

水熱法での放射性セシウム鉱物化における共存アルカリ金属イオンの影響 (1) : 懸濁溶液からのポルサイトの合成

大橋 弘範^{1*}、梅津 裕義¹、高久 遼介¹、上原 雅季¹、大槻 省悟¹、杉山 武晴²

【要 約】 焼却減容化後の放射性セシウム含有廃棄物の最終処分を想定し、特に影響があると予想されたカルシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオンが共存する条件下で粘土鉱物からのポルサイトの水熱合成を行った。粉末X線回折 (XRD) パターンによる結晶相のキャラクタリゼーションの結果から、多くの条件でポルサイトの合成を確認した。三角図を用いた、ポルサイト合成条件の可視化を行い、また条件変数の低次元化を行った。その結果、ポルサイトは主にカルシウムイオンによって合成が阻害され、カリウムイオンとナトリウムイオンの影響は軽微であることが示された。また、より高い合成温度、より長い合成時間によってポルサイト化が促進された。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像観察の結果はXRDパターンを支持した。XRDパターンではなかなか観察することが難しいアモルファス相についても、X線吸収微細構造 (XAFS) で評価することができた。

キーワード：ポルサイト、放射性セシウムの最終処分、水熱合成、XRD、XAFS

1. はじめに

2011年3月に発生した福島第一原子力発電所の事故により、福島県内外にいくつかの放射性核種が飛散した。特に¹³⁴Csと¹³⁷Csは半減期がそれぞれ2.07年、30.1年と比較的長いことから問題となっている。年月が経ち、降雨などによって放射性セシウムは沈着し、今日まで放射性汚染土壌および廃棄物として残存している。生じた汚染土壌は、中間貯蔵施

設に搬入される総量で1335万m³にのぼるとされており¹⁾、汚染土壌と汚染廃棄物の減容化が重要な課題となっている。これまでに様々な減容化手法が開発、実用化されており、中間貯蔵施設等での減容化処理も盛んに行われている。

その減容化処理法の一つとして、塩化揮発法²⁾がある。Fig.1に示すように、焼却時に塩化物を添加することで、廃棄物に含まれるアルカリ金属を塩化物として飛灰に濃縮すること

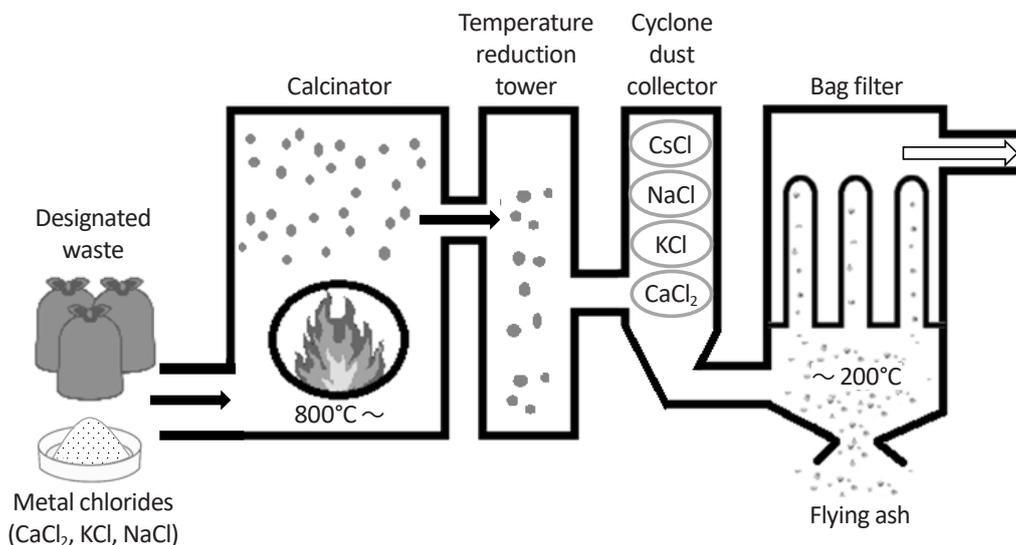


Fig.1 Schematic diagram of radioactive cesium by chloride volatilization²⁾.

2020年3月18日受付 2020年7月25日受理 (第8回研究発表会 座長推薦論文)

* Corresponding author: E-mail: h-ohashi@sss.fukushima-u.ac.jp

¹ 国立大学法人福島大学 共生システム理工学類 (〒960-1296 福島県福島市金谷川1番地)

² 国立大学法人九州大学 シンクロトロン光利用研究センター (〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地)

ができる手法である。生じる灰には主灰と飛灰がある。飛灰と共に塩化物の放射性セシウムを回収し、飛灰を水洗することで通常処理可能な低レベル廃棄物とすることが可能である。また、主灰については高温で熱処理することでセシウムを揮発させ、放射能の低減が可能であるとされている^{3,4)}。生じた放射性セシウムを含む汚染水は、セシウム以外にもカルシウム、カリウム、ナトリウム等を含んでいるが、セシウムを選択的に吸着する吸着剤の使用でセシウムを回収できる。しかし吸着による回収では吸着剤からのセシウムが溶出してしまう可能性があるため、最終的には不溶型へ変換することが想定されている。

再利用不可能な高レベル放射性廃棄物は、地層処分することが適当とされている。地中に貯蔵するにあたって懸念されているのが、放射性廃棄物が漏出することであり、今日までその最終処分法の議論は続けられている。使用済み核燃料などから分離される高レベル放射性廃棄物は、Sr や Zr などの複数の核種を含むため、以前から、最終処分法としてガラス固化体が提案されている。ガラス固化体とは、放射性核種を溶融させたホウケイ酸ガラスと混合して固め、その上にステンレス製のオーバーパックをはじめとした多重の防護を施して地層処分する手法である。すでに確立され、世界各国で採用されている手法であり、²³⁵U の核分裂により生成した複数の核種に対応できる点、処理の容易さなどが利点とされている⁵⁾。しかし、ステンレス材などは数千年で風化し、地下水等とガラス固化体が接触して放射性核種が溶出する可能性が指摘されており、また母材がガラスであることから、地層処分後の長期的な加熱、加圧にさらされることで鉍物化し、本来の想定とは異なる浸出性能を示すようになる可能性が指摘されている⁶⁾。

セシウムの溶出を防ぐための取り組みのうち、指定廃棄物の貯蔵施設において不透水層の材料のひとつとして用いられている材料に、ベントナイトがある。ベントナイトは、モンモリロナイト ($\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を主成分とする粘土鉍物の総称である。シリカ層とアルミナ層の層状構造を持つが、Si と Al、Al と Mg 等の置換により基本層が負の電荷を持つことが知られており、層間に Ca^{2+} 、 Na^+ 等が吸着されて水和による層間膨潤性を有するため、土壌層間に Cs^+ を取り込みやすい。そのため、高レベル放射性廃棄物処分において止水性や核種移行遅延性、応力干渉性など様々な性能を担う人工バリア材料として広く利用されている^{7,8)}。セシウムの選択的吸着剤としても利用が期待されるが、浸出水に含まれることが想定されるアルカリ金属イオンの影響を受け、セシウムイオンの吸着率が低下することが報告されている⁹⁾。

ガラス固化体は複数核種を対象としているが、福島県で問題とされている放射性汚染廃棄物に残留している核種は、現段階、かつ飛散したものに限れば Cs のみである。そこで我々はセシウムのみを不溶化できる物質として、ポルサイトに注目した。結晶構造の模式図を Fig.2 に示す。ポルサイトは天然に産出するセシウム鉍物の一つであり、アナルサイト型ゼオライト

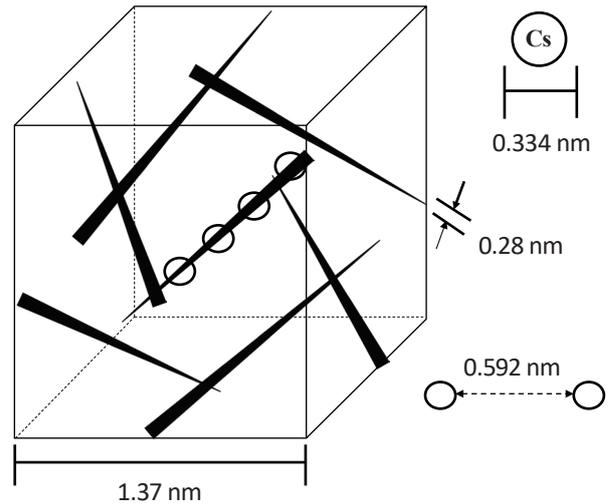


Fig.2 Scheme for crystal structure of pollucite⁹⁾.

