

不溶化处理した鉛汚染土壌中の鉛の XAFS および粉末 X 線回折による形態分析 XAFS Speciation and Powder X-ray Diffraction of Pb in stabilized soil.

実施課題番号 2004B0900-RI-np-TU

使用ビームライン BL19B2

実験期間 2004 年 12 月 12-13 日, 16-18 日 (合計 9 シフト)

実験責任者所属機関及び氏名 株式会社アステック 口船 愛(KUCHIBUNE Ai)

共同実験者

森本辰雄 (MORIMOTO Tatsuo) 株式会社アステック代表取締役

和田信彦 (WADA Nobuhiko) 株式会社アステック東京支社長

藤原務 (FUJIWARA Tsutomu) 株式会社アステック技術部主任

高田史朗 (TAKADA Shiro) 株式会社アステック技術部

宮西賢一 (MIYANISHI Ken-Ichi) 株式会社アステック技術部

和田信一郎 (WADA Shin-Ichiro) 九州大学大学院農学研究院助教授 農学博士

湊秀雄 (MINATO Hideo) 東京大学名誉教授 兵庫教育大学名誉教授 理学博士

1. 序論

日本は火山国であるため、重金属類による自然由来の土壌汚染が多方面で存在する。また工業活動によって、農用地、工場、市街地の土壌が様々な重金属で汚染されている事例も数多く存在する。世界的に有名なイタイイタイ病は、金属精錬工場からのカドミウム化合物が河川および灌漑水路を通じて水田に集積し、その一部がコメに吸収され、摂食された事によって引き起こされた公害病である。最近の統計によると土壌汚染の原因物質の約 80%は鉛、ヒ素などの重金属類である。土壌から汚染物質のみを除去することが理想的ではあるが、有効な除去技術が確立されておらず、既存除去技術の適用はコスト面から現実的でないことが多い。汚染土壌の「不溶化」は汚染土壌修復技術のうち、拡散防止技術に位置づけられる技術の 1 つである。汚染土壌に薬剤や資材を添加し、それらの持つ吸着能力などを利用して汚染物質の土壌間隙水への溶出を抑制し、植物への吸収や地下水への移行を防ぐことを目的とした技術である。

弊社では環境に低負荷で低コストな天然鉱物資源を利用した不溶化技術（シーリングソイル工法）を開発し、日本各地の公共事業でも数多く採用されている。本技術では不溶化の資材としてアロフェン質粘性土、天然ゼオライト、焼成ドロマイトおよび水酸化鉄超微粒子を利用しており、この工法における不溶化機構は、初期反応としてはゼオライトによるイオン交換吸着、アロフェンや水酸化鉄による表面錯体の形成であり、長期的反応として、ケイ酸塩鉱物の新生とその構造中への重金属類の取り込みが生ずると考えている。不溶化处理の長期安定性確保には、汚染物質の鉱物への取り込み反応が非常に重要であると考えているが、現時点では不溶化のメカニズムおよび新生する鉱物の種類や構造等の詳細は十分に明らかではない。

2. 目的

本研究では、汚染事例の多い鉛を対象物質とし、鉛汚染土壌とそれをシーリングソイル工法により不溶化处理した土壌を測定試料とした。

本研究の第一の目的は、粉末 X 線回折によって、土壌中に含まれる鉱物を同定すること、および新生ケイ酸塩鉱物の同定を試みることである。また、不溶化資材の 1 つである焼成ドロマイト

の添加により土壌がアルカリ性化することや、土壌空気中の二酸化炭素濃度が大気の 100 倍を超えることもまれではないため、土壌中の鉛が水酸化物や酸化水酸化物、あるいは炭酸塩鉛物になるという反応も起こりうる。そのため、これらの鉛物の同定を試みることも目的とする。しかし、汚染物質は一般に、高濃度汚染土壌においても数万～数千 mg kg^{-1} 程度の微量成分に過ぎないため、それを取り込んだ鉛物が生成しても、その量は極めて微量である。そのため、これら超微量物質の同定には高輝度の X 線源が有用であると考えた。

第二の目的は、原土壌中および不溶化処理土壌中の鉛の形態に関する情報を得ることである。鉛汚染土壌に不溶化資材を添加した場合、イオン交換反応によるゼオライトへの吸着や水酸化物の生成など、鉛イオンの形態変化が予測される。従来土壌中重金属の形態分析には、水、塩類、酸などを用いた逐次抽出が用いられてきたが[1]、ある試薬で抽出された重金属イオンの再分配が起こるため、この手法の信頼性は限定的であるという報告もある[2]。そこで本研究においては、XAFS による局所構造解析によって、汚染土壌（以下、原土とする）および不溶化処理土壌（以下、処理土とする）中の鉛の存在形態を明らかにし、不溶化メカニズムを解明することで、鉛の不溶化技術に関する指針を提案することを目的とする。

