

重金属類が汚染底泥から海水に溶出するメカニズムの解明

鈴木 祐麻

山口大学大学院創成科学研究科建設環境系専攻

概要 土壌・底質に含まれる金属酸化物が重金属と高い親和性を示し、重金属の環境内挙動に影響を与えることは幅広く知られた知見である。しかし、土壌・底質科学の多くの既存研究は酸化鉄あるいは酸化マンガンに着目している。本研究ではアナターゼが Cd(II) に対して高い吸着性を示すこと、そしてカオリナイトが主にイオン交換により Cd(II) を吸着するのに対してアナターゼは内圏錯体を形成することにより Cd(II) を吸着することに着目し、底質に含まれるアナターゼが Cd(II) の溶出に与える影響を検討した。本研究で得られた結果を下記にまとめる。

- ・溶出液の塩分濃度が高くなるにつれて Cd(II) の溶出量が高くなるが、底質に含まれるアナターゼによりその度合いが大幅に抑えられることが分かった。
- ・そのメカニズムとしては、溶出液に含まれる Na^+ とイオン交換することによりカオリナイトから Cd(II) が脱着し、その脱着した Cd(II) が内圏錯体を形成することによりアナターゼに再吸着することが示唆された。

本研究にて示した結果は、 Cd(II) がカオリナイトにイオン交換態として吸着される pH 領域である 6.0 以下で土壌・底質が汚染された場合は、後に高濃度の塩を含む海水などに晒された際に溶出する Cd(II) の溶出量がアナターゼの含有量に大きく依存することを意味している。同時に、イオン交換のみならず内圏錯体の形成によりカオリナイトが Cd(II) を吸着する pH 6.0 以上で土壌・底質が汚染された場合は、海水に晒されても内圏錯体としてカオリナイトに吸着した Cd(II) は容易に溶出しないため、アナターゼの含有量が Cd(II) の溶出量に与える影響は前者より小さくなるとも考えられる。このように、土壌・底質からの Cd(II) の溶出におけるアナターゼの重要性は、アナターゼの含有量のみならず土壌・底質が汚染された際の pH にも依存すると考えられるため、今後更なる検討が必要である。また、他の課題としては、アナターゼと酸化鉄の重要性を比較すること、 Cd(II) などの重金属に比べて自然界に高濃度に存在する Fe、そして海水に多く含まれる Ca^{2+} および Mg^{2+} が Cd(II) のカオリナイトおよびアナターゼへの吸着性および脱着性に与える影響を評価することが挙げられる。

1. はじめに

港湾域の底質には陸域から運ばれてきた重金属を含む種々の汚染物質が堆積され、港湾域の水質に悪影響を及ぼしている。さらに、港湾域では港湾機能の維持のために堆積した土砂を浚渫するが、浚渫した底質は産業廃棄物として取り扱う必要があり、底質からの汚染物質の溶出レベルは埋立て方式および廃棄コストに大きな影響を与える。そのため、底質からの汚染物質の溶出性は港湾域の維持管理費に影響を与える重要な因子である。

土壌・底質に含まれる金属酸化物が重金属と高い親和

性を示し、重金属の環境内挙動に影響を与えることは幅広く知られた知見である。しかし、土壌・底質科学の多くの既存研究^[1-5]は酸化鉄あるいは酸化マンガンに着目している。その結果、二酸化チタンが重金属と高い親和性を示すことが既存研究^[6-8]にて報告されており、更に土壌・底質中のチタンが全て二酸化チタンと仮定すると土壌・底質には無視できない量の二酸化チタンが含まれている (0.025 - 4.2 wt.%, 中央値 0.83 wt.%^[9]) にも関わらず土壌・底質の重金属の収着・脱着における二酸化チタンの重要性を議論した研究例は数少ない^[9-12]。例えば、Payne ら^[10]はジョージアカオリナイトへの U(VI) の収着を調べ、

U(VI)がジョージアカオリナイトに不純物として含まれているアナターゼに選択的に吸着していることを報告した。Zhang ら^[11]はアナターゼおよびルチルが底質からのHg(II)の放出に与える影響を調べ、これらの二酸化チタンのナノ粒子にHg(II)が高濃度に吸着しているために、底質に含まれる二酸化チタンの含有量とHg(II)の放出量に相関があることを明らかにした。また、筆者ら^[9, 12]はデキシーカオリナイトおよびアナターゼへのPb(II)およびCd(II)の吸着を調べ、Pb(II)がデキシーカオリナイトに不純物として含まれているアナターゼに選択的に吸着していること、そしてアナターゼがCd(II)に対してデキシーカオリナイトより高い吸着性を示すことを明らかにしている。これらの研究はアナターゼが土壌・底質中において重金属の挙動に大きな影響を与えることを示唆しているものの、十分な知見が蓄積されているのは言い難いのが現状である。

