

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25871090

研究課題名(和文)カンクリナイト単結晶を用いたイオン交換能の研究および環境再生材料としての性能評価

研究課題名(英文) Estimation of ion-exchange property of cancrinite for environmental remediation by single crystal experiments

研究代表者

越後 拓也 (Echigo, Takuya)

滋賀大学・教育学部・講師

研究者番号：30614036

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：放射性核種(134Csや90Sr等)を含む汚染水を高アルカリ環境で効率的に浄化し、それらの核種を長期間安定に保持する技術・材料の開発を目的として、天然の高アルカリ環境に産出するカンクリナイトに着目し、その環境再生材料としてのポテンシャルを評価した。その結果、カンクリナイトはpH=12以上の高アルカリ環境でも安定に存在し、高濃度のCs+やSr2+をエキストラフレームワークサイトに吸蔵する機能を有することを発見した。また、本研究で初めて合成されたカンクリナイト巨大単結晶試料を用いて、イオン交換反応におけるCs+/Sr2+イオンの席選択性を精密に決定することが出来たのは特筆すべき成果である。

研究成果の概要(英文)：We studied the ion-exchange property of cancrinite for environmental remediation. Cancrinite is stable mineral under high-alkaline and high-pH condition and has extra-framework sites for large cation such as Cs+ and Sr2+. Hence cancrinite is expected to be an effective adsorbent for radioactive nuclides, e.g., 134Cs and 90Sr, in high-alkaline solution. This study revealed that Na-cancrinite can remove Cs+ and Sr2+ from high-pH solution (pH > 12) and it is stable under such high-alkaline condition. It is notable that site selectivity of Cs+/Sr2+ for extra-framework sites of cancrinite was quantitatively determined using large single-crystals of cancrinite that were grown for the first time in this study.

研究分野：鉱物学

キーワード：多孔質結晶性材料 放射性元素 除染 高pH

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災(2011年3月11日)が引き起こした福島第一原子力発電所事故により、大量の放射性物質が外部に放出され、周辺住民に甚大な被害を与えている。放出された主な放射性核種は、 $^{131}\text{I}$ (半減期:約8日)、 $^{134}\text{Cs}$ (半減期:約2年)、 $^{90}\text{Sr}$ (半減期:約29年)等である。半減期の短い $^{131}\text{I}$ に比べ、 $^{134}\text{Cs}$ や $^{90}\text{Sr}$ といった核種は長期間に渡って天然環境に存在し続けるため、地域住民が安全に生活していくには、人為的に環境中から除去(除染)する必要がある。

震災直後からこれまで、安価な天然鉱物を利用して環境から放射性物質を回収・除去する材料・技術の開発を目的として、多くの公的研究機関や大学および民間企業がCs・Sr・Iを吸着保持する材料の基礎的データを収集している。これまでに検討された放射性物質回収・除去材料は、天然ゼオライト、スメクタイトといったケイ酸塩鉱物をはじめ、鉄系鉱物、炭化物、層状複水酸化物など多岐に渡る。これまでの先行研究から、海水・河川水・土壌中に溶存イオンとして存在する $^{134}\text{Cs}^+$ や $^{90}\text{Sr}^{2+}$ の除去には、層状アルミノ珪酸塩鉱物であるパーミキュライトやフレームワークアルミノ珪酸塩鉱物であるクリノプチロライトが有効であることが分かってきた。しかし、放射性核種が大量に貯蔵されている使用済み燃料プールは、アルカリイオン( $\text{Na}^+$ ・ $\text{K}^+$ )の濃度が高く、pHも極めて高い(東京電力の公式発表によると、2011年5月にはpH 11.2を記録している)。このような条件下では、通常アルミノ珪酸塩鉱物は安定に存在することはできず、徐々に溶解・分解して非晶質化する。こうして非晶質化した珪酸塩鉱物は、もはや $\text{Cs}^+$ ・ $\text{Sr}^{2+}$ イオン除去に適した内部構造を持っておらず、選択性やイオン交換能が著しく低下する。そこで本研究課題では、天然の高アルカリ・高pH環境に産出する多孔質アルミノ珪酸塩鉱物であるカンクリナイト[(Na,Ca) $_{7-8}$ (SiAlO $_4$ ) $_6$ (CO $_3$ ) $_{1.2-1.7}$ ・2H $_2$ O]に着目し、環境再生材料としてのポテンシャルを評価することを試みた。

