

嶺岡山系における湧水中の六価クロムに関する研究

—嶺岡蛇紋岩からの六価クロムの溶出—

海保新太郎* 日野 隆信* 中西 成子*
小室 芳洵* 菊池 幸子*

I. 緒 言

県内嶺岡山系の稜線付近各所に湧く湧水中から六価クロムが検出され、この水中の六価クロムの溶出源が蛇紋岩であることはすでに第1報¹⁾で報告した。その中で蛇紋岩からの六価クロムの溶出機構を解明し、嶺岡山系湧水の化学的特徴と蛇紋岩との関連をつきとめることが課題の一つとなっていた。

六価クロムを含有する湧水には、pHが高く、全陽イオン当量中にしめるマグネシウム当量の比率が大きいという化学的特徴がある。また第2報²⁾で報告したように、六価クロムの濃度変化とマグネシウム、ナトリウム、塩素イオンの濃度変化に正の相関関係がみられる湧水があることもわかった。

著者らはこれらの事実が蛇紋岩からの六価クロム溶出機構の解明の重要な手がかりと考え、いろいろな溶出実験を試みたところ若干の知見を得たので報告する。

II. 実験方法

1. 分析方法

水中のナトリウム、カリウム、マグネシウムおよびカルシウムは第1報¹⁾に報告の原子吸光分析法により測定を行い、六価クロムはジフェニルカルバジド吸光光度法により測定を行った。

また嶺岡蛇紋岩の主成分の分析は次のように行った。二酸化けい素は試料を酸分解後硫酸白煙処理し、その沈澱物をフッ化水素酸処理した後重量法で測定した。ナトリウム、カリウムはフッ化水素酸分解後、残渣を王水で溶解し、原子吸光分析法により測定した。クロム、カルシウム、マグネシウムは試料を王水分解し、さらに不溶

解物をアルカリ溶融した後、原子吸光分析法により測定した。

嶺岡蛇紋岩の分析結果を表1に示した。

表1 蛇紋岩の分析値

SiO ₂	40.6 %
MgO	36.0 %
CaO	0.049%
K ₂ O	0.007%
Na ₂ O	0.70 %
Cr ₂ O ₃	0.34 %

2. 溶出塩溶液の調製

溶出実験に用いた塩溶液の調製には、主としてメルク社製のSuprapur試薬を用い、入手できないものは不純物として検討対象イオンを含まないことを確かめたJIS特級試薬を用いた。

3. 溶出方法

表1に主成分を示した嶺岡蛇紋岩を金槌で小塊状に砕き、さらに鉄製乳鉢で粉砕後、100および200メッシュのふるいにかけて、100~200メッシュの岩石粉末を溶出実験用岩石とした。

調製した岩石1gに溶出溶液50mlを加え18時間振とう後、0.20μミリポアフィルターにて濾過し、その濾液を溶出実験溶液とする。

III. 結果および考察

1. 飽和炭酸水による溶出実験

純水、飽和炭酸水および塩溶液による溶出実験の結果を表2に示した。飽和炭酸水による溶出実験では純水による溶出と比べて陽イオンの溶出は増大したが、六価クロムはこん跡程度しか検出されなかった。低いpH領域下において、六価クロムが土壌へ強く吸着されることはす

*千葉県衛生研究所
(1979年5月10日受理)

表2 溶出実験結果

溶出溶液	Cr(VI)mg/ℓ	Na mg/ℓ	K mg/ℓ	Mg mg/ℓ	Ca mg/ℓ	Mg(me) Mg(me)+Ca(me)
0.05M - Na ₂ SO ₄	0.018		0.33	13.2	0.25	0.988
" - K ₂ SO ₄	0.020	1.42		15.2		
" - MgSO ₄	0.015	1.05	0.57		1.53	
0.05M - NaCl	0.008		0.34	12.3	0.74	0.965
" - KCl	0.007	1.10		14.5	0.74	0.970
0.025M - MgCl ₂	0.005	1.05	0.32		0.82	
" - CaCl ₂	0.007	1.10	0.18	21.3		
0.05M - NaNO ₃	0.012		0.37	10.2	0.42	0.975
" - KNO ₃	0.008	1.23		13.4	0.63	0.972
0.025M - Mg(NO ₃) ₂	0.003	1.12	0.20		1.76	
" - Ca(NO ₃) ₂	0.007	1.09	0.20	22.0		
純水	こん跡	0.83	0.21	1.0	0.14	0.921
飽和炭酸水	こん跡	1.25	0.28	16.5	0.51	0.981

で知られている。³⁾そこでマグネシウムは塩溶液による溶出と同程度溶出しながら、六価クロムが検出されないのは吸着によるのではないかと考え、蛇紋岩への六価クロムの吸着性を検討した。

