J. Jpn. Soc. Soil Phys.
土壌の物理性
No. 138 p.13 ～ 20 (2018)

土壌鉱物による微量元素吸着挙動の予測

福士圭介 [1]

Prediction of adsorption behavior of trace elements on soil minerals

Keisuke FUKUSHI[1]

Abstract: The term “adsorption” represents the accumulation of dissolved species on mineral surfaces or the removal of dissolved species on existing minerals. When the minerals are added to the solutions with trace elements, certain amounts of trace elements are removed by the minerals while rests of trace elements are remained in the solutions. Researchers, who are interested in the adsorption of trace metals on minerals, desire to understand and predict the adsorption behavior, quantitatively. In this paper, I review the methodologies to model the adsorption behaviors.

Key Words：adsorption, distribution coefficients, Langmuir model, surface complexation modeling

1. はじめに

吸着とは物質表面への溶存物質の濃集ということができる．あるいは，もともと存在している固体物質による溶存物質の除去ということもできる．Fig. 1 に鉱物による微量元素吸着の概念図を示す．微量元素の含まれる溶液中に鉱物が添加されると，溶液中の微量元素は鉱物表面に集まり，水中からは除去される．一方，すべての微量元素が完全に鉱物に除去されることはなく，幾分かの微量元素は溶液中に残る．たくさんの微量元素が溶液に残る場合は，鉱物の吸着能力は低いといえ，ほとんど残らない場合は，鉱物の吸着能力が高いということができる．自然界における鉱物による微量元素の吸着に興味をもつ我々は，どのくらい水中に存在した微量元素が鉱物により除去されるのかを定量的に理解したいと考える．本稿ではそのために必要な吸着挙動の評価・予測方法を紹介する．

2. 分配係数

最もシンプルな吸着挙動の予測方法は分配係数（K_d）である（福士, 2008）．K_d は吸着した微量元素濃度を溶存している微量元素濃度で割ることによって算出される:

$$K_d = \frac{\text{吸着微量元素濃度}}{\text{溶液中の微量元素濃度}} \quad (1)$$

1 L の水溶液に 12 粒の微量元素（現実的な濃度ではないが説明のためと思ってご容赦ください）がとけていたとする（Fig. 1a）．ここに鉱物 A が 1 g 添加されることにより，8 粒が鉱物に吸着し，4 粒が水に残ったとする（Fig. 1b）．この場合鉱物 A の K_d は吸着した微量元素濃度を水に残る微量元素濃度で割ることで 2 L g^{-1} と求まる．より吸着能力が高い場合，分配係数は大きな値になる．逆に吸着能力が低い場合，分配係数は小さな値となる．

分配係数の測定方法は簡単である．微量元素を含む溶液に鉱物を添加し，吸着平衡に達するまで反応させる．反応後，固液分離を行い，ろ液の微量元素濃度を測定する．最初に含まれていた微量元素濃度と，ろ液に残った微量元素濃度の差は吸着した微量元素量に相当する．吸着した微量元素量を添加した鉱物単位質量当たりに規格化すると吸着微量元素濃度が求まる．見積もった吸着微量元素濃度と溶液に残る微量元素濃度から（1）式に基づいて K_d を算出できる．K_d が見積もられたなら，（1）式が示すように，溶液中の平衡微量元素濃度から吸着した微量元素濃度を予測できる．あるいは，微量元素の初期濃度が既知であれば，どのように微量元素が固液分配するかを予測できる．

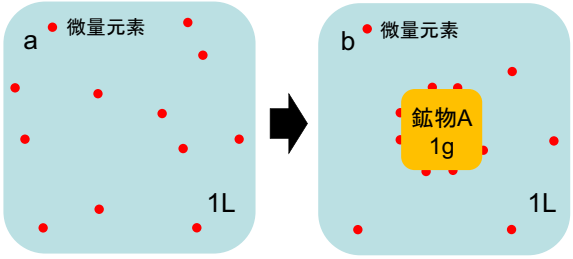


Fig. 1　鉱物による微量元素吸着の概念図．（a）水溶液中に微量元素が溶けている状態．（b）微量元素が溶けた水溶液に鉱物が添加された状態．

[1]Institute of Nature and Environmental Technology, Kanazawa University, Kakuma, Kanazawa, Ishikawa 920-1192 Japan. Corresponding Author: 福士圭介，金沢大学環日本海域環境研究センター．
2018 年 1 月 24 日受稿　2018 年 2 月 13 日受理

