

XAFS を用いた焼成ドロマイトによる Se(IV) 吸着メカニズム解明

Clarification of Se(IV) adsorption mechanism by calcined dolomite
by Mg K-XAFS analysis板谷 裕輝^a, 國西 健史^a, 小川 雅裕^b, 太田 俊明^b
Yuki Itaya^a, Kenji Kuninishi^a, Masahiro Ogawa^b, Toshiaki Ohta^b^a住友大阪セメント株式会社, ^b立命館大学 SR センター^aSumitomo Osaka Cement Co., Ltd., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

焼成したドロマイトは、未焼成のドロマイトと比較し土壤中における各種重金属等に対し優れた吸着能を示す。本研究では、焼成したドロマイトによる Se(IV)吸着メカニズムについて Mg-K-XANES により検討を行った。その結果、Se(IV)吸着後の焼成ドロマイトは、Mg 原子周りの局所構造変化が見られ、焼成したドロマイトによる Se(IV)吸着メカニズムとして試料最表面における亜セレン酸マグネシウム錯体の形成の可能性が示唆された。

Calcined dolomites show higher adsorption capability to heavy metals than the raw dolomite. In this study, the mechanism of Se (IV) adsorption by the calcined dolomite was investigated by the Mg-K-XANES. The results indicate that the local structure around Mg atoms in calcined dolomites changes after Se (IV) adsorption, suggesting the formation of magnesium selenium acid complex on the sample top surface.

Keywords: Dolomite, Mg K-XANES, Heavy metals, Selenium, Insolubilization

背景と研究目的: 2010年4月に改正土壤汚染対策法が施行され、旧法では対象外であった自然由来による土壤汚染についても法による規制対象となった。土壤汚染対策法に定められている物質のうち第二種特定有害物質は自然界に多く存在し、その処理対策が課題である。第二種特定有害物質により汚染された土壤を処理する主な手段として汚染土壤のセメント資源化などがあるが、今後、比較的安価な不溶化処理のニーズが高まることが予想される。

Roques らにより焼成したドロマイトの排水処理への適用性が示されており^[1]、筆者らは重金属等に汚染された土壤中からの重金属等不溶化材として使用する際の最適な焼成条件を見出している。

焼成ドロマイトは、Se(IV)に対し優れた吸着及び不溶化性能があるが、そのメカニズムに関する知見は、非常に少ない。不溶化材と汚染土壤中における重金属等との化学反応であるため、対象となる重金属等の種類や濃度、存在形態、土の pH や酸化還元電位、リンなどの共存物質やフミン酸など有機物含有量等が影響するとされている^[2]。よってそれらの影響を低減するには、各種不溶化材による不溶化メカニズムを解明する必要がある。そこで本研究では、Se(IV)を吸着させた焼成ドロマイトについて

XAFS による局所構造解析を行い、得られた結果より焼成ドロマイトによる Se(IV)吸着メカニズムに関する検討を行った。

試料作製: 電気炉を用い、大気中、温度 1073 K において 30 min 焼成し、焼成ドロマイトを作製した。得られた焼成ドロマイトに固液比 1:100 で 100, 1000, 10000 mg/l Se(IV) 溶液を加え、24 h 振とうし、Se(IV) を吸着させた。その後、凍結乾燥法により試料を乾燥し、分析試料とした。作製した試料の結晶構造を確認するために X 線回折 (PANalytical X'Pert Pro MPD) に供した。

実験: ドロマイトの構成成分である Mg の K 吸収端 XAFS を SR センター BL-10 を用いて測定した。分光結晶は、Beryl(10-10) を用いた。測定モードは試料電流による全電子収量 (TEY) 及び蛍光収量 (PFY) にて行った。

結果及び考察: 本報告書には記載していないが、blank (純水を用いて水和させた焼成ドロマイト) 及び 100 mg/l 溶液を用い Se(IV) を吸着させ

た焼成ドロマイトのX線回折チャートからは、 CaCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のピークが確認された。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ は、焼成ドロマイト中の MgO が、水和し生成したものと考えられる。また、blank及び $\text{Se}(\text{IV})$ を吸着させた焼成ドロマイト中の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の格子定数に有意差は無かった。一方、 $\text{Se}(\text{IV})$ を含む化合物のピークは、最も高濃度である10 g/l溶液を用いて $\text{Se}(\text{IV})$ を吸着させたサンプルからも確認されなかった。

blank及び各種 $\text{Se}(\text{IV})$ 吸着後焼成ドロマイトのMg K-edge XANESスペクトルをFig. 1に示す。浸漬させる $\text{Se}(\text{IV})$ 濃度に比例し、Mg K-edgeのピークがブロードになる事が確認された(Fig. 2)。また1430 eVより高エネルギー領域においてSe L-edgeのピーク位置の変化が確認された(Fig. 3)。上記2つのスペクトル変化が、最も低濃度である $\text{Se}(\text{IV})$ 100 mg/l溶液に浸漬させたサンプルであっても確認できた。

