

岩石の陽イオン交換反応による水のpH変化の速度論的研究

Kinetics of Change in pH of Water Caused by Cation Exchange with a Rock

村 上 定 瞭*・吉 野 隆*

A kinetic study on pH of the water phase arising from reaction of a shale and water was made over periods of minutes to hours at 25°C under the nitrogen-gas. The changes in pH of the water phase was expressed by the empirical function with terms of cation exchange reaction of minerals, and the function was identical with a theoretical one derived from a surface reaction controlled by the following mechanism. (i) The first stage of the process is the entering of hydrogen ion from water into the crystal lattice of the mineral surface. (ii) A cation in the lattice is ejected out into the water by the electrostatically repulsive force from the positive charge on the invading hydrogen ion.

Derivation and application of the theoretical function to natural water were discussed.

摘 要

頁岩と水の反応による水相のpH変化の速度論的研究を行った。このpH変化を25°C、窒素ガス雰囲気中で測定し、水素イオン濃度の経時変化を表わす式を実験的に求めた。pH変化は岩石の陽イオン交換反応によって説明される。この反応速度は鉱物表面における次のような反応過程が律速であると提案した。(i) 水相の水素イオンが鉱物表面の結晶格子内に侵入する。(ii) 結晶格子内の陽イオンが、侵入した水素イオンの正電荷からの静電的反発力によって、水相へ追い出される。この反応機構に基づいて導かれた、水相の水素イオン濃度の経時変化を表わす理論式は実験式と一致した。理論式の導入過程における問題点とこの式の天然水への応用に関する注意点が指摘された。

1. はじめに

天然水の化学的性質は、水循環の各過程で水が固体・液体・気体と接触している間に、いろいろな成分が溶出したり、化学的な反応を行なうことによってきまる。このように水の組成は変化するが、その変化は水をめぐる環境の歴史と鉱物-水-大気系の化学反応を考慮することにより、部分的に解釈することができる。

天然水の化学的性質の中で重要なものの一つとして、水素イオン濃度が挙げられる。鉱物をとかしている水のpHは、特殊な例を除いて、ふつう6～9の間のさま

い範囲にあり、ほとんど一定の値を保つことがわかっている。これは水素イオン濃度が岩石-水-大気間の均一・不均一な緩衝系によって調節されているからである。これらの化学反応による水のpHの調節機構に関しては、古くから多くの研究が行なわれている。しかし、これは主として平衡論的観点から行なわれたものである。一方、鉱物の水への溶解・溶出速度に関する研究は、ここ10数年来、特に注目を集め多くの論文が発表されている。しかし、これらは一定のpH条件下で行なわれたもので、鉱物あるいは岩石と水の反応によるpH変化の速度論的研究の報告は極めて少なく、水相

* 山口大学工学部工業化学科 Sadaaki MURAKAMI, Takashi YOSHINO, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Yamaguchi University

表1 岩石の化学成分

Constituent	Wt%	Mole percent
Na ₂ O	1.0	1.1
K ₂ O	1.8	1.3
MgO	3.2	5.5
CaO	4.4	5.5
Al ₂ O ₃	16.9	11.5
Fe ₂ O ₃	11.1	4.8
SiO ₂	58.0	67.2
TiO ₂	0.6	0.5
SO ₃	2.9	2.5
Total	99.9	99.9

Naは炎光光度法、他のすべての成分はすべてE.P.M.A法により分析した。

表2 主要三鉱物組成比

Constituent	Wt%
Quartz	12
Feldspars	19
Clay minerals	69
Total	100

QXRD法により分析

の水素イオン濃度の変化を表わす速度式は確立されていない。

本研究は岩石と水の不均一反応による水相のpH変化を速度論的に検討したものである。試料として、コンクリート用砕石の一つとして利用されている頁岩を用いた。この岩石は表1に示すような化学成分を含んでおり、また表2に示すような主要三鉱物の組成比をもっている。今回、この岩石を用いたのは砕石工場における砕石の洗浄水のpHが変化し、その排水が環境問題を起こしている例があり、これについての基礎的知見を得ることも本研究の目的の一つであるからである。

2. 実験方法

2.1 試料

岩石を粉碎し、149 μ mのフルイを通過、74 μ mのフルイに残留したものを純水で洗った。これを乾燥器に移し、90℃で恒量になるまで乾燥した。この岩石の比重は2.76であった。したがって、試料の平均粒径をフルイのサイズの平均値とすると、この試料は重さ1gあたり4.99 $\times 10^6$ 個の粒を含んでおり、1.95 $\times 10^{-2}$ m²のみかけの表面積を有する。

2.2 反応槽

直径6cm、高さ10cmのガラス製円筒形容器を反応槽として用いた。この反応槽を25 \pm 0.2℃に調節された

恒温槽に浸した。ガラス-飽和カロメル組合せ複合電極、窒素ガス吹き込み用ボールフィルター、羽根付ガラス製攪拌棒、アルカリまたは酸滴下用および試料添加用ガラス管を固定したゴム栓を上記容器に取り付けた¹⁾。攪拌は試料粒子が水中に浮遊する程度とし、すべての実験を通して一定の速度で攪拌した。複合電極としては反応速度測定用には富士化学1112-GCを用いた。さらに、3.2で述べる岩石からの溶出成分測定の実験にはカロメル電極からの塩化カリウム溶出量の少ない東亜電波GS-125Cを用いた。この電極から溶出した塩化カリウムの溶出量は岩石試料から溶出するカリウムイオンの量と比べて無視できる程度であった。また、攪拌下での岩石粒子の衝突によるガラス電極の損傷を防ぐため、小さな穴を多数あけたプラスチック製円筒形のキャップをいずれの電極にも取り付けた。

