

0.1 mol L⁻¹塩酸中での土壌鉍物溶解に及ぼす土壌 鉍物組成の影響

森, 裕樹
九州大学大学院農学研究院植物資源科学部門

和田, 信一郎
九州大学大学院農学研究院植物資源科学部門

<https://doi.org/10.15017/9853>

出版情報 : 九州大学大学院農学研究院学芸雑誌. 63 (1), pp.71-77, 2008-02-28. 九州大学大学院農学研
究院

バージョン :

権利関係 :

0.1 mol L⁻¹ 塩酸中での土壌鉱物溶解に及ぼす土壌鉱物組成の影響

森 裕樹*・和田 信一郎

九州大学大学院農学研究院植物資源科学部門植物生産科学講座土壌学研究室
(2007年11月16日受付, 2007年11月30日受理)

The effect of soil mineralogical composition on soil mineral dissolution
in 0.1 mol L⁻¹ hydrochloric acid

Yuki MORI* and Shin-Ichiro WADA

Laboratory of Soil Chemistry, Division of Soil Science & Plant Production,
Department of Plant Resources, Faculty of Agriculture,
Kyushu University, Fukuoka 812-8581, Japan

緒 言

土壌中の重金属は、土壌を酸性化することにより溶出しやすくなる。このため土壌への酸添加は土壌の可給態重金属の分析によく用いられ (Misra and Pandey, 1976; Chojnacka *et al.*, 2005), 重金属汚染土壌の浄化技術である洗浄法 (Reed *et al.*, 1996; Davis *et al.*, 1998) や動電学的手法 (Acar and Alshawabkeh, 1993) でも、土壌の酸性化による重金属溶出が利用される。

金属鉛や硫酸鉛などが大量に投入された土壌のような事例を除けば、汚染土壌中の重金属の大部分は、土壌の固相に吸着された形で存在している。土壌への重金属吸着反応は、大きく分けて2つある。1つは、土壌鉱物表面や腐植物質の表面官能基における表面錯形成反応であり、もう1つは、粘土鉱物の同形置換部位における陽イオン交換反応である。これまで、酸による重金属抽出機構は、土の吸着サイトに対して、酸溶液中に存在する高濃度のプロトンが土に元々吸着されていた重金属と単純に競合するためだと考えられていたが、酸により土から溶出する Al イオンが、重金属の溶出に関係していることが明らかになってきた (森・和田, 2002)。これは、陽イオン交換反応の吸着サイトに対する親和性が、プロトンより Al イオンの方が大きい (Wada *et al.*, 2002)、Al イオンの溶出により、重金属の陽イオン交換反応による再吸着が抑

えられることと、鉱物溶解反応時にプロトンが溶液から消費されることに影響される。

鉱物溶解反応の平衡状態における溶液のイオン組成は、化学平衡計算により求めることができるが、溶解反応は非常に遅い反応であり、平衡に達するまでに、長いときには年単位の時間を要する。土の酸抽出や酸洗浄は、数時間のオーダーで行われるので、この操作中に土壌鉱物の溶解平衡が成立することはない。このため、溶液組成が時間とともに変化するため、速度論的なアプローチが必要となる。高濃度の酸による鉱物溶出の反応速度に関する研究は、鉱物の風化の観点から、これまで多く行われてきたが (Bloom and Erich, 1987; Malmstrom and Banwart, 1997; Gautelier *et al.*, 1999; Hradil and Hostomsky, 2002)、反応初期の溶解反応の速度を与える一般的な速度式は未だに確立されていない。特に、土そのものを用いた研究は、酸性雨の影響を調べるために低濃度の酸で行われたものがわずかにあるのみで (Mogollon and Querals, 1995)、高濃度の酸溶液中での土から溶出する元素を調べた例は皆無である。

そこで、本研究では、土を用いて酸溶液中での土壌鉱物溶出量の時間変化を測定した。土壌の重金属吸着量を測定するために土を酸で処理するときには、固液比が1:1から1:10で行うことが多いが、反応中に溶液のプロトン濃度が低下し、溶出速度に影響を与えるため、今回は、固液比1:1000で溶液 pH をほぼ一

