

嶺岡山系蛇紋岩からの六価クロムの溶出

誌名	日本土壌肥料学雑誌 = Journal of the science of soil and manure, Japan
ISSN	00290610
著者	藤本, 千鶴 ほか3名,
巻/号	50巻2号
掲載ページ	p. 164-166
発行年月	1979年4月

ノ ー ト

嶺岡山系蛇紋岩からの六価クロムの溶出

藤本千鶴*・中川保祐*
豊倉善夫*・三好 洋*

千葉県南部に位置する嶺岡山系の検査湧水 184 検体中 44.6% から六価クロムが検出され ($>0.005 \text{ mg/l}$), その湧水の分布は蛇紋岩の分布と一致し, 蛇紋岩粉末の蒸留水によるカラム溶出実験で六価クロムが溶出したことを報告した¹⁾。そこで, 蛇紋岩よりの六価クロムの溶出状態を知る目的で実験を行ない, 若干の知見を得たので報告する。

実験方法

1. 供試試料

嶺岡山系二子部落北部にて採取した六価クロムを高濃度に溶出する蛇紋岩を, 0.25μ 以下に粉碎したものを分析用試料とした。成分分析結果を第 1 表に示した。

2. 実験-1 蛇紋岩の溶解性の検討

カラムの作成は分析用試料 5g を $10 \times 300 \text{ mm}$ のカラムに乾式法にて充填し, 展開方法はカラムに展開溶液 15 ml を注ぎ各日数放置後 (1~32 日) 展開した。展開速度は約 5 ml/hr であった。展開溶液は酸性~中性~アルカリ性の範囲の 7 種 (H_2SO_4 , CH_3COOH , NaCl , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, NaHCO_3 , NaOH の各 0.1 N , 蒸留水) とし, 分取液について六価クロムとマグネシウムを測定した。

3. 実験-2 蛇紋岩よりの六価クロム溶出におよぼす因子

分析用試料 5g を用い実験-1 に準じてカラムを作成し, 約 24 時間で分取液 100 ml を得た。展開溶液は 16 種 (NaCl , KCl , NH_4Cl , MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , CaSO_4 , KNO_3 , KI , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KOH の各 0.01 N , 蒸留水) とし, 分取液について pH, 六価クロム, マグネシウムを測定した。

4. 実験-3 陽イオン交換の検討

250 ml 容共栓ポリエチレン容器に分析用試料 20g を秤量し, 蒸留水, 塩化カルシウム, 塩化カリウム (各陽イオンとして 30, 100, 300 mg/l) を各々 100 ml 加え, 1 時間振とう後 1 夜放置して濾過 (No. 5c) し, 濾液について pH, カルシウム, カリウム, 六価クロム, マグ

ネシウム, ナトリウム, シリカを測定した。

5. 実験-4 種々の蛇紋岩からの六価クロムの溶出

嶺岡山系内の東西約 4 km に分布した代表的蛇紋岩体より採取した蛇紋岩 5 種 (分析用試料を含む) を粉碎し, 粒径 $44 \sim 150 \mu$ の間を分取し, その 10g に蒸留水 100 ml を加え, 実験-3 と同様に操作して得た溶出液について, pH, 六価クロム, マグネシウムを測定した。

分析法は次のとおりである。

六価クロム: ジフェニルカルバジド法, 総クロム: 過マンガン酸カリ酸化ジフェニルカルバジド法, マグネシウム, カルシウム: スترونチウム添加原子吸光法, ナトリウム, カリウム: 原子吸光法, シリカ: モリブデンブルー法。

結果および考察

1. 実験-1 蛇紋岩の溶解性の検討

結果を第 1, 2 図に示した。六価クロム, マグネシウムの溶出は蒸留水に比較して塩化ナトリウム, 酢酸アンモニウムにより促進され, これは塩によるイオン交換作用の結果と推察された。また, 炭酸水素ナトリウム, 水酸化ナトリウムは六価クロムを高濃度に溶出した。CHARLOT²⁾ によるクロムの酸化還元電位と pH の関係を第 3 図に示すが, 六価クロムはアルカリ性域で比較的安定であるので, 試料カラム内で溶出した六価クロムが溶液中で安定に存在するものと思われた。