2.3 pHの経時変化の測定

反応槽に100mlの水を注入し、窒素ガスを吹き込みながら水温が25℃になるまで放置した。0.1mol/lの過塩素酸を滴下して、水のpHを所定の値に調節した後、一度にすばやく岩石試料を加える。岩石と水の反応による水のpHの経時変化をpHメーターに接続した記録計を用いて記録した。

2.4 ガラス電極の応答時間

ガラス電極の応答時間を調べるため、純水に水酸化ナトリウムおよび過塩素酸の0.1mol/lの水溶液をそれぞれ1ml加え、pHの読みが一定値に達するまでの時間を2.3の操作のときと同じ条件で測定した²⁾。アルカリ添加の場合は、pHが0.03および0.01の範囲内で一定値に達するまでに要する時間はそれぞれ約40および80秒であった。一方、酸添加の場合は約20および40秒であった。したがって、急激なpH変化に対しては、pHの精度0.03あるいは0.01の測定では最大20~40秒あるいは40~80秒の遅れを生じると考えられる。

3. 実験結果

3.1 pHの経時変化とその実験式

pH4.00の水に0.877gの岩石試料を加えたときの水のpHの経時変化を図-1に示す。試料を加えた直後、pHは急激に上昇している。約5分経過した後、pHの上昇率は少しずつ減少し、およそ25分経過したのちはほぼ直線的に上昇している。pH6を超えると直線からはずれ、その上昇率は再び増加しはじめる(この点については4.5で述べる)。この水のpHの値が7に達したとき、過塩素酸を加えてpHを約4に調節し、再びpHの経

時変化を調べたところ、**図-1** とほぼ同じ曲線が得られた。また、岩石を先に加えて30分間放置した後、pHをすばやく4に調節し、その後のpHの経時変化を測定した結果も**図-1**のpH-時間曲線とほぼ同じであった。

この水素イオン濃度 C_H の減少速度の対数 $\log(\Delta C_H / \Delta t)$ の経時変化を**図-2**に示す。この図に示される曲線は鎖線および点線で示される2つの漸近線を有する。これらの漸近線は、**図-1**でpH-時間曲線に対する鎖線および点線で示されるそれぞれの漸近線と比べて、傾きの絶対値が同じで、その符号のみが異なっている。このことから、水素イオン濃度およびpHは時間の関数として次式で表わされる。

$$C_H(t) = C_H(0) (ae^{-at} + \beta e^{-bt}) \quad (1)$$

$$pH(t) = pH(0) - \log(ae^{-at} + \beta e^{-bt}) \quad (2)$$

ただし、

$$\alpha + \beta = 1 \quad (3)$$

この式中の $C_H(0)$ および $pH(0)$ はそれぞれ水素イオン濃度およびpHの初期値である。また、 α 、 β 、 a および b は加えた試料の重量と水の容積によって決まる定数である。本研究では水素イオン濃度の活量係数は考慮しないものとする。

図-1に対応する水相の水素イオン濃度の経時変化を、**図-3**に実線で示す。鎖線および点線で示した曲線は(1)式の第1項 $C_H(0)ae^{-at}$ および第2項 $C_H(0)\beta e^{-bt}$ を用いて計算したものである(各定数の決定法は後述する)。この計算によって求めた2つの曲線の和は実測値とほぼ一致する。**図-3**の鎖線と点線を比較してわ

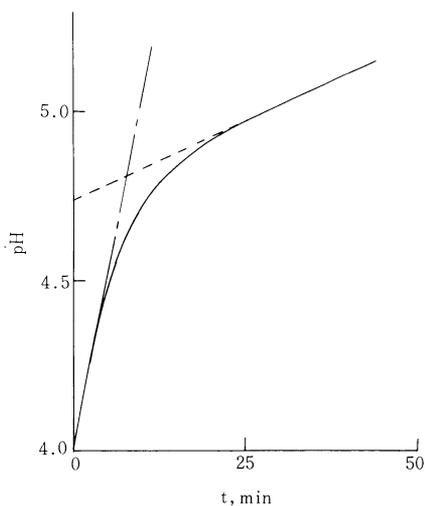


図-1 100mlの水に0.877gの岩石試料を添加したときの水のpHの経時変化

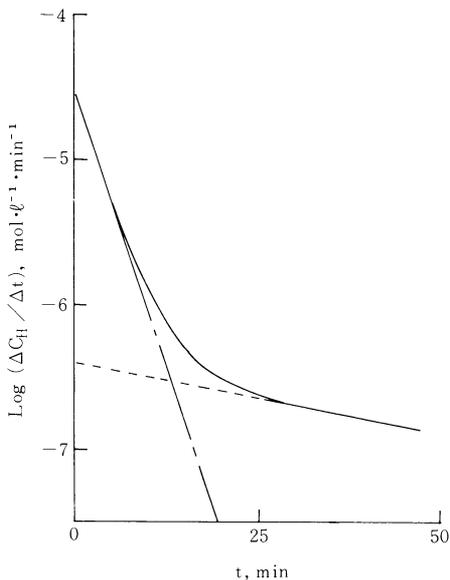


図-2 100mlの水に0.877gの岩石試料を添加したときの水素イオン濃度の変化速度 $\Delta C_H / \Delta t$ の経時変化

かるように、反応初期における水素イオン濃度の変化は、主として(1)式の第1項に依存しているが、この項は急速に消滅して、25分を経過した後は第2項のみに依存している。これは $a > b > 0$ であるので、反応初期においては、 e^{-bt} はほとんど変化せず、 $C_H(t)$ の変化は主として e^{-at} の変化に依存するからである。しかし、