*Corresponding author (E-mail: y-mori@agr.kyushu-u.ac.jp)

定に保つ条件で実験を行った。Fe, Al および Si の溶出量と、土壌の主要な理化学性の間の関係や主要粘土鉱物組成と溶解速度との関係を考察した。

試料と実験方法

1. 土壌試料

土壌試料として、理化学性の異なる 4 種類の土壌を準備した。土壌試料は採取後に風乾、粉砕し、2 mm の篩を通して保存した。

土壌試料は、主要な理化学性を測定した。土壌 pH は、水抽出液をガラス電極で測定した。交換性塩基は 1 M 酢酸アンモニウム溶液による繰り返し抽出、交換性アルミニウムは 1M 塩化カリウム抽出により求めた。これら、交換性陽イオンの合計量を有効陽イオン交換容量 (ECEC) とした。粘土含量は、沈降法により求め、分離した粘土画分は後の X 線回折の試料として用いた。土壌鉱物の組成は、選択溶解法と X 線回折により求めた。選択溶解法には、亜二チオン酸ナトリウム-クエン酸ナトリウム還元溶解法 (DC 法)、酸性シュウ酸塩溶解法 (日本土壌肥科学会, 1997) を用いた。DC 法では、亜二チオン酸イオンの還元作用およびクエン酸のキレート効果により、遊離の結晶性および低結晶性鉄鉱物の全量が溶解される。同時にクエン酸のキレート作用により、Al-腐植複合体、アロフェン様成分、アロフェン・イモゴライトの一部、および 2 : 1 ~ 2 : 1 型中間趣向物の層間ヒドロキシアルミニウムが溶解される。酸性シュウ酸塩溶解法では、pH 3 のシュウ酸-シュウ酸アンモニウム緩衝液が用いられ、鉄腐植複合体およびフェリハイドライトなどの非晶質鉱物、アルミニウム腐植複合体およびアロフェン・イモゴライトが溶解される。土壌試料に含まれている層状ケイ酸塩鉱物は X 線回折法により同定した。

2. 固液比 1 : 1000 での溶解実験

土壌の酸抽出において、プロトンの吸着や土壌鉱物の溶解により、抽出液のプロトン濃度は時間と共に低下する。このプロトン濃度低下は、土壌懸濁液の平衡状態および土壌鉱物の溶解速度に影響を与えられ、溶解曲線の解釈が複雑になる。

そこで、酸溶液のプロトン濃度低下が無視できるよう、1 : 1000 の固液比で土壌鉱物溶解実験を行った。この固液比では、溶出した Al および Fe の土壌への再吸着も無視できる。2 L 容ポリプロピレン製びんに 0.1 mol L⁻¹ 塩酸 1.00 L を入れ、土壌試料 1.00 g を加えた。この土壌懸濁液を 2 Hz で往復振とう機にかけ

た。振とう開始後 48 時間までの一定時間ごとに懸濁液約 5 mL をシリンジで採取した。反応中の溶液量に対して採取する溶液量が小さく、さらに懸濁状態で試料を採取しているため、この懸濁液採取の前後で固液比および各イオン濃度の変化は無視できる。採取した懸濁液はシリンジフィルタでろ過し、ポリプロピレンびんに保存した。土壌の酸反応液中の Al, Si および Fe 濃度は ICP-OES で測定した。

結果と考察

表 1 に土壌の理化学性の測定結果を示した。阿蘇大観峰土壌は、Al-腐植複合体を主体とする土壌である。酸性シュウ酸塩溶液で溶解する Si/Al 比が 0.16 と低いのは、Al の大半が腐植複合体として存在しているためだと考えられる。図 1 の X 線回折の結果から、大牟田水田土壌は、パーミキュライト、スメクタイトに富み、九大農場畑は、カオリン鉱物や石英を含み、福岡農試森林土壌はパーミキュライト・クロライト中間種鉱物を含んでいた。阿蘇大観峰土壌は、層状ケイ酸塩鉱物は X 線回折によって検出できるほど含まれていない。酸性シュウ酸塩溶解の結果からこの土壌の粘土画分は Al-腐植複合体を主とし、わずかにアロフェン、イモゴライトを含むと考えられた。