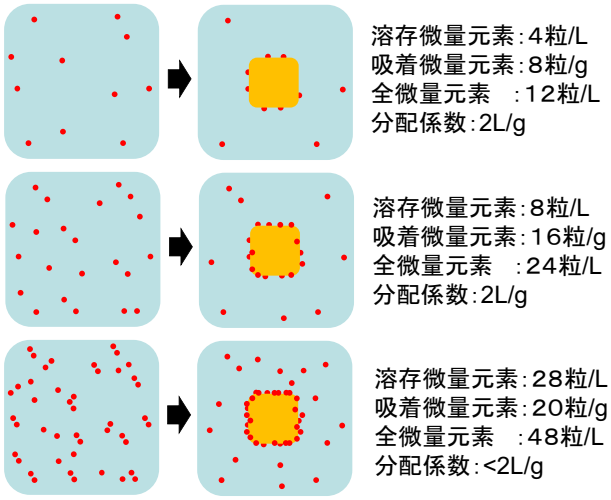


Fig. 2 分配係数の溶質濃度依存性．上図から下図にかけて微量元素濃度が増加していった場合の鉱物への微量元素分配を模式的に示している．

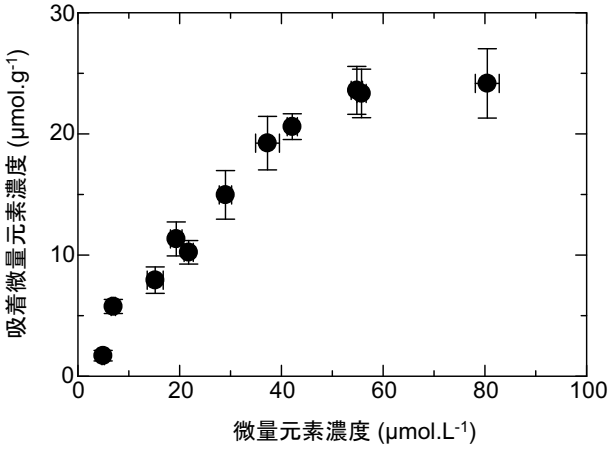


Fig. 3 吸着等温線の例．濃度の低い条件では，溶質濃度の増加対して線形に吸着濃度は増加するが，高濃度条件では吸着は頭打ちに至る．

分配係数は非常に簡便で分かりやすいが，残念なことに予測に利用するには多くの制限がある．吸着は椅子取りゲームである．たとえば，鉱物量が一定で微量元素濃度が徐々に増加していく状況を考えてみよう（Fig. 2）．微量元素濃度が高くなり，鉱物表面の吸着のための席が一杯になってしまうならば，過剰な微量元素は溶液中にとどまることだろう．その際には，低い濃度で得られる分配係数は高い濃度条件における微量元素の分配状態を適切に表現できない．

吸着の濃度依存性を図示したものが Fig. 3 である．この図は横軸が溶液中の平衡微量元素濃度，縦軸が鉱物に吸着した微量元素濃度を示す．このようなにまとめられたデータは吸着等温線と呼ばれ，様々な微量元素濃度で上述した吸着実験を行い，得られた結果をプロットすることによって得られる（福士, 2008）．濃度が低い条件では傾きが一定の直線が得られ，この傾きは分配係数と一致する．しかし濃度が上昇し，吸着のための席がいっぱいとなると低濃度で得られた分配係数からの予測との逸脱が生じる．

3. ラングミュアモデル

ラングミュアモデルを用いると吸着の濃度依存性を適切に説明することができる．鉱物にはある特定数の吸着席があると仮定する．ここで吸着のための席を >S，微量元素を M とすると，吸着の化学反応式は次式により記述できる：

$$>\mathrm{S} + \mathrm{M} = >\mathrm{SM} \tag{2}$$

化学反応式を書くことができると，その平衡濃度の関係は質量作用の法則に基づいて制約される．具体的には反応物の濃度の積を生成物の濃度の積で割ったものは一定の値（平衡定数 K）をとる：

$$K = \frac{\{>\mathrm{SM}\}}{[\mathrm{M}]\{>\mathrm{S}\}} \tag{3}$$

ここで $\{>\mathrm{SM}\}$ と $\{>\mathrm{S}\}$ はそれぞれ微量元素の吸着した席の濃度と未吸着席の濃度，[M] は溶液中の平衡微量元素濃度を示す．次に吸着席の質量均衡を考える．全体の席の数が決まっているなら，微量元素が吸着している席の数と未吸着の席の数の和は全体の席の数に等しい：

$$\text{全席数} = \{>\mathrm{SM}\} + \{>\mathrm{S}\} \tag{4}$$

ここでこの（3）式と（4）式を未吸着席（$\{>\mathrm{S}\}$）に関して一つにまとめると，次式に示すラングミュアモデルの式が得られる：

$$\{>\mathrm{SM}\} = \frac{\text{全席数} \cdot K \cdot [\mathrm{M}]}{1 + K[\mathrm{M}]} \tag{5}$$