これらの背景を踏まえ、本研究では汚染物質としてCd(II)を選択し、底質に含まれるアナターゼおよび溶出液に含まれる塩分濃度が底質からのCd(II)の溶出に与える影響を定量的に評価することを目的とした。具体的には、デキシーカオリナイトにアナターゼを添加することでアナターゼ含有量が異なる数種類の模擬底質を作製し、人工的にCd(II)で汚染したこれらの模擬底質からのCd(II)の溶出に塩分濃度が与える影響を評価したのでその結果を報告する。

2. 実験方法

実験は室温(24 ± 1 °C)で行い水溶液の調整には比抵抗18.2 MΩ·cm以上の超純水(Direct-Q UV, メルク(株))を用いた。デキシーカオリナイト(Kaolinite No. 7, Dixie Rubber Pit, Bath, SC)は(株)ニチカから購入した。筆者らの過去の研究^[12]によると、このカオリナイトのBET比表面積は24.9 m²/gであり、不純物として酸化鉄(Fe₂O₃として1.67 wt.%)およびアナターゼ(TiO₂として1.48 wt.%)の金属酸化物を含む。その他の物理化学的特徴は文献^[12]を参考にされたい。アナターゼは純度が99%以上でありBET比表面積が9.4 m²/g^[12]の試薬をSigma-Aldrich(St. Louis, MO)から購入した。特に明記しない限り、その他の試薬はナカライテスク(株)あるいは富士フィルム和光純薬工業(株)の特級試薬を使用した。

2.1 人工汚染底質の作製

カオリナイトとあらかじめ決められた量のアナターゼを合計400 gとなるように測り取り、1.78 mmol/LのCd(NO₃)₂·4H₂Oを添加した水溶液2Lと十分に混合した。なお、この水溶液には、バックグラウンドイオンとしてNaNO₃を10 mmol/Lとなるように加えた。pH自動滴定装置を用いて混合物のpHを5.9±0.1に保ちながら24時間攪拌してCd(II)を底質に吸着させ、24時間後の水相に含まれるCd(II)濃度を測定することでCd(II)の含有量を算出した。本研究ではアナターゼの含有量が異なる3種類の人工汚染底質を作製したが、以後これらを”K”、”K+1 wt% A”、そして”K+5wt% A”と表記する。例えば”K+1 wt% A”はアナターゼの含有割合が1wt.%となるようにカオリナイトとアナターゼを混合した底質にCd(II)を吸着させた汚染底質である。なお、吸着後の水相に含まれるCd(II)濃度を測定することでCd(II)の底質含有量を算出した結果、これらの人工汚染底質のCd(II)含有量は480 mgCd/kgであった。

2.2 溶出実験

人工汚染底質4 gを50 mLの遠沈管に入れ、HClおよびNaOH水溶液でpHを調節した40 mLの溶出液を加えた。なお、この溶出液のNaCl濃度は0 mol/L、0.05 mol/L、0.1 mol/L、0.5 mol/L、そして0.7 mol/Lのいずれかである。その後、6時間振とうした後にpHおよび水相に溶出したCd(II)濃度を測定した。なお、3章にて記述するように、本研究で溶出濃度の計算に用いたモデルは化学平衡論に基づいている。そのため、実験データを計算予測値と比較するためには、6時間でCd(II)の溶出が完了している必要がある。そこで、6時間の振とう時間が平衡に達するのに十分か否かを確かめるために、振とう時間を6時間から24時間に延ばした予備実験を行った。その結果、振とう時間を24時間に延ばしてもCd(II)の溶出濃度は変化しなかった。この結果を踏まえて、Cd(II)の溶出は6時間で完了していると判断した。

2.3 pH6.8での繰り返し溶出実験

人工汚染底質4 gを50 mLの遠沈管に入れ、所定の濃度のNaClおよびグッド緩衝剤であるピペラジン-1,4-ビス(2-エタンスルホン酸)(PIPES, pKa = 6.8)を1 mmol/L含む溶出液を40 mL加えた。溶出液のNaCl濃度は0.05 mol/Lあるいは0.5 mol/Lとした。混合物を6時間振とうした後に遠心分離により固液分離を行い、水相に溶出した