固液比 1 : 1000 での 0.1 mol L⁻¹ 塩酸溶液中で土壌からの Al, Si, Fe 溶出量の時間変化を図 2 に示した。48 時間後の Al 溶出量は、大きい順に阿蘇大観峰土壌、大牟田水田土壌、福岡農試森林土壌、九大農場畑土壌となった。大牟田水田土壌および福岡農試森林土壌では、酸性シュウ酸塩で抽出される Al 量よりも多い Al が溶出した。九大農場畑土壌は、48 時間後にはほぼ酸性

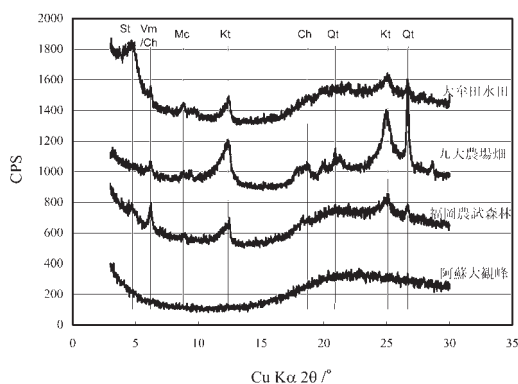


図 1 各土壌試料の粘土画分の X 線回折図。Mg 飽和-グリセロール処理の結果のみを示した。

表1 土壌の主要理化学性と粘土鉱物組成

	pH (H ₂ O)	交換性陽イオン					ECEC cmol _c kg ⁻¹
		Ca	Mg	K	Na	Al	
		cmol _c kg ⁻¹					
大牟田水田	6.5	15.3	5.3	1.3	1.7	n.d.	23.6
九大農場畑	6.1	6.5	1.7	0.4	0.6	n.d.	9.2
福岡農試森林	4.7	4.5	1.3	0.4	0.4	0.6	7.2
阿蘇大観峰	4.4	1.8	1.0	0.6	0.4	1.2	5.0

	DC*塩還元溶解			酸性シュウ酸塩溶解			粘土含量 g kg ⁻¹
	Al	Fe	Si	Al	Fe	Si	
	mmol kg ⁻¹						
大牟田水田	42	205	136	61	90	32	231
九大農場畑	48	304	47	46	91	17	234
福岡農試森林	54	204	50	62	58	23	144
阿蘇大観峰	792	467	107	1111	380	151	57

主要粘土鉱物	
大牟田水田	パーミキュライト, スメクタイト>カオリン鉱物
九大農場畑	カオリン鉱物, 石英>パーミキュライト・クロライト中間種
福岡農試森林	パーミキュライト・クロライト中間種, カオリン鉱物>スメクタイト
阿蘇大観峰	アロフェン, イモゴライト (X線回折からは同定不可)

DC* : 亜ニチオン酸ナトリウム-クエン酸ナトリウム

シュウ酸塩により溶解した Al 量とほぼ同じ量であったが、溶解はまだ頭打ちになっておらず、48時間以上経過した場合、酸性シュウ酸塩溶解量よりも多くの Al が溶出することが示唆された。阿蘇大観峰土壌は、溶出 Al の濃度が他の土と比べて非常に大きく、48時間後には酸性シュウ酸塩溶解量よりわずかに低い濃度で Al の溶出が頭打ちとなった。図1に示した X 線回折図より、阿蘇大観峰土壌には結晶性の鉱物がほとんど含まれていないことは明らかであり、阿蘇大観峰土壌に含まれる酸性シュウ酸塩で溶解しうる非晶質鉱物中の Al は、48時間後にはほぼ全量溶出したと考えられる。Fe 溶出量は、48時間後には、大牟田水田土壌では酸性シュウ酸塩溶解量よりも大きく、福岡農試森林土壌では同程度、九大農場畑土壌および阿蘇大観峰土壌では、酸性シュウ酸塩溶解量よりも小さくなった。いずれの土壌においても、48時間後の Fe 溶出量が、DC 処理による溶解量より大きくなることはなかった。土壌中の Fe は、酸溶液中で、酸性シュウ酸塩で溶解する Fe の一部または全量、および DC 処理によって溶解する Fe の一部が溶解していると考えられた。Si 溶出量は、阿蘇大観峰土壌では、酸性シュウ酸塩溶解

