

浮遊選鉱法による土壌・堆積物構成成分の分類とそれを利用した元素の存在状態分析の試み

高松 武次郎*

1. はじめに

元素が土壌や堆積物中でどのような状態で存在するかは、それら環境中での元素の挙動や生態系に対する影響などを考える上で極めて重要である。そのため、農学や土壌肥料の分野では、生態系が土壌中の元素から受ける影響、すなわち生体内に取り込まれる元素量や毒性元素による生理・生育阻害などを評価する目的で、植物や土壌微生物への元素の可給態量が求められてきた (Leschber et al., 1985)。また、地球化学などの分野では、元素の環境中での挙動 (移動や集積) を予測したり、その機構を明かにしたりする目的で、元素が土壌や堆積物を構成する成分 (鉄、アルミニウム及びマンガンの酸化物、有機物、粘土鉱物など) のいずれに含まれるかが分析されてきた (Tessier et al., 1980; Forstner, 1984)。しかし土壌や堆積物は不均一な複合体を構成していて分析がむずかしく、元素の厳密な存在状態に関する情報は非常に少ない。そこで、目的の状態にある元素をバルクの試料から直接抽出などで分離する従来の方法に対して、土壌や堆積物を浮遊選鉱 (浮選) 法を利用してその構成成分にあらかじめ分別した後、分取した各成分について従来の方法や機器的な元素の形態分析法を適用する方法を提案した。これによれば、土壌や堆積物中の元素の存在状態がより高い精度で分析できると考えられる。

浮選法 (Somasundaran, 1972; Ives, 1984) は古来有用鉱物の選別に用いられて来たが、近年、鉱業ばかりか廃棄物処理や生物工学の

分野でも利用されている (Ives, 1984)。この分離法は基本的には有機試薬が元素 (イオン) と選択的にイオン結合やキレート結合を形成することを利用するもので、化学の分野で汎用されているイオン交換樹脂やキレート樹脂による溶存イオンの分離と同一の化学原理に基づいている。浮選法では、気泡と有機試薬が変形自在なイオン交換体やキレート交換体を形成し、目的の試料粒子に選択的に吸着することで分離が行われる。しかも分離が終了すれば、試料を保持していた気泡はなくなってしまうので、極めて都合が良い。

本研究では、土壌や堆積物を構成する主要成分について浮選法での化学特性 (浮選特性) を基礎的に明かにし、浮選法を利用してそれらの成分の分別が可能であること、引いては元素の存在状態の分析法として将来有望であることを示した。

2. 実験

2.1 土壌・堆積物構成成分のモデルとして用いた鉱物及び試薬

土壌や堆積物を構成する代表的な無機成分として、Table 1 に掲げた鉱物、すなわち、硫化鉄 (2種)、酸化鉄 (4種)、酸化アルミニウム (4種)、酸化マンガン (6種)、酸化チタン (2種)、一次鉱物 (SiO_2 も含め 6種) 及び粘土鉱物 (4種) を選び浮選特性を検討することにした。また、有機成分は腐植酸で代表させた。しかし実際に入手できた鉱物には限りがあったので、ここでは以下のものを用いて実験した。すなわち、硫化鉄及