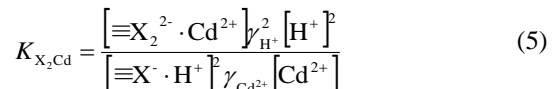
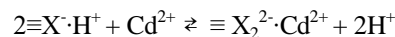
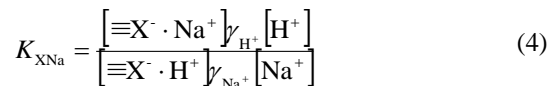
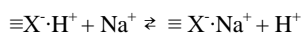
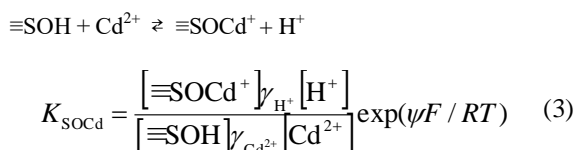
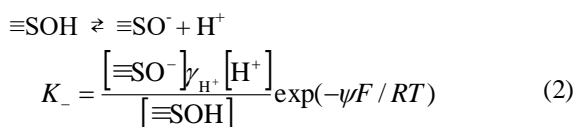
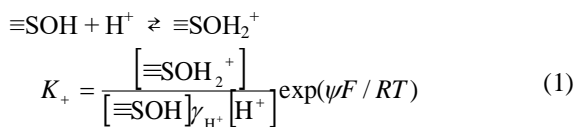
Cd(II)濃度を測定した。そして、本研究で用いたカオリナイトの水飽和状態における含水率が 50 wt.%であることを踏まえ、遠心分離で得た飽和土壌(4 g の底質と 4 mL の溶出液の混合物)に新しい溶出液を 36 mL 添加して溶出実験における固液比(4 g の底質と 40 mL の溶出液)を保ちながら溶出サイクルを 4 回繰り返した。

2. 4 測定方法

水溶液の pH はポータブル pH 計(HM-30P, 東亜ディーケーケー(株))を用いて測定した。高濃度(およそ 0.05 mg/L 以上)の Cd(II)の濃度は原子吸光分光光度計(AA-6200, 島津製作所(株))を用いたフレイム分析により測定し、低濃度の Cd(II)の濃度は原子吸光分光光度計(AA-7000 シリーズ, 島津製作所(株))を用いたファーンエス分析により定量した。

3. カオリナイトおよびアナターゼの Cd(II)の吸着特性および化学平衡論に基づいた人工汚染底質からの Cd(II)の溶出濃度の予測

カオリナイトには2種類の吸着サイトが存在することが知られている^[13-15]。一つ目の吸着サイトは可変電荷となる≡SOH(シラノール基あるいはアルミノール基)であり、Cd(II)は内圏錯体を形成することで≡SOH に吸着する。そして二つ目の吸着サイトは永久電荷である≡X⁻であり、Cd(II)はイオン交換反応により≡X⁻に吸着する。筆者らは既存の研究^[9]にて本研究で用いたカオリナイトおよびアナターゼを対象として得た pH 滴定曲線および Cd(II)の吸着データを下記の反応を考慮して解析を行った。



ここで γ は水相における化学種の活量係数、 ψ は表面ポテンシヤル[V]、 F はファラデー定数[C/mol]、 R はガス定数[J/(mol K)]、そして T は絶対温度[K]である。データの解析には化学平衡計算ソフトウェア MINEQL+ Version 4.6^[16]が提供している constant capacitance モデル(CCM)を用いた。また、式(1)-(5)以外の反応(例:Cd(II)とCl⁻の錯体形成反応)の安定度定数は MINEQL+のデータベースを使用し、水中の二酸化炭素濃度は大気との平衡状態を仮定した。実際の吸着データの例および式(1)-(5)を用いて解析を行った例を Fig. 1 に、そして他の吸着データも含めた解析により得られたパラメーターを Table 1 に示す。なお、2 章に記述したように、デキシーカオリナイトは酸化鉄(Fe₂O₃として 1.67 wt.%)およびアナターゼ(TiO₂として 1.48 wt.%)を不純物として含むが、これらの金属酸化物の吸着サイトの濃度および錯体安定度定数をパラメーターとして追加してもモデリングの精度は向上しなかった。従って、Table 1 ではデキシーカオリナイトに含まれる酸化鉄およびアナターゼの吸着サイトをカオリナイトと区別せずに、1 種類の≡X⁻と 1 種類の≡SOH のみを考慮してデキシーカオリナイト全体をモデリングした結果を示してある。Fig. 1 および Table 1 から、デキシーカオリナイトあるいはアナターゼへのカドミウムの吸着特性は下記のようにまとめることができる。

- アナターゼはデキシーカオリナイトより高い Cd(II)吸着性を示す。
- デキシーカオリナイトの場合は Cd(II)の吸着性が NaNO₃濃度に大きく依存する。その一方で、アナターゼの場合は Cd(II)の吸着性が NaNO₃濃度にはほぼ依存しない。
- デキシーカオリナイトの場合、Cd(II)の吸着メカニズムは pH により異なる。pH6.0 以下では Cd(II)の吸着メカニズムはイオン交換であるが、pH6.0 以上では内圏錯体の形成が徐々に重要となる。