2. 実験-2, 3, 4 蛇紋岩からの六価クロムの溶出

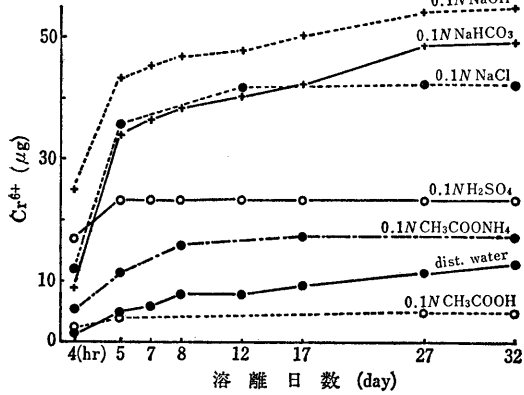
一般に土壤や粘土鉱物は陽イオン交換能とともに, 陰イオン交換能^{3,4)}をもっている。イオン交換力は一般に次の選択性の順列がある。同価: 1 価 ($\text{Ti} > \text{Ag} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} = \text{NH}_4 > \text{Na} > \text{Li}$), -1 価 ($\text{I} > \text{NO}_3 > \text{Br} > \text{Cl} > \text{OH} > \text{F}$), 異価: $\text{Th}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+, \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ 。そこで岩石粉末も粉碎により生じた破面上の元素がイオン交換されやすい状態にあると推定されるので, 以下イオン交換の点から蛇紋岩からの六価クロムの溶出を考察した。イオン交換反応は $\text{B}^+ + \text{AR} \rightleftharpoons \text{A}^+ + \text{BR}$ (R: 交換体 A, B: イオン) で示されるように A^+, B^+ イオンは同当量で反応が進むので, カラム溶出実験における展開溶液のイオン当量濃度を一定にした場合, そのイオンの交換体 (R) に結合しているイオンに対する交換力は, イオン交換により溶液中に溶出したイオンの当量濃度で推定される。そこで, 実験-2 の結果を第 2, 3 表に示した。第 2 表より, 展開溶液中陽イオンが同一の場合, 陰イオンが異なってもマグネシウムの溶出量はほぼ等しく, $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ となり, 前記のイオン交換選択性によく一致した。

次に溶液中での交換量をみるために実験-3 の結果を

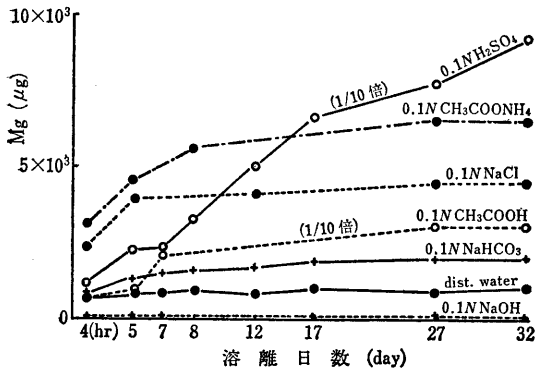
* 千葉県水質保全研究所 (千葉市稲毛海岸 3-5-1)
昭和 54 年 1 月 19 日受理
日本土壤肥科学雑誌 第 50 巻 第 2 号 p. 164~166 (1979)

第1表 蛇紋岩の成分分析結果 単位：%

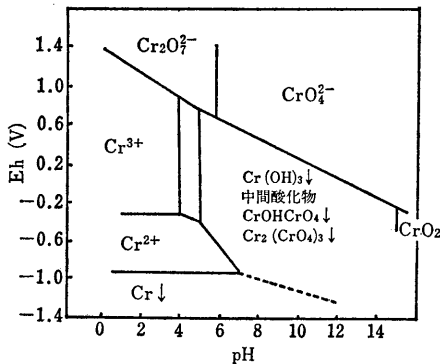
SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Total
34.01	35.81	3.90	0.47	0.36	1.46	0.07	0.02	76.10



