

X線吸収微細構造によるセメント及び廃棄物中微量重金属の化学状態分析

金沢工業大学工学部 露本伊佐男

1. はじめに

重金属の化学形態の解明はなぜ必要か？

都市ごみ焼却灰などの有害廃棄物を最終処分場に廃棄、または再資源化するには、それに含まれる有害重金属、ダイオキシン類などが問題となる。ダイオキシン類は高温で分解することにより無害化が可能であるが、重金属に関しては分離操作を行わない限り廃棄物中に存在し続けることになる。このような重金属が環境に与える影響の評価は複雑になる。

廃棄物中の重金属の環境負荷は、現状では溶出試験により評価されている（昭和48年環境庁告示13号）。これは水（pH5.8~6.3に調整）と廃棄物を10:1で混合し6時間振盪して得られる上澄み液を分析するもので、有害な重金属が含有されていても溶出しなければ環境への影響はないであろうという考えに基づいている。しかし、試験時には溶出しなくとも年月を経て重金属の化学形態が変化すれば溶出する可能性があり、上記溶出試験法よりも厳しい条件で試験すべきではないかとの指摘もある。昨年制定された土壤汚染対策法では土壤に関しては溶出試験だけでなく、含有量試験も合わせて行うこととなっているが、水系に溶出する可能性の有無を正確に評価、予測するためには、単に含有量を求めるだけでなく、その化学形態も合わせて把握するのが理想的である。

また、重金属はその化学形態によって毒性が大きく異なる。例えば、塩化水銀(I) Hg_2Cl_2 は毒性が低く以前は下剤などに用いられていたが、価数の異なる塩化水銀(II) HgCl_2 は毒性が高く致死量が0.2~0.4gとされている。クロムは6価のものは、2~4価のものに比べて桁違いに毒性が高い。ヒ素についても同様、亜ヒ酸の最小致死量は5~7mgであるが、天然海産物であるひじきには100g当たり約20mgものヒ素が含まれている。ひじき中のヒ素はヒ素糖と呼ばれる無毒の化合物を形成して存在しているから食べても問題ない。重金属のヒトや生態系への影響を評価するためには、その化学形態を知ることが必要である。

そこで重金属を単に定量するだけでなく、その化学形態、すなわちどのような価数を持ち、どのような化合物を形成して物質中に存在しているかを分析することが必要になってくる。こういった分析を行うことを「スペシエーション」と呼ぶ。微量元素に関する「スペシエーション」は最近、飛躍的に進展しつつある分野であり、興味ある成果が数多く報告されている。ヒ素のスペシエーションに関してはHPLCやICP-MSにより、ヒ素がどのような有機化合物と結合して存在しているかが次々と明らかにされている[1-2]。

我々が本研究で着目したセメントや廃棄物中の微量重金属は、金属酸化物中に固溶した状態で存在していると考えられ、その状態を明らかにするには目的元素近傍の化学状態をin situ計測できる手法が必要である。そこで本研究ではX線吸収微細構造(XAFS)を使ったアプローチを着想した。

セメントに着目する理由

近年、地盤改良に用いるセメント系固化材から 6 価クロムが溶出し土壌汚染をもたらした例が報告されている[3]。この 6 価クロムはセメント原料に用いる鉱さい、キルンの炉壁に使用される酸化クロムに由来すると考えられる。さらに都市ごみ焼却灰、下水汚泥を原料として製造したエコセメントが市販されるなど、セメントの原燃料として今後、有害重金属を含む廃棄物が活用される傾向が高まっていくと予測される。セメント自体に含まれる重金属の挙動について留意すべき点は数多く、セメントの水和に伴う微量重金属の化学状態の変化について明らかにしておく必要がある[4]。また、廃棄物の重金属溶出抑制法として古くからセメントによる固化処理が行われてきているが、セメント固化された重金属が長期間にどのように化学変化するかは不明である。この場合も、セメント中の重金属の挙動に注意を払う必要がある。

本研究ではセメントの製造段階で混入し、市販のセメントに本来的に含まれる微量重金属の水和に伴う化学変化に着目した。本来的に含まれる微量重金属は ppm レベルであり、通常の実験手法ではその化学状態を探ることはできない。高輝度 X 線を擁する SPring-8 のシンクロトロン放射光を用い XAFS (X 線吸収微細構造) 分析を行った。ここではクロムと亜鉛の解析結果について報告する[5-7]。