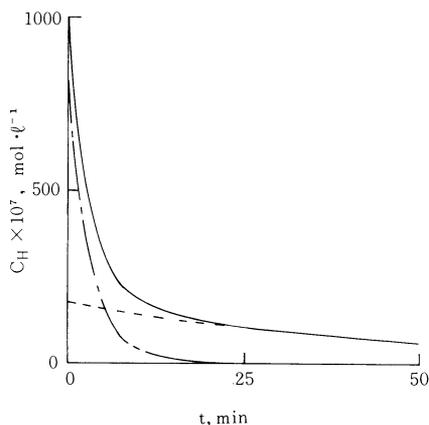


図-3 100mlの水に0.877gの岩石試料を添加したときの水素イオン濃度 C_H の経時変化。実線は実測値で、鎖線および点線はそれぞれ $C_H(0)ae^{-at}$ および $C_H(0)\beta e^{-bt}$ より計算されたものである。 $\alpha=0.82$ 、 $\beta=0.18$ 、 $a=35.7 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 、 $b=1.92 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 。

e^{-at} は急速に消滅し、かなりの時間が経過すると $C_H(t)$ は e^{-bt} のみに従って変化する。以上のことから、反応時間がかかなり経過したときの水素イオン濃度およびpHは、(4)および(5)式で近似される。

$$C_H(t) = C_H(0)\beta e^{-bt} \tag{4}$$

$$pH(t) = pH(0) - \log\beta + \frac{b}{\ln 10}t \tag{5}$$

(5)式より、定数 b の値は 図-1 の点線で示した直線の傾きから求めることができる。また、この直線を、 $t=0$ に外挿したときのpHの値は $[pH(0) - \log\beta]$ の値に等しいので、この切片と $pH(0)$ の間隔より β の値を求めることができる。さらに、 α の値も(3)式より、 β の値を用いて求められる。次に、反応初期における水素イオン濃度の測定値から、 $C_H(0)\beta e^{-bt}$ の成分を除いた残りの値の対数をとると、この対数值-時間曲線は直線となる。この直線の傾きから、定数 a の値が決定できる。

水の量を一定 (100 ml) とし、岩石の量を変化させ pH-時間曲線を測定した結果の一部を 図-4 に示す。また、前述の方法を用いて、これらのpH-時間曲線から求めた、岩石試料の各々の添加量に対応する実験式(1)の各定数の値を表3に示す。

3.2 岩石から溶出した化学成分

50 g の試料を25℃、1 l の水に添加する。ただちに過塩素酸を加えて、水のpHを約4に調節し、窒素ガスを吹き込みながら激しく攪拌した。水のpHが約7に達したとき、再び過塩素酸を加え、pHを4とした。この操作を20回繰り返した後、ガラスフィルターを用いてろ過した。ろ液中の化学種を分析し、岩石からの溶出化学成分とした。この結果を表4に示す。

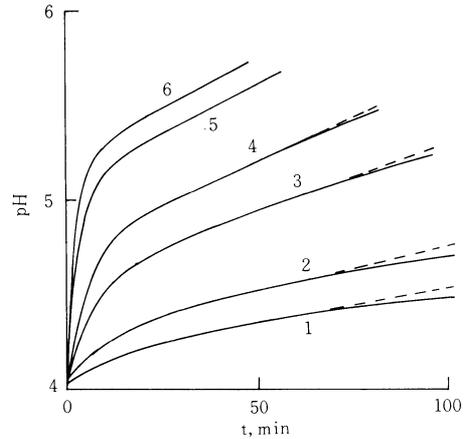


図-4 岩石試料の添加量を変化させたときの、100mlの水のpHの経時変化。添加量(g)：1-0.111, 2-0.177, 3-0.435, 4-0.877, 5-1.919, 6-2.446。

3.3 岩石を添加した水のpH滴定

1.0および5.0 g の岩石試料を添加した水のpH滴定を窒素雰囲気下で自動滴定装置を用いて行なった³⁾。試料溶液に水酸化ナトリウムを加え水のpHを10.5とし、0.01 mol/l の過塩素酸をpH2.5まで種々の滴下速度で滴下した。それぞれの結果は、同じ条件で行なった岩石試料を含まない水のpH滴定の結果とほぼ同じであり、滴定曲線上に緩衝領域を示す部分は認められなかった。

4. 考 察

4.1 水と岩石の反応による水のpH変化の反応機構

表4に示すように、岩石を構成する各鉱物から水に溶出した主要化学成分は Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} および H_4SiO_4 である。水相のpHの上昇は、これらの化

表3 実験式(1)の各定数の値

Sample g	$\frac{A}{V} \times 10^{-2} m^{-1}$	α	β	$a \times 10^2 min^{-1}$	$b \times 10^2 min^{-1}$
0.111	0.216	0.40	0.60	9.2	0.80
0.177	0.346	0.30	0.70	15.2	1.25
0.288	0.562	0.49	0.51	19.6	1.42
0.435	0.848	0.67	0.33	22.6	1.85
0.553	1.08	0.78	0.22	20.6	1.92
0.825	1.61	0.88	0.12	25.0	2.00
0.877	1.71	0.82	0.18	35.7	1.92
1.321	2.58	0.88	0.12	49.4	2.50
1.483	2.89	0.89	0.11	58.7	2.27
1.786	3.48	0.88	0.12	65.2	2.56
1.919	3.74	0.95	0.052	74.3	2.56
2.278	4.44	0.92	0.083	71.0	2.38
2.446	4.77	0.94	0.059	86.5	2.56

表4 岩石より溶出した化学成分

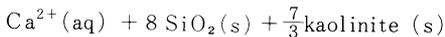
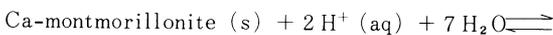
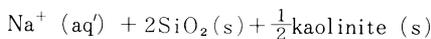
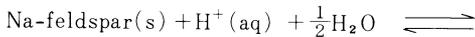
Dissolved species	Concentration x10 ⁻⁵ mol/l
Na ⁺	30
K ⁺	5.7
Mg ²⁺	42
Ca ²⁺	37
Al ³⁺	2.7
H ₄ SiO ₄	7.8