(5) 式は，微量元素が吸着した濃度 $\{>\mathrm{SM}\}$ は，溶液中の微量元素濃度 [M] の関数としてあらわされることを示す．つまり実測で得られた吸着等温線データを平衡定数 K と全席数でフィッティングすることにより，実験で認められた微量元素の吸着挙動をパラメータ化できる．もしも独立した方法で全席数を見積もることができていれば，平衡定数 K のみがフィッティングパラメータとなる．分配係数では吸着の濃度依存性は表現できないが，ラングミュアモデルでは様々な濃度条件における微量元素の吸着挙動を予測することできる．しかしながら，ラングミュアモデルもまた，微量元素の鉱物への吸着挙動を予測するうえで制限がある．微量元素の鉱物への吸着は強く水質に依存する．ラングミュアモデルによって得られたパラメータは，特定の水質条件のみに適用可能なパラメータなのである．

4. 表面錯体モデリング

4.1 微量元素吸着の水質依存性

Fig. 4a は結晶性鉄酸化物ゲータイトへのセレン酸吸着等温線データ（Rietra et al., 2001）である．pH の変化により吸着等温線の形状は大きく変化することが確認できる．Fig. 4b は，初期硫酸濃度が一定の条件で pH を変化させた際の吸着割合の変化を示す（Ali and Dzombak, 1996）．なお，pH の変化に対応した吸着データのまとめ方を吸着エッジと呼ぶ．硫酸吸着では，酸性において吸着率が高い一方，アルカリ性では吸着率が低い．また同じ硫酸濃度の実験でも，イオン強度が高いと吸着率が減少する．

Fig. 5 は重要な土壌鉱物といえる低結晶性 Al ケイ酸塩（Low Crystalline Aluminum Silicate: LCAS），結晶性鉄酸化物のゲーサイト（Goethite），低結晶性鉄酸化物の水和鉄酸化物（Hydrous Ferric Oxide: HFO），石英（Qz）への様々な条件における Pb(II) 吸着エッジを示す（Hayes, 1987; Gunneriusson et al., 1994; Chen et al., 2006; Tiberg et al., 2013; Usiyama and Fukushi, 2016）．図中で横軸は pH，縦軸は Pb(II) の吸着率を示す．Pb(II) 吸着はセレン酸や硫酸の吸着挙動とは逆に，pH が低いとほぼ吸着せず，高くなると吸着率が上がる．Fig. 6d と Fig. 6b は LCAS およびゲーサイトに対する Pb(II) 吸着のイオン強度依存性を示す．LCAS ではイオン強度が増加すると，Pb(II) の吸着率は減少する．一方ゲーサイトではイオン強度があがっても吸着率の変化はほとんどない．Pb(II) の吸着挙動は，鉱物種，pH，イオン強度，電解質タイプ，固液比，といったファクターにより複雑に依存する．微量元素吸着の水質依存性を表現できる唯一の方法は表面錯体モデリングである．

4.2 表面錯体モデリングの概要と適用例

吸着の水質依存性を説明できる理論体系は表面錯体モデリング（Surface complexation Modeling: SCM）と呼ばれる（福士, 2008; 福士, 2011）．SCM は鉱物表面で生じる物理化学的素仮定を反映したモデルということができる．ラングミュアモデルでは吸着にあずかる席を単純に吸着席と考えたが，SCM では席を表面官能基として考える．

鉱物は金属原子と酸素原子が規則正しく配列したものと考えることができる．固体結晶が割れると表面が生成する．そこで現れた表面はそれまで満足されていた電荷が満足されない面となる．電荷が満足されない表面が水と接すると，水分子が配位し，水素イオンを再配置することで電荷を中和する．このようにして生成した表面官能基が表面水酸基（>SOH と記述）である．表面水酸基は両性的な働きをすると考えられる．アルカリ性環境に置かれると水溶液中の過剰 OH^- は表面の水素と反応し水を作り脱離し，表面にはマイナスの電荷が生じる：

$$>SOH + OH^- = >SO^- + H_2O \qquad (6)$$

マイナス電荷の表面水酸基には，陽イオンの吸着が好ましく起こる．一方，酸性環境では水中の過剰な水素イオンが表面に配位し，表面は正に帯電する：

$$>SOH + H^+ = >SOH_2^+ \qquad (7)$$

プラス電荷の表面水酸基には，陰イオンの吸着が好ましく起こる．セレン酸イオンや硫酸イオンはアルカリ性では吸着せず（Fig. 4），Pb(II) は酸性では吸着しないという実験結果を示したが（Fig. 5），それは上述のメカニズムによる．なおイオンの吸着様式は大まかに 2 つにわけることができる．一つはイオンが水和したまま電気的に引き寄せられた吸着形態である外圏錯体であり，もう一つは，イオンと直接化学結合を作る吸着形態である内圏錯体である．