の一種である¹⁰⁾。アルミノシリケートのケージ構造を持ち、細孔径は最大 0.28 nm である。そのため直径が 0.334 nm のセシウムイオンは一度構造に取り込まれると物理的に脱出できない。また、高温高压下で安定であり、フッ酸を除く全てのアルカリや酸に不溶、かつ理論上の最大含有セシウム量は約 42 wt-% であるなど、放射性セシウム貯蔵物質として有利な性質を持つ。さらにこのポルサイトは、実際に 30 年近く放射性セシウムを取り込んだまま、 β 線の照射や放射崩壊による核種の変換が起こっても構造が変化しなかったことが報告されている¹¹⁾。ポルサイトは 170 年以上前に報告¹²⁾があるほど歴史は古く、すでに 50 年以上前に合成例がある¹³⁾。また、800°C 付近の高温で焼成することでしか合成できないとされてきたが、近年、300°C 以下という比較的温和な条件で水熱合成を行うことで、各種粘土鉍物あるいは土壌からポルサイトを合成できることが Yokomori らによって報告された¹⁴⁾。これにより、土壌に強く吸着して抽出が困難とされていた放射性セシウムについて、そのセシウムもろともポルサイトへ変換する合成ルートができた。水熱条件以外にも Sakurai らは、300 ~ 350°C、最大 15 MPa の加圧条件で、溶媒をエチレングリコールとして、粘土鉍物からポルサイトを合成することに成功している¹⁵⁾。これらの性質から放射性セシウムの最終処分法として有望な物質の一つとして注目されている¹⁶⁻¹⁹⁾。

ポルサイトの水熱合成において、共存するアルカリ金属イオンの影響は無視できないものである。アナルサイト型ゼオライトは比較的合成しやすいゼオライトであるとされており、ナトリウム、カリウム、セシウムが存在する系ではアナルサイト (Na 型)、リューサイト (K 型)、ポルサイト (Cs 型) が合成される可能性がある。一方、Ca が存在する系ではトバモライト ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が合成される可能性がある。特にセシウムに対してナトリウムが過剰の共存条件下では、ポルサイトはアナルサイトとの固溶体として合成されることが知られている²⁰⁾。前述の通り

塩化揮発法によって回収される塩化物は、セシウム以外に数種のアルカリ金属イオンを含んでいる。この塩化物からセシウムのみを抽出することも考えられるが、他のアルカリ金属イオン存在下で分配抽出が100%進まないことを考慮すると、処理をせずにそのままこの塩化物を合成に使うことができればよい。しかし、共存アルカリ金属イオンのポルサイト合成への影響は、体系的な調査が行われてこなかったために不明な点が多かった。

そこで本研究では、ポルサイト合成におけるアルカリ金属イオンの影響を調べるため、安定同位体である¹³³Csを用いたポルサイトの水熱合成実験を様々な条件下で行い、実用的な合成条件範囲の可視化を行うことを目的とした。特にカルシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオンが合成時に吸着している場合の影響を検討し、かつ合成温度と合成条件についても検討を行った。合成された固体サンプルについて粉末X線回折(Powder X-ray diffraction: XRD)のパターンを測定することで、ピークの同定から含有結晶相を決定し、ポルサイト合成の可否を判定した。また、X線吸収微細構造(X-ray absorption fine structure: XAFS)を測定し、構造中のCsの状態分析を行った。さらに走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)による表面観察と同時に、エネルギー分散型X線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: EDX)による組成分析を行った。

2. 方法

(1) 水熱合成実験

汚染土壌をAl源、Si源として、塩化揮発法によって分離されたセシウムを加えて合成することを想定して合成実験を組むことにした。このとき土壌、特に粘土鉱物は粒子径が小さくろ過が難しいため、静置沈降により分離し、その懸濁溶液を合成に用いることを想定した。

蒸留水にKCl、CaCl₂およびNaCl(いずれも和光純薬工業社製、特級)を任意の物質比になるように加え、500 mLの水溶液を調製した。このとき同時に、[Cs⁺] = 4 mMとなるようにCsCl(和光純薬工業社製、特級)を用いて塩化揮

発法で生成した塩化物や飛灰の洗浄で得られる水溶液を模した溶液(以下、模擬洗浄水と呼ぶ)を調製した。この模擬洗浄水に0.5 gまたは1.0 gのベントナイト(クニミネ工業製、クニボンド、模擬土壌)を添加し、約2時間の攪拌を行った。攪拌終了後に静置して、ベントナイトが沈降するのを待ち、デカンテーションを行って上澄みとセシウムイオン吸着ベントナイトの懸濁溶液に分離した。

得られた懸濁溶液と、50 mLの上澄みを用いて水熱合成を行った。テフロン内筒型密閉容器(三愛化学製HU-100)に懸濁溶液と上澄みを合わせて50 mLになるように入れ、新たにCsClを6.734 g、NaOH(和光純薬工業社製、特級)を1 g添加した。上澄みを用いて全体の溶液体積が50 mLになるように調製して、容器を密閉した。その後、これを一定の合成温度(160、180、200°C)に、3時間、6時間または12時間保ち、静置水熱合成を行った。合成後に耐圧容器を空冷して開封し、得られた沈殿物を蒸留水で4回、デカンテーションによる洗浄を行った。これによって得られた固体粉末は110°Cで一晩乾燥し、その後メノウ乳鉢で粉碎した。

模擬洗浄水を用いたポルサイト合成の条件(金属イオン濃度、ベントナイト量、反応温度、と反応時間)をTable.1に示す。

(2) キャラクターゼーション

水熱合成により得られた固体粉末試料は、まず結晶相の同定のためXRDパターンを測定した。XRD測定装置はRigaku製のUltima IIIを用い、Cu-K α 線、励起電圧40 kV、励起電流40 mA、 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ 、ステップ角0.02°、スキャンスピード5°min⁻¹の連続法で測定を行った。ノイズが大きい試料については、0.2もしくは0.4°min⁻¹で再測定を行った。なお、測定時には0.2 × 20 × 20 mm³のポケットをもつガラスセルを用いた。得られた各サンプルの回折パターンについて、解析ソフトウェアRigaku PDXL Ver. 2.0を用いてピークのプロファイリングフィッティングと同定を行った。

また、固体粉末に含まれるCsの状態分析を行うため、Cs-L₃吸収端XAFSスペクトルを測定した。測定は九州シンクロトン光利用研究センター(SAGA-LS)の九州大学ビー

Table 1 Condition for pollucite synthesis in this study.