3. 試料と方法

3.1 測定試料

不溶化資材として、アロフェン質粘性土、天然ゼオライト、焼成ドロマイトおよび水酸化鉄超微粒子及びそれぞれに鉛を反応させたもの、合計 8 種。また、原土中の代表的な鉛物類として層状ケイ酸塩鉛物（スメクタイト）と腐植酸及びそれぞれに鉛を反応させたもの合計 4 種。さらに原土と不溶化処理後の経過時間の異なる処理土 4 種（1, 7, 30, 60 日経過試料）を測定試料とした。なお、原土および処理土は、環境省告示第 18 号に従って水への溶出試験をおこなった。

3.2 実験方法

粉末 X 線回折

試料はエタノール浴中にて乳鉢で粉砕し、直径 0.2mm のキャピラリーに充填した。測定にはコリメーター (0.3mm(H)×3mm(W)) にて成型された X 線 ($\lambda=1.0\text{\AA}$) を試料に照射し、イメージングプレートを備え付けた BL19B2 ハッチ大型デバイセラーカメラにより試料からの X 線を検出した。

XAFS

モノクロメーターに Si (111) を用い、Pb-L3 吸収端での透過法及び蛍光法による測定をおこなった。蛍光法の測定では多素子半導体検出器を使用した。

4. 結果と考察

4.1 不溶化処理効果

図 1 に処理土の溶出試験の結果を示す。原土では 0.28 mg L^{-1} の鉛の溶出が見られたが、処理により溶出量は急減し、さらに養生することによって徐々に低下し、30 日後には土壌環境基準以下となった。一般に土壌中の鉛は、①水溶性塩、②炭酸塩や酸化物、③層状ケイ酸塩上の交換性イオン、④酸化物鉛物や腐植物質および非晶質鉛物の表面水酸基との錯体（表面錯体）など複数の形態をとっているが、④の構造についてはいくつかの仮説が提出されている段階である[1]。このうち溶出しやすいのは水溶性塩、交換性イオンとして存在する鉛である。したがって、不溶化処

理により溶出量が激減したことは、これらの溶出しやすい鉛のすべてが、より安定な形態へ変化したと解釈される。

4.2 粉末 X 線回折

粉末 X 線回折の結果より、原土中に同定された主要鉱物は、2:1 型層状ケイ酸塩鉱物 (=スメクタイト, イライトまたは雲母鉱物), 長石類, 石英であり, 酸化鉄鉱物やその他の酸化物鉱物は同定できなかった。加えて, ハロイサイト(10Å)が含まれる可能性があるが, イライトの回折線と重なるため正確な同定はできなかった。図 2 には, 資材であるゼオライト, 焼成ドロマイト, アロフェン質粘性土, 水酸化鉄超微粒子のすべてを添加して不溶化処理し, 60 日間野外の自然条件下で養生した試料 (処理土 60 日後) の粉末 X 線回折図形を示す。土壤自体が複数の鉱物の混合物であり, そこに資材を添加しているため, 2θ が 3.5° から 77.3° の範囲に, 160 本の回折線が検出された。また図 3 には図 2 の 2θ 範囲のうち, ケイ酸カルシウム鉱物の最強線出現領域部分の拡大図形を示す。すでに述べたが, この工法では焼成ドロマイトを添加しているため, 土壤中で局所的に強アルカリ性となる部分がある。そのアルカリ環境で土壤中の鉱物の一部, あるいはアロフェン質粘性土やゼオライトの一部が溶解してケイ酸イオンが供給され, それとカルシウムイオンとが反応することにより, 新生鉱物としてケイ酸カルシウム鉱物が新生する可能性が高いと推定している。図 3 中*を付した回折線は原土または不溶化資材に由来すると同定されたものである。図に示すように, ケイ酸カルシウム鉱物の最強線出現領域における回折線のピーク位置はすべて, 原土または不溶化資材のものと一致した。

以上より, 粉末 X 線回折の結果から導くことのできる結論は以下のようなものである:

