

粘土鉱物に吸着した金属イオンに対する XAFS 分析

○沼子 千弥¹・佐藤 努²・安楽 総太郎²

¹ 徳島大学 総合科学部、² 北海道大学 工学系研究科

【研究の背景と目的】

有害元素による環境汚染は深刻な状態にあり、健康障害を防ぎつつ持続可能な産業活動を展開するためには、資源としての環境を健全化することが重要である。汚染されてしまった土壌を健全化する方法としてまず土壌洗浄が考えられるが、「洗浄」は排水という2次汚染物質を生じるために根本的な解決法にはならない。これに対し、環境に拡散してしまった有害元素を、環境負荷が低くかつ高いイオン吸着機能を持った天然の粘土鉱物等と結合させて封じ込め、それから外側に対象物質が溶出しない安定な状態にする「地球化学的不溶化」の技術に注目が集まっている。これは、粘土鉱物を問題のある土壌と混ぜ合わせるだけの操作で、低コストでかつ迅速に土壌汚染の拡大を食い止めることが可能であり、さらに二次汚染や被害拡大の防止機能も兼ね備えている、地球環境の保全と復元の双方に優れた技術である。

毒性が高い環境汚染物質として問題になっている高価数のヒ素は、 AsO_3^{3-} や AsO_4^{3-} として環境水中に溶出する。天然鉱物には、イオン種を静電的に吸着しその移動を遅延させる自然浄化能を有するものが多いが、高価数ヒ素のような陰イオン種が生成するアルカリ環境では、多くの鉱物表面は負に帯電するため、同じ負電荷を持つ AsO_3^{3-} ・ AsO_4^{3-} を吸着するのが困難である。これに対して、地熱水で沈殿する Mg, Si, Al を主成分とする層状ケイ酸塩鉱物に、 AsO_3^{3-} や AsO_4^{3-} が固溶体として取り込まれることが発見された。結晶構造中に取り込まれた陰イオンはホスト物質が分解するまで溶出しないので、これら陰イオンを安定に固定化することが可能である。本研究では、これら層状ケイ酸塩鉱物にヒ素を含む陰イオン種がどのように吸着し固溶してゆくプロセスを解明することを目的に、XAFS 法による分析を試みた。

【実験と結果】

As K-edge XAFS スペクトルは BL9A に既設の XAFS 測定システムと Lytle 型検出器を用いた蛍光モードで測定した。試料としては、温度・溶液濃度を変化させながらアルカリ環境下でヒ素を吸着させた蛇紋石 ($(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)、ハイドロタルサイト ($\text{Mg}_{18x}\text{Al}_x(\text{OH})_{16}\text{CO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$)、スメクタイト ($(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$) を用いた。また、標準試料として、亜ヒ酸とヒ酸水溶液を測定した。粉末試料はスコッチテープの粘着面に塗布し、そのまま非破壊で測定を行った。ヒ酸水溶液はポリエチレンの袋に封入して測定に用いた。

As K-XANES スペクトルの比較により、上述の3種類の鉱物に吸着したヒ素はいずれも5価の状態が存在していることがわかった。また EXAFS の解析により、ヒ素周りには酸素が4配位で 1.7 Å の距離にあることがわかったが、試料によっては動径分布関数の 3 Å 付近に第二配位圏の相互作用が現れ、その強度が、鉱物に含まれる Mg, Si, Al 比により異なることが明らかとなった。第二配位圏の相互作用が確認された系では、ヒ素が鉱物の結晶構造中に固溶している可能性が高く、これにより、XAFS 法を適用することで、鉱物に対するヒ素の収着と吸着の動態を区別することができることが示唆された。

この実験は、高エネルギー加速器研究機構(KEK)物質構造科学研究所放射光科学実験施設(PF)の共同利用実験(課題番号 2008G577)により実施されました。