Entries	[Ca ²⁺] + [K ⁺] + [Na ⁺] / mM	Bentonite / g	Reaction temp. / °C	Reaction time / h
1	100	1.0	180	6
2	50	1.0	180	6
3	10	1.0	180	6
4	100	0.5	180	6
5	100	1.0	180	12
6	100	1.0	160	6
7	100	1.0	200	6
8	100	1.0	180	3

ムライン (BL06)にて、モノクロメーターにSi (111)を使用し、透過法の QXAFS 法で行った。測定に際し、各サンプルは必要量を窒化ホウ素 (和光純薬工業製、特級)と混合して希釈し、約 20 MPa の圧力でプレスしてφ 10 mm のペレットに成型した。標準物質として CsCl (和光純薬工業製、特級)、5 wt-% の Cs 吸着ベントナイト、および天然ポルサイト (パキスタン産)を測定した。Cs 吸着ベントナイトは、100 ppm の CsCl 溶液 500 ml 中に 1 g のベントナイトを加え、長時間攪拌後にろ過して乾燥させることで調製した。得られた XAFS スペクトルについては、解析ソフトウェア Iffeffit ATHENA Ver. 0.8.054²¹⁾を用いた。Cs-L₃ 吸収端エネルギー E_0 の値は、実測した CsCl のスペクトルから求められた E_0 値に一致させた。EXAFS 振動の抽出には k_3 の重み付けを行い、 $k = 2 \sim 8 \text{ \AA}^{-1}$ の範囲でフーリエ変換を行い、動径構造関数 (Radial structure function: RSF)を得た。

水熱合成したいくつかの粉末サンプルについて、HITACHI 製の SU8000 を用いて SEM 像 (二次電子像)による観察と、付属の EDX (OXFORD 製 X-Max)による組成分析を行った。

3. 結果と考察

(1) 各種条件でのアルカリ金属イオンの影響

Table 1 に示した条件ごとに、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{K}^+]$ 、 $[\text{Na}^+]$ の比を変化させて吸着実験を行い、その後水熱合成を行うことで得られた試料の XRD パターンを Appendix 1 ~ 8 に示す。得られた XRD パターンは、解析ソフト (RIGAKU PDXL Ver. 2.1) によって International Center for Diffraction Data (ICDD) で分割疑似 Voigt 関数によるプロファイルフィッティングを行い、積分強度 50 以上のハローが観測された場合には観測されたピークから同定した結晶相の他に、非晶質相が混合していると判断した。水熱合成により得られた固体は、最終的にはいくつかの類似したパターンを示した。その代表的なパターンを、同定結果とともに Fig.3 に示す。

Table.1 に示すように、特定の合成温度、合成時間、固液比、総アルカリ濃度に対して、 $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{K}^+]$ 、 $[\text{Na}^+]$ の比を変化させて合成実験を行った。XRD パターンのみではポルサイト合成条件の可視化は達成されないため、地化学などでよく用いられる三角グラフを用いて表現することとした。Figs.4 ~ 11 に $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{K}^+]$ 、 $[\text{Na}^+]$ を軸とした三角図を示す。

Fig.4 (合成温度 180 °C、合成時間 6 時間、 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] = 100 \text{ mM}$ 、ベントナイト 1.0 g) より、 $[\text{Ca}^{2+}]$ が 20 mM 以下の合成ではポルサイトが生成すること、 $[\text{Ca}^{2+}]$ が 40 mM 以上となると、非晶質になるか、もしくはトバモライト ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) が生成することがわかった。同様にシリカ (クォーツ) も条件によって生成されることが分かった。Fig. 5 (合成温度 180 °C、合成時間 6 時間、 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] = 50 \text{ mM}$ 、ベントナイト 1.0 g) より、 $[\text{Ca}^{2+}]$ が 50 mM

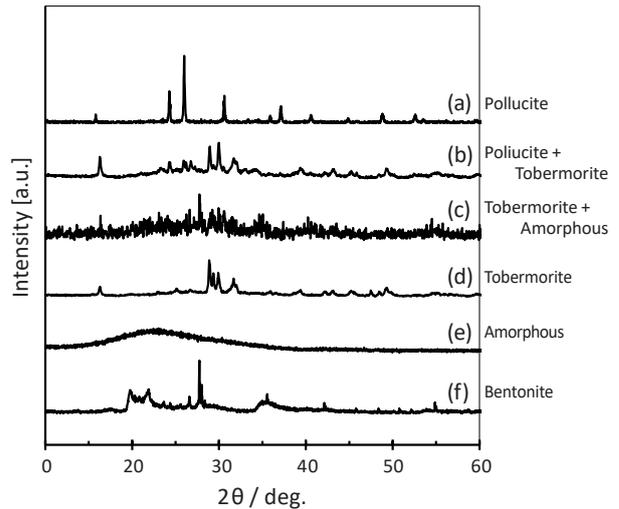


Fig.3 XRD pattern of specimens in this study. (a) Pollucite (Table 1, Entry 1, Ca : K : Na = 0 : 0 : 100), (b) Tobermorite with pollucite (Table 1, Entry 5, Ca : K : Na = 100 : 0 : 0), (c) Tobermorite with amorphous (Table 1, Entry 6, Ca : K : Na = 40 : 40 : 20), (d) Tobermorite (Table 1, Entry 1, Ca : K : Na = 100 : 0 : 0), (e) Amorphous (Fumed silica, 7 nm, Sigma-Aldrich) and (f) Bentonite (Kunibond, Kunimine Industries Co., Ltd.).

の時にトバモライトが生成するが、それ以外では主にポルサイトが生成することが分かった。一部ではクォーツの生成も確認された。Fig.6 (合成温度 180 °C、合成時間 6 時間、 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] = 10 \text{ mM}$ 、ベントナイト 1.0 g) より、 $[\text{Ca}^{2+}]$ が 10 mM までの領域では生成するものが全てポルサイトであることが分かった。Fig.7 (合成温度 180 °C、合成時間 6 時間、 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] = 100 \text{ mM}$ 、ベントナイト 0.5 g) より、 $[\text{Ca}^{2+}]$ が 20 mM 以上で非晶質になりやすく、また 40 mM 以上でトバモライトが生成しやすいことが分かった。Fig. 8 (合成温度 180 °C、合成時間 12 時間、 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] = 100 \text{ mM}$ 、ベントナイト 1.0 g) より、ほぼ全ての領域でポルサイトが合成されたが、 $[\text{Ca}^{2+}] = 100 \text{ mM}$ の場合にはポルサイトの他にトバモライトが合成されることが分かった。Fig.9 (合成温度 160 °C、合成時間 6 時間、 $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{Na}^+] = 100 \text{ mM}$ 、ベントナイト 1.0 g) より、 Ca^{2+} が存在しない場合はポルサイトが合成されたが、 $[\text{Ca}^{2+}]$ が 20 mM 以上は非晶質となり、40 mM を超えた所からトバモライトが生成し始めた。一部ではクォーツも存在しており複雑な反応が起きていると考えられる。以上の結果から、 $[\text{Ca}^{2+}]$ が 40 mM 以上の条件で主にトバモライトが生成され、これによりポルサイト合成が阻害されることが確認された。また、 $[\text{K}^+]$ と $[\text{Na}^+]$ については、 $[\text{Ca}^{2+}]$ のような明確なポルサイト合成阻害は見られなかった。ただし、たとえば条件 4 の $[\text{Ca}^{2+}] = 20 \text{ mM}$ ライン上の試料は、 $[\text{K}^+] / [\text{Na}^+]$ 比が低くなるにつれてアモルファスに変化していた。影響は軽微であるが、 $[\text{Na}^+]$ が増加するに従ってポルサイト合成に必要な時間が増加していると考えられ

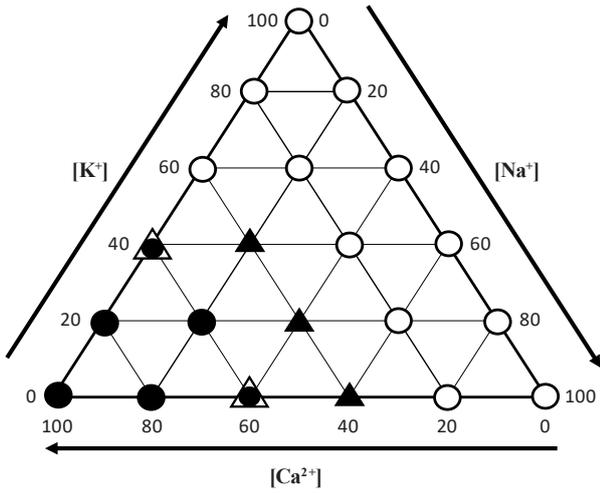


Fig.4 Triangular diagram obtained from the results of XRD patterns in Appendix 1.
●: Tobermorite, △: Quartz, ▲: Amorphous and ○: Pollucite.

