

フルボ酸による黒雲母からの鉄溶脱機構の解明

千葉工業大学 学生会員 阿部 将己
 東京大学 非会員 武田 弘
 千葉工業大学 正会員 矢沢 勇樹

1. 目的

陸上植物や海洋沿岸域への無機栄養塩供給の根本的素過程として造岩鉱物の化学的風化作用が重要である。特に森林や湿地帯から溶出するフルボ酸や有機酸が鉱物からの鉄溶脱とその安定化に寄与することが指摘されているが、具体的に評価した事例は稀である。本研究では、鉄含有量の多い黒雲母の自然風化モデルを構築するために、各種有機酸やフルボ酸を用い、鉄を含めた構成金属元素の溶解速度を評価した。

2. 実験方法

2.1 試料

(a) 有機酸およびフルボ酸：自然土壌環境中には暗色無定形の腐植物質（フミン酸・フルボ酸）や低分子有機酸が普遍的に産生・存在する。特に、土壌圏や水圏における物質循環において水溶性フルボ酸による効果は多大であると考えられるが、図1に示すように土壌系や水系にみられるフルボ酸の平均化学構造は大きく異なることがわかっている。本研究では天然フルボ酸の構造内に含まれる有機酸や植物根部より浸出される有機酸を8種（脂肪族性：シュウ酸，クエン酸，マロン酸，アジピン酸；芳香族性：安息香酸，サリチル酸，フタル酸，没食子酸）を選択し、黒雲母からの鉄溶脱機構を評価した。比較として、塩酸と水系フルボ酸標準試料2種（Suwannee川，Nordic湖産）を用いた。

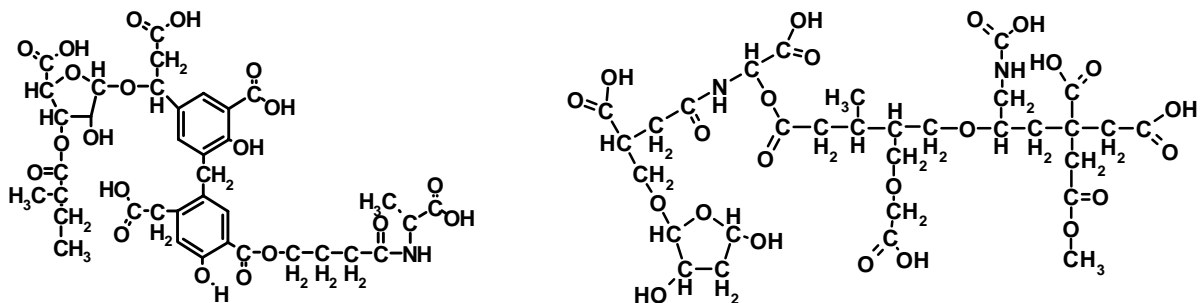


図1 天然フルボ酸の平均化学構造(左:森林土壌,右:地下古代海水)

(b) 黒雲母：層状珪酸塩鉱物の一種であり、鉄含有量が高い黒雲母を用いた。試料はカナダ Ontario 州原産黒雲母であり、その化学組成は $K_{0.92}(Mg_{1.62}Fe_{1.17}Ti_{0.13}Mn_{0.06})(Si_{2.99}Al_{1.00}Fe_{0.11})(O,OH,F,Cl)_{12}$ である。原鉱物はボールミルにて粉碎し、75 μm 以下に篩い分けした粉末試料を用いた。試料の比表面積 S_p は 5.99 m^2/g である。

2.2 各種酸水溶液を用いた黒雲母の溶解実験

密栓可能なポリエチレン製ビン 200 mL 容に黒雲母粉末試料 (w_s) 0.1 g と所定 pH に調整した各種酸水溶液 (V) 0.10 L をそれぞれ入れ、25 $^{\circ}C$ で 5 日間振とう (80 rpm) した。所定時間 t (s) ごとに反応液 5 mL 採取し、0.20 μm メンブレンフィルタでろ過した。フレーム型原子吸光光度計 (島津製作所製 AA-6200) を用いて Fe, Al, Mg, Si, K のろ液中の金属陽イオン濃度 C (mol/L) を定量した。結果より下式を用いて黒雲母 w_s (g) 中に含まれる各種金属物質量 m (mol) の溶解速度 k_0 (mol/m²/s) を算出した。

$$k_0 = \frac{m - C \times V}{w_s \times S_p \times t}$$

キーワード フルボ酸 黒雲母 化学的風化 溶解速度

連絡先 〒275-0016 千葉県習志野市津田沼 2-17-1 千葉工業大学 TEL 047-478-0409 E-mail : yuuki.yazawa@it-chiba.ac.jp

3. 結果および考察

3.1 溶液 pH に対する黒雲母からの鉄溶解速度への影響

溶解速度が高い陽イオンは四面体層の Si と主に八面体層の Fe, Mg, 層間陽イオンの K であった。一方, 四面体層 Al の溶解速度は若干低いものの, 酸水溶液による差異は小さかった。この結果から, 溶解反応が線形的な 0 次反応と仮定して初期 pH 3 での黒雲母中の各金属陽イオンのターンオーバーを計算すると, Si: 48.5~533 時間, Al: 57.4~78.3 時間, Fe: 46.4~123 時間, Mg: 23.6~155 時間, K: 33.6~139 時間であった。このことから, Si と Mg は酸水溶液の種類により変動幅が大きい, シュウ酸の場合, 他の酸水溶液と異なり溶出元素数比が低く, 黒雲母中構成元素数比に近いことから, 黒雲母を一樣に溶解させていることが判断できる。