カンクリナイトはFig.1aに示すような結晶構造を持っており、c軸に平行な大きなチャンネルを有する準長石鉱物である。このチャンネル中に多種多様な陽イオン(例: $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ )や陰イオン(例: $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{OH}^-$ )、中性分子(例: $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )を包摂する。造岩鉱物としては、ネフェリン閃長岩の初生鉱物、あるいはネフェリンが炭酸変質を受けた際に生成する二次鉱物として産出する。これらの環境はいずれも高アルカリ・高pHの化学的極限環境であり、石英や雲母といったSiに富む鉱物は共存しない(Chukanov et al. 2005)。また、高アルカリ・高pHの液体放射性廃棄物と土壌成分(有機酸・粘土鉱物・石英)が反応して生成する鉱物でもある(Fig.1b)。このような環境で生成したカンクリナイトは、放射性核種である $^{137}\text{Cs}$

や $^{90}\text{Sr}$ を構造中に閉じ込め、固定化している(Um et al. 2004)。研究代表者(越後)が、これまでに報告された中で最大のカンクリナイト単結晶の合成に成功したことを踏まえ、本研究計画では、単結晶を育成する条件の最適化とその大量合成、単結晶を用いたイオン交換実験、単結晶X線回折データに基づいた $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ イオンの席選択性の精密な決定を行った。また、 $\text{Cs}^+$ や $\text{Sr}^{2+}$ を吸蔵したカンクリナイトの熱分析を行うことによって、使用済試料の安定性や減容化技術も合わせて検討することによって、カンクリナイトを実用的な除染材料として活用する可能性を探った。

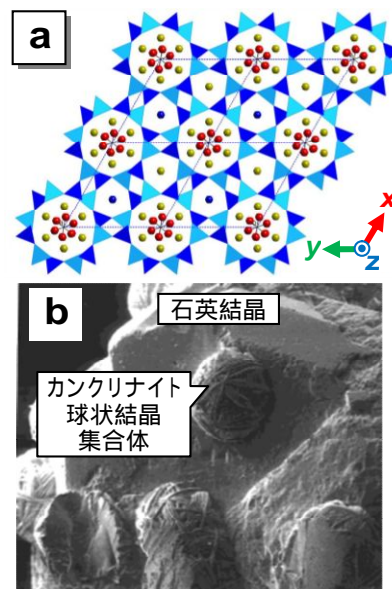


Fig.1 (a) カンクリナイトの結晶構造図。紙面と垂直方向に直径 5.9 Å のチャンネルが存在する。(b) ハンフォードサイト(米国)にて、液体放射性廃棄物と土壌中の石英が反応して生成したカンクリナイト球状結晶集合体(Bickmore et al. 2001)。

### 2. 研究の目的

放射性核種( $^{134}\text{Cs}$ や $^{90}\text{Sr}$ 等)を含む汚染水を高アルカリ・高pH条件下で効率的に浄化し、それらの核種を長期間安定に保持する技術・材料の開発を目的として、天然の高アルカリ・高pH環境に産出する準長石族鉱物の一種であるカンクリナイトに着目し、その環境再生材料としてのポテンシャルを評価する。特に、本研究課題では、研究代表者(越後)が世界で初めて合成したカンクリナイト巨大単結晶試料を用いることで、イオン交換反応における $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}$ イオンの席選択性を精密に決定し、結晶内イオン拡散の定量的なモデル化を行う。また、除染に使用したカンクリナイト試料を乾固あるいは焼結することによって、回収した放射性核種を超長期間(1000万年以上)安定に管理するための減容・ペレット法も検討する。

### 3. 研究の方法

高アルカリ・高pH環境に産出する天然準

長石族鉱物の一種であるカンクリナイトが  $\text{Cs}^+$ ・ $\text{Sr}^{2+}$  イオンを除去する過程をモデル化し、吸着材料としての評価を行うため、(a) カンクリナイトの単結晶育成 (b) 単結晶 X 線回折データに基づく精密な結晶構造解析および、カンクリナイト構造における  $\text{Cs}^+$ / $\text{Sr}^{2+}$  イオンの席選択性の解析、を行った。詳細な実験方法は以下のとおりである：