- 1) 原土中に同定された主要鉱物は, 2:1 型層状ケイ酸塩鉱物 (=スメクタイト, イライトまたは雲母鉱物), 長石類, 石英であり, 酸化鉄鉱物やその他の酸化物鉱物は同定できなかった。
- 2) 処理土中に検出された回折線はほぼ全て原土または不溶化資材のものと一致した。ケイ酸カルシウム鉱物の最強回折線の位置は, 原土や資材中の鉱物の回折線と近接するため, この結果からこの鉱物の新生が完全に否定されるわけではないが, 今回の処理条件で処理後 60 日という時間内では, 鉱物が新生し, それが不溶化の主要機構になっている可能性は低いと考えざるを得ない。
- 3) 鉛の水酸化物, 酸化水酸化物, あるいは炭酸塩鉱物は同定できなかったが, 全鉛含有量が $2,000 \text{ mg kg}^{-1}$ に過ぎないため, 検出できなかった可能性もある。また, 鉛などの重金属イオンを表面錯体として吸着している鉱物をアルカリ環境におくと, 鉱物表面でわずかに 2, 3 原子層からなる酸化水酸化物薄膜が生成する可能性があることが, 高分解能電子顕微鏡観察によって明らかにされている[3]。このような酸化水酸化鉛もまた X 線回折で検出することは困難であり, その可能性もまた否定できない。
- 4) 図には示さなかったが, 処理後 1 日, 7 日, 30 日後の試料の回折図形も図 2 とほぼ同じであり, 経日変化は確認できなかった。
- 5) 新鉱物生成についての仮説を検証するためには, 今後さらに長時間反応させた試料について同様の方法で粉末回折を行う必要があると考える。

4.3 XAFS

処理土の X 線吸収スペクトルにおいては, 3 周期程度の EXAFS 振動が観察され, フーリエ変換によって得られた動径構造関数には第一近接原子によるピークのみが認められた。これは酸素に

対応するものと考えられた。土壌中の鉛の大半が酸化物あるいは酸化水酸化物であったり、土壌中の酸化物鉱物表面に表面沈殿を生成しているならば、第二近接位に鉛由来のピークが期待される。酸化鉛や酸化水酸化鉛は非晶質にはなりにくく、表面沈殿もまた HRTEM で格子像を確認できるような薄膜として生成することが知られている[3]。これらの事実と XAFS の結果、さらに粉末 X 線回折の結果をあわせて考えると、水酸化鉛鉱物および表面沈殿が鉛の主要な形態となり、それが不溶化の主要機構となっているとは考えにくい。

図 4 は、不溶化処理後 60 日経過した試料の XANES スペクトルと原土および各不溶化資材に鉛を反応させたもののスペクトルを対にして示した。このスペクトルから構造の詳細を議論することは適当ではないが、鉛イオン周囲の平均構造の類似性比較は可能であろう。図から明らかのように、処理土のスペクトルに最も近いのは、鉛イオンを吸着させたアロフェン質粘性土のスペクトルであり、ついで鉛イオンを吸着させたスメクタイトのスペクトルがかなり類似した。逆に鉛イオンと反応させた水酸化鉄超微粒子（硫酸鉛(II)が生成）およびドロマイト（酸化鉛、酸化水酸化鉛が生成）、鉛イオンを吸着させたゼオライトのスペクトルとは大きく異なった。また原土壌と処理土 60 日後のスペクトルはほぼ同じであった。

鉛を吸着したアロフェン質粘性土において、鉛は主に非晶質鉱物であるアロフェン粒子表面の Si-OH, Al-OH などの無機水酸基と表面錯体を形成して存在すると考えられている。またスメクタイト中の鉛の大部分は、スメクタイト単位層のシロキサン表面に静電的に吸着していると考えられている。残念なことに、鉛を吸着したアロフェン質粘性土とスメクタイトの XANES スペクトルは近似するため、今回の測定結果から、両者を区別することはほとんど不可能であった。しかし、すでに述べたように、処理土の溶出量が減少しているということは、鉛がより安定な形態へ移行したと解釈される。土壌はアルカリ性化することにより表面錯形成反応が促進されることから[4][5]、ドロマイトの添加により、スメクタイト層表面の交換性鉛が表面錯体に移行したと考えるのが妥当であろう。

以上より、XANES スペクトルの類似性比較と既往の実験結果[6]から、原土中の鉛の形態および不溶化処理による変化に関して導くことのできる結論は次のようなものである：