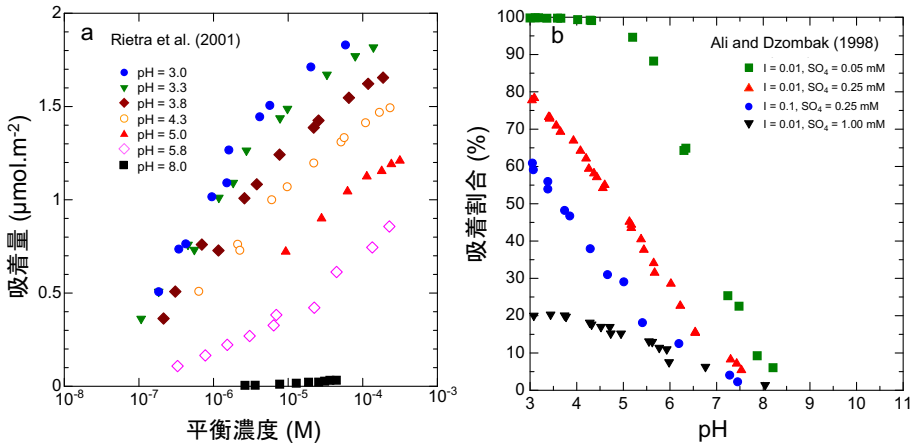


Fig. 4　様々な pH 条件で測定されたセレン酸のゲーサイトへの吸着等温線（Rietra et al., 1999）（a）．様々な初期溶質濃度，イオン強度で得られた硫酸のゲーサイトへの吸着エッジ（Ali and Dzombak, 1998）（b）