* 国立環境研究所 本論文は、藤永太一郎博士の叙勲を記念して御寄稿頂きました。

Table 1. Naturally occurring minerals tested for floatability

Mineral	chemical composition ^{*1}
<u>Fe oxides and Fe sulfides</u>	
1. goethite	α -FeOOH
2. lepidochrocite	γ -FeOOH
3. hematite	Fe ₂ O ₃
4. magnetite	Fe ₃ O ₄
5. pyrite	FeS ₂
6. iron sulfide ^{**2}	FeS
<u>Al oxides</u>	
1. gibbsite	γ -Al(OH) ₃
2. boemite	γ -AlOOH
3. diaspore	AlOOH
4. corundum	Al ₂ O ₃
<u>Mn oxides</u>	
1. manganite	γ -MnOOH
2. todorokite	(Mn, Ba, Ca, Mg, Na, K, Zn)Mn ₃ O ₇ · 2-nH ₂ O
3. birnessite	(Na, Ca)Mn ₇ O ₁₄ · 2. 8H ₂ O
4. psilomelane	(Ba, H ₂ O) ₂ Mn ₅ O ₁₅ , Ba(Mn ²⁺ , Mn ⁴⁺) ₉ O ₁₈ · 2H ₂ O, or (Mn ²⁺ , Ba, Ca, Mg, Co) ₂ Mn ⁴⁺ ₈ O ₁₆ (OH) ₄
5. hausmannite	Mn ²⁺ Mn ⁴⁺ ₂ O ₄
6. pyrolusite	β -MnO ₂
<u>Ti oxides</u>	
1. rutile	TiO ₂
2. anatase	TiO ₂
<u>Primary and secondary (clay) minerals</u>	
1. muscovite	K ₂ Al ₄ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH, F) ₄
2. biotite	K ₂ Mg ₆ (Si ₆ Al ₂)O ₂₀ (OH, F) ₄ + K ₂ Fe ₆ Si ₆ Al ₂ O ₂₀ (OH, F) ₄ + K ₂ Mg ₅ AlSi ₅ Al ₃ O ₂₀ (OH, F) ₄ + K ₂ Fe ₅ AlSi ₅ Al ₃ O ₂₀ (OH, F) ₄
3. anorthite	Ab ₁₀ An ₉₀ - Ab ₀ An ₁₀₀ ^{**3}
4. albite	Ab ₁₀₀ An ₀ - Ab ₉₀ An ₁₀ ^{**3}
5. phillipsite	(Ca/2, Na, K) ₃ Al ₃ Si ₅ O ₁₆ · 6H ₂ O
6. montmorillonite	M ¹⁺ _{0.67/2} Al ₂ (Si _{7.33/2} Al _{0.67/2})O ₁₀ (OH) ₂
7. chlorite	(Mg, Fe ²⁺ , Al) ₁₂ (Si, Al) ₈ O ₂₀ (OH) ₁₆
8. kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
9. allophane	1-2SiO ₂ · Al ₂ O ₃ · nH ₂ O
10. quartz ^{**2}	SiO ₂

^{*1}cited from CHIGAKU JITEN, Heibonsha, Tokyo. ^{**2}chemical reagent.

^{**3}Ab: NaAlSi₃O₈, An: CaAlSi₂O₈.

び酸化鉄：pyrite（青森県金掘沢産）、hematite（インド産）、goethite（米国ミネソタ産）；酸化アルミニウム：corundum（南アフリカトランスバル産）、boemite（岡山県太平産）、diaspore（長野県米子産）；酸化マンガン：psilomelane（青森県深浦産）、hausmannite（岩手県野田玉川産）、pyrolusite（インドネシアジャワ産）；酸化チタン：rutile（ブラジル産）；粘土鉱物：montmorillonite（広島県勝光山産）、kaolinite（鹿児島県入来産）、bentonite（産地不明）である。

各鉱物はShatterbox grinder (Spex Ind., Inc.) で200メッシュ以下に粉碎して試料とした。粉末状のpyrite ($\text{FeS}_{1.804}$ ：全量Sの分析から求めた組成)は、大気中で表面が容易に酸化されて SO_2 臭を帯びるので、 CHCl_3 、 1M HCl （加温）及び水で3回繰り返して洗浄した後、凍結乾燥を行って精製した（精製鉱物の組成： $\text{FeS}_{1.998}$ ）。精製したpyriteは使用まで窒素ガスを封入した容器に保存した。使用した鉱物の結晶形はX線回折で確認したが、厳

密な元素組成や不純物の混入の程度などは未確認である。

また、上記の天然鉱物以外に、次の市販試薬や実験室で合成した化合物についても検討した。それらは、 FeS (99.9%)、 Fe_2O_3 (99.9%)、 $\alpha\text{-FeOOH}$ (99.999%)、 Al_2O_3 (99.9%)などの高純度化合物（レアメタリック社）、石英砂（試薬）を粉碎して調製した SiO_2 、並びに市販試薬の腐植酸と Fe_3O_4 である。また、 Mn^{2+} をアルカリ（ NaOH ）中で KMnO_4 で酸化して調製した MnO_2 についても調べた。これは Na_2SO_4 水溶液（0.2M）と水で充分洗浄した後、ESRで Mn^{2+} の含有量が痕跡量であることを確かめて使用したので、 $\alpha\text{-MnO}_2$ (Murray, 1974)であったと考えられる。