2. 実験

2.1 XAFS の原理と測定装置

各元素にそのイオン化エネルギーより高いエネルギーをもつ X 線が入射すると、X 線が吸収され、内殻電子が光電子として飛び出していく。このため X 線吸収スペクトルでは、各元素のイオン化エネルギーに対応する点で吸収が急激に増える。これが吸収端である。仮に、原子が完全に孤立して存在していたとすれば光電子は球面波で発散し任意のエネルギー準位をとることができるため、吸収スペクトルは連続的になり微細構造は現れない。しかし、

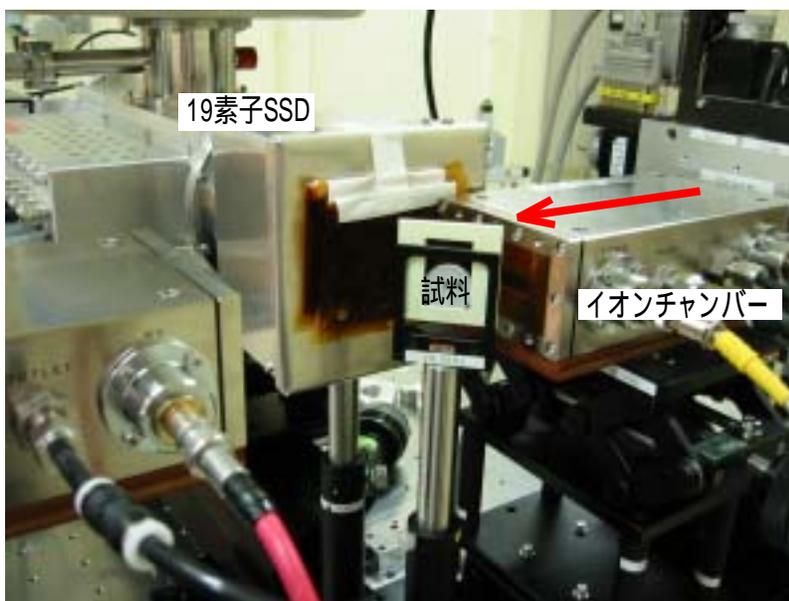


図1 蛍光 XAFS 測定装置。入射 X 線に対して試料を 45° の角度に設置し、90° の方向に置いた 19 素子 SSD で蛍光 X 線をモニターする。

実際には、原子の近傍には他の原子が存在し光電子が散乱されて戻ってくる確率が生じるため、微細構造が現れることになる。詳細は成書に譲るが、微細構造は吸収原子近傍の局所構造を反映する[8]。微細構造は XANES 領域と EXAFS 領域に分けられ、XANES 領域では標準試料との比較から化学状態を知ることができ、EXAFS 領域では数値解析より配位数と原子間距離を求めることができる。

通常の XAFS 測定ではモノクロメータで単色化した X 線を試料に入射し、試料前に設置したイオンチャンバーで計測した光強度 I_0 と試料後の光強度 I から吸光度を算出する。入射する X 線のエネルギー（波長）を掃引することにより吸収スペクトルを描く。基本原理は可視光領域における吸光度法と同様である。測定は目的元素の吸収端付近で行うが、目的元素の濃度が極めて低い場合は吸収が小さく I_0 と I がほぼ同じ値となるため、きれいな微細構造が得られなくなる。このような場合には蛍光 XAFS 測定により感度を高める方策がとられる。これは可視光領域において感度を稼ぐために蛍光法やフォトサーマル法がとられるのと同じ発想である。

蛍光 XAFS 測定では、X 線の吸収に伴って発生する蛍光 X 線を SSD（半導体検出器）でモニターする。発生する蛍光 X 線の強度は、吸収された X 線の量（吸光度）に比例するので、蛍光 X 線の強度を入射 X 線のエネルギーに対してプロットすれば、吸収スペクトルと同様のスペクトルが得られることになる。装置の写真を図 1 に示す。ビームラインは高輝度光科学研究センター（SPring-8）の BL38B01 を利用し、蛍光 X 線の検出には 19 素子 SSD を用いた。データの解析は WinXAS2.2 を使用した[9]。