図 2 に反応後の溶液 pH_{eq} と黒雲母からの鉄溶解速度 k_{Fe} の対数値との関係を示す。結果より pH_{eq} 値が増加するに従い, いずれの酸溶液においても鉄溶解速度が低下することがわかった。特に, 脂肪族性の有機酸や塩酸は顕著に低下し,

$$\text{Log} k_{Fe} = -0.21 \text{pH}_{eq} - 8.31 \quad (r = 0.96)$$

のように強い相関があった。些少であるものの芳香族性有機酸は脂肪族性有機酸に比べ, 鉄溶解速度が高い傾向を示した。しかし, 脂肪族性有機酸として分類されるシュウ酸をみると他の酸に比べ鉄溶解速度が高く, 下式のように溶液 pH による影響を受けにくいことが判明した。

$$\text{Log} k_{Fe} = -0.07 \text{pH}_{eq} - 8.59 \quad (r = 0.96)$$

以上の結果から, 黒雲母からの鉄溶解には水中に含まれる酸の強さ(水素イオン濃度)に強く依存し, 有機酸の種類により傾向が異なることが結論づけられた。

3.2 酸解離定数に対する黒雲母からの鉄溶脱の選択性

黒雲母の地球化学的風化過程による鉄の溶脱は, その場と周辺の生態環境に重要な因子となりうる。一般的に, 一次鉱物(造岩鉱物)である黒雲母の風化過程において biotite → hydrobiotite → randomly interstratified mica / vermiculite (RMV) → vermiculite → montmorillonite or hydroxy-interlayered vermiculite (HIV) → kaolinite のように層状珪酸粘土鉱物が生成される。そこで, 酸の強さ(平均酸解離定数 $av. pK_a$)を基準に比較すると, 芳香族性有機酸は脂肪族性よりケイ素に対する鉄の溶出効果(k_{Fe}/k_{Si})が 4~5 倍高いことがわかった(図 3)。このことから, 水系フルボ酸よりも陸上の土壌系フルボ酸(図 1)のほうが黒雲母からの選択的に鉄溶脱に寄与すると同時に二次鉱物の生成が期待される。さらに有機酸は溶出した鉄と錯形成を示すことによる呈色が見られたことから, 溶出後の鉄の酸化や高 pH 化にともなう不溶化を防御すると考えられ, その中でもフルボ酸の場合, 構造内に多くの酸性官能基を有し, 錯体安定度も高いと考えられる。

追記

本研究は, 平成 19 年度笹川科学研究助成のもとで行われた。

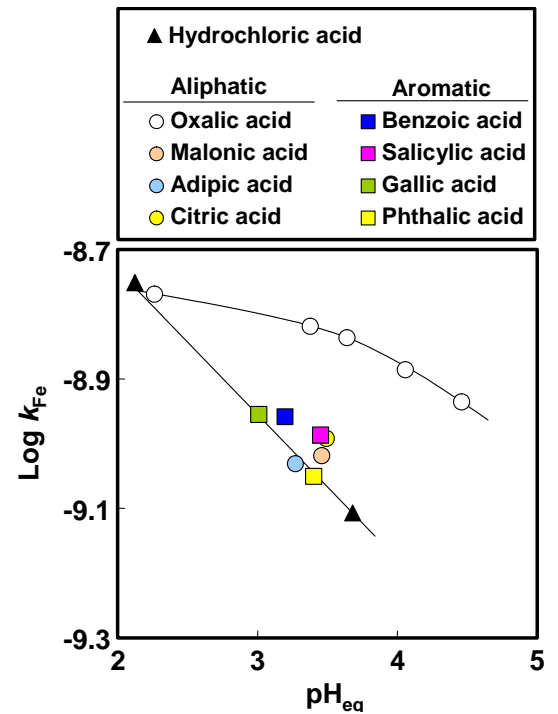


図 2 溶液 pH と各種酸溶液による黒雲母からの鉄溶解速度との関係

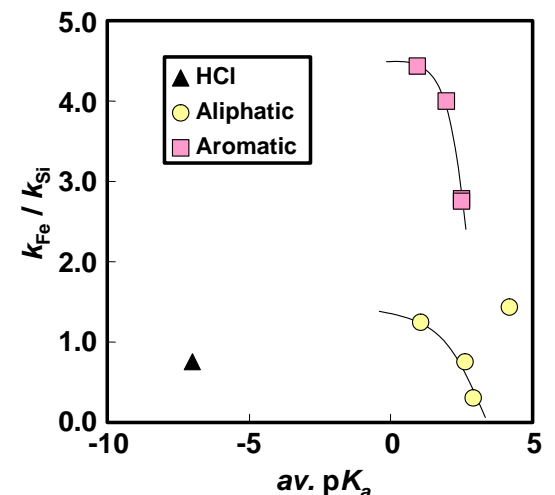


図 3 各種酸の平均酸解離定数とケイ素に対する鉄溶解速度比(k_{Fe}/k_{Si})