2.2 浮選実験

Fig. 1に示す様な浮選装置を用いて行った。まず浮選セル（A）に緩衝液、捕集剤（collector）及び必要ならば起泡剤

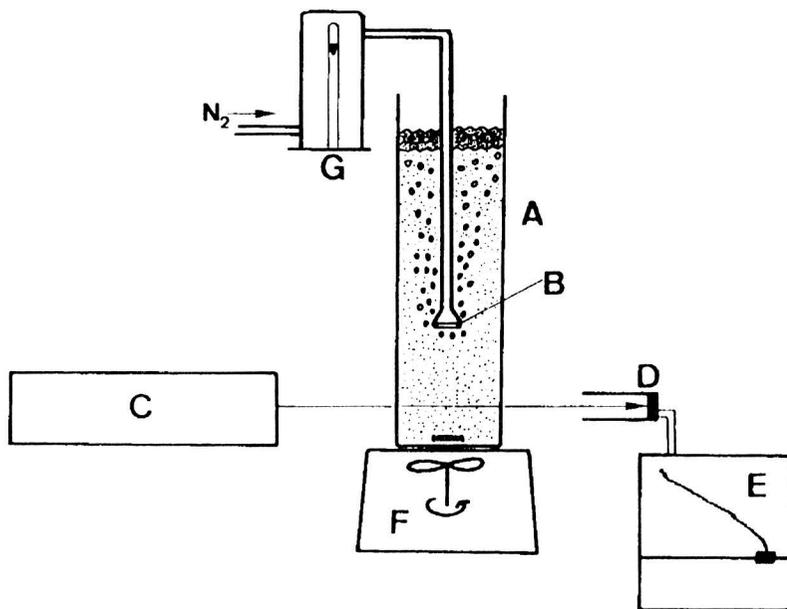


Fig. 1. Apparatus for froth flotation of soil particles

(A) flotation cell (6 cm i. d. x30 cm, 500ml), (B) gas inlet (G4 glass filter), (C) source of He-Ne gas laser, (D) photo-diode, (E) recorder, (F) magnetic stirrer, (G) gas flow meter.

(frother) を取り、水で約450mlとする。所定のpHに調整 (NaOH又はHClで) して水で500ml定容とする。装置をFig. 1の様に組み立て、しばらく窒素ガスを通気して (15分、5ml/min) 溶存酸素を追い出す。一旦通気を止めて浮選したい粉末試料 (70-200mg) を投入した後、ゆっくり攪拌 (約30分) しながら試料と捕集剤との吸着平衡を達成させる (試料によっては平衡にかなり時間を要し、試料投入後直ちに通気を開始すると浮選率が低い場合がある)。その後、窒素ガスの通気 (5ml/min) を再開して浮選を開始する。浮選率はレーザー光の透過率の変化で測定する。なお、試料量を70から200mgまで変化させたのは、初期の光透過率をほぼ一定 (5-10%) にしたためである。

3. 結果と考察

3.1 土壌・堆積物構成成分の pH_{pzc} 値

浮選法による分離は、捕集剤が目的の土

壤・堆積物粒子に吸着し、その結果疎水性となった粒子が泡と共に浮上することを応用したものであるから、分離の効率は、捕集剤が目的の成分粒子と選択的に吸着できるかに係わっている。捕集剤は、土壌・堆積物粒子に主にイオン結合やキレート結合で化学吸着するが、イオン結合の形成は捕集剤の種類 (アニオン性又はカチオン性のいかん) と粒子の表面電荷に依存し、キレート結合の形成は捕集剤の種類、粒子の表面電荷に加えて粒子表面に配列された元素種にも依存する。いずれにしても、粒子の表面電荷が結合性を決定する重要な因子であり、それは土壌・堆積物粒子の零電荷点 (pH_{pzc}) と溶液のpHによって決る。

Table 2に、主な土壌・堆積物成分の pH_{pzc} の範囲と成分化合物のグループ毎の平均値を示した (例えば、Healy et al., 1966; 虫明&増子, 1977)。腐植酸に対する値は、その酸解離常数 (Takamatsu and Yoshida, 1978) を用いて、 $pH_{pzc} = pK_a/2$ の関係 (Stumm et al.,