2.2 試料

セメントは、セメント協会提供の普通ポルトランドセメント標準試料を使用した。含有量を表 1, 2 に示す。未水和のセメント粉末試料、および水/セメント比 0.5 で混合し、20℃、湿度 100% で養生したセメント硬化体試料を測定に用いた。クロムに関しては材齢 0, 14, 35, 76 日、亜鉛に関しては材齢 0, 7, 35, 76, 294 日の試料を測定した。標準試料として、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Cr_2O_3 , CrO_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Zn , ZnO , ZnCl_2 , ZnSO_4 , $2\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ を使用し、それぞれを窒化ホウ素と混合して加圧成型し、ペレット状試料とした。

表 1 微量成分含有量 (ppm)

Be	V	T-Cr	Cr(VI)	Zn	Sr	Mo	Cd	Sb	Pb	Cu	Ni	As	F	Hg
1.5	87.1	58.4	6.4	205.1	339.0	30.4	3.4	4.7	27.3	142.0	47.7	17.8	331	0.0050

表 2 主成分含有量 (%)

ig.loss	insol.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO	Cl
2.13	0.24	21.03	5.00	2.67	64.31	1.29	2.02	0.25	0.44	0.24	0.30	0.06	0.004

3. 結果と考察

3.1 クロムの化学状態の解析

クロムの K 吸収端からの XANES スペクトルを図 2 に示す。標準試料との比較で明らかなように吸収端手前の 5993eV に現れたピーク(矢印)が 6 価クロムによるピークである。材齢 0 日のピークが 6.4ppm の 6 価クロムに相当する。スペクトルの S/N 比から 6 価クロムに関する検出限界を見積もったところ、約 1.6ppm となった。セメント硬化体は土壌試料と異なり、CaO を 64.3% も含有するため、カルシウムからの蛍光 X 線により、クロムからの信号が妨害される傾向が顕著であった。5993eV に現れたピークをガウス関数とローレンツ関数の和でフィッティングし、そのピーク面積を材齢に対してプロットした結果、図 3 に示すように 6 価クロムはセメントの水和が進行するに従って単調に減少することが分かった。図 3 に示した曲線は材齢 30 日でほぼ飽和する傾向が見られ、セメントの水和反応速度とよく一致している。6 価のクロムが 3 価に還元される反応がセメントの水和に伴って進行していることが推察される。

6 価クロムが還元されるメカニズムは、Peterson らの報告を基に説明することができる。Peterson らは天然マグネタイト ($\text{Fe(II)Fe(III)}_2\text{O}_4$) により汚染土壌中の 6 価クロムを 3 価クロムに還元できるが、2 価の鉄を含まない鉱物では 6 価クロムは還元されないことを実証している[10]。一方、セメント産業では、セメントの製造時に微量の 2 価の鉄