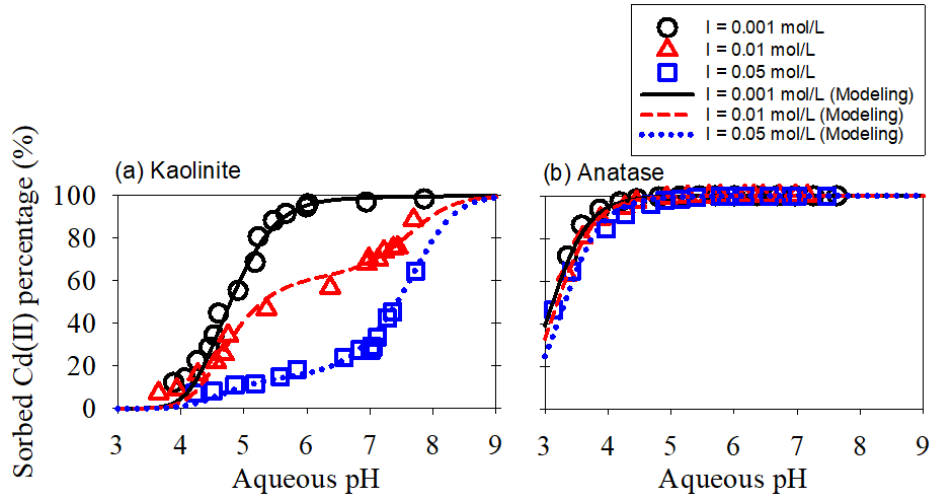


Fig. 1. Cd(II) adsorption edges on (a) kaolinite and (b) anatase at different ionic strength (adjusted by NaNO₃). Experimental conditions: initial Cd(II) concentrations 0.2 mmol/L, solid dosage 15 m²/30 ml. The results of model fitting according to Eqs. (1)–(5) with the optimized parameters listed in Table 1 are also shown. This figure is based on the data derived from the literature^[9].

Table 1. Surface complexation model parameters used to predict the leaching level of Cd(II)^[9]

	Anatase	Kaolinite
<i>Surface acidity constants</i> ^a		
LogK ₊	2.8 ^b	3.2
LogK ₋	-9.2 ^b	-9.2
<i>Surface cation adsorption constants</i> ^a		
LogK _{SOCd}	0.1	-4.4
LogK _{XNa}	–	-2.9
LogK _{X2Cd}	–	-2.6 ^c
<i>Site density</i>		
[≡SOH] _{Total} (mmol/g)	0.2 ^d	0.13
[≡X] _{Total} (mmol/g)	–	0.035
<i>Others</i>		
Specific surface area (m ² /g)	9.4 ^e	24.9 ^e
Capacitance κ (F/m ²)	1.2	1.2

^a Intrinsic constants at zero ionic strength, ^b Sahai and Sverjensky, 1997^[17], ^c Average value of 12 experimental conditions

^d This value is calculated assuming a site density of 12.5 sites/nm²^[17], ^e Suzuki et al., 2017^[12]

・アナターゼの場合、pHに関わらずCd(II)の吸着メカニズムは内圏錯体の形成である。つまり、 $\equiv X$ は存在しないとみなすことができる。

Cd(II)の予測溶出濃度は、Table 1 に示したパラメータを用いて MINEQL+で計算した。つまり、本研究で示す予測溶出濃度は、式(1)-(5)に示した反応が完全な可逆反応と仮定した濃度である。

4. 結果および考察

4.1 溶出実験

溶出液中のNaCl濃度を0 mol/Lから海水に含まれるおおよそのNaCl濃度である0.7 mol/Lまで変化させた場合のCd(II)の溶出濃度にアナターゼ含有量と与える影響を評価した結果をFig. 2に示す。また、Fig. 2にはTable 1にまとめたパラメータを用いて溶出濃度を計算した結果も合わせて示した。しかし、MINEQL+では活量係数の計算にDaviesの式を用いており、このDaviesの式が適用できるイオン強度の範囲は0.5 mol/L以下であるため、NaCl濃度を0.7 mol/Lとした場合(Fig. 2(e))には計算値は示していない。まず、塩分濃度がCd(II)の溶出濃度と与える影響に着目すると、Cd(II)の溶出濃度はNaCl濃度が増加するにつれて増加した。汚染底質Kを例として具体的に説明すると、NaClを溶出液に加えなかった場合ではpH5における溶出濃度は120 $\mu\text{g/L}$ 程度であったのに対して、NaCl濃度を0.5 mol/Lあるいは0.7 mol/Lとした場合では