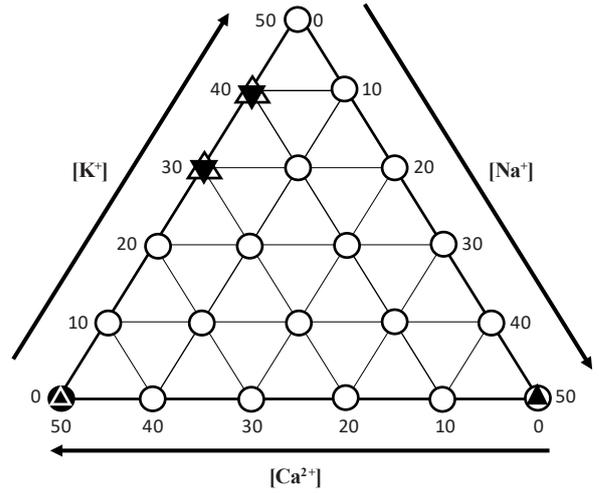


Fig.5 Triangular diagram obtained from the results of XRD patterns in Appendix 2.
●: Tobermorite, △: Quartz, ▼: Bentonite, ▲: Amorphous and ○: Pollucite.

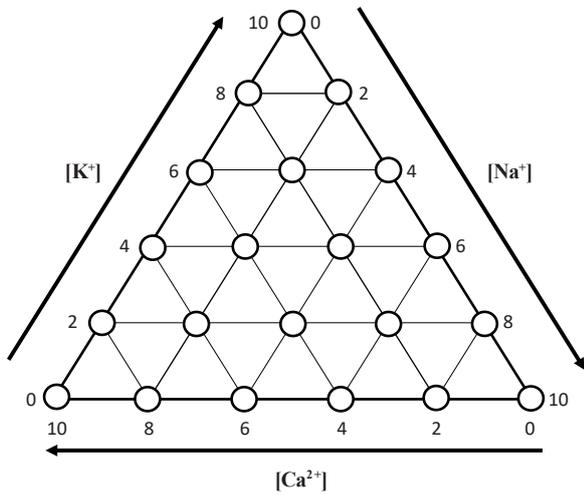


Fig.6 Triangular diagram obtained from the results of XRD patterns in Appendix 3.
○: Pollucite.

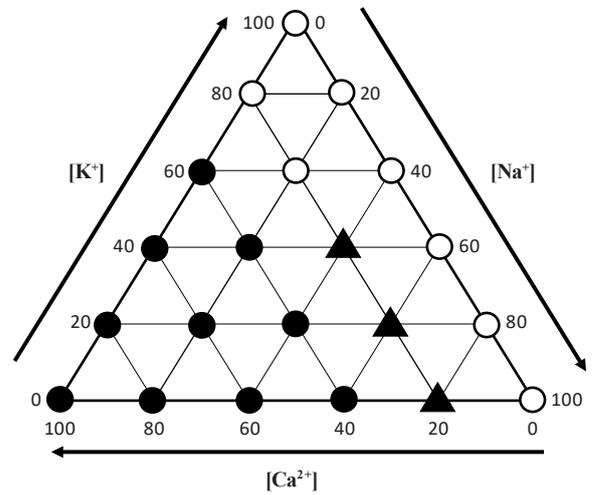


Fig.7 Triangular diagram obtained from the results of XRD patterns in Appendix 4.
●: Tobermorite, ▲: Amorphous and ○: Pollucite.

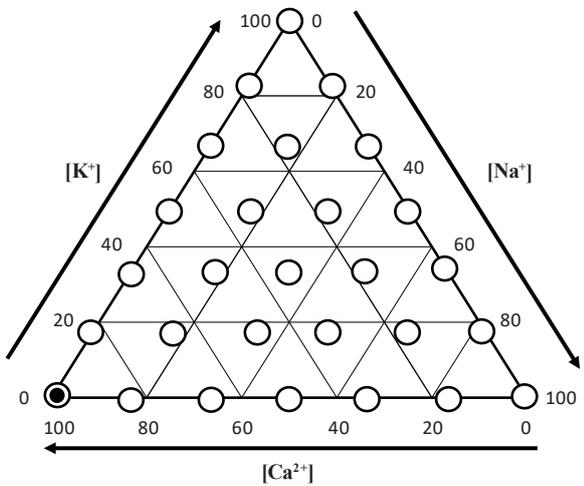


Fig.8 Triangular diagram obtained from the results of XRD patterns in Appendix 5.
●: Tobermorite and ○: Pollucite.

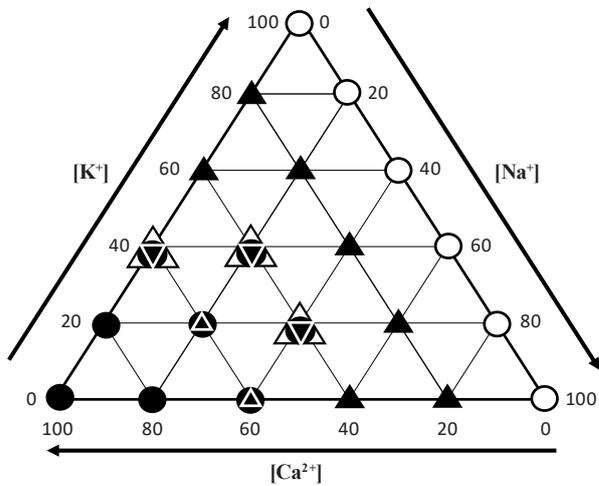


Fig.9 Triangular diagram obtained from the results of XRD patterns in Appendix 6.
●: Tobermorite, △: Quartz, ▼: Bentonite, ▲: Amorphous and ○: Pollucite.

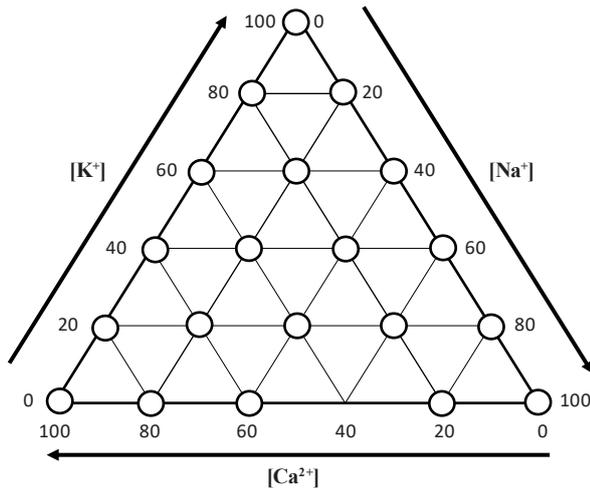


Fig.10 Triangular diagram obtained from the results of XRD patterns in Appendix 7.
○: Pollucite.

る。Fig.10 (合成温度 200°C、合成時間 6 時間、 $[Ca^{2+}] + [K^+] + [Na^+] = 100 \text{ mM}$ 、ベントナイト 1.0 g) より、全ての条件においてポルサイトが生成することがわかった。温度が 180°C や、160°C の場合 (Figs.4、Fig.9) と比較して、ポルサイト化されにくい条件でもポルサイトになっていることから、200°C にするという、すなわち温度条件はポルサイト合成にとって重要なファクターであることが分かった。Fig.11 (合成温度 180°C、合成時間 3 時間、 $[Ca^{2+}] + [K^+] + [Na^+] = 100 \text{ mM}$ 、ベントナイト 1.0 g) より、時間が短い場合はポルサイト以外にも様々な生成物が生じることがわかった。短い時間であることや、全体的に XRD のピーク強度が低いことから、生成物の結晶化途中であることが示唆された。このことから、ポルサイト化には 180°C であっても 6 時間以上は必要であることが推察された。