第1図 蛇紋岩からの六価クロムの溶出



第2図 蛇紋岩からのマグネシウムの溶出



第3図 クロムの酸化還元電位と pH²⁾

第4表に示した。カルシウム、カリウムの吸着当量に比例して陽イオンの溶出がうかがえ、陽イオン交換が推定される。また、蛇紋岩の水への溶解は WILDMAN and

第2表 陽イオン別結果 単位：mg/l

イオン	展開溶液	Mg	Cr ⁶⁺	Mg/Cr ⁶⁺	最終 pH	ΔpH
Na ⁺	NaCl	11.2	0.07	160.0	7.88	2.26
	Na ₂ SO ₄	10.9	0.20	54.5	7.69	1.77
	NaHCO ₃	10.1	0.15	67.3	8.87	0.22
K ⁺	KCl	14.6	0.07	208.6	7.80	2.40
	K ₂ SO ₄	15.6	0.23	67.8	7.79	2.37
	KNO ₃	14.6	0.07	208.6	7.80	2.28
	KI	14.3	0.09	158.9	7.80	2.01
	K ₂ CO ₃	7.5	0.20	57.5	10.01	-0.79
	KOH	5.2	0.16	32.5	10.82	-1.06
NH ₄ ⁺	NH ₄ Cl	18.0	0.07	257.1	8.13	2.52
	(NH ₄) ₂ SO ₄	19.0	0.22	86.4	8.20	2.65
Mg ²⁺	MgCl ₂	—	0.05	—	7.91	1.78
	MgSO ₄	—	0.21	—	7.78	1.80
Ca ²⁺	CaCl ₂	25.1	0.07	358.6	7.86	1.85
	CaSO ₄	25.3	0.22	115.0	8.00	1.55
蒸留水		4.4	0.03	146.7	7.72	2.22

ΔpH：最終 pH-初期 pH

第3表 陰イオン別結果 単位 mg/l

イオン	展開溶液	Mg	Cr ⁶⁺
Cl ⁻	NaCl	11.2	0.07
	KCl	14.6	0.07
	MgCl ₂	—	0.05
	CaCl ₂	25.1	0.07
	NH ₄ Cl	18.1	0.07
NO ₃ ⁻	KNO ₃	14.6	0.07
I ⁻	KI	14.3	0.09
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	10.1	0.15
OH ⁻	KOH	5.2	0.16
	CO ₃ ²⁻	K ₂ CO ₃	7.5
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	10.9	0.20
	(NH ₄) ₂ SO ₄	19.0	0.22
	K ₂ SO ₄	15.6	0.23
	MgSO ₄	—	0.21
	CaSO ₄	25.3	0.21
蒸留水		4.4	0.03

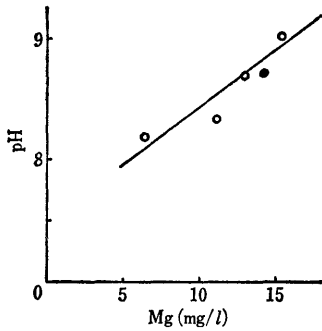
JACKSON⁵⁾ の指摘しているように、Si₄Mg₆O₁₀(OH)₈+10 H₂O ⇌ 4 Si(OH)₄+6 Mg²⁺+12 OH⁻ となり、溶液の pH はアルカリ側に変動する。そこで実験-4 の結果を第 4, 5 図に示した。第 4 図より、溶液中マグネシウムの増加に伴い pH の上昇がうかがえる。しかし第 4 表の塩化カルシウム、塩化カリウム溶出において、マグネシウムの溶出が蒸留水のそれに比べて高いにもかかわらず、pH の上昇は高くない。これは溶出液中陽イオン