90%以上の高い割合に相当する40,000 $\mu\text{g/L}$ 以上のCd(II)が溶出していることが分かる。これは、6.0以下のpH領域ではイオン交換がCd(II)のカオリナイトへの吸着メカニズムであり内圏錯体は形成されない^[9]ことを踏まえると妥当な結果である。次に、底質中のアナターゼ含有量がCd(II)の溶出濃度と与える影響に着目すると、アナターゼの含有量が増加するにつれてNaCl濃度の影響は小さくなり、アナターゼを添加した汚染底質K+1 wt% AおよびK+5 wt% Aではアナターゼを添加していない汚染底質KよりCd(II)の溶出濃度が大幅に低減されていることが分かる。これは、カオリナイトの場合はCd(II)がイオン交換態として吸着しているため、溶出液に含まれる Na^+ とイオン交換することで容易に溶出するのに対して、アナターゼのCd(II)吸着メカニズムは Na^+ とイオン交換しない内圏錯体の形成であり、NaCl濃度が増加してもアナターゼのCd(II)に対する吸着性が低下しないことが理由である。また、一部のデータを除けば、実験で得られた溶出濃度は計算で予測した溶出濃度より低かった。本研究で示した予測溶出濃度は、式(1)-(5)が完全な可逆反応と仮定して算出した値であるが、その仮定の妥当性は証明できていない。例えば内圏錯体はイオン交換態に比べて脱着性が低く、時に不可逆的に吸着する^[18]ことが知られている。つまり、実験で得られた溶出濃度が予測溶出濃度より低かった一要因としては、Cd(II)の一部が容易には脱着しない形態で底質に吸着していることが考えられる。

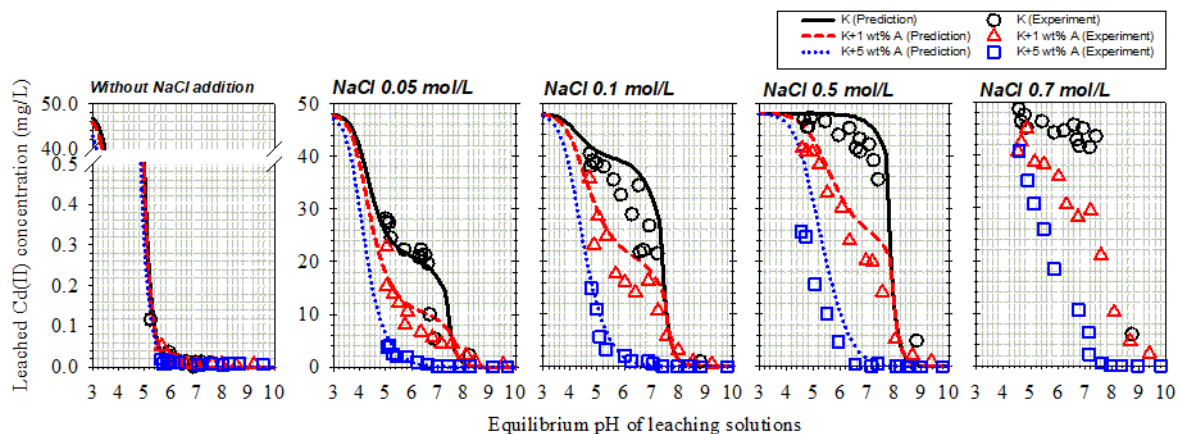


Fig. 2. Experimental and predicted concentrations of Cd(II) in the leaching solutions for kaolinite with different anatase content. The predicted values were calculated using the Cd(II) content in kaolinite (480 mgCd/kg) and surface complexation model parameters (Table 1). Predicted concentrations of Cd(II) for the leaching solutions containing 0.7 mol/L of NaCl are not shown because the Davies equation, used to calculate activity coefficients of ions in MINEQL+ Version 4.6, can be applied to solutions with ionic strength up to 0.5 mol/L.

4. 2 pH6.8 での繰り返し溶出実験

PIPES を添加することにより pH を 6.8 に保ちながら 0.05 mol/L あるいは 0.5 mol/L の NaCl 水溶液を用いた溶出実験を 5 回繰り返した結果を Fig. 3 に示す。まず、NaCl 濃度が Cd(II) の溶出濃度に与える影響を考察すると、予測溶出濃度および実験値ともに Fig. 2 に示した結果と同様に NaCl 濃度を増加することで Cd(II) の溶出濃度が大幅に増加し、アナターゼを添加していない汚染底質 K に対して NaCl 濃度が 0.5 mol/L の溶出液を用いた場合では 1 回目の溶出で底質に含まれる大部分の Cd(II) が溶出していることが分かる。それに対し、アナターゼを添加した汚染底質 K+1 wt% A および K+5wt% A の場合は Cd(II) の溶出量が低く、特に K+5 wt% A の場合は NaCl 濃度を 0.5 mol/L と高くして 5 回溶出を繰り返しても大部分の Cd(II) は底質に吸着したままであった。つまり、同じ Cd(II) の含有量でもアナターゼを多く含む底質からの Cd(II) の溶出性は低く、Cd(II) の環境拡散性が低いことが確認できた。