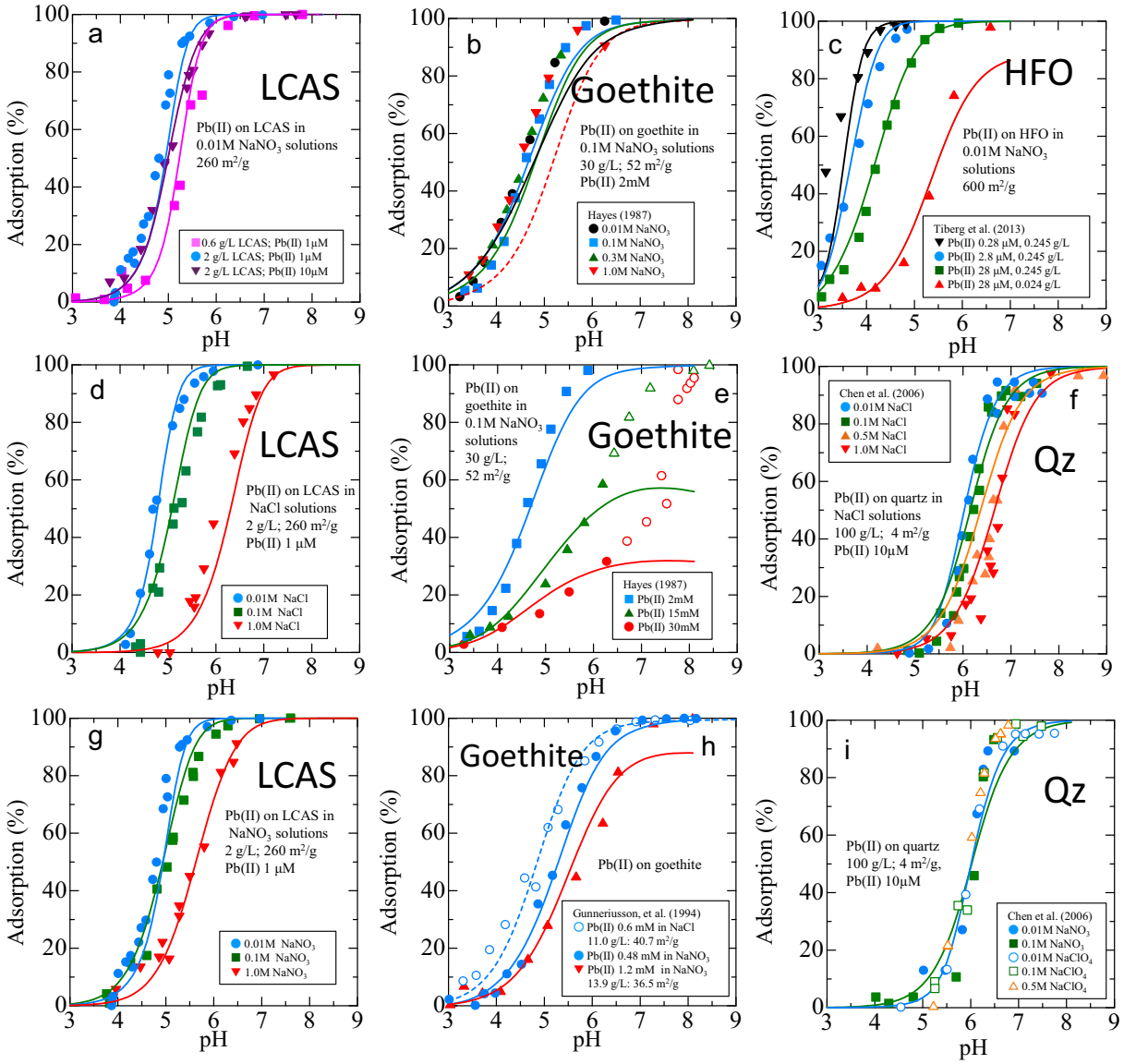


Fig. 5 様々な鉱物種および水質条件における Pb(II) 吸着エッジ（Usiyama and Fukushi, 2016）

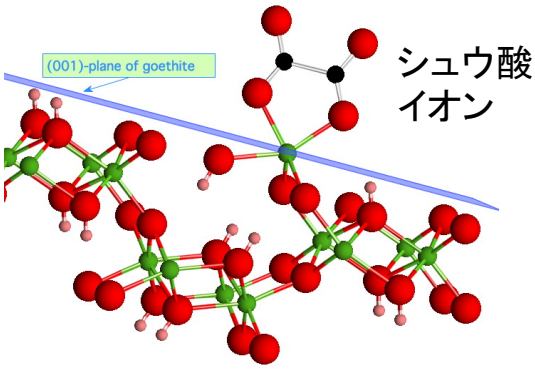


Fig. 6 ゲーサイトに吸着するシュウ酸の表面錯体構造（Sverjensky and Fukushi, 2006b）

SCM では鉱物表面の吸着現象を表面水酸基と溶存種の錯体生成反応として取り扱う．たとえばシュウ酸イオンの鉱物表面（>SOH）への吸着は，Fig. 6 に示す表面錯体をもたらす反応として，次のように反応式を書くことができる：

$$>\mathrm{SOH} + \mathrm{H^+} + \mathrm{C_2O_4^{2-}} = \mathrm{SO_2C_2O_2^-} + \mathrm{H_2O} \qquad (8)$$

ラングミュアモデルと同様に，化学反応式を定式化できると化学平衡論に基づいて，生成物・反応物の濃度を平衡定数に関係づける質量作用の法則の式を導くことできる：

$$K = \frac{a_{\mathrm{SO_2C_2O_2^-}}\, a_{\mathrm{H_2O}}}{a_{>\mathrm{SOH}}\, a_{\mathrm{C_2O_4^{2-}}}\, a_{\mathrm{H^+}}} 10^{\frac{\mathrm{F}(\Delta\psi_r)}{2.303\mathrm{RT}}} \qquad (9)$$

$$K^{\theta}_{>\mathrm{SOPbL}} = \frac{a_{>\mathrm{SOPbL}}\, a_{\mathrm{H}^+}}{a_{>\mathrm{SOH}}\, a_{\mathrm{Pb}^{2+}}\, a_{\mathrm{L}^-}} \tag{10}$$

ここで a_i は種 i の活量を示す．なお通常の化学平衡論には登場しない ψ ファクター（$\Delta\psi_r$）とよばれる項が SCM の質量作用式には入ってくる．この項はイオンがバルク溶液から表面近傍の電界を通って表面に到達するために費やされる仕事量を示す．この質量作用式は，表面錯体の濃度，すなわち吸着した微量元素濃度が表面水酸基の濃度，溶存シュウ酸濃度，pH，そして平衡定数 K の関数であらわされることを示している．SCM では K を決めることにより，任意の水質条件における吸着量を理論的に計算できる．平衡定数 K は実験的に様々な条件で得られた吸着実験データを，(9) 式で回帰することで見積もる．ただし，妥当な値を導くにはかなり幅広い条件の実験データ（吸着等温線や吸着エッジ）を採取し，同時にフィットできる単一の K を探す作業を行う必要がある．

当然ながら，質量作用式はその化学反応式に依存する．つまり化学反応式自体（反応のストイキオメトリー）も表面錯体モデリングのパラメータである．化学反応式は，生成物，つまり表面錯体の組成と電荷によって決められる．表面錯体モデリングには表面錯体構造の情報が必要となり，吸着実験とは独立に分光分析などから推定する必要がある．ここでは分光分析によって認められた表面錯体構造に基づいて，どうやって化学反応式を推定するかを Pb(II) 吸着を例に解説する．これまでに，さまざまな酸化物への Pb(II) 吸着構造に関する X 線吸収分光を用いた分光学的研究が報告されている（Usiyama and Fukushi, 2016 でレビュー）．ほぼすべての先行研究に共通して，主要な表面錯体は酸化物を構成する金属と鉛原子間距離が 3.2 ～ 3.4 Å に相当するエッジ共有バイデンテート錯体である（Fig. 7a）．それに加えて，特定の水質条件でより原子間距離の長い表面錯体が現れると報告されている．この原子間距離が長い方の表面錯体には諸説あるが，適切に説明できるものは電解質陰イオン（Cl^- や NO_3^-：以後 L^- と一般化する）を利用したターナリーモノデンテート錯体であろうと考えられる（Fig. 7bc）．以上の分光学的情報に基づくと，バイデンテート錯体，ターナリーモノデンテート錯体を形成する化学反応式とその質量作用式はそれぞれ次式で示すことができる：