Na⁺, K⁺は炎光光度法, H₄SiO₄は吸光光度法, 他の成分は原子吸光法により分析した。

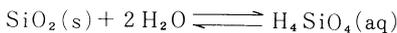
化学成分の溶出によることを示している。通常の岩石を構成している鉱物と水との化学反応は、鉱物と水中の水素イオンとの反応であるとみなせば、次に示す3つの反応に分類できる。

4.1.1 2次鉱物への変化(i)

長石 (feldspars) や粘土鉱物 (clay minerals) は風化の過程で水と反応してカオリナイト (kaolinite) や他の2次鉱物, 例えばギブサイト (gibbsite), スメクタイト (smectites) やハロイサイト (hallogisite) など, に変化する⁴⁾。一例を挙げると,



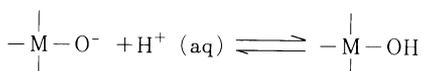
ここで SiO₂(s) は石英あるいは無定形シリカで、一部は水と反応して、溶解する。



水に溶解したシリカは、pH 7 以下では、未解離のオルソケイ酸 H₄SiO₄ として存在するので、本実験条件下 (pH < 6) では酸・塩基反応は伴わない⁵⁾。

4.1.2 水に接している鉱物表面における水素イオン交換反応 (ii)

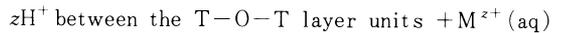
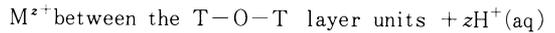
大部分の鉱物は酸素化合物である。電子価の満たされていない鉱物表面の酸素原子は負の電荷を帯びており、これが水相の水素イオンとの間で交換反応を行なう⁴⁾。



ここで、MはSi, Al, FeあるいはSのような原子である。

4.1.3 層状構造間にはさまれた陽イオンと水相の水素イオンとの交換反応 (iii)

粘土鉱物は積み重なった多層構造をもった、ケイ酸アルミニウムあるいはケイ酸マグネシウムなどの結晶である。この層状構造の間にはさまれた陽イオンが水相の水素イオンや陽イオンと交換反応を行なうため、いくつかの粘土鉱物は大きい陽イオン交換容量を有する⁶⁾。例えば、モンモリロナイト (montmorillonite) は3層の単位 (正八面体 (O) のアルミニウム層と上下2つの正四面体 (T) のケイ素の層で構成されている単位, T-O-T層) が陽イオンや水を介して、静電力や水素結合によりゆるく保持されており、この3層の単位が積み重なった構造をもっている⁷⁾。この3層の間にはさまれた陽イオンが水中の水素イオン (H₃O⁺) と交換反応を行なう。



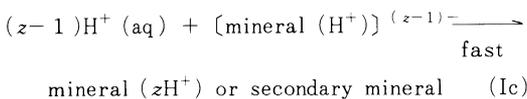
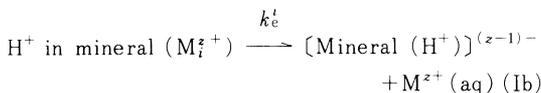
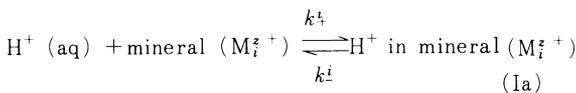
以上のように分類された3つの化学反応を速度論的観点より考えた場合、反応速度はおそらく、反応(ii) > 反応(iii) > 反応(i)の順であろう。特に、反応(ii)に分類されるものは極めて速く、おそらく水中の水素イオンの拡散が律速となり、本研究における実験方法ではこの反応速度を測定することは不可能であろう。しかし、岩石試料を含む水のpH滴定曲線にはpH緩衝領域が特に認められないことから、この反応による水素イオン濃度の変化は極めて小さいものと思われる。いずれにしても、水相の水素イオン濃度の変化は、水中の水素イオンと岩石を構成している鉱物中の陽イオンとの間で行なわれる、陽イオン交換反応によって説明できる。

一方、水と鉱物との化学反応の速度論的研究はここ10年来特に注目されている。Wollast⁸⁾やLuce⁹⁾らはK-長石やMg-シリカの水への溶出速度を測定し、鉱物相における物質移動が律速であるとして、物質の拡散式に基づく溶出速度式を提案した。この速度式は、Hegelson¹⁰⁾, Luce⁹⁾, SerierとWoodford¹¹⁾, Maynard¹²⁾やDayal¹³⁾らによる長石、Mg-シリカや粘土鉱物の水への溶出速度の研究に応用された。しかし、Lerman¹⁴⁾やLagache¹⁵⁾らはシリカやアルカリ長石の水への溶出速度は、鉱物相内の物質移動が律速である反応機構では説明できないことを示した。さらに、HoldrenやBerner^{16), 17)}は長石の表面状態とその化学組成の測定結果

より、この鉱物の水への溶出速度は鉱物表面の化学反応が律速であると提案した。ここ1、2年の間に、鉱物相内の物質移動が律速であるとする反応機構は誤りであるとされ、鉱物表面の化学反応が律速であるとする考え方が支配的となってきた。本研究で行なわれた岩石と水の反応による水素イオン濃度の動的変化も Wollast⁸⁾やLuce⁹⁾らによって提案された速度式では説明できない。以下、岩石表面における化学反応が律速であるものと仮定して、水素イオン濃度の経時変化を表わす式を理論的に求め、実験式との関係を検討する。