Table 2. Comparison of the pH_{pzc} values for various metal oxides and minerals

material	pH_{pzc}		number of data
	range	av. $\pm \sigma$	
<u>Fe oxides</u> (Fe_2O_3 , α - Fe_2O_3 , α - $FeOOH$, Fe_3O_4 , $Fe(OH)_3$)	5.2-9.3	7.5 \pm 1.1	27
<u>Al oxides</u> (α -, γ - Al_2O_3 , $Al(OH)_3$)	4.8-9.3	7.5 \pm 1.6	14
<u>Ti oxides</u> (TiO_2)	3.7-7.1	5.8 \pm 1.0	15
<u>Mn oxides</u> (α -, β -, γ -, δ - MnO_2 , $MnOOH$, Mn_2O_3)	1.5-7.3	3.2 \pm 1.8	14
<u>Clay</u> (Kaolinite, SiO_2)	2.0-3.6	3.0 \pm 0.6	9
<u>Humic acid</u>	2.3-2.6*	2.5	—

*approximated by the equation: $pH_{pzc} = pK_a/2$ (pK_a values: T. Takamatsu and T. Yoshida, Soil Sci., 125: 377-386 (1978))

1976) から近似的に求めた。得られた pH_{pzc} の順序は、酸化鉄>酸化アルミニウム>酸化チタン>酸化マンガン>粘土鉱物>腐植酸で、既報 (Ives, 1984) と一致する。一次鉱物に対する値は未知であるが、特に強塩基性のもの以外は二次鉱物 (粘土) に近いと考えられる。土壌・堆積物粒子は、その pH_{pzc} よりアルカリ側では負の表面電荷を、酸性側では正の表面電荷を持つので、 pH_{pzc} が化合物によって異なり、しかもかなり広いpH領域に及んでいる事実は、適当な浮選条件 (特に溶液pH) を選べば、目的粒子 (成分) を選択的に浮選分離できることを示唆している。

3.2 土壌・堆積物構成成分の浮選

Fig. 2は、FeS (160 mg) をO、O'-diethyldithiophosphate (捕集剤) とサポニン (起泡剤) を用いて、溶液の初期pHを3から9まで変えて浮選を行った場合の浮選率の時間変化 (浮選曲線) を示したものである。この系は、捕集剤がFeS粒子にキレート結合で吸着することによって粒子表面が疎水性となり、気泡と共に浮上することを利用したものである。浮選曲線は溶液pHによって異なり、pH3と3.5では浮選率の低下が見られた。

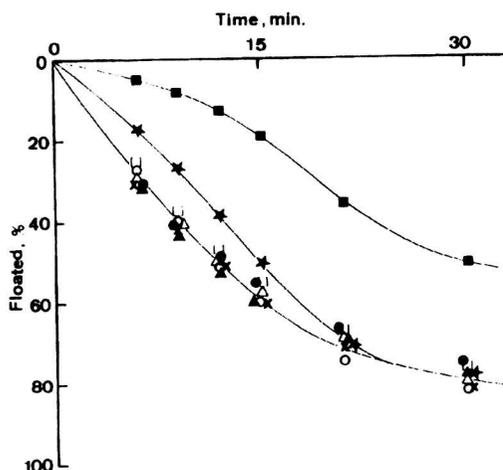


Fig. 2. Effect of flotation time on the recovery of FeS. Initial solution pH: (■) 3, (★) 3.5, (○) 4, (△) 5, (□) 6, (×) 7, (●) 8, (▲) 9. FeS taken: 160 mg. Collector: 10 ml of 1% O, O'-diethyldithiophosphate (in ethanol). Frother: 3 ml of 0.5% saponin. N_2 gas flow: 5 ml/min. pH adjustment: HCl-NaOH. Solution volume: 500 ml.