(a) これまでに行った予備実験によって、カンクリナイト単結晶の育成は成功しているので、出発物質や合成条件の最適化を行い、結晶形態および粒径の揃った試料を大量に作成できる最適条件を見出す。

(b) イオン交換実験で得られた  $\text{Cs}^+$ / $\text{Sr}^{2+}$  含有カンクリナイトについて、単結晶 X 線回折計で収集した回折データおよび EPMA-WDS で得られた化学分析結果に基づき、Al/Si の秩序度やアルカリイオンサイトにおける席占有率なども含めた精密な結晶構造解析を行い、 $\text{Cs}^+$ / $\text{Sr}^{2+}$  イオンの席選択性を解析する。

#### 4. 研究成果

【カンクリナイト巨大単結晶の育成条件最適化、 $\text{Cs}^+$ ・ $\text{Sr}^{2+}$  イオン交換実験】

前述のとおり、本研究ではすでにカンクリナイト単結晶の合成に成功している (Fig. 3a, 3b)。しかし、これまでの実験では、単結晶だけでなく、Fig. 3c に示すような球状多結晶集合体 (球晶) も生成物に混入している。また、出発物質の組み合わせによっては、球晶のみが生成される場合もある。研究目的(c)のような精密な解析には、出来るだけ結晶サイズ・結晶形態の揃った単結晶試料を用いた実験を行うことが理想的である。そのため、最適な出発物質と合成条件の組み合わせを見出す必要がある。

これまでの予備実験から、合成ソーダライト粉末とシュウ酸ナトリウム溶液を  $500^\circ\text{C}$  & 1kbar で 14 日間加熱すると良質の単結晶 (Fig. 3a) が生成することが分かっているが、出発物質の濃度比も結晶の質や大きさに強く影響することが分かってきた。そこで本研究では、ソーダライト・カオリナイト・コロイダルシリカを Si の供給源、シュウ酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )・炭酸水素ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ )・炭酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )・ギ酸ナトリウム・マロン酸ナトリウム・クエン酸ナトリウム等を陰イオンの供給源とし、それぞれの比率・反応温度・合成圧力・反応時間を変化させることによって、粒径および結晶形態の揃った巨大単結晶を大量に合成できる条件を探った。

実験の結果、シュウ酸ナトリウムを陰イオンの供給源にすると最も大きな単結晶が効率良く育成できることが明らかになった。他の出発物質ではシュウ酸ナトリウムを用いた場合ほどの大きな単結晶を育成することが出来なかったことから、シュウ酸イオンが何らかの結晶成長促進作用を持っていることが示唆された。今回行った実験からは

決定的なデータを得ることが出来なかったが、考えられる理由としては (1) シュウ酸イオンがカンクリナイト構造を組み立てるためのテンプレートとして作用している、もしくは、(2) シュウ酸イオンが他の有機酸イオンよりも熱・圧力に対する安定性が高いため、シュウ酸イオン → 炭酸イオンの分解反応速度が遅くなり、炭酸イオンの供給速度が小さくなることで、カンクリナイト結晶の多核発生が抑制されたという 2 つの可能性が考えられる。これらの仮説を立証するためには、さらなる実験が必要であるが、本研究の目的とは合致しないため、別研究課題としての解決がのぞまれる。

