

Title	Adsorption of gas and heavy metal ions on clay minerals and hydroxyapatite
Author(s)	松田, 時宜
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44102">https://hdl.handle.net/11094/44102</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	まつ だ とま よし 松 田 時 宜
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 7 5 6 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 15 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学 位 論 文 名	Adsorption of gas and heavy metal ions on clay minerals and hydroxyapatite (粘土鉱物及びヒドロキシアパタイトへの重金属イオン、ガスの吸着)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 池 谷 元 伺  (副査) 教 授 交 久 瀬 五 雄    教 授 土 山    明    助 教 授 植 田 千 秋 助 教 授 山 中 千 博

### 論 文 内 容 の 要 旨

層状シリカ化合物である粘土鉱物は様々な物質の吸着剤として注目されている。申請者は表面がナノサイズの構造(サブ・バスケット)を持ったセピオライト ( $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$ ) (二酸化炭素固定化の候補物質)を用いて、表面に吸着した  $NO_2$  ( $CO_2^-$  と同じ電子配置を持つ)、及び  $SO_2$  の ESR 信号を調べた。信号は、気体を吸着したセピオライトを 77 K でガンマ線照射することにより生成された。塩酸処理することによって表面に吸着した分子の ESR 借号が変化するのか、また各 ESR 信号の熱安定性を調べ、活性化エネルギーと振動数因子を求めた。表面吸着ラジカルの熱安定性はセピオライト表面の塩酸処理の有無によって大きくは変化せず、物質の種類が大きな影響を及ぼしているということがわかった。

堆積物への  $Gd^{3+}$  イオン(ガドリニウムイオン)の吸着が ESR、イオン分析器、ICP 発光分析により調べられた。放射線損傷を用いた年代測定法に対して大きな影響を持つウラン (U) アップテイクモデル及び放射性廃棄物の地層処分における危険な物質の移動の様子を検証するために、その化学的性質が似ていて U と同時に用いられることが多く、ESR 信号を出す  $Gd^{3+}$  イオンを用いた。地層処分において危険な物質を吸着し、環境と廃棄物を区別するための主要な役割をすと考えられているモンモリロナイト ( $Al_{3.33}Mg_{0.67}(Si_8O_{20})(OH)_4 + 0.67Na$ ) が  $GdCl_3$  水溶液に浸された。モンモリロナイトに吸着した  $Gd^{3+}$  イオンの ESR シグナルは水溶液中の  $g=2.0$  の  $Gd^{3+}$  信号(線幅 48 mT)に非常によく似ている。その ESR 信号は出発  $GdCl_3$  水溶液に対して、0.001 mol/l から 0.01 mol/l の濃度では増加し、0.01 mol/l から 0.1 mol/l では増加がとまった。その ESR 信号は、150°C の等温焼鈍実験で 750 秒の寿命で一次反応で消え、それに対応して  $g=2.9, 5.6$  に新しい信号が現れた。これは、 $Gd^{3+}$  イオンは  $[Gd(H_2O)_8]^{3+}$  のような形で水分子からの等方的な場を感じてモンモリロナイト層間に吸着されていたが、昇温による脱水で場の等方性が崩れ、異方的になったためであると考えられる。 $Gd^{3+}$  は  $Na^+$  イオンとのイオン交換によってモンモリロナイト中に吸収されたと考えられる。同様に骨や歯の主成分であるヒドロキシアパタイト ( $HAP(Ca_5(PO_4)_3(OH)_2)$ ) に対する U アップテイクモデルも  $Gd^{3+}$  イオンによって検証された。HAP 中の  $Gd^{3+}$  イオンの ESR 信号はモンモリロナイト中のものと違うが(線幅 240 mT)、その信号強度は 0.001 mol/l から 0.01 mol/l で増加し、その後増加がとまった。HAP 中の  $Gd^{3+}$  イオンの吸着は、HAP 中の  $Ca^{2+}$  イオンとのイオン交換反応であると考えられる。

また、カオリナイト ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5\cdot(\text{OH})_4$ ) に対する Gd イオンの吸着シミュレーションを行った。カオリナイトはモンモリロナイトと違い、水分を吸着しにくい。したがって危険な物質を含む水溶液から、イオンだけを吸収するという事に利用できるかもしれない。吸着装置をアクリルパイプを用いて作成し、 $0.01 \text{ mol/l GdCl}_3$  水溶液を注ぎ込み、サンプリングを行って、ESR 測定した。カオリナイト中の  $\text{Gd}^{3+}$  ESR 信号は、カオリナイト格子の  $\text{O}^{2-}$  や  $\text{OH}^-$  の影響を受けて昇温後のモンモリロナイト中の  $\text{Gd}^{3+}$  信号のある  $g=2.6$  の所で現れていると考えられる。その ESR 信号は深さ方向に対して  $0.01 [\text{mm}^{-1}]$  のレートでエクスポネンシャルで減少している。これを外挿する事により、99% の  $\text{Gd}^{3+}$  イオンを粘土層で吸着するには  $2.9 \text{ m}$  の層が必要であると考えられる。

$\text{Gd}^{3+}$  イオンは HAP に最も吸着され、次がモンモリロナイト、最後にカオリナイトであった。特にモンモリロナイト、HAP 中の  $\text{Gd}^{3+}$  は特徴的な ESR 信号を示すために非常に ESR で検出しやすい。また、吸着イオンの周囲の状況を反映した ESR 信号を示すために、ESR の今後の利用が期待される。

#### 論文審査の結果の要旨

層状ケイ酸塩からなる粘土鉱物のセピオライト、モンモリロナイト、カオリナイトに吸着したガス分子  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$  や金属イオンの挙動を調べるため、 $77 \text{ K}$  でのガンマ線照射により生成する分子ラジカルや  $\text{Gd}^{3+}$  を電子スピン共鳴 (ESR) により測定し、トレーサーとしての吸着や表面拡散のパラメータを決定した。また、吸着された  $\text{Gd}^{3+}$  を取り巻く水分子の状態が加熱とともに変化している様子を ESR スペクトルから評価した。

化石骨の ESR 年代測定で問題となるウランの取り込みについても、骨の主要構成物質であるヒドロキシアパタイトへの表面吸着反応とイオン交換反応について実験により調べ、吸着係数を得た。

これらの研究、放射性廃棄物の処分場での汚染拡大を防ぐ障壁材料としての粘土鉱物を評価する基礎資料になり、常磁性イオンの ESR 信号をトレーサーとして用いたり、後で低温で放射線照射することでトレーサーとして検出する新手法を提案している。よって、本研究は、博士 (理学) の学位論文として十分に価値があるものと認める。