酸性では粒子は正に荷電しているので捕集剤を有効に吸着できる筈であるが、酸性溶液中では非解離型 $[(C_2H_5O)_2PSSH]$ で存在する捕集剤の割合も増加するので、有効捕集剤濃度が減少し、浮選率が低下したと考えられる。一方アルカリ側では、pH9に至るまではほぼ一定の高い浮選率が得られた。この傾向は、アルカリ側で再び浮選率が低下する強酸型 (イオン結合型) の捕集剤 (dodecylsulfate) を用いた系での結果 (後述) とは異なる。これは、捕集剤にキレート試薬を用いると、溶液pHが浮選粒子の pH_{pzc} 値を越えてアルカリ性となり、粒子表面の正味の電荷が負になっても、捕集剤はその強いキレート結合力で粒子表面に吸着できるためと考えられる。また、浮選率は約30分で増加が緩慢になっていることから、以後は30分の浮選率で種々の土壌・堆積物成分の浮選特性を比較検討することとした。

Fig. 3は、幾つかの代表的な土壌・堆積物成分について浮選率 (30分後) のpH依存性を示したものである。この実験では、捕集剤 (起泡剤もかねる) としてdodecylsulfateを用い、溶液の初期pHは0.01M CH_3COONa -tris(hydroxymethyl)-aminomethaneで調整した。また実験では、pHの他に捕集剤の添加量 (2%溶液を1-10ml) も変えて検討した。

その結果、 pH_{pzc} 値の低い粘土や腐植酸を除き、殆どの鉱物や化合物がかなり広いpH領域で良好な浮選率を示しており、浮選率は一般に酸性側で高くなる。これは酸性側で粒子の表面正電荷密度が増加することを反映したものと思われる。また、天然鉱物 (pyrite, corundum, hausmanniteなど) では、試薬などの純度の高い化合物に比べ、浮選率-pH曲線が複雑な様相を示す。これは天然鉱物に含まれる不純物の影響と考えられる。捕集剤の添加量が浮選率に及ぼす影響について見ると、一部の鉱物 (FeS, corundum, hausmannite, montmorilloniteなど) を除き少量 (1ml) を添加した場合にむしろ浮選率が