(2) 「低次元化」による合成条件の比較

各種条件の三角グラフを概観すると、主に Ca^{2+} の絶対量によってポルサイト合成が阻害されているとみることができる。これはすなわち、同条件の $[Ca^{2+}]$ が同じライン上に並んだ試料の同定結果は、ひとつにまとめられることを意味する。これにより、各三角グラフは $[Ca^{2+}] / ([Ca^{2+}] + [K^+] + [Na^+])$ 、すなわち総アルカリ濃度に対するカルシウム濃度比の一軸上の点として、もしくは、 $[Ca^{2+}]$ (カルシウム濃度) の一軸上の点として二次元から一次元の表示にすることができる。以降この操作を、「低次元化」と呼称する。これを条件ごとの任意のパラメータを縦軸として表示することで、ポルサイト合成条件がより明確に比較できるようになると考えられた。総アルカリ濃度 100 mM、固液比 20 gL^{-1} 、合成温度 180°C、合成時間 6 時間の条件 (条件 1) を基準にした各条件の比較を、それぞれ Figs.12 ~ 16 に示す。

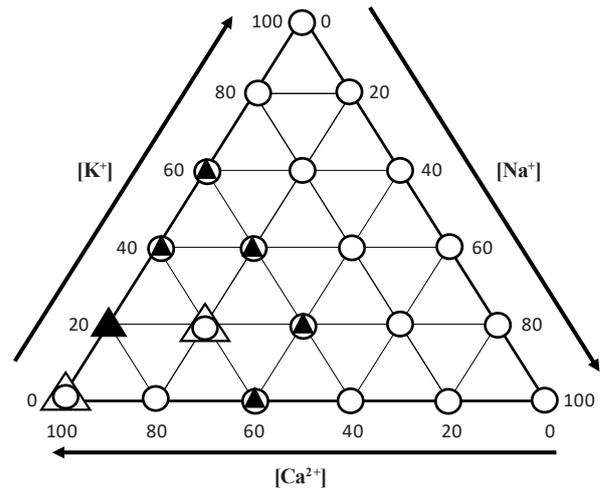


Fig.11 Triangular diagram obtained from the results of XRD patterns in Appendix 8.
△: Quartz, ▲: Amorphous and ○: Pollucite.

Fig.12 に総アルカリ濃度 (10、50、100 mM) の違いによる結晶相の比較を示す。 Ca^{2+} の比率や総アルカリ濃度の増加に伴いポルサイトが合成されなくなっていることがわかる。しかし、前述のとおりポルサイト合成阻害は、 $[Ca^{2+}]$ の大きさに依存する傾向がある。これを示すため、横軸に $[Ca^{2+}]$ をとった相図を Fig.13 に示す。Fig.13 をみると、 $[Ca^{2+}] = 40 \sim 50 \text{ mM}$ にポルサイトとトバモライトの相の境界があった。これにより、 $[Ca^{2+}]$ の増加がポルサイト合成を阻害していることが示唆された。

Fig.14 に合成におけるベントナイトと水の比率 (固液比、10、20 gL^{-1}) の違いによる結晶相の比較を示す。ベントナイト量が減少すると、ポルサイトが合成できる範囲がより狭まることわかれる。ベントナイトに対してアルカリ金属イオンの相対量が多くなるため、 $[Ca^{2+}]$ の影響が強くなると考えられる。

Fig.15 に合成温度 (160、180、200°C) の違いによる結晶相の比較を示す。合成温度が低くなると、どの結晶相もできにくくなることわかれる。160°C の低温は、ポルサイトを合成する際の下限の温度であるともいわれており²⁰⁾、6 時間という短い合成時間においては望ましくない条件であるといえる。対して 200°C ではどの条件でも非晶質相がみられなくなっており、特に $[Ca^{2+}] = 60 \text{ mM}$ 以上ではトバモライト相とポルサイト相が共存している。共存 Ca イオンの影響をある程度抑えられることから、ポルサイト合成には望ましい温度条件であるといえる。

Fig.16 に合成時間 (3、6、12 h) の違いによる結晶相の比較を示す。合成時間が長くなると、トバモライト相かポルサイト相のどちらかになった。

以上、Figs.12 ~ 16 より、今回の実験条件からポルサイトの合成可能領域を考えることができる。すなわち、「合成時間 6 時間以下」かつ「合成温度 180°C 以下」かつ「 $[Ca^{2+}] \geq 50 \text{ mM}$ 」のときに、ポルサイトが合成できないことが示唆された。

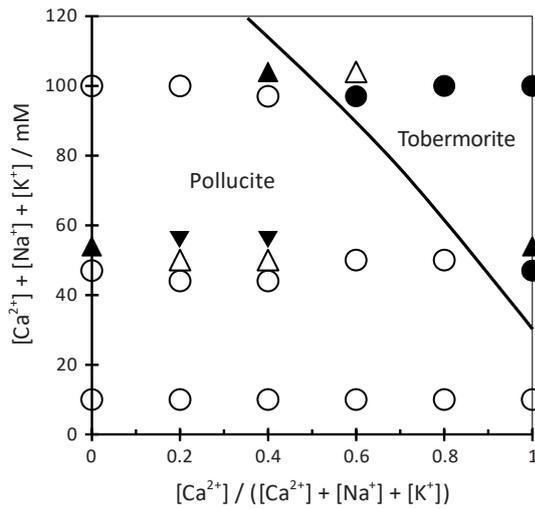


Fig.12 Phase diagram for "calcium molar ratio"-"total alkaline (earth) metal concentration" made from triangular diagram in Figs.3, 4 and 5.

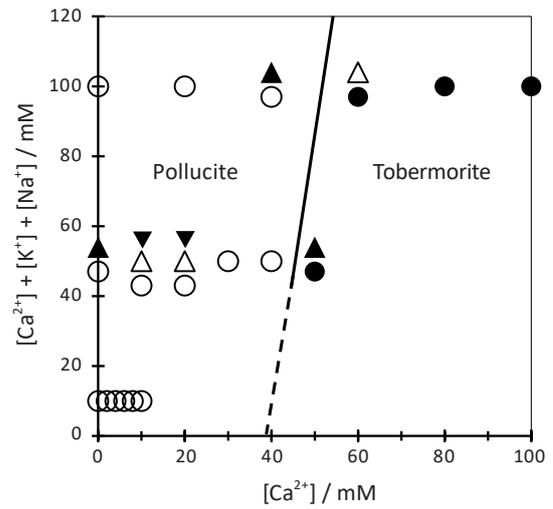


Fig.13 Phase diagram for "calcium concentration"-"total alkaline (earth) metal concentration" made from triangular diagram in Figs.3, 4 and 5.

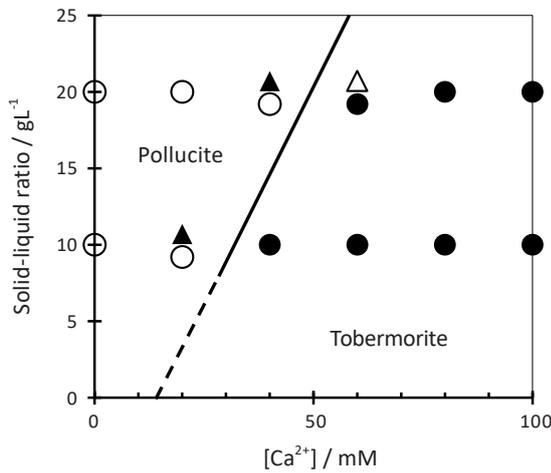


Fig.14 Phase diagram for "calcium molar ration"-"bentonite-water ratio" made from triangular diagram in Figs.3 and 6.

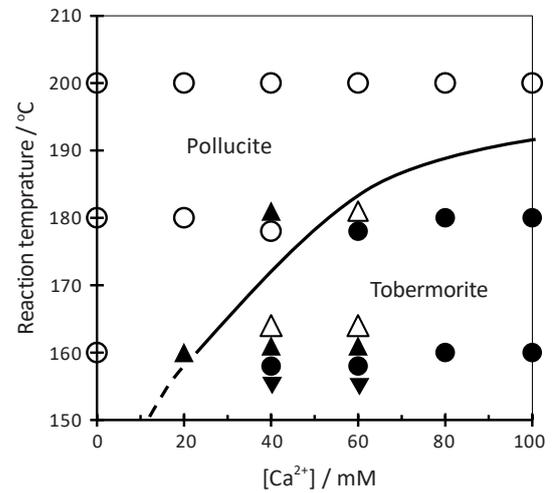


Fig.15 Phase diagram for "calcium molar ration"-"Reaction temperature" made from triangular diagram in Figs.3, 8 and 9.