4.2 水素イオン濃度の経時変化を表わす理論式

Flederickson¹⁸⁾は水によるNa-長石(albite)の風化に関して、次のような反応機構を提案した。水相の水素イオンがアルバイト表面の結晶格子内に侵入し、結晶格子の電気的中性が攪乱され、格子内のナトリウムイオンが水相に追い出される。本研究においても、これと同じような機構によって、岩石を構成する鉱物内の陽イオンが水相の水素イオンと交換反応を行なうものとする。 (Ia) から (Ic) に示すような反応機構が考えられる。



(Ia) に示すように、水と接している鉱物表面の結晶格子内に水素イオンが侵入する。この反応は可逆であり、 k_+ は水素イオンが水相から鉱物表面の結晶格子内に侵入する速度定数で、 k_i はこの逆反応の速度定数である。次に、(Ib) に示すように、結晶格子内に侵入した水素イオンと陽イオンとの間で交換反応が起こり、静電的反発力により陽イオンが水相に追い出される。 k_e はこの交換反応速度定数である。陽イオンが2価以上の電荷を有する場合には、水素イオンとの交換反応後、結晶格子は負電荷を帯びる。(Ic) に示すように、これはさらに侵入した水素イオンにより中和されて、陽イオン交換生成物に変化する。この過程は正・負の静電的相互作用により加速されて、反応過程 (Ia) および (Ib) より極めて速いものであろう。

いま、(Ia) の右方向の過程は水相の水素イオン濃度、また左方向の過程は鉱物表面に侵入した水素イオンのモル数に対して、それぞれ1次であるとし、さらに(Ib)の過程は鉱物表面の陽イオンと侵入した水素イオンのそれぞれのモル数に対して、1次であるとする。反応時間 t において、ある鉱物の表面に侵入した水素イオンの単位表面当りのモル数を $D_H^i(t)$ 、単位表面に含まれる陽イオンのモル数を $D_M^i(t)$ 、水相の水素イオン濃度を $C_H(t)$ とすると、 $D_M^i(t)$ の変化速度は次式で与えられる。

$$\frac{d}{dt} D_H^i(t) = k_+^i C_H(t) - k_i^i D_H^i(t) - k_e^i D_H^i(t) D_M^i(t) \quad (6)$$

Holdren と Berner^{16,17)}が長石と水との反応に関して指摘したように、本実験で用いた岩石を構成する鉱物についても、陽イオン交換生成物が鉱物表面から取り除かれ、水中に無定形・不溶性の物質として、コロイドの形で存在するとすれば、 $D_M^i(t)$ は一定となり、(6)式は(7)式に変形される。

$$\frac{d}{dt} D_H^i(t) = k_+^i C_H(t) - (k_i^i + k_e^i) D_H^i(t) \quad (7)$$

ただし

$$k_e^i = k_e^i D_M^i(t) \quad (8)$$

岩石全体のみかけの表面積 A のうち、ある鉱物の占めるみかけの表面積を A_i とすると、岩石表面すべてに侵入した水素イオンのモル数の経時変化は、岩石を構成しているすべての鉱物についての(7)式の総和として、次式で与えられる。

$$\frac{d}{dt} \sum A_i D_H^i(t) = \sum k_+^i A_i C_H(t) - \sum (k_i^i + k_e^i) A_i D_H^i(t) \quad (9)$$

$D_H(t)$ 、 k_+ 、 k_i および k_e^i を平均値として、次のように定義すると、

$$D_H(t) = \frac{\sum A_i D_H^i(t)}{\sum A_i} \quad k_+ = \frac{\sum k_+^i A_i}{\sum A_i} \quad (10)$$

$$k_i = \frac{\sum k_i^i A_i D_H^i(t)}{\sum A_i D_H^i(t)} \quad k_e^i = \frac{\sum k_e^i A_i D_H^i(t)}{\sum A_i D_H^i(t)}$$

(9)式は(11)式のように簡略化される。

$$\frac{d}{dt} D_H(t) = k_+ C_H(t) - (k_i + k_e^i) D_H(t) \quad (11)$$

鉱物から溶出した陽イオン M_i^{z+} の濃度を $C_M^i(t)$ とすると、この陽イオンの濃度変化の速度は (Ib) の反応過程より、次式で与えられる。

$$\frac{d}{dt} C_M^i(t) = \frac{A_i}{V} k_e^i D_H^i(t) D_M^i(t) \quad (12)$$

添字*i*は溶出した陽イオンが同種であっても、元の鉱物の種類が異なれば、異なる番号が付けられる。すべての鉱物から溶出した各陽イオンの濃度の総和を $C_M(t)$ と定義すると、(6)式から(11)式を導いた方法と同様にして、(13)式が得られる。

$$\frac{d}{dt} C_M(t) = \frac{A}{V} k'_e D_H(t) \quad (13)$$

次に、水-岩石系全体の電気的中性の原理が保たれなければならないので、次式が成立する。

$$C_H(t) + Z C_M(t) + \frac{A}{V} D_H(t) = C_{OH}(t) + C_X(t) \quad (14)$$

上式において、*Z*は溶出した陽イオンの平均電荷で、次のように示される。

$$Z = \frac{\sum Z_i C_M^i(t)}{\sum C_M^i(t)} \quad (15)$$

また、 $C_X(t)$ は最初にpHを調節するために加えた酸HXからの陰イオン X^- の濃度である。さらに、水相の水素イオン濃度と水酸イオン濃度には次の関係がある。

$$C_H(t) C_{OH}(t) = K_W \quad (16)$$

K_W は水のイオン積である。

酸性領域 [$C_H(t) \gg C_{OH}(t)$] であることおよび陰イオン X^- は反応に関与しないこと [$C_X(t) = \text{一定}$] の条件の下で、線型連立微分方程式(11)、(13)および(14)を解くことによって、関数 $C_H(t)$ は(17)式で与えられる(付録参照)。

$$C_H(t) = C_H(0) \left(\frac{a-c}{a-b} e^{-at} + \frac{c-b}{a-b} e^{-bt} \right) \quad (17)$$

