

## Mg K-XAFS を用いた種々のドロマイトの熱分解過程差異の評価

## Evaluation of thermal decomposition processes of several kinds of dolomites by Mg K –XAFS spectroscopy

板谷 裕輝<sup>a</sup>, 國西 健史<sup>a</sup>, 小川 雅裕<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
 Yuki Itaya<sup>a</sup>, Kenji Kuninishi<sup>a</sup>, Masahiro Ogawa<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>住友大阪セメント株式会社, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd., <sup>b</sup>The 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。筆者らは、2013 年度本施設において焼成度合いの異なるドロマイトの Mg K-XANES 測定を行い、最も吸着性能の優れた焼成度合いにおいてバルク敏感である蛍光法測定と表面敏感である全電子収量法測定では、異なるスペクトル変化を示す事を確認した。ドロマイトは、天然鉱物であるため産地により初期構造や不純物含有量が異なっていると考えられる。本研究では、2013 年度とは異なる産地のドロマイトについて同様の測定を行い、得られた結果より熱分解過程の差異について検討を行った。その結果、産地に因らず Mg 原子周りの局所構造は焼成時間の経過とともに変化を示し、その際の構造変化は、試料最表面とバルクで異なる事が示唆された。

Calcination of dolomites enhances adsorption capability to heavy metals. In the fiscal year of 2013, Mg K-XANES study was performed for several dolomites with different extent of calcination. In this study, we chose several other kinds of dolomites sampled from different sites and examined the thermal decomposition processes of these samples with Mg K-XANES spectroscopy. Although they might have different initial structures and impurity contents, the results obtained were almost same as those studied before. The dolomites decompose into MgO by the heat treatment. Distinct difference between the spectra with the fluorescence yield (bulk sensitive) and those with the total electron yield (surface sensitive) indicates that the surface region is decomposed more quickly than the bulk region

**Keywords:** Dolomite, Mg K-XANES, Heavy metals, 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<sup>[1]</sup>、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。不溶化は、不溶化材と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が影響するとされている<sup>[2]</sup>。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り、その前段階として各種不溶化材の結晶構造の確認が必要であると考えられる。

筆者らは、2013 年度本施設にて Mg-K-XANES 測定を行い、最も優れた吸着性能を示す焼成条件において、試料最表面とバルクの Mg 周囲の構造が違うという知見を得た<sup>[3]</sup>。これらの結果からドロマイトに優れた不溶化性能を付加するには、非常に繊細な焼成条件の管理が必要であると考えられる。一方、ドロマイトは、天然鉱物であるため産地により初期構造や不純物含有量等に違いがあり、異なる過程により熱分解するものと考えられる。本研究では、2013 年度とは異なる産地のドロマイトについて Mg K-XANES による局所構造解析を行い、得られた結果より熱分解過程の違いについて検討を行った。

**試料作製:** 電気炉を用い、大気中、温度 1073 K において焼成時間を 5 – 300 min の間で変化

させドロマイトを焼成した。得られた各種焼成試料をX線回折(PANalytical X'Pert Pro MPD)に供し、リートベルト解析により各相の定量を行った(Table 1)。

Table 1 リートベルト解析による各相の定量結果(wt.%)

焼成時間[min]	CaCO <sub>3</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgO	CaO	SiO <sub>2</sub>
0	11.7	85.9	-	-	2.3
10	24.6	73.2	-	-	2.2
20	64.5	26.9	5.0	-	3.7
30	70.1	21.5	5.6	-	2.8
40	79.6	4.5	12.2	-	3.6
60	80.2	0.3	15.3	0.3	4.0
120	68.3	-	20.2	7.9	3.7

**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)及びKTP(011)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。なお、チャージアップを緩和するために基板にはSiウエハーを用いた。

**結果及び考察:** 2013年度測定の報告書<sup>[3]</sup>にも記載しているが、ドロマイトは、①,②式から2段階で熱分解することが知られている<sup>[1]</sup>。

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2 \dots \text{①}$   
 $\text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{CO}_2 \dots \text{②}$   
 リートベルト解析の結果から焼成 40 - 60 min の間に①式は完了したと考えられる。本報告書には記載していないがTG-DSC分析からも上記考察を裏付けるデータを得た。2013年度測定のドロマイトでは、焼成 30-40 min の間に①式が完了した。①式が完了するまでの焼成時間の差異は、原料中のドロマイト相量の違いに起因するものと考えられる。