Fig. 3 に示した結果では予測溶出濃度と実験値にやや解離があるために、予測計算に基づいて定量的な議論を行うことには筆者も懐疑的であるが、0.5 mol/L の NaCl 水溶液を溶出液を用いて行った 1 回目の溶出を例として、底質からの Cd(II) の溶出にアナターゼが及ぼす影響を評価した計算結果を Fig. 4 に示す。まず、アナターゼを添加していない汚染底質 K の場合、3 章に記述したように汚染底質を作製した pH5.9 では Cd(II) はイオン交換態として吸着されている。そして、NaCl 濃度が 0.5 mol/L と高い Na⁺ 濃度を含む溶出液を用いた場合は、イオン交換態として吸着されていた Cd(II) が Na⁺ とのイオン交換反応により脱着し、溶出実験を行った pH6.8 ではその一部は内圏錯体として再びカオリナイトに吸着するものの大部分は水相に留まると解釈することができる。その一方でアナターゼを添加した汚染底質 K+1 wt% A および K+5wt% A の場合は、K と同様に内圏錯体としてカオリナイトに吸着している Cd(II) は無視できる程度であるが、量的には微量であるもののカオリナイトより著しく高い Cd(II) 吸着性を示すアナターゼが添加されたことにより多くの Cd(II) がアナターゼに吸着し、K+5wt% A では半分以上の Cd(II) がアナターゼに吸着した形態で底質中に存在していることが分かる。そして、汚染底質を作製した際の pH である 5.9 より高い pH6.8 で溶出実験を行ったことから溶出実験の際のアナタ

ターゼの Cd(II) 吸着能力は汚染底質を作製した際より高くなっており、Na⁺ とのイオン交換反応により脱着した Cd(II) がアナターゼに再吸着することで溶出濃度が低く抑えられていることが分かる。Fig. 4 に示した結果は、Cd(II) がカオリナイトにイオン交換態として吸着される pH 領域である 6.0 以下で土壌・底質が汚染された場合は、後に高濃度の塩を含む海水などに晒された際に溶出する Cd(II) の溶出量がアナターゼの含有量に大きく依存することを意味している。同時に、イオン交換のみならず内圏錯体の形成によりカオリナイトが Cd(II) を吸着する pH6.0 以上で土壌・底質が汚染された場合は、海水に晒されても内圏錯体としてカオリナイトに吸着した Cd(II) は容易に溶出し^[18]ため、アナターゼの含有量が Cd(II) の溶出量に与える影響は前者より小さくなるとも考えられる。このように、土壌・底質からの Cd(II) の溶出におけるアナターゼの重要性は、アナターゼの含有量のみならず土壌・底質が汚染された際の pH にも依存すると考えられるため、今後更なる検討が必要である。また、他の課題としては、アナターゼと酸化鉄の重要性を比較すること、Cd(II) などの重金

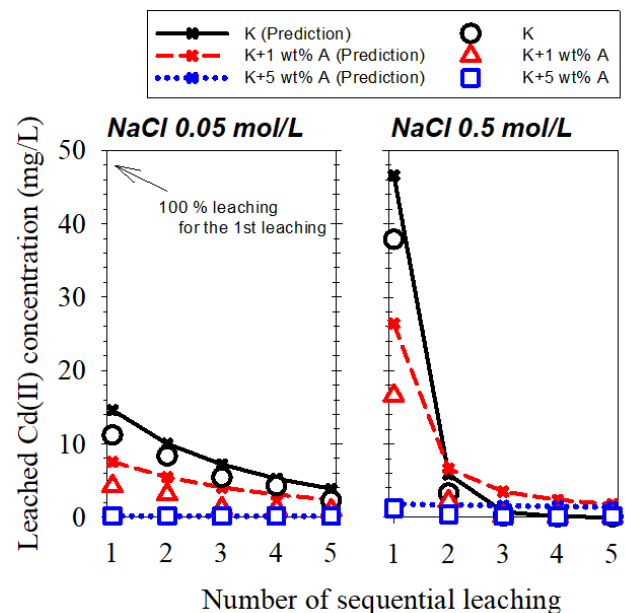


Fig. 3. Experimental and predicted concentrations of Cd(II) in the leaching solutions at pH6.8 for kaolinite with different anatase content. The predicted values were calculated using the Cd(II) content in kaolinite (480 mgCd/kg) and surface complexation model parameters (Table 1).