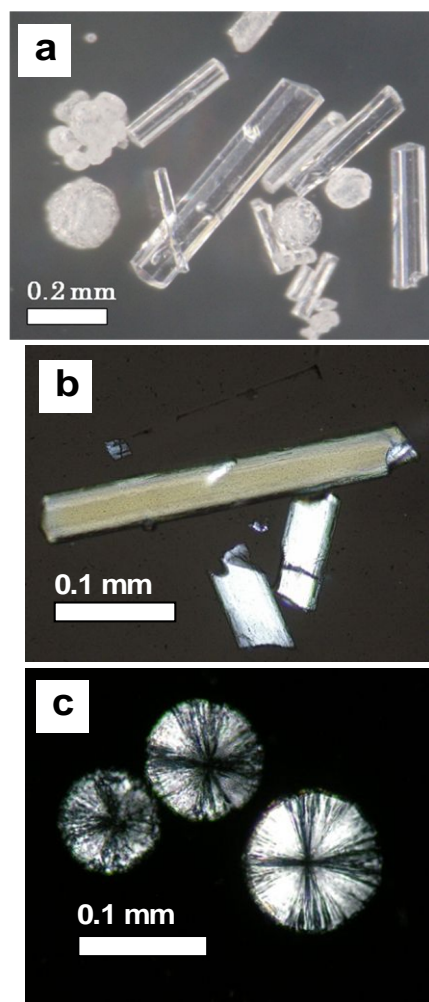


Fig.3 (a) 合成カンクリナイト単結晶および球晶試料の実体顕微鏡写真 (b) カンクリナイト単結晶(六角柱状)薄片写真(クロスニコル) 合成条件: ソーダライト+シュウ酸ナトリウム ( $500^\circ\text{C}$ , 1kbar, 14days) (c) カンクリナイト針状結晶集合体 (球晶) 薄片写真 (クロスニコル) 合成条件: カオリナイト+炭酸水素ナトリウム ( $500^\circ\text{C}$ , 1kbar, 14days)

続いて、高アルカリ環境におけるカンクリナイトの  $\text{Cr}^+$ および  $\text{Sr}^{2+}$  イオン交換実験を行った。代表的な実験結果を Table 1 に示す。本研究で行った吸着実験の結果、カンクリナ

イトは Cs<sup>+</sup>よりも Sr<sup>2+</sup>を吸着する傾向が強いことが判明した (Table 1)。このここに示したデータでは、単結晶試料ではなく微結晶粉末試料を用いているが、1ppm の低濃度溶液から 99.8%もの溶存 Sr<sup>2+</sup>を除去出来たことは特に興味深い事実である。前述のとおり、Cs<sup>+</sup>を吸着する鉱物としてはパーミキュライトが知られており、様々な研究機関で実用化に向けた研究が行われているが、低濃度 Sr<sup>2+</sup>に対して決定的に有効な吸着材料はまだ確定しておらず、カンクリナイトがその有力な候補となることを示している。また、Ca に富むカンクリナイト類縁鉱物は良質かつ巨大な天然単結晶試料が確保できるため、これらの結晶化学的研究は数多く行われている。しかし、本研究計画で対象とするような Na に富むカンクリナイトは単結晶が合成・天然ともに報告されておらず、精密な結晶構造がなされていない。過去の天然試料を用いた研究例から、カンクリナイトにおけるアルカリイオン交換サイトは複数存在することが予想され、イオン種による席選択性があることを示唆している。

Cs <sup>+</sup> イオン交換実験結果			
初期イオン濃度(ppm)	残留イオン濃度(ppm)	溶存イオン除去率 (%)	固液分配係数 (log K <sub>d</sub> )
1	0.28	71.5	2.40
10	3.8	62.0	2.21
100	74	26.0	2.21
1000	890	11.0	1.09
Sr <sup>2+</sup> イオン交換実験結果			
初期イオン濃度(ppm)	残留イオン濃度(ppm)	溶存イオン除去率 (%)	固液分配係数 (log K <sub>d</sub> )
1	0.002	99.8	4.70
10	0.05	99.5	4.30
100	2.3	97.7	3.63
1000	860	14.0	1.21

【 カンクリナイト単結晶を用いた精密な結晶構造解析と席選択性の解析 】

イオン交換実験から示唆された席選択性について、より定量的な検討を行うため、得られた単結晶試料について、単結晶 X 線回折分析、顕微赤外線吸収分光分析、電子線マイクロプローブ分析を行った。なお、単結晶 X 線回折データの測定は、同一試料を用いて室温(23°C)と低温 (-150°C)で行い、それらの結果を比較した。

結晶構造解析の結果、空間群は P6<sub>3</sub>と決定され、フレームワークを形成する Al/Si は秩序配列していることが示唆された。また、平均 T-O 結合距離も Al/Si 配列が秩序化していることを支持している。赤外線吸収スペクトルは、1452cm<sup>-1</sup>と 1373cm<sup>-1</sup>に大きなピークを