量と同程度であったが、その他の土壌では酸性シュウ酸塩溶解量よりも大きくなり、非晶質鉱物以外の層状ケイ酸塩鉱物から Si が溶出している可能性があった。大牟田水田土壌は、Si の溶出量が24時間後には Al 溶出量を超えたが、これは、水田土壌であるため、イネや珪藻など生物的に固定された Si が多く、それらが溶出したと考えられた。以上から、0.1 mol L⁻¹の塩酸中での土壌から溶出する Al は、酸性シュウ酸塩溶液に可溶な Al、すなわち、非晶質のアルミノケイ酸塩鉱物のほぼ全量と、層状ケイ酸塩鉱物の一部によると考えられた。

上に述べたように、土壌を0.1 mol L⁻¹塩酸で処理するときには、反応の初期から非晶質アルミノケイ酸塩と結晶性層状ケイ酸塩の両方が進行すると考えなければならない。したがって、土壌の酸性化にともなう Al の溶出をモデル化するためには、Al の溶出に対する非晶質アルミノケイ酸塩と結晶性層状ケイ酸塩のそれぞれの寄与を評価する必要がある。しかし、それを直接実験的に測定することは非常に困難である。そこで、ここでは溶出した Si と Al のモル比を手がかりにして、両者の寄与を半定量的に推定することを試みた。

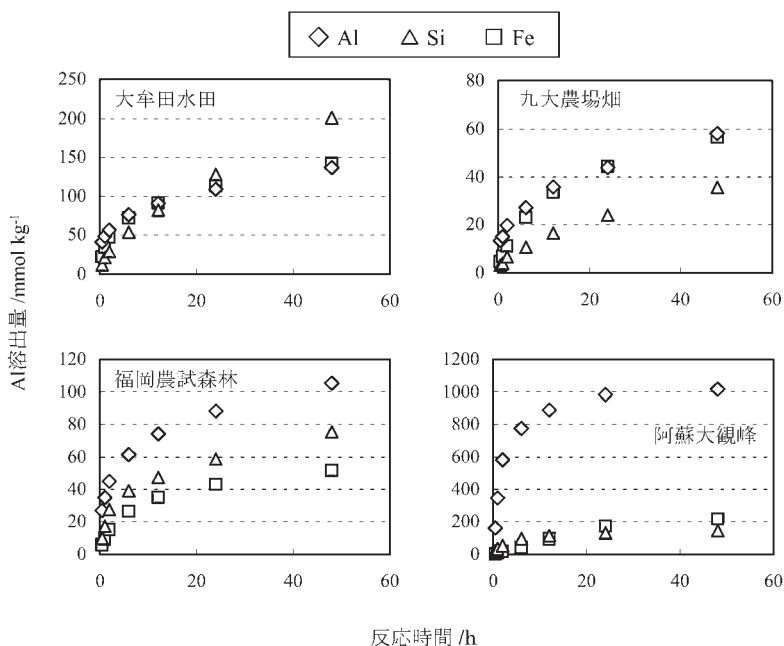


図2 固液比 1 : 1000の0.1 mol L⁻¹塩酸溶液中での土壌鉱物溶出量。

非晶質アルミノケイ酸塩の Si/Al モル比は高々0.5である。一方層状ケイ酸塩の Si/Al 比は、カオリン鉱物で1、イライト、パーミキュライト、スメクタイトなどの2 : 1型鉱物で1.7程度である。非晶質アルミノケイ酸塩と結晶性層状ケイ酸塩の Si/Al 比には大きな差があり、この研究で供試した土壌試料の粘土鉱物組成は X 線回折の結果からある程度推定できる。溶出した Si と Al のモル比から、両者の寄与がある程度推定できると考えられる。

この研究で供試した土壌試料の酸性シュウ酸塩溶解による Si/Al 比は、九大農場畑土壌、福岡農試森林土壌では0.36であり、非晶質鉱物の Si/Al 比として妥当であった。大牟田水田土壌の酸性シュウ酸塩溶液で溶出する Si/Al 比が0.52と少し高めで、水田の高い Si 量を反映しているのかもしれない。阿蘇大観峰土壌の酸性シュウ酸塩溶解法による Si/Al 比は0.14と非常に低く、Al-腐植複合体の影響によるものと考えた。