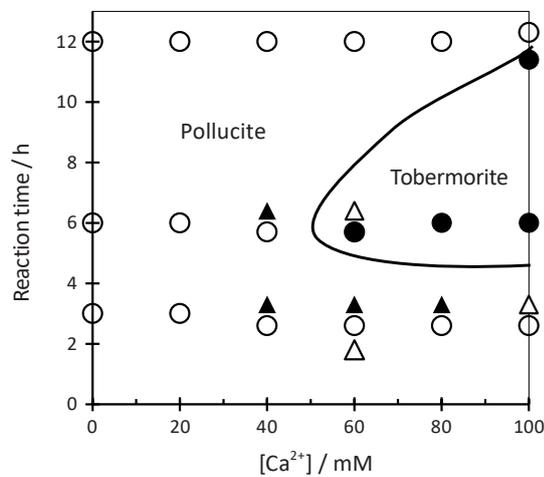


Fig.16 Phase diagram for "calcium molar ration"-"Reaction time" made from triangular diagram in Figs.3, 7 and 10.

(3) XAFSを用いた含有セシウムの状態分析

総アルカリ濃度 100 mM、固液比 20 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、合成温度 180 $^{\circ}\text{C}$ 、合成時間 6 h の条件 (条件 1) で合成した試料の中から、特に XRD で分析しにくい、アモルファスと判定された試料についてセシウムの化学状態分析を行うために、Cs-L₃ 吸収端 XAFS の測定を行った。Ca : K : Na がそれぞれ、0 : 0 : 100、20 : 60 : 20、40 : 60 : 0、40 : 40 : 20、40 : 20 : 40、40 : 0 : 60、100 : 0 : 0 の試料を測定し、比較を行った。XAFS スペクトルから得られた XANES スペクトル、EXAFS 振動関数、および動径構造関数 (RSF) をそれぞれ Figs.17 ~ 19 に示す。

Fig.17 の XANES スペクトルでは、各サンプルに明確な差は認められなかった。測定したセシウムはすべて 1 価のイオンであり、加えて最近接原子が O であったことから、電子状態

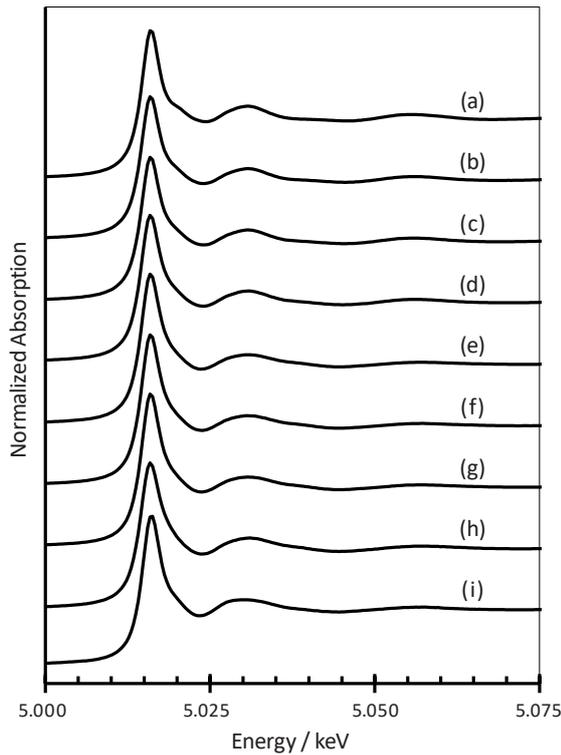


Fig.17 XANES of the specimens with different Ca/Na/K molar ratios synthesized at 180°C for 6h detailed at Table1, Entry 1.

(a) Raw pollucite, (b) Ca : K : Na = 0 : 0 : 100, (c) Ca : K : Na = 20 : 60 : 20, (d) Ca : K : Na = 40 : 60 : 0, (e) Ca : K : Na = 40 : 40 : 20, (f) Ca : K : Na = 40 : 20 : 40, (g) Ca : K : Na = 40 : 0 : 60, (h) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, and (i) 5 wt-% Cs-adsorbed bentonite.

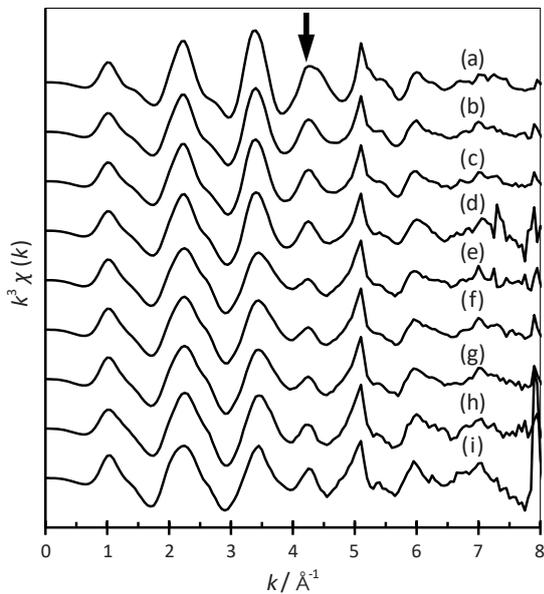


Fig.18 EXAFS oscillations of the specimens with different Ca/Na/K molar ratios synthesized at 180°C for 6h detailed at Table 1, Entry 1.

(a) Raw pollucite, (b) Ca : K : Na = 0 : 0 : 100, (c) Ca : K : Na = 20 : 60 : 20, (d) Ca : K : Na = 40 : 60 : 0, (e) Ca : K : Na = 40 : 40 : 20, (f) Ca : K : Na = 40 : 20 : 40, (g) Ca : K : Na = 40 : 0 : 60, (h) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, and (i) 5 wt-% Cs-adsorbed bentonite.

に大きな差がなかったためと考えられる。

Fig.18 の EXAFS 振動の形状も同様に、すべてのサンプルのピーク位置や振幅がほぼ一致した。しかし約 4.2 \AA^{-1} のピークは、 $[\text{Ca}^{2+}]$ の増加によって小さくなる傾向があった。同ピークは天然ポルサイトで最も大きくなるため、ポルサイト含有量が大きくなるにつれて大きくなるピークであると考えられる。実際に、XRD でポルサイトと判断されていた試料 (Ca : K : Na = 0 : 0 : 10, 20 : 60 : 20, 40 : 60 : 0) の EXAFS 振動は、天然ポルサイトに近い振動形状となった。

Fig.19 の RSF でも、各サンプルの差異は小さかった。取りうるフーリエ変換の k 範囲が通常の他の元素と比較して短いことや、EXAFS 振動自体に大きな差異がなかったことが原因と考えられる。

またトバモライトと同定されていた試料 (Ca : K : Na = 100 : 0 : 0) は、セシウム吸着ベントナイト (Csad-BNT) と類似の EXAFS 振動形状を示した。ベントナイト、トバモライト共にセシウムを表面吸着で含有しているために、周辺の構造が類似しているものと考えられる。Fig.4 の結晶相分布において $[\text{Ca}^{2+}] = 40 \text{ mM}$ を見ると、ポルサイト合成が可能な範囲の境界線付近の条件であり、XRD パターンから非晶質と判定されている。これらの試料は、主に Cs 吸着ベントナイトに類似の EXAFS 振動形状 (Fig.18) であったが、Na / K が増加するほど 4.2 \AA^{-1} 付近のピークが小さくなり、ポルサイトから Ca : K : Na = 100 : 0 : 0 のサンプルの形状へと移ってゆく様子