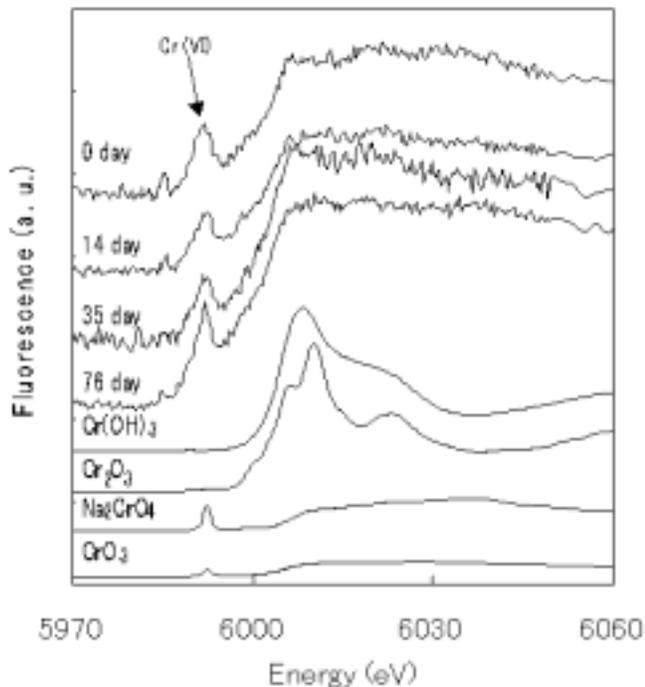


図2 クロム K 吸収端の XANES スペクトル

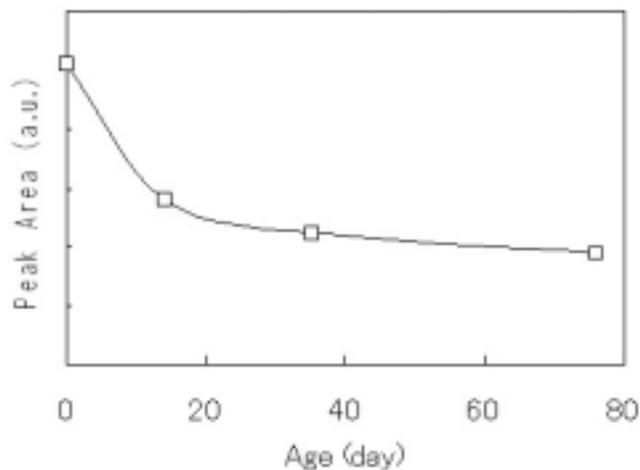


図3 吸収端手前に現れた 6 価クロムからの信号強度の経時変化

がセメント中に残存してしまうことが知られている。我々はこの微量に残存する 2 価の鉄が 6 価クロムを 3 価に還元する還元剤として作用しているものと考えた。セメント中に存在する 6 価クロム (CrO_4^{2-}) が、セメントの水和に伴って水相に溶解し、そこで 2 価の鉄との酸化還元反応が進行すると推定している。この原理を応用すればセメント中に意図的に 2 価の鉄を残存させておくことで、6 価のクロムを還元し 6 価クロムの溶出を抑制することも可能である。

3.2 亜鉛の化学状態の解析

亜鉛の K 吸収端からの XANES スペクトルを図 4 に示す。標準試料のパターンと比較したところ、ZnO にもみ観察された 2 つのピーク (矢印) と同じ位置に現れていたピークが、セメントの水和に伴い明瞭に減少して

いることが分かった。このことはセメント中の亜鉛は未水和の状態では ZnO と同じ化学状態で存在しているが、水和が進行するにつれて別の化学状態に変化していることを示している。ZnO は ZnO_4 四面体が積層したウルツ鉱型構造をとっているが、セメントの水和に伴いその構造が崩れていることを示唆している。

さらに EXAFS 領域を解析し、亜鉛の第一近接原子、第二近接原子の配位数、原子間距離を求めた結果を図 5、図 6 に示す。第一近接原子は水和の進行に関係なく原子間距離は一定し、配位数も約 4 でほぼ一定していた。これは亜鉛が酸素で 4 配位された ZnO_4 四面体がある基本構造を保っていることを示している。一方、第二近接原子は水和の進行に伴って、配位数、原子間距離ともに減少する傾向が見られた。このことは ZnO_4 四面体の頂点にある酸素原子のさらに外側に結合している亜鉛原子が減少していることを示している。

XANES 領域の結果と併せて考えると、ZnO と同様のウルツ鉱型の結晶構造で存在していた亜鉛酸化物が水和に伴い加水分解し、 ZnO_4 正四面体のイオンの形、すなわち亜鉛酸イオン $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ に変化していることを示唆している。この亜鉛酸イオンはセメントが水和して生成したカルシウムシリケート水和物 (C-S-H) に吸着している可能性が高い。