- 1) 原土中の鉛の大部分は非晶質鉱物上で表面錯体を形成しているか、2:1 型層状ケイ酸塩の層間に静電的に吸着されているかの何れか、または両方の形態で存在していた。
- 2) 不溶化資材の添加により、土壌中の鉛の大部分について形態の大きな変化は起こらなかった。あるいは層状ケイ酸塩の層間に静電的に吸着されていた鉛が表面錯体に移行した。
- 3) 土壌中の鉛の大部分が、ゼオライトの添加によりイオン交換されて吸着するという反応、およびドロマイトの添加により酸化物、酸化水酸化物になるという反応は起こっていなかった。

5. まとめと今後の展望

粉末 X 線回折に関しては、処理後 60 日という時間内では新生鉱物の確認はできなかった。今後、長期時間反応させた試料において新鉱物が生成する可能性はあるが、今回の実験結果をもとに鉱物生成反応がより短時間に進行するような条件を確立したい。また、土壌および不溶化資材の鉱物の同定に関しては、これまでにラボ装置では得られなかった極めて詳細な情報を得ることができた。土壌のような複数の鉱物の混合物においても、強度が弱い回折線も明瞭に観察できたことは高輝度 X 線ならでの成果と考える。今回の測定において、鉛鉱物やケイ酸カルシウム鉱物などの検出限界を見積もるための測定を行わなかったことは反省点である。機会があれば、土壌と酸化鉛あるいはケイ酸カルシウム鉱物標品の混合物について測定を行い、検出限界を決定し

たうえで、新鉱物生成の確認方法について議論を進めたい。

XAFS に関しては、原土中の鉛の存在形態についてある程度の見通しがついたこと。また、処理土壤中の鉛の形態変化に関しては、ゼオライトへのイオン交換吸着および酸化鉛や酸化水酸化鉛の形成反応は起こっておらず、大部分の鉛が表面錯体に移行した可能性が高いことが示唆された。これらの情報が得られたことは、今後の実験の方向性を決定づけるのに十分な成果であったと認識している。

しかし、土壤中の鉛の存在形態や不溶化のメカニズムを確定するには至っていない。また、今回のトライアルユース実験の結果から、土壌をそのまま測定対象にすることは解析を非常に困難にすることがわかった。土壌から粘土画分を分離し、それに腐植物質除去処理や酸化物鉱物除去処理などを施したものに鉛を添加する、という程度に単純化した系での測定というような、基礎的な実験から出発する必要があると考える。さらに、液状の水の有無もまた重金属の形態には影響することから、風乾試料でなく、水を含む泥漿状試料について測定することも考えている。

6. 謝辞

最後に、本研究は(財)高輝度光科学研究センター(JASRI)の協力により大型放射光施設(SPring-8)のトライアルユース課題(2004B0900-RI-np)として、ビームライン「BL19B2」を使用して行った。本課題の遂行にあたり、JASRIの廣沢氏、本間氏、北野氏には実験計画の立案から、実験時の技術的指導まで多大なご支援、ご協力を頂きました。この場を借りて謝意を表します。

7. 参考文献

- [1] Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. 1979. Anal. Chem. 51, 844-851.
- [2] Kheboian, C. and Bauer, C. F. 1987. Anal. Chem. 59, 1417-1423.
- [3] Scheidegger, A. M. and Sparks, D. L. 1996. Soil Sci. Soc. Am. J. 60, 1673-1772.
- [4] McKenzie, R. M. 1980. Aust. J. Soil Res. 18, 61-73.
- [5] Kendorf, H. and Schnitzer, M. 1980. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 1701-1708.
- [6] Darmawan and Wada, S. -I. 1999. Commun. Soil Sci. Plant Anal. 30, 2363-2375.