示しており、チャンネル中に包摂されているのがシュウ酸イオン(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)ではなく、炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)であることを示している。この結果に基づき、エキストラフレームワークサイトを含めた結晶構造全体の精密化を行った。エキストラフレームワークサイトの炭酸イオンは、室温では極めて異方性の高い熱振動楕円体を示したが、低温環境では分割モデルを採用することで R 因子が収束した (Table 2)。一方、(Na・H<sub>2</sub>O)<sup>+</sup>クラスターを形成する水分子は、室温・低温ともに分割モデルを必要とした。このことから、炭酸イオンは動的無秩序分布を示し、水分子は静的無秩序分布を示すと考えられる。これらエキストラフレームワークサイトに見られる特徴は他の cancrinite 族鉱物には観察されておらず、Na-cancrinite の結晶化学的特徴といえる。以上の結果は、cancrinite 構造において、陽イオンの種類と量が陰イオンおよび水分子の挙動にも影響を与えることを示唆する。

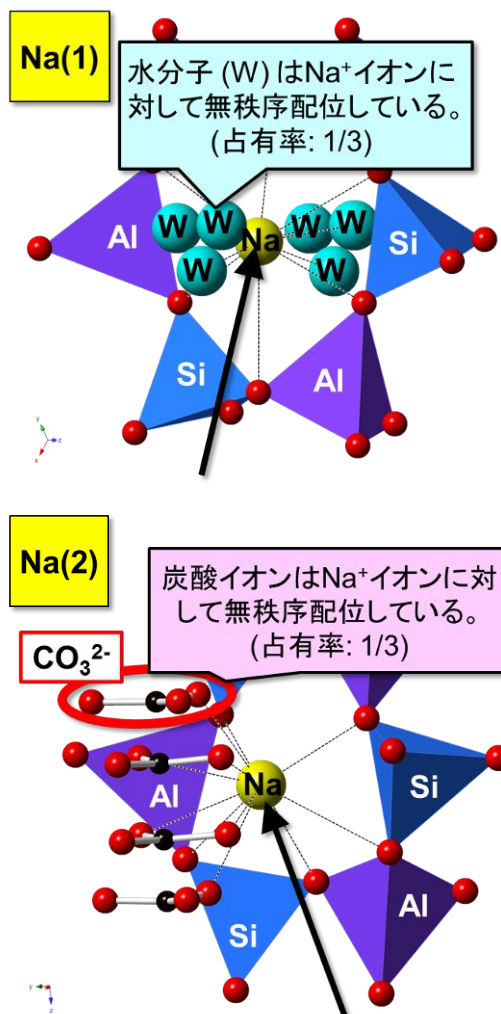


Fig.4 カンクリナイト単結晶から得られた結晶構造解析結果に基づく、エキストラフレームワークサイトの環境

得られた結晶構造データに基づき、エキストラフレームワークサイト (Fig. 4) の結合原子価を計算した結果、Na(1)サイトが 1.020

(v.u.)、Na(2)サイトが 0.952 (v.u.) となり、結合原子価調和則を満足するような結晶構造であることが判明した。続いて、これらのサイトに Cs<sup>+</sup>が完全に置換したと仮定して結合原子価を計算した結果、Cs(1)サイト 5.361 (v.u.)、Cs(2)サイトが 5.004 (v.u.) となり、総結合原子価が過剰になることが分かった。一方、これらのサイトに Sr<sup>2+</sup>が完全に置換したと仮定して結合原子価を計算した結果、Sr(1)サイトが 2.389 (v.u.)、Sr(2)サイトが 2.230 (v.u.) となり、結合原子価調和則をほぼ満たす結果が得られた。この結果から、カンクリナイト構造には Sr<sup>2+</sup>がより適合することが定量的に理解された。

さらに、示差熱重量分析により、これらのカンクリナイトを加熱した際の挙動を調べた結果、800 でフレームワークから CO<sub>2</sub> 分子が離脱するが、エキストラフレームワークサイトを占有するアルカリ金属は固体中に保持されていた。以上の実験結果から、カンクリナイトは高 pH 環境でセシウムやストロンチウムを効率よく吸着し、しかも加熱処理による減容化が可能な多孔質結晶材料であることが明らかになった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Takuya Echigo, Mihoko Hoshino, Mitsuyoshi Kimata, Misahiro Shimizu, Tomoaki Matsui, Norimasa Nishida (2014) Single crystal X-ray and electron microprobe study of Al/Si-disordered anorthite with the low content of albite, *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 229(6), p. 435-449. 査読有