第 4 表 陽イオン交換の検討結果

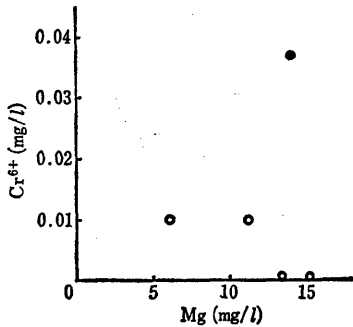
単位: mg/l

溶出溶液	pH			初期濃度		最終濃度					当量濃度		
	初期	最終	ΔpH	Ca	K	Cr ⁶⁺	Si	Mg	Na	Ca	K	吸着	溶出
蒸留水	5.80	8.07	2.27	—	—	0.031	10.05	10.66	3.36	2.06	2.53	Ca or K	陽イオン
CaCl ₂	5.89	8.17	2.28	31.15	—	0.034	10.05	20.98	4.42	12.39	2.66	1.03	0.89
	5.98	8.18	2.20	101.77	—	0.045	10.23	34.43	4.72	59.29	3.02	2.21	2.01
	6.08	8.16	2.08	309.73	—	0.072	10.23	49.18	5.13	221.24	4.59	4.51	3.23
KCl	5.62	8.14	2.52	0.71	32.99	0.034	10.05	11.96	3.36	2.85	24.14	0.29	0.13
	5.62	8.18	2.56	0.71	106.21	0.041	10.05	15.75	3.54	3.05	82.07	0.68	0.42
	5.62	8.19	2.57	0.71	313.79	0.058	10.05	22.13	4.07	4.82	265.52	1.30	1.07

ただし、吸着、溶出の当量濃度は、初期濃度、蒸留水濃度を補正した。

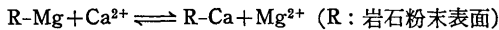


第 4 図 蛇紋岩溶出液の pH とマグネシウム
● 分析用試料



第 5 図 蛇紋岩溶出液の六価クロムとマグネシウム
● 分析用試料

が岩石粉末表面上で



以上のイオン交換反応の結果マグネシウムを溶出するためと推定された。

次に溶液中陰イオンとして存在する六価クロムについてみると、第 2 表より、マグネシウム/六価クロムの比は一定せず六価クロムの溶出が陽イオン交換でないこと

を示した。また、第 3 表より、展開溶液中陰イオンが同一であれば、陽イオンが異なっても六価クロムの溶出はほぼ等しく、六価クロムを溶出する力は $SO_4^{2-} > CO_3^{2-} > OH^- > HCO_3^- > I^- > NO_3^- > Cl^-$ となり、水酸イオンと炭酸イオンがアルカリ性のため六価クロムを高濃度に溶出していることを除いて、前記したイオン交換選択性と一致した。

また、蛇紋岩からの六価クロムの溶出は、第 5 図より、蛇紋岩の構成元素であるマグネシウムとは相関がみられず、蛇紋岩からの六価クロムの溶出量は岩石により異なることがわかった。

以上より、蛇紋岩粉末からの水に溶出するイオンは、塩の添加により促進される。陽イオンであるマグネシウムは陽イオン交換によって促進され、同様なイオン交換選択性を示す溶液中の六価クロムも陰イオン交換により溶出が促進されると推定された。ただし溶液中六価クロムは蛇紋岩体から六価クロムとして溶出しているのか、あるいは他の形態で溶出して溶液中で六価クロムに変化するのかは明らかでない。

謝 辞 本研究を行なうにあたり御助言、御教示をいただいた千葉県公害研究所次長白鳥孝治博士に深謝申し上げます。

文 献

- 1) 千葉県嶺岡帯六価クロム調査班：嶺岡山系蛇紋岩帯における含 Cr(VI) 湧水について、1978 年地質学雑誌投稿中
- 2) CHARLOT, G. 著、曾根・田中訳：定性分析化学 (II), 313, 共立出版 (1974)
- 3) 木田雅雄：イオン交換樹脂, p. 14, 廣川書店 (1974)
- 4) 須藤俊男：粘土鉱物学, p. 229, 岩波書店 (1974)
- 5) WILDMAN, W. E. and JACKSON, M. L.: Serpentine Rock as a Function of Carbon Dioxide Pressure in Aqueous Solution, *Am. Mineral.*, 53, 1252 (1968)