(17)式において、*a*, *b*, *c*は定数で近似的に次式で与えられる。

$$a = \frac{A}{V} k_+ + k_- + k'_e - \frac{\frac{A}{V} k_+}{k_+ + k_- + k'_e} z k'_e \quad (18)$$

$$b = \frac{\frac{A}{V} k_+}{k_+ + k_- + k'_e} z k'_e \quad (19)$$

$$c = k_- + k'_e \quad (20)$$

したがって、 α および β を次のように定義すれば、

$$\alpha = \frac{a-c}{a-b} \quad (21)$$

$$\beta = \frac{c-b}{a-b}$$

理論式(17)は実験式(1)と同じ形になり、しかも、条件式(3)も満足している。(17)式で示されるような型の速度式は種々の化学反応においてよく用いられるもので、化学反応がある中間体を経て進行する場合に適用されている¹⁹⁾。

4.3 速度定数の決定

数値計算においてはS I単位を用いた。すなわち、 $C(t)$ は $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $D(t)$ は $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ で表われ、速度定数 k_+ , k_- , k'_e はそれぞれ、 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, s^{-1} および s^{-1}

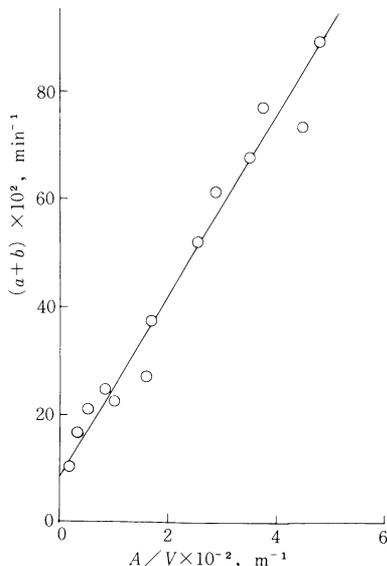


図-5 岩石の表面積と水の容量との比*A/V*に対する定数*a*および*b*の依存性

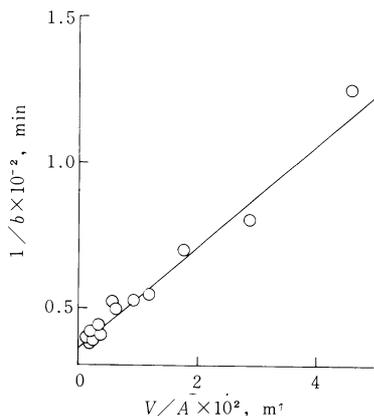


図-6 水の容量と岩石の表面積との比*V/A*に対する定数*b*の依存性

で表わされる。(18)式および(19)式の両辺を加えると、次式が得られる。

$$a + b = \frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e \quad (22)$$

したがって、実験的に求められた定数 a および b の和は、岩石のみかけの表面積と水の容積との比 A/V と比例関係にあることが予想される。表3に示してある数値を用いて、 $a + b$ と A/V との関係を図-5に示す。この直線の傾きより、 $k_+ = 2.8 \times 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ また直線部分を $A/V = 0$ に外挿した切片から、 $k_- + k'_e = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ が得られた。一方、(19)式の両辺の逆数を取り、変形すると次式が得られる。

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{zk'_e} + \frac{V}{A} \frac{k_- + k'_e}{k_+} \frac{1}{zk'_e} \quad (23)$$

図-6に $1/b$ と V/A との関係を示す。この直線の切片より、 $Zk'_e = 4.5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ が得られた。表4に示す各種の溶出したイオンの濃度を(15)式に代入して、 $Z = +1.7$ が得られた。このようにして得られた、 $k_- + k'_e$ 、 Zk'_e および Z の値より、 $k_- = 1.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ および $k'_e = 2.6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ が得られた。

一方、実験式(1)に示されている定数 a および β は速度定数 k_+ 、 k_- および k'_e との間に(18)から(21)式に示すような関係がある。この関係を検討するため、前述の方法によって求められた Z 、 k_+ 、 k_- および k'_e の値を用いて、各 A/V の値に対応する各定数 a 、 b および c の値を(18)から(20)式を用いて計算し、表3に示された a および β の実験値との関係を検討した。図-7に各 A/V に対応する α と $(a-c)/(a-b)$ および β と $(c-b)/(a-b)$ の関係を示す。この図に見られるように、かなりのバラツ

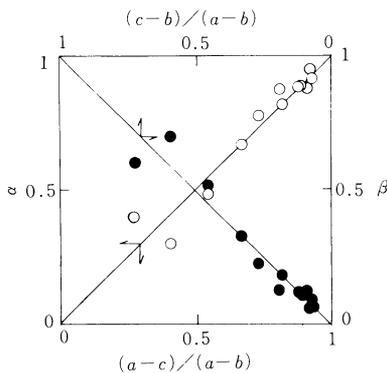


図-7 α と $(a-c)/(a-b)$ および β と $(c-b)/(a-b)$ の関係

キが認められるが、いずれも傾き1の直線関係にあり、(21)式で示す関係が成立することを示している。

4.5 水素イオン濃度の経時変化を表わす理論式の導入過程およびこの式の応用における問題点

反応機構(Ia)から(Ic)に基づいて導いた速度式(17)によって、実験式(1)を説明することができる。しかしながら、この式の導入過程において、不明確な点がいくつか挙げられる。また、この式を天然水と岩石との反応に応用する場合にも注意すべき点がある。以下、これらの点について考察する。