$$2{>}\mathrm{SOH} + \mathrm{Pb}^2 + 2\mathrm{H_2O} = (>\mathrm{SO})_2\mathrm{Pb(OH)}^{2-} + 4\mathrm{H}^+ \tag{11}$$

$$K^{\theta}_{((>\mathrm{SO})_2\mathrm{Pb(OH)}_2)^{2-}} = \frac{a_{(>\mathrm{SO})_2\mathrm{Pb(OH)}_2{}^{2-}}\, a^4_{\mathrm{H}^+}}{a^2_{>\mathrm{SOH}}\, a_{\mathrm{Pb}^{2+}}} 10^{\frac{-2F\psi_0}{2.303RT}} \tag{12}$$

$$>\mathrm{SOH} + \mathrm{Pb}^{2+} + \mathrm{L}^- \Rightarrow \mathrm{SOPbL} + \mathrm{H}^+ \tag{13}$$

なお平衡定数 K の添え字の θ は，サイト占有標準状態（Sverjensky, 2005）に基づく平衡定数であることを示している．Fig. 5 の実線は，以上 2 つの化学反応式を仮定し，それぞれの鉱物の吸着データをフィットした結果を示している．様々な条件の吸着実験結果が，2 つの共通の化学反応式に基づくフィットにより，うまく再現されていることが確認できる．Fig. 8 はフィットによって見積もられた各鉱物の平衡定数を示す．HFO，ゲーサイトは異なる 2 つの文献のデータをそれぞれフィットしたものだが，異なる著者による異なるデータセットでも，類似した平衡定数でフィットできている．なお Fig. 8 の横軸はそれぞれの鉱物の誘電率の逆数を示している．誘電率の逆数の関数として平衡定数がプロットすると，よい直線性があることが確認できる．この関係を

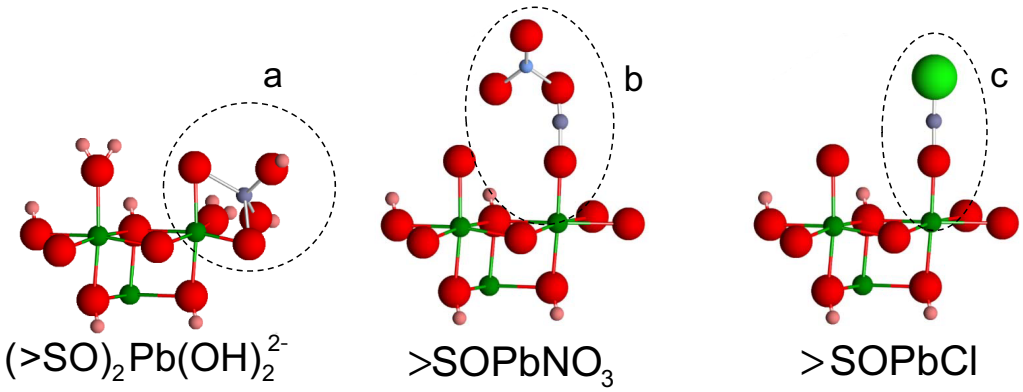


Fig. 7　鉱物に吸着する Pb(II) の表面錯体構造 （Usiyama and Fukushi, 2016）．バイデンテート錯体（a），硝酸イオンを含むターナリーモノデンテート錯体（b），塩化物イオンを含むターナリーモノデンテート錯体（c）．図中の点線部分が各表面錯体を示す．

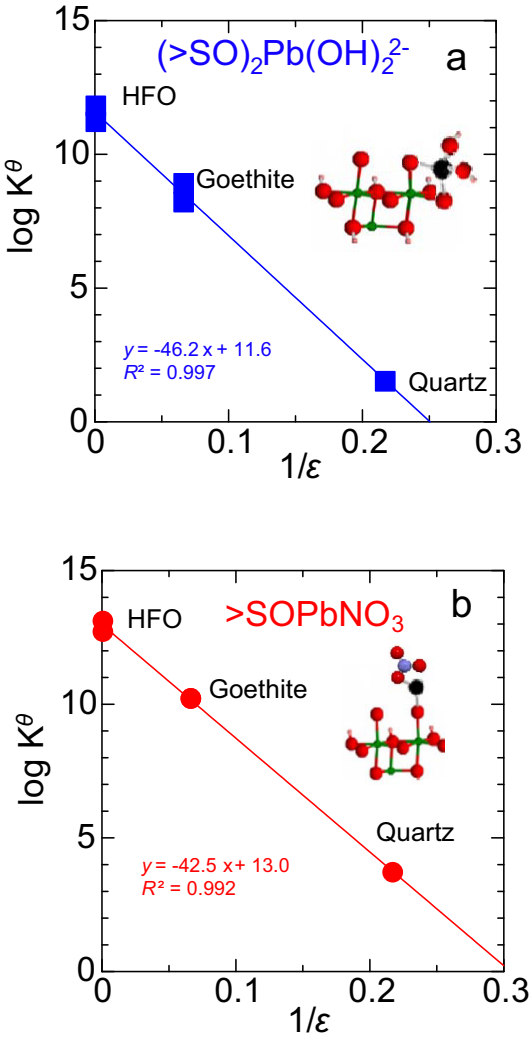


Fig. 8 Pb(II) 表面錯体生成反応（バイデンテート錯体生成（a），硝酸イオンを含むターナリーモノデンテート錯体（b））の平衡定数と鉱物の誘電率の関係（Usiyama and Fukushi, 2016）.