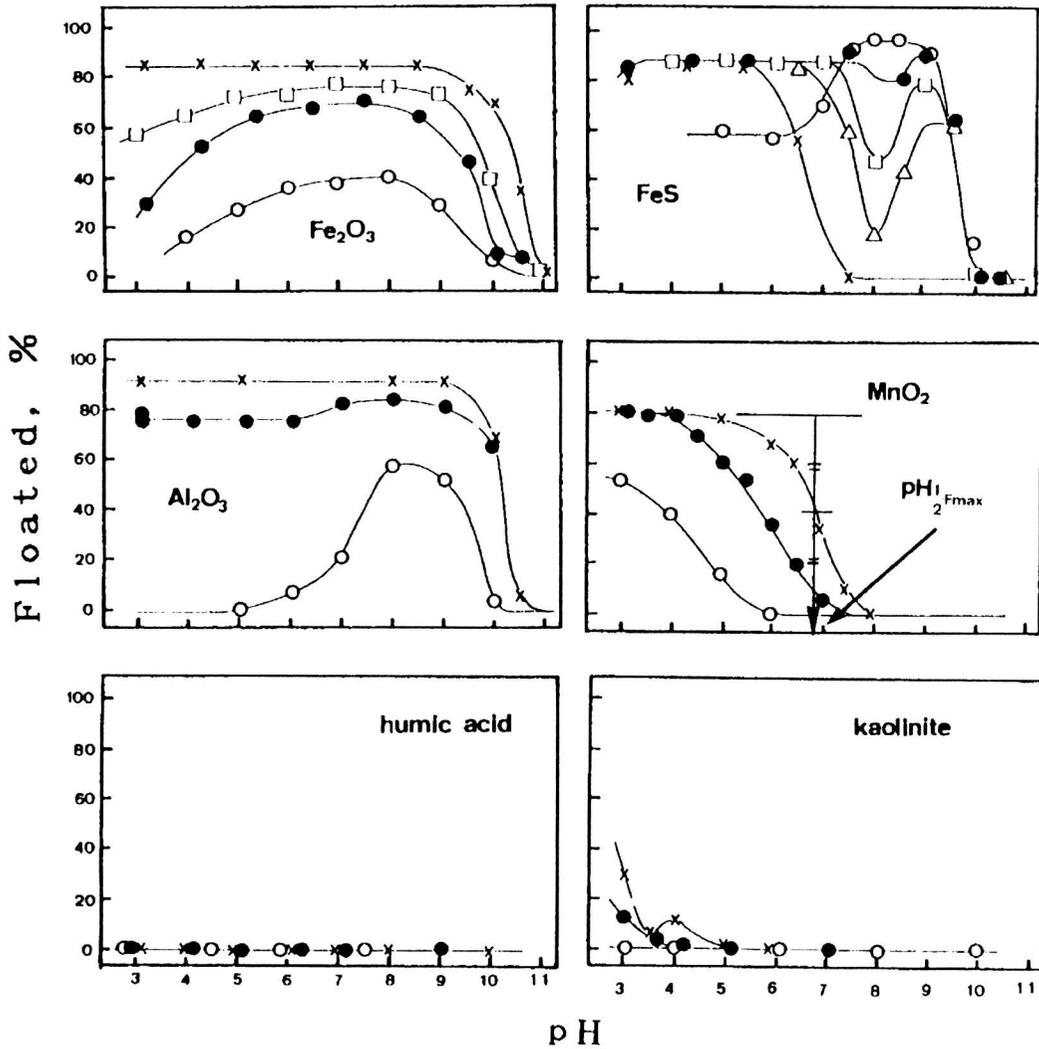


Fig. 3 Effect of pH on flotation rates of several soil and sediment components
 Flotation time: 30 min. Addition of 2% dodecylsulfate (in 1:1 H₂O-ethanol)(ml): (x)1, (Δ)2, (□)3, (●)5, (○)10.

高い。これはdodecylsulfateの濃度が高くなると、親水性のミセル（一種の巨大アニオン）が溶液中に形成され、それが鉱物粒子とイオン対を形成して粒子を溶液中に留めるためと推測される。また、天然鉱物の浮選を低い捕集剤濃度（1-2ml）で行うと、しばしば気泡

が不安定となり、液表面に気泡層が形成されない場合があった。これは捕集剤（起泡剤もかねる）が粒子表面に吸着して溶液相から除かれ、起泡剤としての有効濃度が低下したためと考えられる。一方、 pH_{pzc} の低い粘土や腐植酸は殆ど浮選されず、montmorillonite (pH

6で最高40%)とkaolinite (pH3で最高30%)で僅かに回収されるにとどまった。

Fig. 4は、2%のdodecylsulfate溶液を5ml添加した系で得られた鉱物や化合物のグループ毎の平均半浮選pH $\{pH_{(1/2)F_{max}}\}$ をそれぞれのグループの平均 pH_{pzc} との関係で示したものである。 $pH_{(1/2)F_{max}}$ とは、鉱物や化合物毎に描いた浮選率-pH曲線において見られた最高の浮選率の丁度半分が浮選されるアルカリ側のpH値のことである (Fig. 4参照)。 $pH_{(1/2)F_{max}}$ 値は、同一の化合物グループ内においても相当に変動するが、有効な浮選率が得られる溶液のアルカリ側のpH限界は、浮選粒子の pH_{pzc} と密接に関連していることが分かる。この事実は、溶液pHを適当に選んで浮選を行えば、目的の土壌・堆積物成分を選択的に分離できることを示唆している。また、Fig. 4

の関係に見られる様に、酸化マンガンは pH_{pzc} から予測されるよりもアルカリ側から浮選され始める。これは、酸化マンガンがカチオン (特に2価カチオン) の強力なscavengerであり (Takematsu, 1979)、天然鉱物は無論のこと、合成化合物でも僅かに Mn^{2+} や K^+ などを含んでいるうえ、浮選溶液からも Na^+ を多量に吸着するので、粒子表面が純物質で求められた pH_{pzc} から予測されるよりも正に荷電していたためと考えられる。一方、天然の酸化アルミニウム鉱物には pH_{pzc} の低いケイ酸鉱物が不純物として含まれる可能性が高く (Schwertmann & Fechter, 1982)、それがこの鉱物のアルカリ側での浮選率を低下させていると考えられる。