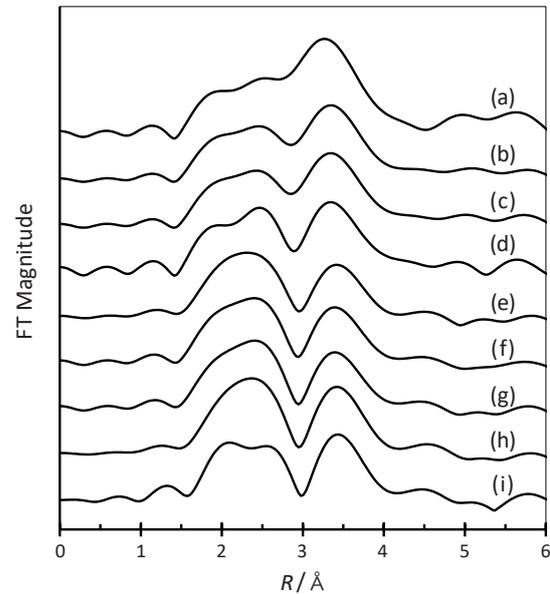


Fig.19 Radial structure function (RSF) of the specimens with different Ca/Na/K molar ratios synthesized at 180°C for 6h detailed at Table 1, Entry 1.

(a) Raw pollucite, (b) Ca : K : Na = 0 : 0 : 100, (c) Ca : K : Na = 20 : 60 : 20, (d) Ca : K : Na = 40 : 60 : 0, (e) Ca : K : Na = 40 : 40 : 20, (f) Ca : K : Na = 40 : 20 : 40, (g) Ca : K : Na = 40 : 0 : 60, (h) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, and (i) 5 wt-% Cs-adsorbed bentonite.

が観察された。そのため同ピークは、高いほどポルサイト結晶中にCsが取り込まれ、また低いほど吸着でのCs含有量が多くなる傾向にあることを示唆した。

(4) SEM-EDXによる表面観察

Cs-L₃吸収端 XAFSと同様に、XRDでピークが観測されず分析が難しい非晶質と判断された試料について、SEM観察を行った。測定に用いた試料はXAFS測定に用いたものと

同様に、条件1のCa : K : Na = 0 : 100 : 0、40 : 0 : 60、100 : 0 : 0であった。それぞれの二次電子像をFigs.20 (a)、21、22に示す。また、条件1のCa : K : Na = 0 : 100 : 0に対して、EDXによってCs、Al、Si、Oの元素マッピングを行ったものをFig.20 (b) ~ (e)にあわせて示す。

Ca : K : Na = 0 : 100 : 0の試料は、XRDでは単相のポルサイトと同定した。Fig.20 (a)のほとんど全体に観察される球状の粒子はすでに報告されている水熱合成ポルサイ

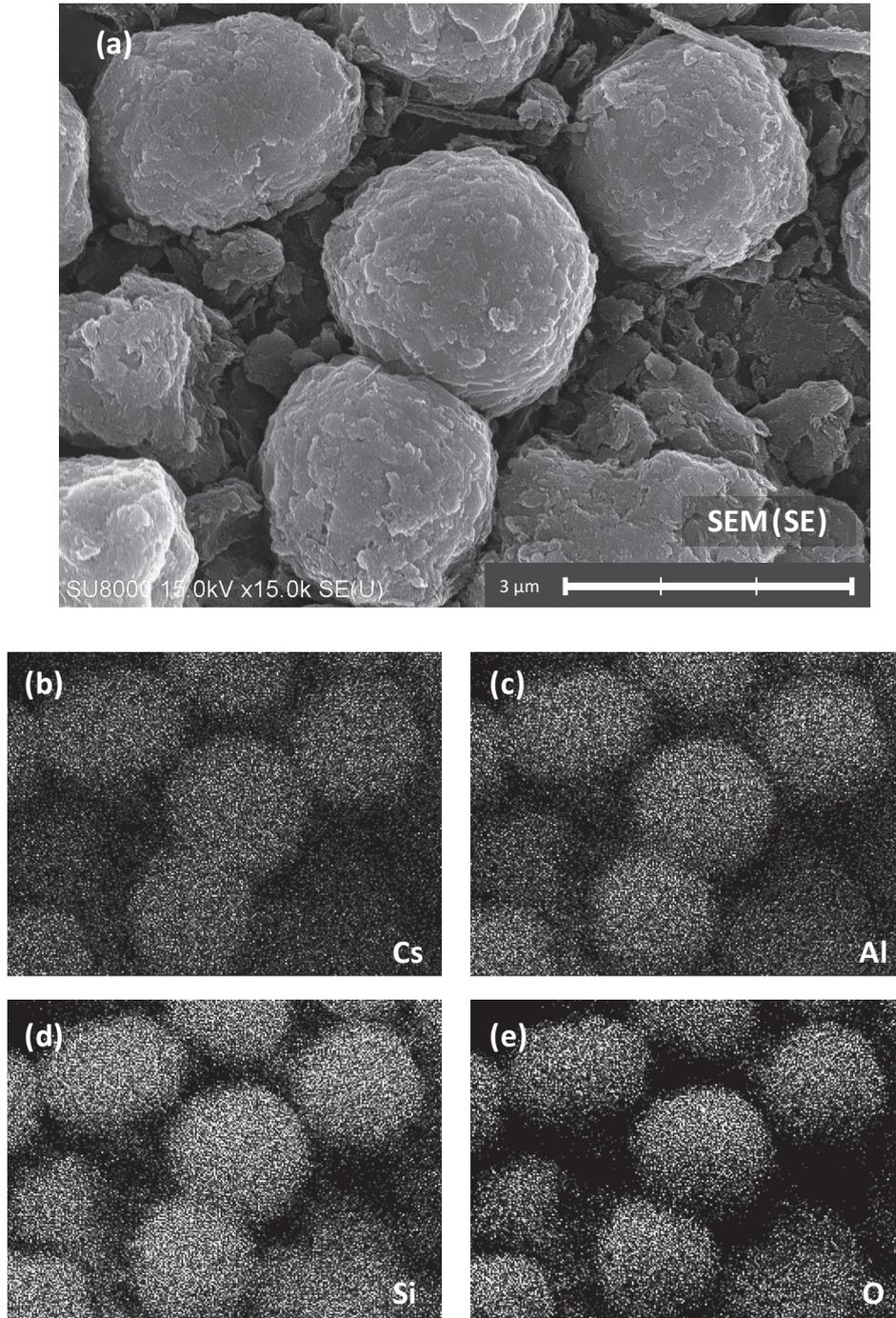


Fig.20 SEM image and EDX mapping of the specimen at Ca : K : Na = 40 : 0 : 60 in Table 1, Entry 1. (a) Secondary electron image, (b) EDX mapping of Cs, (c) Al, (d) Si and (e) O.

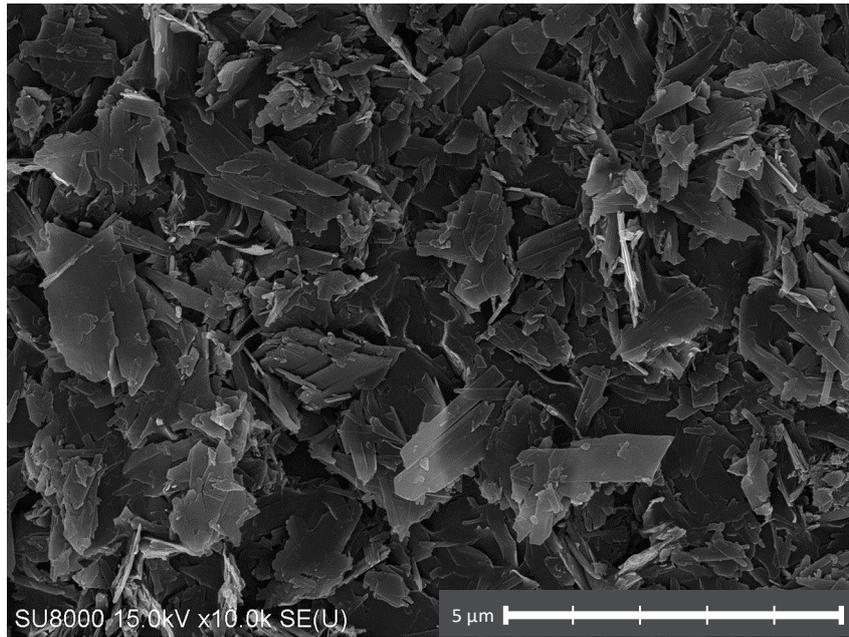


Fig.21 SEM image of the specimen at Ca : K : Na = 100 : 0 : 0 in Table 1, Entry 1.

