルギーを要したと説明できた。pH範囲II(pH7付近)およびpH範囲III(pH8以上)でモンモリロナイト及びパイロフィライトに収着したCdは結晶端面に収着し、結晶端面のAlおよびSiの脱離を抑制することがわかった。この結果はCd(表面沈殿)が結晶端面と強い相互作用により結合していることを示した。しかし、本研究では脱離エネルギーの定量化および結晶端面のSiOHおよびAlOHのそれぞれとCd相互作用を明確にはできなかった。

第6章では前章までの実験結果をまとめて、モンモリロナイトへのCd収着メカニズム、特に収着サイトおよび収着形態に関して、pH範囲を分けて、総合考察を行った。その結果、i) pH7未満(pH範囲I)では、層間に $\text{Cd}^{2+}$ として水分子が6配位した外圏型表面錯体、ii) pH7付近(pH範囲II)では、外圏型表面錯体とともに結晶端面に表面沈殿を形成し、またiii) pH8以上(pH範囲III)では主に結晶端面に表面沈殿を形成するとした。そして表面沈殿はモンモリロナイト結晶端面の影響を受けた $\text{Cd}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ の八面体層のみ成長した構造であり、Cdバルク沈殿よりも溶解度が低いことがわかった。

さらに得られた知見から、汚染土壌の修復方法に関して、以下の二つに関して意見を述べた。

(1)Cdが表面沈殿として存在する場合、モンモリロナイト表面との相互作用によってバルク沈殿よりも溶解度が低くなることがわかった。またエイジングとして反応時間が長くなると、より安定することが報告されている。したがって、植物への吸収や系外への流出を抑制させるために、これら表面沈殿を用いて、土壌中における金属の移動性を低下させられると考える。今後、様々な粘土鉱物の表面に形成したCdの表面沈殿の構造を把握すると共に、その形成によるCdの安定性を明らかにできたならば、土壌中でのCdの固定を可能にできると考える。

(2) $\text{HNO}_3$ およびEDTAを用いて脱離実験を行った結果、脱離剤によってモンモリロナイトに収着したCdの脱離挙動(メカニズム)が異なることがわかった。EDTAによって脱離させた場合、モンモリロナイトの層間がCdの回収を遅延させる働きがあること、 $\text{HNO}_3$ では層間に収着したCdの脱離が生じないことがわかった。したがって、化学資材を用いて汚染土壌を洗浄する場合、対象の土壌ごとにどのような形態でCdが存在しているか、また脱離させるのに適当な脱離剤を調べる必要がある。