自然環境中での現実的な低濃度域における焼成ドロマイトによる $\text{Se}(\text{IV})$ 吸着メカニズムは、焼成ドロマイト中の MgO が水和し $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に変化する際の共沈及び表面における内圏表面錯体の形成であると考えられている^[3]。

本研究は100–10000 mg/lという高濃度な溶液での $\text{Se}(\text{IV})$ 吸着実験であるが、X線回折の結果では $\text{Se}(\text{IV})$ と Mg が反応し形成される化合物のピークは確認されなかったが、XAFSでの分析結果では $\text{Se}(\text{IV})$ 吸着後において Mg と Se 原子周りの局所構造変化が確認された。これらの理由から焼成ドロマイトの有する細孔内表面において亜セレン酸マグネシウム錯体を形成し、 $\text{Se}(\text{IV})$ が吸着している可能性が示唆された。

文献

- [1] H. Roques, L. Nugroho-Jeudy and A. Lebugle Water Research **25** (1991) 959-965
 [2] 独立行政法人日本学術振興会 鉱物新活用 第111委員会重金属類と鉱物の相互作用に関するワーキンググループ編：重金属類汚染対策のための鉱物材料ガイドブック(2012)
 [3] 和田真一郎, 森下智貴：粘土科学 第51巻 第3号 107-117(2013)

論文・学会等発表 (予定)

未定

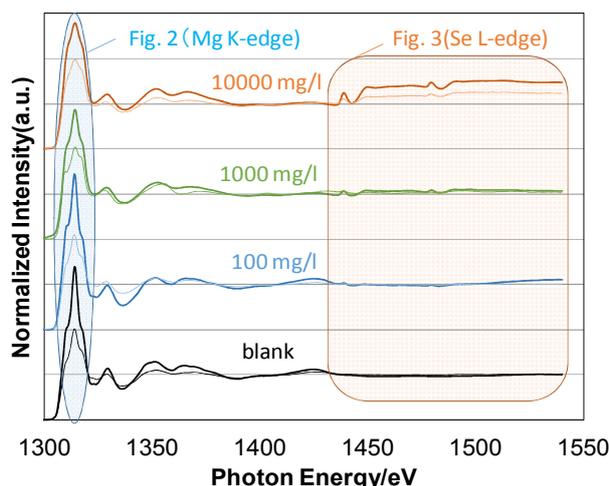


Fig. 1 Observed Mg K-edge XANES spectra (thick line: TEY, narrow line: PFY)

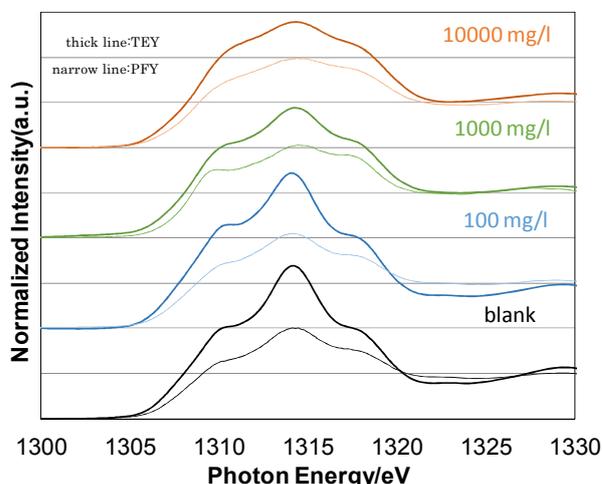


Fig. 2 The enlarged view of a portion of the Mg K-edge

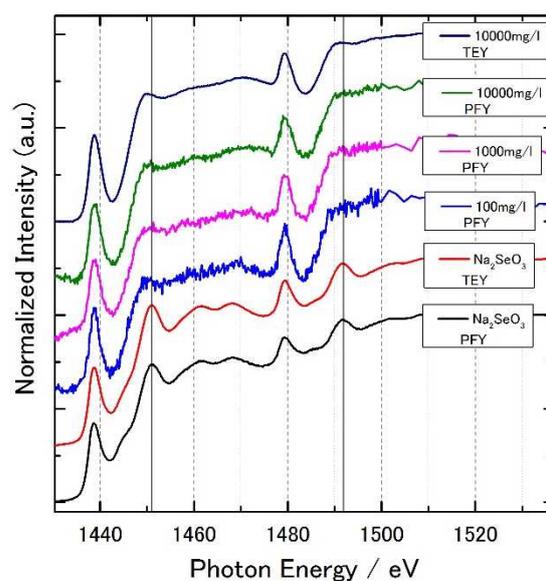


Fig. 3 The enlarged view of a portion of the Se L-edge