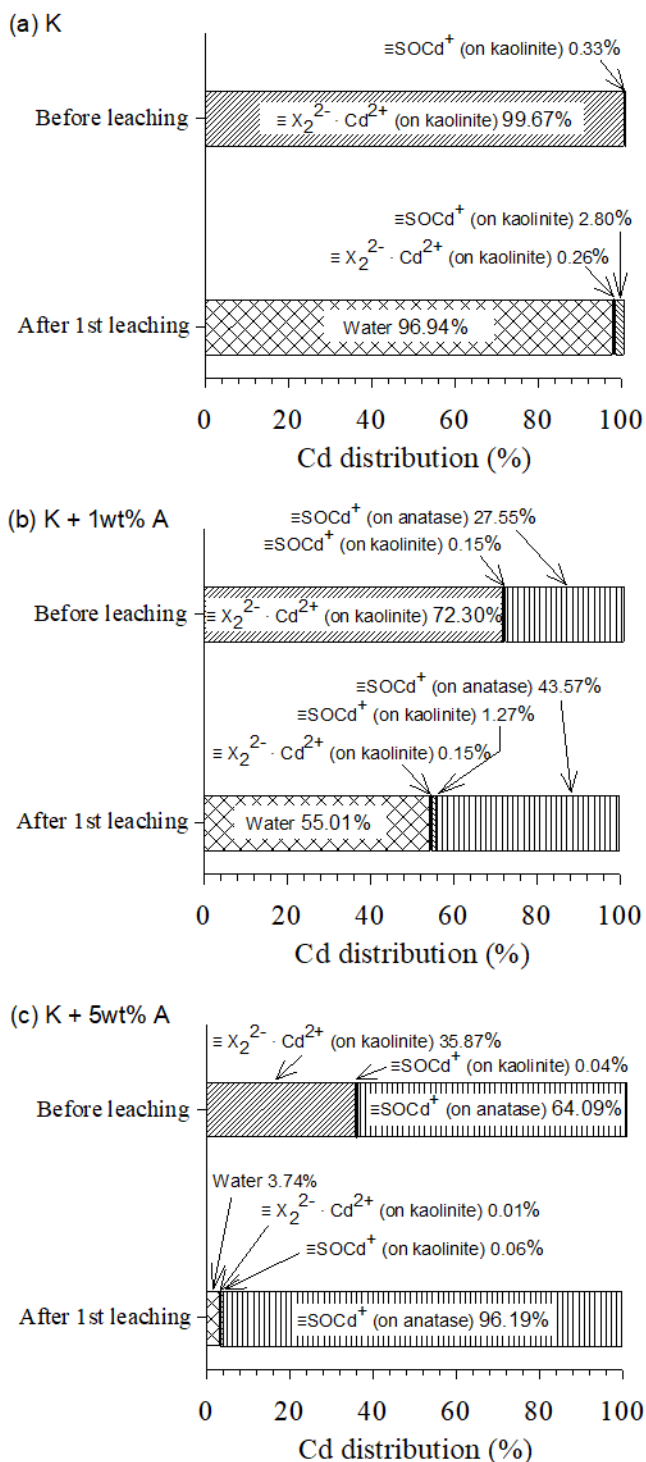


Fig. 4. Distribution of the Cd(II) species before and after 1st leaching cycle in 3 artificially-contaminated kaolinite samples containing different amounts of anatase. The calculation was based on the experimental conditions used for the preparation of Cd(II)-contaminated kaolinite (Section 2.1), the leaching conditions (Section 2.3), and the parameters listed in **Table 1**.

属に比べて自然界に高濃度に存在するFe、そして海水に多く含まれる Ca^{2+} および Mg^{2+} が Cd(II) のカオリナイトおよびアナターゼへの吸着性および脱着性に与える影響を評価することが挙げられる。

5. まとめ

本研究ではアナターゼが Cd(II) に対して高い吸着性を示すこと、そしてカオリナイトが主にイオン交換により Cd(II) を吸着するのに対してアナターゼは内圏錯体を形成することにより Cd(II) を吸着することに着目し、底質に含まれるアナターゼが Cd(II) の溶出に与える影響を検討した。その結果、溶出液の塩分濃度が高くなるにつれて Cd(II) の溶出量が高くなるが、底質に含まれるアナターゼによりその度合いが大幅に抑えられることが分かった。また、そのメカニズムとして、溶出液に含まれる Na^+ とイオン交換することによりカオリナイトから Cd(II) が脱着し、その脱着した Cd(II) が内圏錯体を形成することによりアナターゼに再吸着することが示唆された。