一般に、岩石は多数の鉱物で構成される不均一な混合物である。今回試料として用いた岩石は石英、長石、粘土鉱物およびパイライト(pyrite)を主な鉱物成分として含んでいる。このような混合物に対して、(9)式で示すように、各々の鉱物に対する速度式(7)の加成性が成立するものかどうか。また、(6)式における $D_{\text{eff}}(t) = \text{一定}$ および(10)式に示す各関係式が成立するためには、各鉱物表面が均一に反応し、その鉱物表面が常に更新されなければならない。さらに、各鉱物の全表面積に占める割合 A_i/A が反応中一定でなければならない。しかし、実際には、ある鉱物の選択的反応や陽イオン交換反応生成物による元の鉱物表面の被覆が考えられ、前述した各条件が満たされることについては疑問が残る。図-4に認められるように、試料の添加量が少なくなるほど、反応時間が長くなり、実測値は点線よりも負の方向にずれ、実験式や理論式で予想されるpH上昇よりも低下している。これはある鉱物の選択的反応や反応生成物による鉱物表面の被覆が原因の一つとして挙げられよう。

一般に、鉱物と水の化学反応速度に関する基礎的研究においては、 $100 \mu\text{m}$ 程度の粒径をもつ試料が用いられる。⁸⁻¹⁷⁾これは、攪拌により試料を水中に一樣に浮遊させ、水相の化学種の物質移動(拡散)が反応系に影響を与えない様にするためである。しかし、碎石の洗浄や自然界の岩石・土壌と水との反応においては、岩石・土壌の粒径・形状およびその分布がいろいろと異なる。さらに、攪拌も十分でないので、水相の化学種の拡散が問題となるであろう。粒径・形状およびその分布が異なる場合の反応速度の詳細な検討は今回行なわなかったが、攪拌が十分行なわれた場合には、粒径や形状が異なっても図-4に見られるようなpH-時間曲線が得られ、(Ia)から(Ic)の機構で化学反応が進行することが予想された。したがって、粒径分布を測定し試料の比表面積が求められれば²⁰⁾攪拌が十分な

条件下において理論式(17)の適用が可能であろう。この場合、問題となるのは、粒度の測定法および測定条件によって、その結果が異なることである。したがって、同じ測定法および測定条件で試料の粒度および比表面積を求め、これに対応する速度定数 k_+ 、 k_- および k'_e を求めておく必要がある。これらの点に関しては、現在検討中である。

2.446 gの試料を添加し、pHの経時変化をpH8.5付近まで記録した。図-8に示すように、pHが6以上になると、それまで直線的に上昇していたpHの上昇率は増加しはじめ、pH7で最大となり、それ以上では上昇率は低下しはじめる。このようにpH6以上での現象は、理論式(17)では説明できない。これは(17)式が、 $C_H(t) \gg C_{OH}(t)$ の条件下で(14)式中の $C_{OH}(t)$ が無視できるものとして、導かれたことに起因していると思われる。したがって、pH6以上で適用可能な式は、線形連立方程式(11)、(13)および(14)式に水のイオン積(16)を加えて、解を求めなければならない。しかし、この場合、系が極めて複雑となり、今回この方程式を解くことは困難であった。

最後に、本実験では窒素ガス雰囲気下で岩石と純水の反応が行なわれたものであり、速度式(17)の適用にあたっては特に注意を要する。緒言で述べたように、天然水のpHは鉱物-水-大気間の化学反応によって決定される。大気からの CO_2 の溶解、さらに天然水にはpH緩衝を示す化学成分、例えば H_4SiO_4 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 HCO_3^- などが含まれている。また、酸素の存在下では、今回用いた岩石のようにパイライトを含んでいる場合

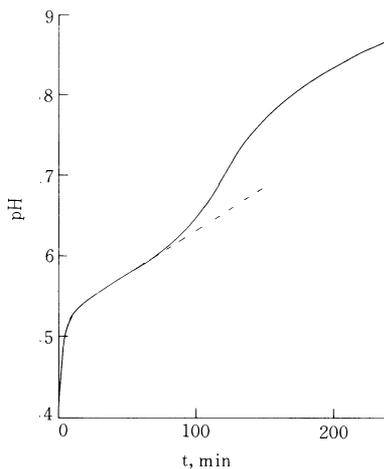


図-8 100mlの水に岩石試料2.446 gを添加したときの水のpHの経時変化

には、 Fe^{2+} と SO_4^{2-} が溶出する。この Fe^{2+} が酸化され、生成した Fe^{3+} が加水分解を起こしてpHの低下を引き起こす。なお、窒素ガスの代りに酸素ガスを吹き込みながらpHの経時変化を測定したが、窒素ガスの場合とほぼ同じpH-時間曲線が得られ、本試料においてはパイライト溶解による影響は特に認められなかった。

5. むすび

本研究は水と岩石の反応による水のpHの動的変化を定量的に検討するとともに、その反応機構を明らかにすることが目的であった。反応の律速過程を水と接している鉱物表面の結晶格子内における陽イオン交換であるとする反応機構に基づくpHの経時変化の理論式は実験式と一致した。しかし、この式の導入過程には不明確な点がいくつか挙げられ、今後の検討を要する。

一方、砕石工場における砕石の洗浄水のpHの低下については、水と岩石の反応によるものではなく、他の原因であることがわかった。この洗浄水は工場内の湧水を用いているが、この水にはもともと多量の Fe^{2+} が含まれている。おそらく、洗浄の際の空気接触により Fe^{2+} が酸化されることが主な原因であろう。