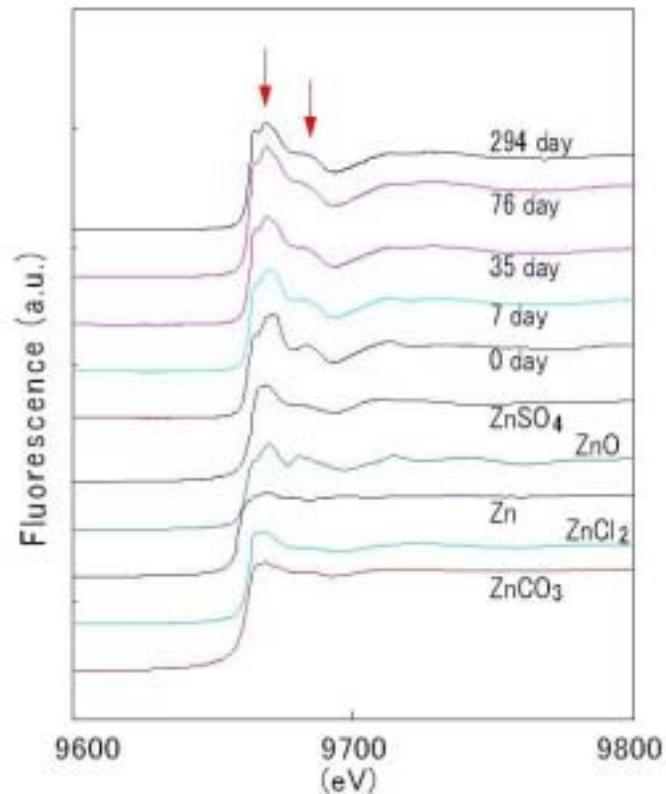


図 4 亜鉛 K 吸収端の XANES スペクトル

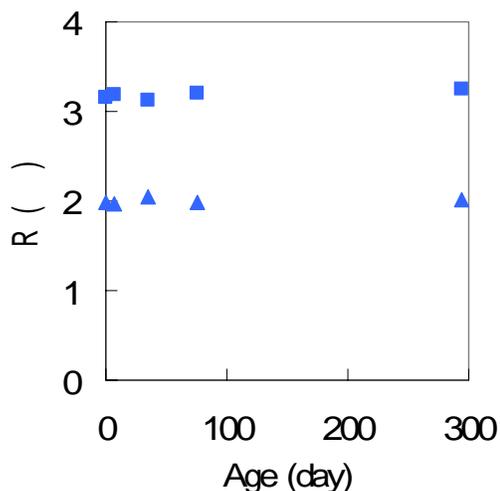


図5 原子間距離の変化
第一近接、 第二近接

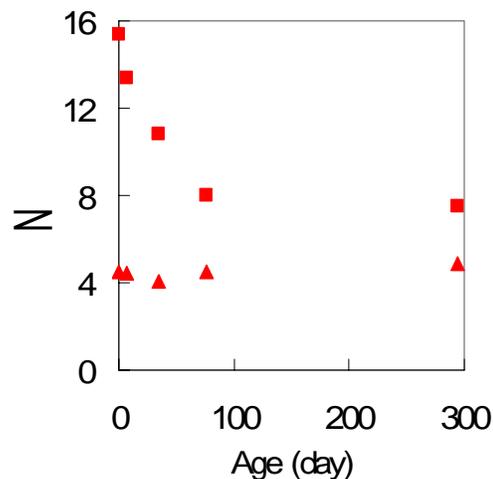


図6 配位数の変化
第一近接、 第二近接

4. まとめ

普通ポルトランドセメントに含まれる微量のクロム、および亜鉛の水和に伴う化学状態の変化を蛍光 XAFS で追跡した結果、6 価クロムは水和の進行に伴い他の価数に変化し、亜鉛に関しては ZnO が加水分解し、 ZnO_4^{2-} イオンとなることを見出した。セメントに含まれる微量重金属はセメントの水和の進行に伴って、その化学状態を変化させることがわかった。

謝辞

蛍光 XAFS 測定に関しては (財) 高輝度光科学研究センターの谷田肇博士、宇留賀朋哉博士に協力を賜りました。普通ポルトランドセメント標準試料はセメント協会に提供いただきました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- [1] Hansen, H. R.; Raab, A.; Feldmann, J. *J. Anal. At. Spectrom.* **18**, 474 (2003).
- [2] McSheehy, S.; Szpunar, J.; Lobinski, R.; Haldys, V.; Tortajada, J. and Edmonds, J. S. *Anal. Chem.* **74**, 2370 (2002).
- [3] 平成 12 年 3 月 24 日建設省記者発表資料 <http://www.mlit.go.jp/tec/press/kisyac1.htm>
- [4] Ziegler, F., Scheidegger, A. M., Johnson, C. A., Dähn, R. and Wieland, E. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1550 (2001).
- [5] Tsuyumoto, I. and Uchikawa, H. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **111**, 77 (2003).
- [6] Tsuyumoto, I. and Uchikawa, H. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **111**, 608 (2003).
- [7] Tsuyumoto, I. and Uchiakwa, H. *J. Am. Ceram. Soc.* submitted.
- [8] 宇多川康夫, X 線吸収微細構造 -XAFS の測定と解析、学会出版センター(1999).
- [9] Ressler, T. *J. Synch. Rad.* **5**, 118 (1998).
- [10] Peterson, M. L., Brown Jr., G. E. and Parks, G. A. *J. Phys. IV* **7**, 781 (1997).