Fig. 1 に各種焼成試料の Mg K 吸収端 XANES を示す。バルクの情報を含む PFY 測定では、焼成 5 min までは未焼成ドロマイトと類似したスペクトル (1313 eV 付近にピークを持つ)を示すが、焼成時間が 10 min より長い試料では、MgO に類似した 1309 eV 付近のピークが出現する。一方、表面敏感である TEY 測定では、5 min 焼成試料で既に MgO に類似した 1309 eV 付近にシャープなピークが出現し、5 min までに表面では局所構造変化が始まっていると考えられる。Fig. 2 に焼成 10, 20 min の PFY 及び TEY 両方の測定モードによる Mg-K-XANES スペクトルを示す。焼成 10 min では、測定モードにより異なるスペクトル形状を示しているが、焼成 20 min においては測定モードに関係なく同様のスペクトル形状を示している。よってバルクにおいて構造が MgO に変化するのは、焼成 10-20 min であると考えられる。この考察は、リートベルト解析の結果と一致している(Table 1)。

以上の結果からドロマイトは産地に因らず Mg 原子周りの局所構造が焼成時間の経過に伴って変化し、PFY 測定と TEY 測定では、

Mg K-XANES が異なるスペクトル変化を示す事が判明した。また、本研究に使用したドロマイトでは、5 min の焼成で試料最表面がほぼ MgO へ変化し、焼成 20 min でバルクにおいても MgO へ変化しているものと示唆された。

## 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] 板谷裕輝, 國西健史, 蔭山博之, 小川雅裕, 太田俊明: 立命館大学 SRセンター成果報告書 R1302(2013)

## 論文・学会等発表 (予定)

未定

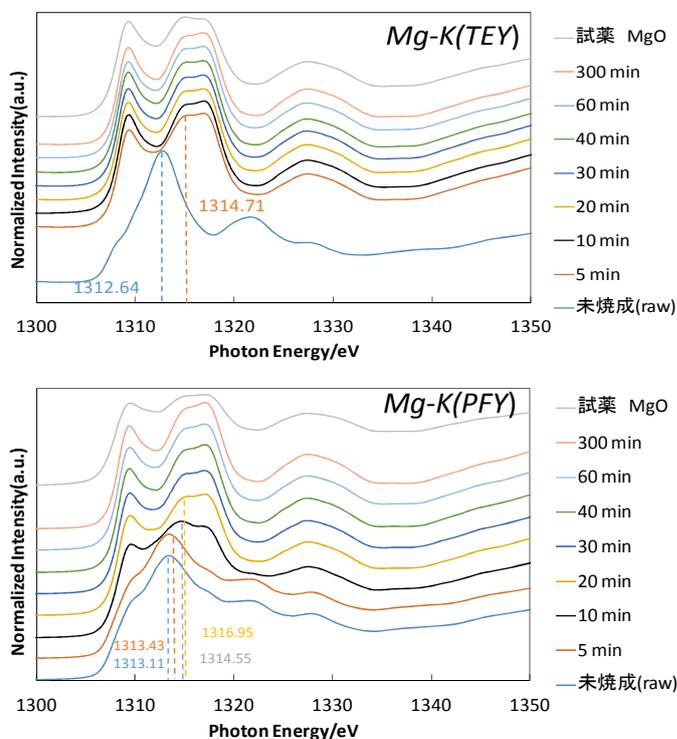


Fig. 1 Observed Mg K-edge XANES spectra (TEY, PFY)

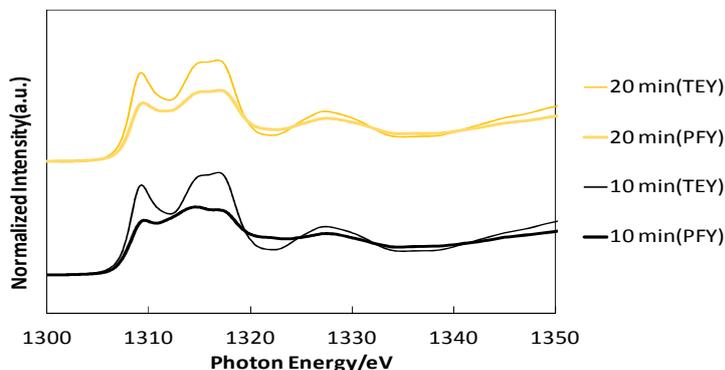


Fig. 2 Mg K-edge XANES Spectra (PFY, TEY) Comparison of 10 and 20 min calcined dolomite