図3に、累積溶出量に対して、Si/Al 比の時間変化を示した。阿蘇大観峰土壌の Si/Al 比は常に0.2よりも低く、主として Al-腐植複合体の Al が溶出していると考えられる。大牟田水田土壌の Si/Al 比は、24時間後には1を超え、その後も増加傾向にあり、非晶質鉱物や層状ケイ酸塩鉱物以外のものが溶解している

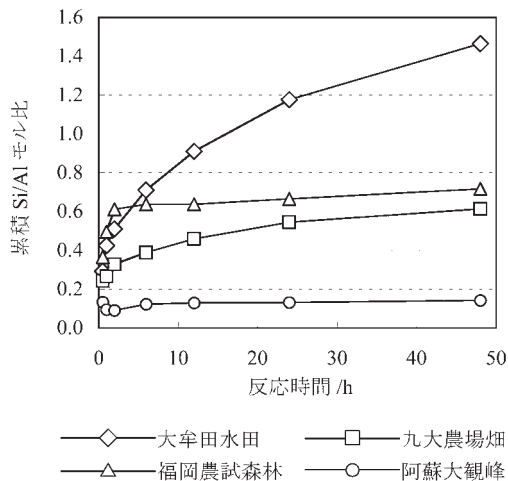


図3 積算溶出量から算出した Si/Al 比の時間変化。

可能性がある。九大農場畑土壌と福岡農試森林土壌では、Si/Al 比が溶解初期の0.3から48時間には0.6から0.8に増加しており、非晶質鉱物の溶解から、層状ケイ酸塩鉱物への溶解へと、溶解する鉱物の内訳が変化していることを示唆していると考えた。

溶解する鉱物の内訳をさらに詳しく見るため、反応

開始後 0-0.5, 0.5-1, 1-2, 2-6, 6-12, 12-24, および 24-48 時間に溶出した Si と Al のモル比を計算して図 4 に示した。大牟田水田土壌では、24-48 時間の間の Si/Al 比が 2 を超えており、アルミノケイ酸塩鉱物以外のケイ酸が溶出してきていることが明らかであった。阿蘇大観峰土壌の Si/Al 比は 24 時間までは 0.22 以下であり、非晶質のアルミノケイ酸塩鉱物の Si/Al 比から考えられる値よりも低く、Al-腐植複合体の Al が溶出しているものと推測された。Si/Al 比の急激な増加が、大牟田水田土壌においては 0.5 から 1 時間、福岡農試森林土壌においては溶出後 0.5 から 2 時間の間におこり、その後 Si/Al 比は一度減少し、その後また増加した。Amram and Ganor (2005) および Golubev *et al.* (2006) が行った酸性条件下のスメクタイトの溶解実験では、反応後数十時間にわたり Si/Al 比が増加し、その後低下しており、大牟田水田土壌、福岡農試森林土壌共にスメクタイトを含んでいるため、反応後 0.5 時間から数時間の高い Si/Al 比は、スメクタイト中の Si が優先的に溶解して起こった可能性がある。

鉱物の不調和溶解もあるが、九大農場畑土壌および福岡農試水田土壌に含まれる層状ケイ酸塩の平均 Si/Al 比を 1 と仮定して、図 4 に示した Si/Al 比から、Al の溶出に対する非晶質アルミノケイ酸塩と層状ケイ酸塩の寄与を推定し、結果を図 5 に示した。推定結果によれば、反応後 0.5 時間までは、層状ケイ酸塩鉱物溶解の影響がほぼ 0% かそれ以下となり、もっぱら酸性シュウ酸塩溶液に可溶性 Al、つまり非晶質アルミノケイ酸塩の Al が溶出していることが示唆された。