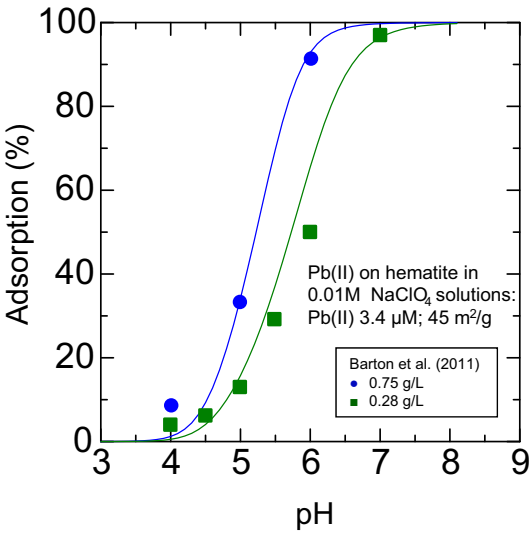


Fig. 9 ヘマタイトへの Pb(II) 吸着挙動（Barton et al., 2011）とその予測（Usiyama and Fukushi, 2016）.

利用すると，実験を行っていない鉱物であっても誘電率が既知であるなら，その平衡定数を予測できる．この直線性は理論的には Born Solvation theory として説明される（Sverjensky, 2005）．平衡定数を見積もることができるなら，さまざまな水質条件でのその鉱物の吸着挙動が予測できる．Barton et al.,（2011）によりヘマタイトへの Pb(II) 吸着挙動が報告されている（Fig. 9）．ヘマタイトの誘電率に基づいて予測された吸着パラメータを使って吸着挙動を計算してみた結果（Usiyama and Fukushi, 2016）が実線である．見積もった平衡定数はヘマタイトへの Pb(II) 吸着挙動をとてもよく再現している．

5. 表面錯体モデリングの現状

SCM にはさまざまなサブモデルがあり，現在もよく使われているものに，拡散層モデル（Diffuse layer Model: DLM: Dzombak and Morel, 1990），拡張三重層モデル（Extended Triple Layer Model: ETLM; Sverjeensky and Fukushi, 2006a），電荷分布マルチサイト錯体モデル（Charge Distribution- MUlti Site Complexation: CD-MUSIC: Hiemstra and van Riemsdijk, 1996）がある．異なるサブモデルはそれぞれ異なる質量作用表現を持つため，特定のサブモデルで得られたパラメータ（吸着反応の平衡定数など）は他のサブモデルでは適用することができない．シンプルなモデルの利点はパラメータが少ないことであり，複雑なモデルの利点は微量元素吸着の物理化学的リアリティ（分光学的に認められる吸着構造など）を説明できる点である．比較的シンプルな DLM では Dzombak and Morel（1990）が HFO に対する数多くの元素の吸着に関するパラメータのデータベース化しており，多くの地球化学コード（The Geochemist's Workbench, PHREEQC, VISUAL-MINTEQ など）に一体化されている．DLM は工学分野でもよく使われているが，吸着メカニズムを考慮できないので，吸着挙動をうまく再現できないことが多い（Mahoney et al., 2009）．上述の Pb(II) の吸着挙動の解析に用いた SCM は ETLM である．ETLM は比較的複雑でパラメータの多いモデルであるが，現在多くのパラメータは定数化もしくは理論的に見積もることが可能となっている．ETLM による吸着データのパラメータは一価陽イオンおよび陰イオン，アルカリ土類金属イオン，As（III），As（V），I（-I），I（VI），C（IV），Se（VI），S（VI），Pb(II) の吸着に対して完了している（Sverjensky, 2005; 2006; Sverjensky and Fukushi, 2006b; Fukushi and Sverjensky, 2007a; 2007b; Nagata et al., 2009; Nagata and Fukushi 2010; Kanematsu et al., 2011; Usiyama and Fukushi, 2016）．ETLM は理論的に成熟しており，データベースも構築されつつあるが，残念ながらあまり利用されていない．その原因として ETLM は汎用的な地球化学コードで取り扱うのが難しい点があげられる．上述の地球化学コードのうち，The Geochemist's Workbench および PHREEQC では ETLM

を取り扱う機能がない．VISUAL-MINTEQ では機能はあるが，実際に ETLM を適用するには相当な知識を必要とする．筆者としては，これら地球化学コードに ETLM をユーザーフレンドリーな形で計算できる機能が付与されることが期待している．

引用文献

Ali, M.A. and Dzombak, D.A. (1996): Competitive sorption of simple organic acids and sulfate on goethite. Environmental Science and Technology, 30: 1061–1071.