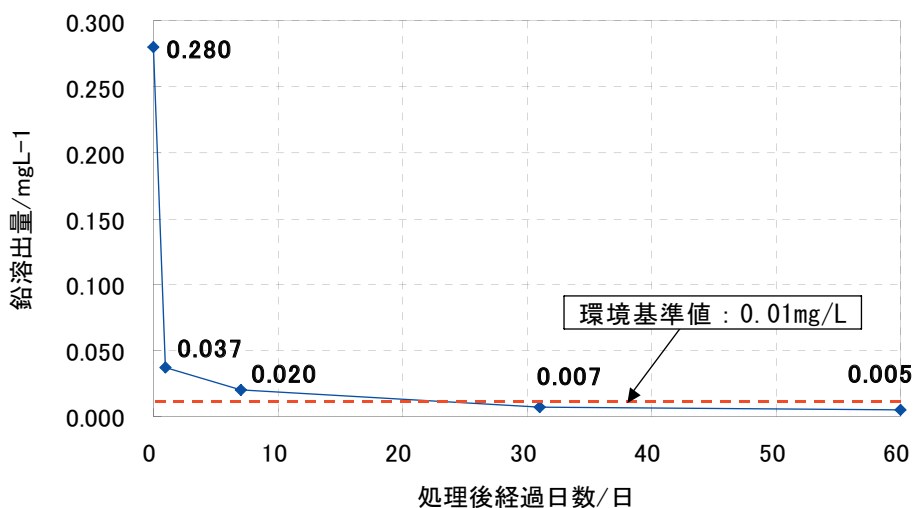


図1：鉛溶出量の経日変化

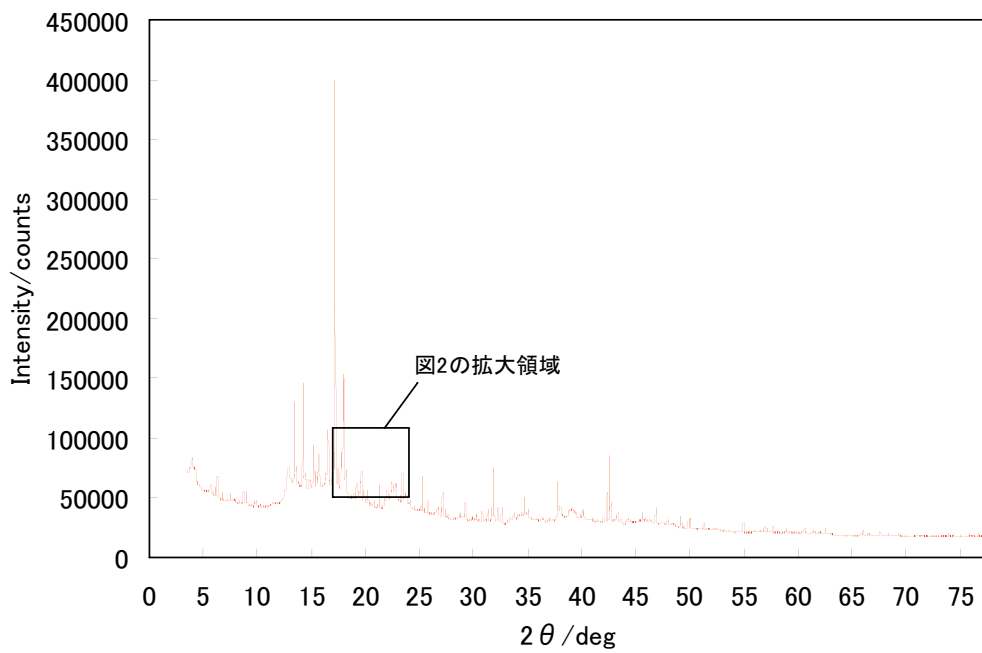


図 2 : 処理後 60 日経過試料の粉末 XRD