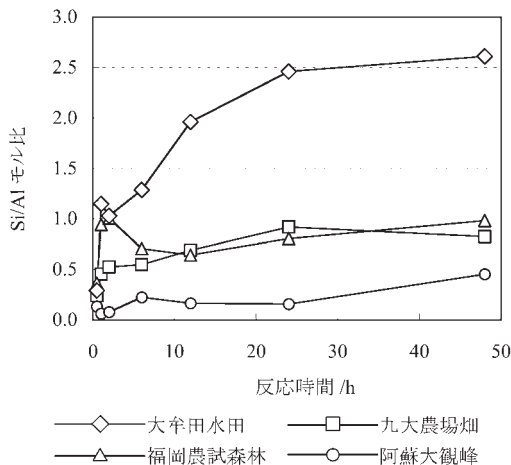


図 4 溶液採取時間で区切って算出した Si/Al 比。

福岡農試森林土壌では、Si/Al 比が反応時間 0.5 時間から急上昇し、1 時間から 2 時間まであいだで、層状ケイ酸塩鉱物溶解の影響がほぼ 100% となり、層状ケイ酸塩の溶解の影響が大きくなったことがわかる。48 時間後の層状ケイ酸塩鉱物の溶解に対する寄与は、九大農場畑土壌で 72%、福岡農試森林土壌 97% であった。これらの計算から、0.1 mol L⁻¹ の塩酸中では、時間とともに、Al 溶出に対する鉱物の組成が大きく変化することが明らかとなった。

以上より、酸溶液中でのアルミニウム溶出は、酸性シュウ酸塩溶液に可溶性非晶質鉱物の大部分と、層状ケイ酸塩鉱物の一部が溶解によるものと示唆された。土壌ごとの Al 溶出量の違いは、シュウ酸塩抽出量、土壌鉱物組成と粘土含量により説明できる可能性がある。種類の異なる鉱物の溶解は、同時に起こっていると考えられるため、酸溶液中の土壌鉱物溶解量は、選択溶解法による非晶質鉱物含量から単純に求められるものでなく、酸性シュウ酸塩の溶解量とその他の層状ケイ酸塩鉱物の溶解速度を線形結合させたような式になることが予想される。層状ケイ酸塩鉱物でも、その種類によって溶解特性が異なり、粘土鉱物組成も酸溶液中で土壌から溶出する元素組成に大きく影響する可能性がある。

ただ、重金属汚染土の酸洗浄の場合には、処理効率の点から土壌と酸との接触時間は数分ないし 10 分程度となると考えられ、長くても 1 時間を越えるようなことはないと考えられる。この研究の結果は、接触時間が短い場合には非晶質アルミノケイ酸塩鉱物の溶解が卓越することを示唆しており、このような目的での土壌からの Al の溶出は、酸性シュウ酸塩処理可溶成分含量を主要な変数とする経験式を用いることができる。

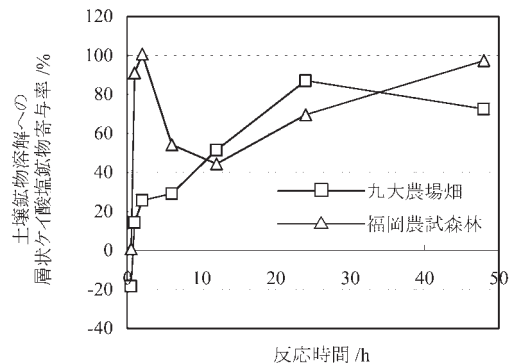


図 5 Al 溶出量に対する層状ケイ酸塩鉱物溶解の寄与。

可能性がある。この点については今後、供試試料点数を増やして確認する予定である。

謝 辞

本研究における Fe, Si, Al の測定には、九州大学中央分析センター登録の ICP 発光分光分析装置を利用した。利用に際してご協力頂いた九州大学大学院工学研究院の久保田助教に、深い謝意を表す。