飽和炭酸水に水酸化ナトリウム溶液を加えてpHを変化させ、六価クロムの蛇紋岩への吸着率とpHとの関係を調べた。その結果を図1に示した。六価クロムの蛇紋岩への吸着率はpHが低い程増大し、pH4では74%に達した。

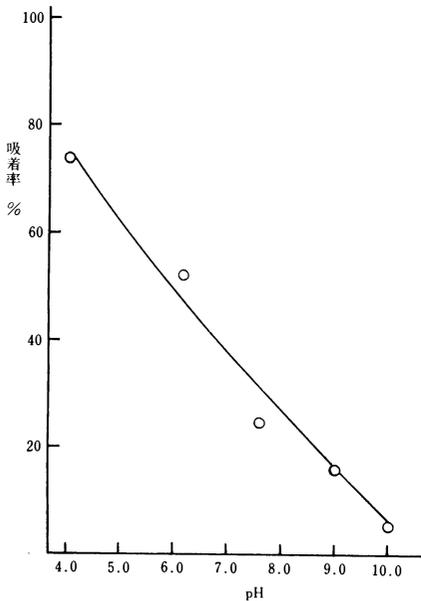


図1 飽和炭酸水中におけるクロム(VI)の蛇紋岩への吸着率とpHとの関係 クロム(VI) 3 μg添加

溶出実験前の飽和炭酸水のpHは4.1であり、又pH10に調整した飽和炭酸水での溶出実験では0.015ppmの六価クロムが溶出した。

これらの実験結果から飽和炭酸水による溶出時に六価クロムが検出されないのは、pHが低いためたとえ六価クロムが溶出しても蛇紋岩へ吸着されてしまうものと考えられる。

2. 塩溶液による溶出実験

溶出力検討対象塩類としては、六価クロム含有湧水の特徴と天然水中に普遍的に含まれている成分ということで陽イオンとしてはナトリウム、カリウム、マグネシウ

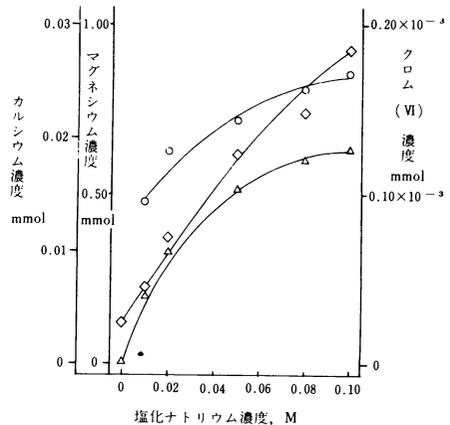


図2 塩化ナトリウム溶液による溶出実験結果

ム、カルシウムイオンを、陰イオンとしては塩素、硝酸、硫酸イオンを選択した。まず溶出塩溶液の濃度を決定するため塩化ナトリウム溶液の濃度を0.01~1.0Mまで変化させ、蛇紋岩からの溶出イオン量を測定し、その結果を図2に示した。マグネシウム、六価クロムの溶出量は0.1M以上では殆んど変化がなく、また塩濃度が高いとイオン活量が低くなり、各々の塩による溶出力の差が明確に出ないので溶出液の濃度は陰イオン濃度で0.05Mとした。

図2および表2に示した溶出実験結果から次のようなことが明らかになった。

- (1) 塩溶液による溶出実験では純水による溶出に比べて Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , および Cr(VI) の溶出量が増大した。特に Mg^{2+} の溶出量は純水の10~20倍に増えており、その溶出濃度も高い。
- (2) 溶出実験で検出されたクロムは Cr(VI) のみで Cr(III) は検出されなかった。
- (3) 溶出塩溶液の塩濃度が增大するとともに Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Cr(VI) の溶出量が増え、次第に飽和点に近づいている。
- (4) Na^+ , K^+ の溶出については塩溶液の陽イオンの原子価による溶出力の差はみられなかったが、 Ca^{2+} , Mg^{2+} については2価の陽イオンの方が1価の陽イオンに比べて溶出力が大きかった。
- (5) Cr(VI) の溶出については、 SO_4^{2-} の方が Cl^- , NO_3^- より溶出力が大きかった。
- (6) 図2に示した溶出実験では、各塩濃度で溶出してくる Cr(VI) と Mg^{2+} の間に正の相関係数がみられた。
(相関係数 $\gamma_{\text{Cr(VI)}, \text{Mg}} = 0.989$)

まずマグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウムイオンの溶出機構としては、表1に示した蛇紋岩中の基成分と溶出塩溶液中の陽イオンとのイオン交換が考えられる。