Barton, L.E., Grant, K.E., Kosel, T., Quicksall, A.N. and Maurice, P.A. (2011): Size-dependent Pb sorption to nanohematite in the presence and absence of a microbial siderophore. Environmental Science and Technology, 45: 3231–3237.

Chen, C.C., Coleman, M.L. and Katz, L.E. (2006): Bridging the gap between macroscopic and spectroscopic studies of metal ion sorption at the oxide/water interface: Sr(II), Co(II), and Pb(II) sorption to quartz. Environmental Science and Technology, 40: 142–148.

Dzombak, D.A. and Morel, F.M.M. (1990): Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide, p.416. Wiley and Sons, New York.

Fukushi, K. and Sverjensky, D.A. (2007a): A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71: 3717–3745.

Fukushi, K. and Sverjensky, D.A. (2007b): A surface complexation model for sulfate and selenate on iron oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 71: 1–24.

福士圭介 (2008): 粘土によるイオン吸着のモデリング. 粘土科学, 47: 93–103.

福士圭介 (2011): 先進的表面錯体モデリングによる酸化物への陰イオン吸着挙動の予測. 地球化学, 45: 147–157.

Gunneriusson, L., Lovgren, L. and Sjoberg, S. (1994): Complexation of Pb(II) at the Geothite (Alpha-FeOOH) Water Interface — the Influence of Chloride. Geochimica et Cosmochimica Acta, 58: 4973–4983.

Hayes, K.F. (1987): Equilibrium, spectroscopic, and kinetic studies of ion adsorption at the oxide–aqueous interface, P. 260. Department of Civil Engineering, Stanford University.

Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H. (1996): A surface structural approach to ion adsorption: the Charge Distribution (CD) model. Journal of Colloid and Interface Science, 179: 488–508.

Kanematsu, M., Young, T.M., Fukushi, K., Sverjensky, D., Green, P.G. and Darby, J.L. (2011): Quantification of the effects of organic and carbonate buffers on arsenate and phosphate adsorption on a goethite-based granular porous adsorbent. Environmental Science and Technology, 45: 561–568.

Mahoney, J.J., Cadle, S.A. and Jakubowski, R.T. (2009): Uranyl adsorption onto hydrous ferric oxide-A re-evaluation for the diffuse layer model database. Environmental Science and Technololgy, 43: 9260–9266.

Nagata, T. and Fukushi, K. (2010): Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface complexation modeling. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74: 6000–6013.

Nagata, T., Fukushi, K. and Takahashi, Y. (2009): Prediction of iodide adsorption on oxides by surface complexation modeling with spectroscopic confirmation. Journal of Colloid and Interface Science, 332: 309–316.

Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T. and van Riemsdijk, W.H. (2001): Comparison of selenate and sulfate adsorption on goethite. Journal of Colloid and Interface Science, 240: 384–390

Sverjensky, D.A. (2005): Prediction of surface charge on oxides in salt solutions: Revisions for 1 : 1 (M^+L^-) electrolytes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69: 225–257.

Sverjensky, D.A. (2006): Prediction of the speciation of alkaline earths adsorbed on mineral surfaces in salt solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 2427–2453.

Sverjensky, D.A. and Fukushi, K. (2006a): Anion adsorption on oxide surfaces: Inclusion of the water dipole in modeling the electrostatics of ligand exchange. Environmental Science and Technology, 40: 263–271.

Sverjensky, D.A. and Fukushi, K. (2006b): A predictive model (ETLM) for As(III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data. Geochimica et Cosmochimica Acta, 70: 3778–3802.

Tiberg, C., Sjostedt, C., Persson, I. and Gustafsson, J.P. (2013): Phosphate effects on copper(II) and lead(II) sorption to ferrihydrite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 120: 140–157.

Usiyama, T. and Fukushi, K. (2016): Predictive model for Pb(II) adsorption on soil minerals (oxides and low-crystalline aluminum silicate) consistent with spectroscopic evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta, 190: 134–155.

要　　旨

吸着とは物質表面への溶存物質の濃集ということができる．あるいは，もともと存在している固体物質による溶存物質の除去ということもできる．微量元素の含まれる溶液中に鉱物が添加されると，溶液中の微量元素は鉱物表面に集まり，水中からは除去される．一方，すべての微量元素が完全に鉱物に除去されることはなく，幾分かの微量元素は溶液中に残る．自然界における鉱物による微量元素の吸着に興味をもつ我々は，鉱物により，どのくらい水中に存在した微量元素が除去されるのかを定量的に理解したいと考える．本稿ではそのために必要な吸着挙動の評価・予測方法を紹介する．

キーワード：吸着, 分配係数, ラングミュアモデル, 表面錯体モデリング