要 約

土壌の酸性化は、可吸態重金属の分析、重金属汚染土壌の浄化技術である洗浄法や動電学的手法に利用されるが、このとき、酸により土壌から溶出する Al イオンが、重金属の溶出に関係する。本研究では、4 種類の土壌を用いて、固液比 1 : 1000 の塩酸溶液中での Fe, Al および Si の溶出量を測定し、土壌の主要な理化学性の間の関係や主要粘土鉱物組成と溶解速度との関係を考察した。0.1 mol L⁻¹ の塩酸中での土壌から溶出する Al は、酸性シュウ酸塩溶液に可溶な Al、すなわち、非晶質のアルミノケイ酸塩鉱物のほぼ全量と、層状ケイ酸塩鉱物の一部によると考えられた。48 時間反応の間、溶出する Si/Al 比は増加傾向にあり、非晶質鉱物の溶解から、層状ケイ酸塩鉱物への溶解へと、溶解する鉱物の内訳が変化していることを示唆していると考えた。酸溶液中での土壌からの鉱物溶出は、様々な鉱物の溶出が同時に起こっているため複雑であるが、反応開始後短時間に限れば、酸性シュウ酸塩処理可溶性含量から酸溶液中の Al 溶出量を与える経験式が求まる可能性がある。

文 献

- Acar, Y.B. and Alshawabkeh, A.N. 1993 Principles of Electrokinetic Remediation. *Environ. Sci. Technol.*, **27**: 2638-2647
- Aram, K. and Ganor, J. 2005 The combined effect of pH and temperature on smectite dissolution rate under acidic conditions. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **69**: 2535-2546
- Bloom, P.R. and Erich, M.S. 1987 Effect of solution composition on the rate and mechanism of gibbsite dissolution in acid solution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **51**: 1131-1136
- Chojnacka, K., Chojnacki, A., Górecka, H., and Górecki, H. 2005 Bioavailability of heavy metals from polluted soils to plants. *Sci. Total Environ.*, **337**: 175-182
- Davis, A.P., Matange, D. and Shokouhian, M. 1998 Washing of Cadmium(II) from a contaminated soil column. *J. Soil contam.*, **7**: 371-393
- Gautelier, M., Oelkers, E.H. and Schott, J. 1999 An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from -0.5 to 5 and temperature from 25 to 80 °C. *Chem. Geology.*, **157**: 13-26
- Golubev, S.V., Bauer, A. and Pokrovsky, O.S. 2006 Effect of pH and organic ligands on the kinetics of smectite dissolution at 25 °C. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **70**: 4436-4451
- Hradil, D. and Hostomský, J. 2002 Effect of composition and physical properties of natural kaolinitic clays on their strong acid weathering rates. *Catena.*, **49**: 171-181
- Malmström, M. and Banwart, S. 1997 Biotite dissolution at 25 °C: The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **61**: 2779-2799
- Misra, S.G. and Pandey, G. 1976 Evaluation of suitable extractant for available lead in soils. *Plant Soil*, **45**: 693-696
- Mogollón, J.L. and Querals, E. 1995 Interactions between acid solutions and Venezuelan tropical soils. *Sci. Total Environ.*, **164**: 45-56
- 森裕樹・和田信一郎 2002 スメクタイトを含むカドミウム汚染水田土壌の酸処理によるカドミウム溶出特性. *粘土科学*, **41**: 196-201
- 日本土壤肥料学会監修 1997 土壤環境分析法. pp288-294. 博友社
- Reed, B.E., Carriere, P.C. and Moore, R. 1996 Flushing of a Pb(II) contaminated soil using HCl, EDTA, and CaCl₂. *J. Environ. Eng.*, **122**: 48-50.
- Wada, S.-I., Takase, M. and Mori, Y. 2002 Ca-Al exchange selectivity and its effect on acid-extraction of trace cadmium from a smectitic soil. *Clay Sci.*, **12**: 11-15.

Summary

Four soil samples were used to determine the effect of soil mineralogical composition on soil mineral dissolution. Soil samples were treated with 0.1 mol L⁻¹ hydrochloric acid for certain periods of time to measure the amount of Al, Si and Fe in reference to the temporal variation. The result showed that the amorphous aluminosilicate minerals were mostly while the layer silicate minerals were partly dissolved after 48-hour reaction. The increase of Si/Al ratio with time suggested that after dissolution of amorphous aluminosilicate minerals, layer silicate minerals in their turn were dissolved. The amount of Al dissolved from the soil under highly acidic condition would be affected by the amount of amorphous aluminosilicate minerals (oxalate-extractable Al), soil mineralogical composition and clay content. In case of less than 1-hour reaction, the dissolved Al would be estimated only with oxalate-extractable Al.