風化によるけい酸塩鉱物の化学的分解過程⁴⁾で、蛇紋岩は水と接触することにより加水分解されてその塩基成分のマグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウム等は直ちにイオンとなる。又ケイ素、鉄、微量のアルミニウム等も最初はイオンとなって溶出するが、これらは凝集して無定形コロイドとなりやがて不溶性化合物として沈澱する。この時鉱物の破壊面、溶出成分によるコロイド、粘土鉱物等に負電荷を生じ、陽イオン主としてマグネシウムイオンは負電荷に吸着される。表2に示したように純水による溶出実験では陽イオン特にマグネシウムイオンの溶出が著しく低い。一方塩溶液による溶出実験では蛇紋岩中のこれら塩基成分の存在量に応じて、吸着されている陽イオンと塩溶液中の陽イオンがイオン交換

して溶出してくるものと考えられる。

土壌中の無機コロイドの陽イオン交換については、その交換体、反応機構、交換浸入力等については詳細な研究解明がなされている。⁵⁾ 上記の溶出実験の結果より明らかになった(3), (4)の事実は土壌中の無機コロイドの陽イオン交換におけるイオン交換浸入力、交換平衡に関する原則と一致している。また蛇紋岩を母岩とする土壌のC₂層(母材層)は母岩と同様の鉱物組成であり、置換性マグネシウムを主とする陽イオン交換容量をもつことが知られている。⁶⁾

これらの事実から蛇紋岩を塩溶液で溶出した際のマグネシウム、カルシウム、ナトリウム、カリウムイオンの溶出は陽イオン交換現象によるものと考えられる。

一方蛇紋岩からの六価クロムの溶出は、蛇紋岩中での化学形態が明らかになっている陽イオンの溶出と異なりクロムがどのような化学形態で蛇紋岩中に存在しているかわからないので、六価クロムがどのような過程をへて蛇紋岩から溶離してくるのか推測できない。しかしながら図1に示したように蛇紋岩は六価クロムを吸着する。吸着された六価クロムが水中に溶出してくる機構としては、上記の溶出実験の結果から陰イオン交換の可能性が考えられる。

六価クロムの溶出を陰イオン交換によるものとするには、全体としては負電荷を帯び陽イオンを吸着している蛇紋岩に陰イオンである六価クロムを吸着する正電荷が存在しうるかどうか問題となる。自然界における陰イオン交換に関する記述は少ないが、土壌中の無機コロイドの陰イオン交換については比較的よく研究がなされている。土壌の無機コロイドの中でもその破壊面にアルミニウム、鉄の八面体が多量に露出している粘土鉱物や水和三산화物 ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等) は等電点を有し、等電点以下のpHでは正電荷を帯び、等電点以上のpHでは負電荷に帯電する。このため土壌コロイドは全体としては負電荷が優勢でも多少のpH依存性の正電荷を有し、陰イオン交換を行う。特に脱水、結晶化が進んでいない水和三산화物は等電点が高く、これらを多く含む土壌コロイドはpHが中性付近でもかなりの陰イオン交換容量を有する。⁵⁾ これらのことから前述した風化による蛇紋岩の分解の結果溶脱してくる鉄、アルミニウムや鉱物の破壊面はpH依存性の正電荷をもち、また図1に示した蛇紋岩への六価クロムの吸着もpH依存性の正電荷によるものと思われる。したがって蛇紋岩に吸着された六価クロムは純水による溶出実験では殆んど溶出せず、塩溶液で溶出した際は塩溶液中の陰イオンとイオン交換することにより溶出してくるものと思われる。