以上の結果から、浮選法は、土壌や堆積物を構成する成分を分別する手段として、ま

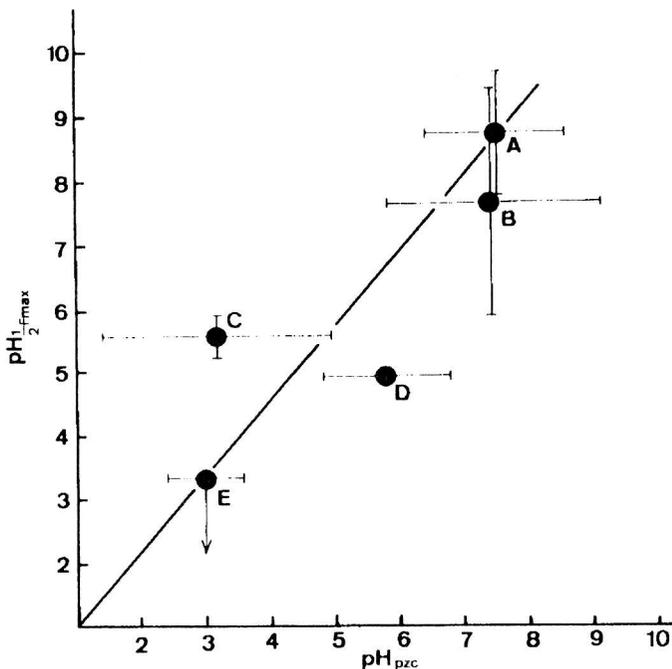


Fig. 4. Relationship between the values of $pH_{(1/2)F_{max}}$ and pH_{pzc} . $pH_{(1/2)F_{max}}$: pH at which the recovery reached 50% of the maximum recovery. (—●—) average $\pm \sigma$. A: Fe sulfides and oxides, B: Al oxides, C: Mn oxides, D: Ti oxides, E: clay.

た、土壌や堆積物に含まれる元素を状態分析する場合の一操作過程として、大変有望であると思われる。現在までに検討した系では、 pH_{pzc} の近い硫化鉄、酸化鉄及び酸化アルミニウムの相互分離は困難であるが、シアンイオンやフッ化物イオンなどの適当なマスクング剤を使用したり、選択性の高いキレート試薬を捕集剤に選ぶことで、それらの分別も可能となるであろう。また、実際の試料は大変不均一で、成分同志が互いに複合体を形成しているので、本法をその様な試料にいかに応用して行くかも今後の重要な検討課題である。

4. 引用文献

- Forstner, U. (1984) Chemical forms and reactivities of metals in sediments, In: Chemical methods for assessing bio-available metals in sludge and soils. , Leschber, R. , R. D. Davis & P. L. Hermite (eds.), Elsevier Applied Sci. Publ., 1-30.
- Healy, T. W. , A. P. Herring & D. W. Fuerstenau (1966) The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides. *J. Colloid Interface Sci.* , 21, 435-444.
- Ives, K. J. (ed.) (1984) The scientific basis of flotation. NATO AIS Series E: Applied Sciences-No. 75, Martinus Nijhoff Publ.
- Leschber, R. , R. D. Davis & P. L. Hermite (eds.) (1984) Chemical methods for assessing bio-available metals in sludge and soils. Elsevier Applied Sci. Publ.
- Murray, J. W. (1974) The Surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* , 46, 357-371.
- 虫明克彦 & 増子昇 (1974) 酸化物-水系の等電点 (iep) と零電荷点 (pzc)、生産研究、29, 2-10.
- Schwertmann, U. & H. Fechter (1982) The point of zero charge of natural and synthetic ferrihydrites and its relation to adsorbed silicate. *Clay Miner.* , 17, 471-476.
- Somasundaran, P. (1972) Foam separation methods, *Separation and Purification Methods*, 1, 117-198.
- Stumm, W. , H. Hohl & F. Dalang (1976) Interaction of metal ions with hydrous oxide surface. *Croatica Chem. Acta*, 48, 491-504.
- Takamatsu, T. & T. Yoshida (1978) Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes. *Soil Sci.* , 125, 377-386.
- Takematsu, N. (1979) Sorption of transition metals on manganese and iron oxides, and silicate minerals. *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 35, 36-42.
- Tessier, A. , P. G. C. Campbell & M. Bisson (1980) Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois River (Quebec). *Can. J. Earth Sci.* , 17, 90-105.