

(様式第5号)

## 土壤中における酸化マグネシウムの水和反応 Hydration reaction of magnesium oxide in soil

和田信一郎<sup>1</sup> 森下智貴<sup>2</sup>

九州大学大学院農学研究院<sup>1</sup> 九州大学大学院生物資源環境科学府<sup>2</sup>

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

土壤汚染対策の一つに酸化マグネシウム（MgO）を用いた不溶化工法があり、フッ素汚染土壤に効果が確認されている。フッ素の不溶化はMgOが土壤中で水酸化マグネシウム（Mg(OH)<sub>2</sub>）へと水和する際に、フッ素イオンがMg(OH)<sub>2</sub>の結晶格子中に取り込まれることによると考えられている。MgOは土壤との反応性が高く、その一部は土壤鉱物と反応し消費される。したがって、土壤へのMgO添加率が低濃度である場合、十分に不溶化に寄与しない可能性がある。不溶化の機構や長期安定性等を評価するためには、土壤とMgOの反応について詳細に検討する必要があるが、その研究事例は少ない。本研究では、X線回折で土壤中におけるMgOの水和反応を観察し、MgOは結晶性の高い粘土鉱物とは鉱物反応せずにMg(OH)<sub>2</sub>になることを確認した。一方で、非晶質である火山灰風化土の粘土鉱物（アロフェン）ではMg(OH)<sub>2</sub>の生成は確認できず、なおかつ新しい鉱物の生成も認められなかった。このことから、MgOを添加したアロフェンについてNEXAFSによる測定でMgの形態分析を行った。その結果、アロフェンに添加したMgOはMg,Al複水酸化物（layered double hydroxide：LDH）と同様の波形を示していることが明らかとなった。この結果をヒントに実験計画を再度構築し、X線回折によってアロフェンへのMgOの添加でLDHが生成していることを確認した。

### 2. 背景と目的

土壤汚染対策工法には掘削除去工法や原位置封じ込め工法など様々な工法があるが、効果の確実性や経済性から掘削除去工法が多く採用されてきた。しかし、2010年の改正土壤汚染対策法の施行で、土壤汚染対策工法には汚染の程度や健康被害の恐れの有無に応じて合理的で適切な工法を採用することが求められ、また、掘削除去についての問題点が指摘されていることから、原位置封じ込め工法などの掘削除去以外の対策工法が注目されている。原位置封じ込め工法の一つに、酸化マグネシウム（MgO）を用いた重金属類（鉛、カドミウム、ヒ素、セレン、フッ素、ホウ素）の不溶化工法があり、研究が進められている。例えば、フッ化物イオンがMgOにより不溶化される機構の1つは、MgOの水和時にフッ化物イオンが水酸化マグネシウム（Mg(OH)<sub>2</sub>）結晶への取り込みである<sup>1) 2)</sup>。しかし、MgOは土壤との反応性が高く<sup>3)</sup>、その一部は土壤鉱物と反応し消費され、十分に不溶化に寄与しない可能性がある。不溶化の機構や長期安定性等を評価するためには、土壤とMgOの反応について詳細に検討する必要があるが、その研究事例は少ない。本研究では、土壤とMgOの反応を考察するために、5種類の土壤試料にMgOを添加し、添加後の鉱物組成をNEXAFSにより測定する。

### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

#### 3.1 試料

土壤試料はカオリナイト、スメクタイト、マサ土、黒ボク土、鹿沼土の5種類であり、いずれも0.106mm篩を通過させた後、MgOを10%添加し加水している。標準物質に用いるMgOとMg(OH)<sub>2</sub>はそれぞれ宇部マテリアルズ社製のUC95とUD653であり、LDHは実験室内で作成したMg-Al層状複水酸化物（LDH）である。

### 3.2 実験方法

Mg K 吸収端の NEXAFS 測定を BL12 にて試料電流モードでの全電子収量法にて行った。測定試料はすべて粉末であり、カーボンテープに塗布した後ホルダーで固定した。

### 3.3 解析方法の解説

本実験では NEXAFS で得られたデータから試料と標準物質の相似性を確認し、その結果から再度 X 線回折による実験計画を構築し、必要となるデータを X 線回折により解析した。本実験では、補助的に NEXAFS のデータを用いている。

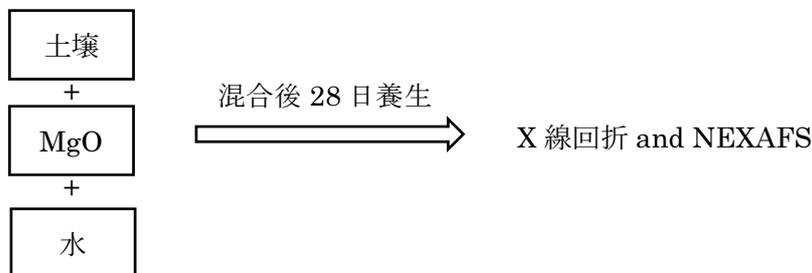


図 1 実験概要図

## 4. 実験結果と考察

図 2 に標準物質 (MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, LDH) と MgO を添加したアロフェンのスペクトルを示す。標準物質の内、アロフェンに最も相似していたのは LDH であった。したがって、MgO をアロフェンに添加した場合は LDH が生成することが考えられた。LDH は Mg と Al の層状複合水酸化物であり、マグネシウム塩とアルミニウム塩の混合溶液にアルカリを添加することで合成される。アロフェンは鉱物表面に多量のアルミニウム (Al-OH) が存在している。そのアルミニウムと添加された MgO が反応して LDH が生成したものと考えられる。