3. 蛇紋岩成分の湧水中への溶出機構

嶺岡山系の二子、久保山・東地区の湧水11ヶ所の六価クロム、マグネシウム、塩素イオンの半年間の平均値を図3に示した。二子地区ではNo.4を除いて各湧水中の六

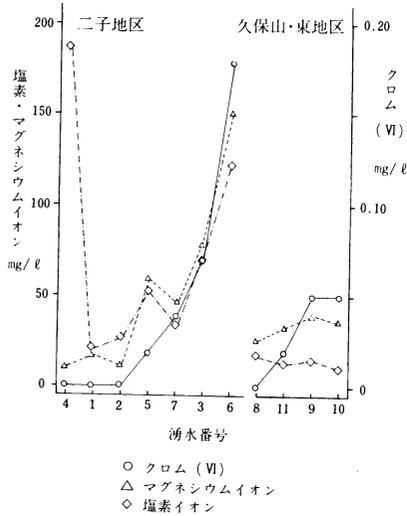


図3 二子、久保山地区湧水中のCr(VI)、Mg²⁺、Cl⁻の半年間平均値

価クロムとマグネシウム、塩素イオンの相互間に正の相関関係(相関係数 $\gamma_{Cr(VI), Cl^-} = 0.961$, $\gamma_{Cr(VI), Mg} = 0.970$) がみられ、一方久保山・東地区にはこのような相関関係はなかった。二子地区湧水における六価クロムとマグネシウム、塩素イオン間の相関関係は、図2に示した濃度を変化させた塩溶液による溶出実験の結果とよく一致している。六価クロムと塩素イオン間の相関関係および久保山・東地区に比較して二子地区のナトリウム濃度が高いことから、二子地区湧水中のマグネシウムと六価クロムは水中のイオン主としてナトリウムイオン、塩素イオンと蛇紋岩との間におけるイオン交換の結果と思われる。

嶺岡山系各所にみられる湧水の供給源は、第2報²⁾で報告したように降水量の変化が湧水の湧出量の変化に対応していることと、また付近に湖沼、河川等他の供給源となるものがないことから雨水だけと考えられる。雨水は大気中の炭酸ガスを溶解し、また主成分としてナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、硫酸、塩素イオン等を含んでいる。特に海岸地帯に近い雨水は塩分の含有量が多いことで知られている。岩体に浸透した雨水は加水分解、イオン交換、溶解等の作用で蛇紋岩を分解しながら蛇紋岩層を通過し、各所で湧き出ているものと考えられる。蛇紋岩層を通過した水はその化学的風

化作用の結果として、六価クロムを含有し、 $Mg(me)/Mg(me) + Ca(me)$ 値が高く、また陽イオンの溶出による水中のOH⁻増加によりpHが高い等の特徴を示しているものと考えられる。

なお蛇紋岩からの六価クロムの溶出については、蛇紋岩中に微量の六価クロムが存在しているのか、または三価のクロムが何らかの酸化を受けて六価クロムとなり溶出してくるのかは今後の課題である。

III. まとめ

塩溶液や飽和炭酸水を用いて蛇紋岩の溶出実験を行った。その実験結果から、蛇紋岩からの陽イオンの溶出は陽イオン交換によるものと考えられ、また六価クロムの溶出機構は陰イオン交換によるものと思われる。

二子地区湧水中の六価クロムとマグネシウムの溶出はイオン交換機構で満足な説明が可能であり、また蛇紋岩とイオン交換を行っている水中成分は主としてナトリウムイオンと塩素イオンと思われる。

おわりに土壌のイオン交換について貴重な助言を戴いた県農業試験場渡辺春朗技師、金子文宣技師に深謝いたします。

IV. 文 献

- 1) 海保新太郎、他：嶺岡山系における湧水中の六価クロムに関する調査報告—第1報—湧水および蛇紋岩の化学的特徴、千葉衛研報告、第2号、39-45、1978
- 2) 海保新太郎、他：嶺岡山系における湧水中の六価クロムに関する調査報告—第2報—湧水の定期観測、千葉衛研報告、第3号、51-59、1979
- 3) 早川亮太、他：埋立処分にとまなうクロムの土壌への吸着について、全国環境衛生大会環境衛生指導研究会資料集、133-136、1976
- 4) B. メイスン：一般地球化学、184-185、岩波書店(東京)、1970
- 5) 高井安夫、他：植物栄養土壌肥料大事典、479-492、養賢堂(東京)、1976
- 6) 永塚鎮男：静岡県三ヶ日町周辺の蛇紋岩上の土壌生成—第1報—鉱物組成と化学的性質、日本土壌肥料科学雑誌、第36巻、235-239、1965
- 7) H. Buckman: The Nature and Properties of Soils, Sevens Edition, 88-90, The Macmillan company (London)

Study of the spring water contained chromium(VI) in Mineoka zone Elution of chromium(VI) from the serpentinite

Shintaro KAIHO, Takanobu HINO, Shigeiko NAKANISHI,
Yoshinobu KOMURO and Sachiko KIKUCHI

Summary

To examine the elution mechanism of chromium(VI) from the serpentinite of Mineoka zone, elution experiments were made in the following way.

Take 1g of 100~200mesh-powdered serpentinite in a flask. Add each 50ml of distilled water, several salt solutions and saturated CO₂-water as eluting solutions. Shake the mixture for 18 hours and filter it.

Then, Mg, Ca, Na, K, Cr(VI) ion in the filtrate were analyzed.

The following facts were suggested by the result of the elution experiments. Mg, Ca, Na, K ion in the filtrate were eluted by cation exchange and Cr(VI) was eluted by anion exchange. Cr(VI) and abundant Mg ion in spring water at Mineoka zone were thought as the result of ion exchange between Mg, Cr(VI) ion in the serpentinite and various ion in the natural water.