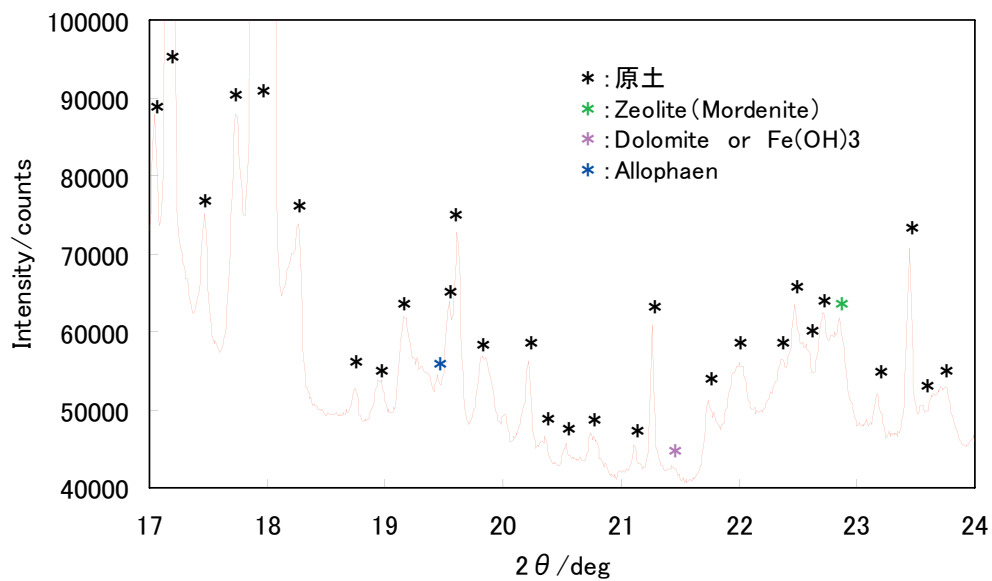


図 3 : 処理後 60 日経過試料の粉末 XRD 拡大図

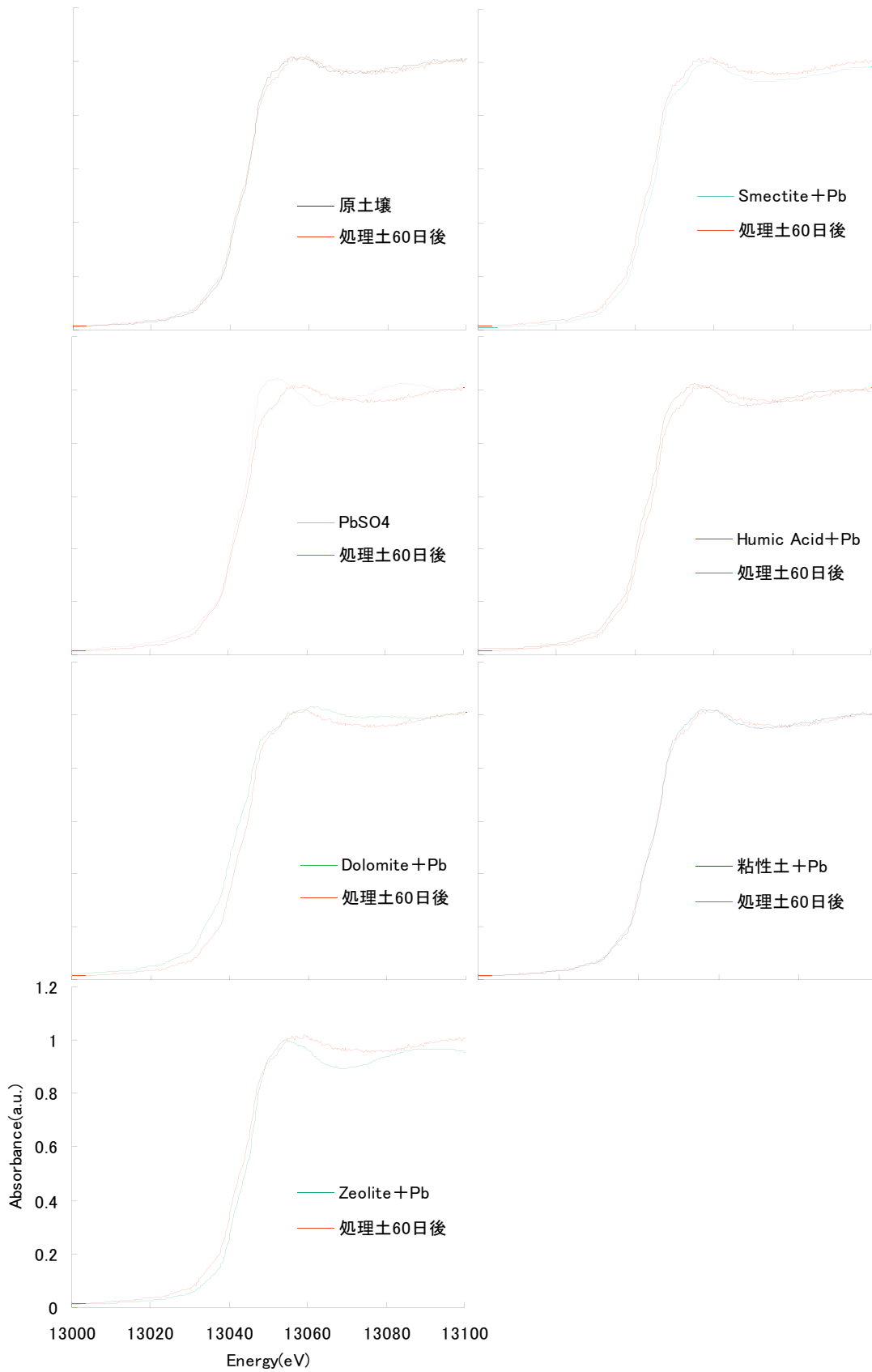


図 4： 処理後 60 日経過した土壌試料と原土壌および鉛を吸着した各資材の XANES スペクトル