6. 付 録

酸性領域 ($pH < 6$) では $C_{OH}(t)$ は $C_H(t)$ と比較して無視できる。また、陰イオン X^- が反応に関与しないならば、 $C_X(t)$ は一定となり、最初に加えた酸の濃度 $C_H(0)$ に等しいので、(14)式は次のように書き直すことができる。

$$C_H(t) + ZC_M(t) + \frac{A}{V}D_H(t) = C_H(0) \quad (A1)$$

ここで、関数 $f(t)$ のラプラス変換を次のように定義

$$\bar{f}(s) = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt \quad (A2)$$

すると、初期条件 $C_M(0) = 0$ および $D_H(0) = 0$ のもとに、式(11)、(13)および(A1)は、それぞれ次のように変換される。

$$s\bar{D}_H(s) = k_+\bar{C}_H(s) - (k_- + k'_e)\bar{D}_H(s) \quad (A3)$$

$$s\bar{C}_M(s) = \frac{A}{V}k'_e\bar{D}_H(s) \quad (A4)$$

$$\bar{C}_H(s) + Z\bar{C}_M(s) + \frac{A}{V}\bar{D}_H(s) = \frac{\bar{C}_H(0)}{s} \quad (A5)$$

連立方程式 (A 3) から (A 5) より, $\bar{C}_H(s)$ は次の式で与えられる.

$$\bar{C}_H(s) = \frac{C_H(0)(s+k_-+k'_e)}{s^2 + \left(\frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e\right)s + \frac{A}{V}k_+ \cdot Zk'_e} \quad (\text{A6})$$

ここで, $-a$ および $-b$ を 2 次方程式 (A 7) の根とし,

$$s^2 + \left(\frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e\right)s + \frac{A}{V}k_+ \cdot Zk'_e = 0 \quad (\text{A7})$$

c を (20) 式のように定義すると, (A 6) 式は次のように書き変えられる.

$$\bar{C}_H(s) = \frac{C_H(0)(s+c)}{(s+a)(s+b)} \quad (\text{A8})$$

(A 8) 式をラプラス逆変換すると (17) 式が得られる.²⁰⁾ 一方, 方程式 (A 7) の根は次のように与えられる.

$$2a \text{ or } 2b = \frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e \pm \left[\left(\frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e\right)^2 - 4\frac{A}{V}k_+ \cdot Zk'_e \right]^{1/2} \quad (\text{A9})$$

$$= \left(\frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e\right)$$

$$\left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{4\frac{A}{V}k_+ \cdot Zk'_e}{\left(\frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e\right)^2} \right]^{1/2} \right\}$$

いま, 実験的に次の関係が満たされれば, (A 9) 式の

$$\frac{2\left[\frac{A}{V}k_+ \cdot Zk'_e\right]^{1/2}}{\frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e} < 0.5 \quad (\text{A10})$$

平方根の項をテイラー展開し, その第 2 次以上の項を無視すれば, a および b は数値誤差 6% 以内で, 近似的に (A 11) 式で与えられる. (A 11) 式より, (18) および

$$2a \text{ or } 2b = \left(\frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e\right) \left\{ 1 \pm \left[1 - \frac{2\frac{A}{V}k_+ \cdot Zk'_e}{\left(\frac{A}{V}k_+ + k_- + k'_e\right)^2} \right] \right\} \quad (\text{A11})$$

(19) 式が得られる.

参考文献

- 1) 村上定暉, 松崎浩司, 吉野 隆: 水処理技術, **21**, 123 (1980).
- 2) T. Yoshino, S. Murakami, H. Takesue, A. Ito: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1015 (1979).
- 3) T. Yoshino, S. Murakami, M. Kagawa, T. Araragi: *Talanta*, **21**, 79 (1974).
- 4) W. Stumm, J. J. Morgan: "Aquatic Chemistry," Wiley, New York (1970), Chapter 8.
- 5) C. F. Bates, Jr., R. E. Mesmer: "The Hydrolysis of Cations," Wiley, New York (1976), 2nd Ed., p. 336.
- 6) F. J. Pettijohn: "Sedimentary Rocks," Harper & Row, New York (1975), 3rd Ed., p. 268.
- 7) C. S. Hurlbut, Jr., C. Klein: "Manual of Mineralogy," Wiley, New York (1977), 19th Ed., p. 391.
- 8) R. Wollast: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 635 (1967).
- 9) R. W. Luce, R. W. Bartlett, G. A. Parks: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**, 35 (1972).
- 10) H. C. Helgeson: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 421 (1971).
- 11) R. Siever, N. Woodford: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1851 (1973).
- 12) J. B. Maynard: *Amer. J. Sci.*, **275**, 1028 (1975).
- 13) R. Dayal: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 135 (1977).
- 14) A. Lerman, F. T. Mackenzie, O. P. Bricker: *Earth Planet Sci. Lett.*, **25**, 82 (1975).
- 15) M. Lagache: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 157 (1976).
- 16) G. R. Holdren, Jr., R. A. Berner: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1161 (1979).
- 17) R. A. Berner, G. R. Holdren, Jr.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1173 (1979).
- 18) A. F. Frederickson: *Bull. Geol. Soc. Amer.*, **62**, 221 (1951).
- 19) A. A. Frost, R. G. Pearson: "Kinetics and Mechanism," Wiley, New York (1961), 2nd Ed., Chapter 8.
- 20) たとえば, 化学工学協会編: "化学工学便覧" 丸善 (1978), 13 章. 粉体工学研究会編: "粒度測定技術," 日刊工業新聞社 (1975). 三輪茂雄: "粉体工学," 朝倉書店 (1972).
- 21) L. A. Pipes, L. R. Harvill: "Applied Mathematics for Engineers and Physicists," MacGraw-Hill, New York (1970), 3rd. Ed., p. 767.

(受付 55. 12. 8)