Tomo Shibata, Teruyuki Maruoka, Takuya Echigo (2014) Inferring origin of mercury inclusions in quartz by multifractal analysis, *Nonlinear Processes in Geophysics*, Vol. 22(1), p. 47-52 (2015, Jan) 査読有

〔学会発表〕(計 10 件)

越後拓也・西間木志野・木股三善・清水雅浩・斎藤静夫・西田憲正・星野美保子 ”佐渡島小木半島産玄武岩に含まれる灰長石巨晶とその包有物の鉱物化学的研究” 日本鉱物科学会年会 2014 年年会 (2014 年 9 月 19 日 熊本大学)

Takuya Echigo, Mihoko Hoshino, Mitsuyoshi Kimata, Masahiro Shimizu, Tomoaki Matsui, Norimasa Nishida “Al/Si-disordered anorthite (An<sub>92.0</sub>Ab<sub>3.4</sub>) occurring in anorthite megacryst from Miyake-jima, Japan” The 21st General Meeting of the International Mineralogical Association (2014 年 9 月 4 日, Sandton Convention Centre, Johannesburg, South Africa)

Takuya Echigo, Mitsuyoshi Kimata “Crystal chemistry and genesis of oxalate and polycyclic aromatic hydrocarbon minerals: Organic mineral evolution” The 21st General Meeting of the International Mineralogical Association (2014 年 9 月 3 日, Sandton Convention Centre, Johannesburg, South Africa)

Tomoaki Matsui, Yoji Arakawa, Mitsuyoshi Kimata, Norimasa Nishida, Mihoko Hoshino, Takuya Echigo “Anorthite megacryst from Take-shima, Kagoshima Prefecture, Japan: oscillatory zoning and micro inclusions” The 21st General Meeting of the International Mineralogical Association (2014 年 9 月 1 日, Sandton Convention Centre, Johannesburg, South Africa)

越後拓也・西間木志野・木股三善・清水雅浩・斎藤静夫・西田憲正・星野美保子 ”三宅島産灰長石巨晶中に見出された Al/Si 無秩序配列を持つ灰長石結晶: Al/Si 配列に与える不定比性の効果” 日本地球惑星科学連合 2014 年大会 (2014 年 5 月 2 日 パシフィコ横浜)

越後拓也 ”沈み込み帯における水銀鉱床形成と有機鉱物産出の関連性” 日本地球惑星科学連合 2014 年大会 (2014 年 4 月 28 日 パシフィコ横浜)

越後拓也・西間木志野・木股三善・清水雅浩・斎藤静夫・西田憲正・星野美保子 ”硫化物包有物の配列から示唆された斜長石巨晶のオストワルド・ライプニングによる結晶成長” 日本鉱物科学会年会 (2013 年 9 月 13 日 筑波大学)

松井智彰・荒川洋二・木股三善・西田憲正・星野美保子・越後拓也 Micro inclusions in anorthite megacryst from Take-shima, Kagoshima Prefecture, Japan 日本鉱物科学会年会 (2013 年 9 月 12 日 筑波大学)

越後拓也・Niven Monsegue・Deborah M. Aruguete・村山光宏・Michael F. Hochella Jr. "電子線トモグラフィによるヘマタイトナノ粒子の内部構造観察" 第 57 回粘土科学討論会 (2013 年 9 月 4 日 高知市文化プラザかるぼーと)

越後拓也・西間木志野・木股三善・清水雅浩・斎藤静夫・西田憲正・星野美保子 ”日本島産斜長石巨晶に包有される Fe-Cu-Ni-S 鉱物の意義” 日本地球惑星科学連合 2013 年大会 (2013 年 5 月 22 日 幕張メッセ)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/takechigo/>

6．研究組織

(1)研究代表者 越後拓也 (Takuya ECHIGO)

滋賀大学教育学部 講師

研究者番号：30614036