参考文献

- 1) Y. Xu, T. Boonfueng, L. Axe, S. Maeng and T. Tyson, "Surface complexation of Pb(II) on amorphous iron oxide and manganese oxide: Spectroscopic and time studies", *J. Colloid Interface Sci.*, **299**, 28-40 (2006)
- 2) T. J. Reich, S. Das, C. M. Koretsky, T. J. Lund and C. J. Landry, "Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite", *Chem. Geol.*, **275**, 262-271 (2010)
- 3) D. Zhao, X. Yang, H. Zhang, C. Chen and X. Wang, "Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on $\beta\text{-MnO}_2$ ", *Chem. Eng. J.*, **164**, 49-55 (2010)
- 4) M. Xu, H. Wang, D. Lei, D. Qu, Y. Zhai and Y. Wang, "Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide: Adsorption behavior and mechanism", *J. Environ. Sci.*, **25**, 479-486 (2013)
- 5) M. Komárek, C.M. Koretsky, K.J. Stephen, D.S. Alessi and V. Chrastný, "Competitive adsorption of Cd(II), Cr(VI), and Pb(II) onto nanomaghemite: A

- spectroscopic and modeling approach”, *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 12851-12859 (2015)
- 6) P. Liang, T. Q. Shi and J. Li, “Nanometer-size titanium dioxide separation/preconcentration and FAAS determination of trace Zn and Cd in water sample”, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **84**, 315-321 (2004)
 - 7) X. Tan, Q. Fan, X. Wang and B. Grambow, “Eu(III) sorption to TiO₂ (anatase and rutile): Batch, XPS, and EXAFS studies”, *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 3115-3121(2009)
 - 8) K. E. Engates and H. J. Shipley, “Adsorption of Pb, Cd, Cu, Zn, and Ni to titanium dioxide nanoparticles: Effect of particle size, solid concentration, and exhaustion”, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **18**, 386-395 (2011)
 - 9) T. Suzuki, K. Nakase, S. Kakoyama, J. Takamuro, M. Okita and M. Niinae, “The role of anatase impurity in the leaching of Cd(II) from contaminated kaolinite”. *J. Environ. Chem. Eng.*, **7**(1), 102851 (2019)
 - 10) T. E. Payne, J. A. Davis, G. R. Lumpkin, R. Chisari and T. D. Waite, “Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite”, *Appl. Clay Sci.*, **26**, 151-162 (2004)
 - 11) J. Zhang, C. Li, D. Wang, C. Zhang, L. Liang and X. Zhou, “The effect of different TiO₂ nanoparticles on the release and transformation of mercury in sediment”, *J. Soils Sediments.*, **17**, 536-542 (2017)
 - 12) T. Suzuki, M. Okita, S. Kakoyama, M. Niinae, H. Nakata, H. Fujii and Y. Tasaka, Preferential adsorption and surface precipitation of lead(II) ions onto anatase in artificially contaminated Dixie clay, *J. Hazard. Mater.*, **338**, 482-490 (2017)
 - 13) P. W. Schindler, P. Liechti and J. C. Westall, “Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface”, *Neth. J. Agr. Sci.*, **35**, 219-230 (1987)
 - 14) P. Srivastava, B. Singh and M. Angove, “Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite”, *J. Colloid Interf. Sci.*, **290**, 28-38 (2005)
 - 15) X. Gu and L. J. Evans, “Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite”, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **72**, 267-276 (2008)
 - 16) MINEQL+ Version 4.6: Equilibrium Modeling System. Environmental Research Software, 2007.
 - 17) N. Sahai and D. A. Sverjensky, “Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data”, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **61**, 2801-2826 (1997)
 - 18) D. L. Sparks. *Environmental Soil Chemistry, 2nd ed.*; Academic Press: California, U.S.A., 2003.

**Influence of Anatase Content in Sediment and NaCl Concentration
in the Leaching Solution in the Leaching of Cd(II)
from Artificially Contaminated Sediment**

Tasuma Suzuki

Department of Sustainable Environmental Engineering, Graduate School of Sciences and Technology for
Innovation, Yamaguchi University

Summary

The objective of this study was to evaluate the role of anatase impurities in sediments and the NaCl concentrations in the leaching solutions during the Cd(II) leaching from artificially contaminated sediments. It was found that the leaching of Cd(II) increased with increasing NaCl concentrations but this trend was less significant for the sediments containing higher amount of anatase. Based on the modeling analyses considering surface complexation and ion exchange reactions, the observed experimental results were explained as follows by the difference between kaolinite and anatase in the Cd(II) adsorption mechanisms. At pH5.9, which was the pH during the preparation of artificially contaminated sediments, kaolinite absorbs Cd(II) mainly via outer-sphere complex formation and that is why the absorbed Cd(II) was easily desorbed by the Na⁺ containing in the leaching solutions. On the other hand, the dominant Cd(II) adsorption mechanism for anatase was inner-sphere complex formation which was not hindered by the presence of NaCl. These experimental and modeling analyses results consistently showed that the content of anatase in sediments was one of the factors controlling the leaching level of Cd(II) from sediments when exposed to leaching solutions with high NaCl concentration.