この結果をもとに、再度 X 線回折の実験計画を構築した。アロフェンにおいては粒径 2 $\mu\text{m}$  以下の画分を沈降分析により採取し、含水比を 5000%、土壌と同量の MgO 添加した試料を攪拌し、3 日経過後に風乾した試料について Mg 鉱物の生成状況を調べた。この結果、図 3 に示すように LDH の生成が X 線回折で確認された。すなわち、火山灰風化土に MgO を添加した場合、Mg(OH)<sub>2</sub> は生成せず、LDH が生成することが明らかとなった。

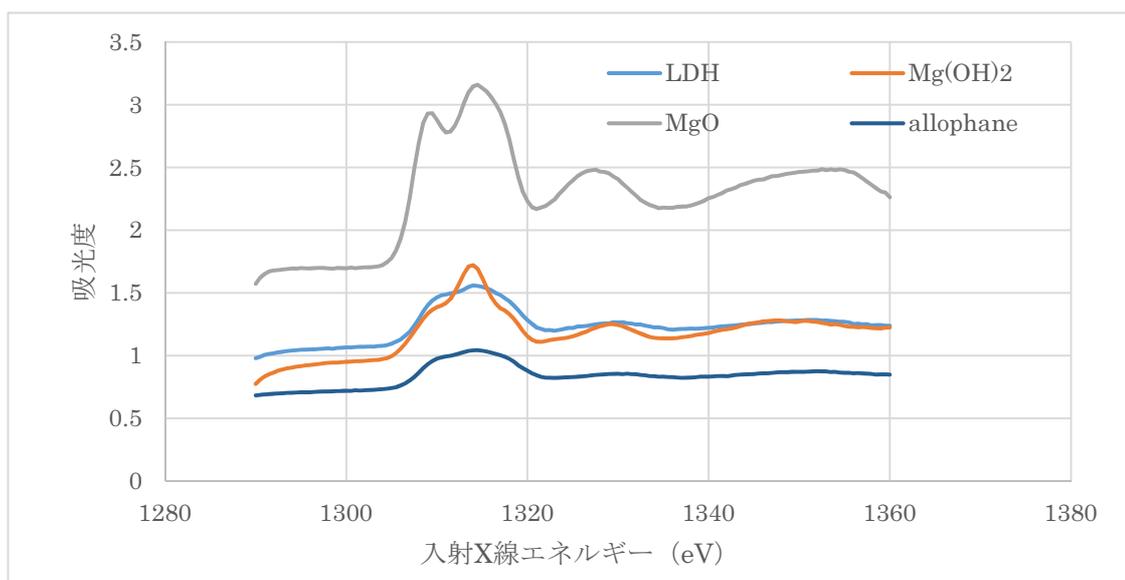


図 2 NEXAFS 測定結果

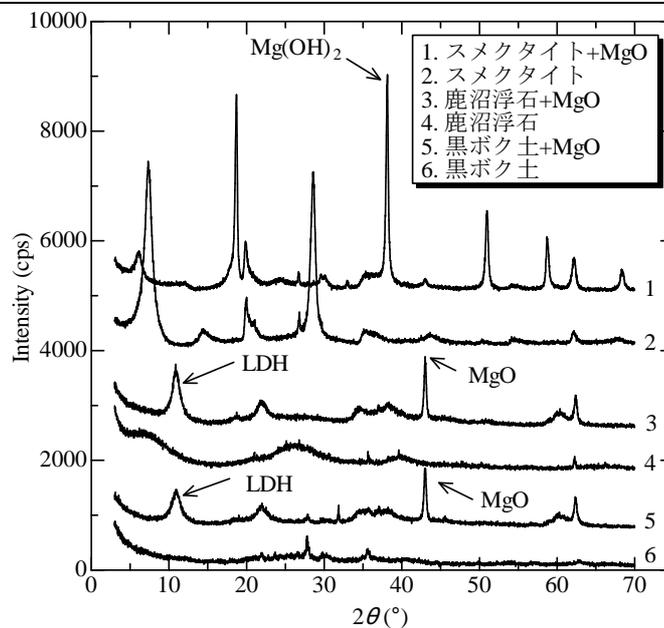


図3 MgO とアロフェン (<2 $\mu$ m) を同量で作用させた場合の X 線回折結果 (図中の黒ボク土のデータがアロフェンの結果である)

## 5. 今後の課題

MgO の水和反応が異なる土壤にフッ素を添加し、溶出試験を行いフッ素の不溶化効果と MgO の水和反応の傾向を比較する。

## 6. 参考文献

- 1) Booster, J. L., Van Sandwijk, A. and Reuter, M. A. (2002) : Conversion of magnesium fluoride to magnesium hydroxide, *Minerals Engineering*, **16**, 273-281.
- 2) Maliyekkal, S. M., Anshup, K. R. and Pradeep A. T. (2010) : High yield combustion synthesis of nanomagnesia and its application for fluoride removal, *Sci. Total Environ.*, **408**, 2273-2282.
- 3) Hast, N. (1955) : A reaction between silica and some magnesium compounds at room temperature and at +37 °C, *ARKIV KEMI*, **9**, 343-360.

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- 1) 森下智貴, 和田 信一郎: 土壤中における酸化マグネシウムの水和反応, 第 48 回地盤工学研究発表会, 2013. 07. 23.
- 2) 和田信一郎, 森下智貴: 酸化マグネシウムによる重金属類汚染土の不溶化処理と土壤中での鉱物化学反応, 粘土科学, **51**, 107-117, 2013.

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

フッ素不溶化, 酸化マグネシウム, 鉱物反応

**9. 研究成果公開について** (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。(2013年度実施課題は2015年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- |                |             |
|----------------|-------------|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: 年 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出  | (提出時期: 年 月) |