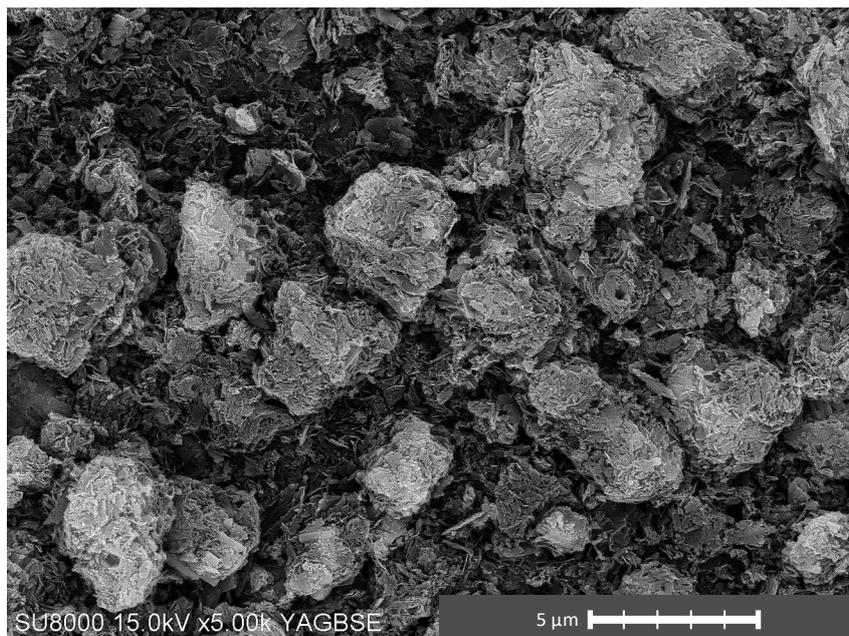


Fig.22 SEM image of the specimen at Ca : K : Na = 40 : 0 : 60 in Table 1, Entry 1.

ト^{14,16-20})と類似しており、この粒子がボルサイトであると考えられる。EDX分析 (Fig.20 (b) ~ (e))の結果、これらの粒子にはCs、Al、Si、Oが含まれていることがわかり、XRDパターンを支持した。球状の粒子のほかに不定形のが散見されたが、Fig.22との比較から、これは非晶質のベントナイトの残渣、あるいはトバモライトの非晶質であると考えられる。XAFS測定において、EXAFS振動の約 4.2 \AA^{-1} のピークがボルサイト生成を示唆していることを前項で述べたが、天

然ボルサイトに比較して同ピークが低く観測された理由は、Fig.20に見られたベントナイト由来の残渣にあると考えられる。すなわち、ボルサイト中に固定化されている Cs^+ に加えて、ベントナイト残渣、あるいは非晶質トバモライトに吸着した Cs^+ が存在しているため、 Cs^+ の平均構造としてこれらを合わせたものとなることで、EXAFS振動に反映されていると考えられる。

Ca : K : Na = 100 : 0 : 0の試料では、板状の結晶が見られた。水熱合成したトバモライト²²⁾のSEM写真とFig.21

のSEM写真が酷似していることから、観察された結晶はトバモライトであると考えられる。また、XRDパターンはこれを支持した。

Fig.22のSEM写真のCa:K:Na = 40:0:60の試料では、前者のポルサイトとトバモライトの特徴をもつ粒子はほとんど観察されなかった。ただし、これらに類似した小さい球状の粒子と、針状の粒子が観察された。XRDの同定結果は非晶質であり、どのピークもはっきりと観察されなかったため、これらの球状と針状の粒子はそれぞれ、ポルサイトとトバモライトの成長途上の粒子であると考えられる。また不定形の物質も観察されているが、これは原料のベントナイトが水熱条件下で分解され、結晶化がおこらずアモルファスになってしまったと考えられる。

これまで述べてきた結果から、SEM像観察はXRDパターンの結果を支持することがわかった。今回の実験系においてポルサイト粒子はSEM像によって比較的区別しやすいことから、ポルサイト合成ができていないか否かを判断する場合、SEMは非常に簡易的なキャラクタリゼーションの手法のひとつとなり得る事がわかった。

4. 結論

塩化揮発法によって得られた飛灰の洗浄水から粘土鉱物によって放射性セシウムを回収して、これを不溶化するためのポルサイト水熱合成を行うことを想定し、特に影響があると予想されたカルシウムイオン、カリウムイオン、ナトリウムイオンが共存する条件下で、共存アルカリ金属イオンのポルサイト合成への影響を調べた。XRDパターンによる結晶相のキャラクタリゼーションにより、幅広い条件下でポルサイトの合成を確認した。三角グラフによるポルサイト合成条件の可視化を行ったところ、カリウムイオンおよびナトリウムイオンの影響は軽微であり、カルシウムイオンが主にポルサイト合成を阻害していること示唆された。また、得られた各種条件での三角グラフを「低次元化」することで、適用範囲をより明確に可視化することができた。すなわち、「合成時間 6 時間以下」かつ「合成温度 180℃以下」かつ「 $[Ca^{2+}] \geq 50 \text{ mM}$ 」のときに、ポルサイトが合成できないことが示唆された。SEM像観察の結果は、XRDパターンを支持した。XRDパターンでは分析することが難しい非晶質相など、非ポルサイト相についてはCs-L₃端 XAFSを利用することで、セシウムの状態分析を行った。EXAFS振動において約 4.2 \AA^{-1} のピークの大きさが、ポルサイト生成を示す指標になることが示唆された。

今回は塩化揮発法に焦点をあてて研究を行ったが、原子力発電所事故による放射性セシウムは依然として様々な形態で存在している。特に森林除染は2020年の現在で全く進展していない。木質灰から放射性Csを回収してポルサイト合成する本手法が確立できれば、筆者らが想定している福島県の森林除染の加速²³⁾が、実現する一助となると考えられる。

謝 辞

本研究は、太平洋セメント株式会社のご支援により行われました。クニミネ工業株式会社からは、ベントナイト(クニボンD)をご提供いただきました。本研究は、平成30年度リーディング起業家創出事業 事業化可能性調査事業(株式会社リバネス)、令和元年度 大学発ベンチャー創出モデル事業・事業化加速支援事業(株式会社リバネス)、平成31年度・令和元年度 福島大学 foR-A プロジェクト、および福島大学学内競争的研究資金 18 RK008、19 RK015 の助成を受けたものです。またSEM-EDX測定について、福島大学共生システム理工学類の高瀬つぎ子特任准教授にご協力をいただきました。本研究のXAFSの実験は、九州大学ビームライン(SAGA-LS/BL06)にて、課題番号2018 IK011、2018 IIK015、2018 IIIK001、2019 IIK014、および2019 IIIK006で実施されたものです。関係者の皆様に感謝いたします。

文 献

- 1) 有馬謙一, 山田一夫, 大迫政浩, 保高徹生, 芳賀和子: 福島第一原子力発電所事故由来の放射性セシウムによる汚染物の処理・処分方法の総合的比較(第1報) 焼却残渣の熱処理・灰洗浄を含む減容化プロセスの定量的評価方法の開発, 環境放射能除染学会誌, **7**(4), 241-252 (2019).
- 2) 太平洋セメント株式会社: 放射性セシウムの除去方法及び、焼成物の製造方法. 特開 2016-221055 (2016-12-28).
- 3) 藤原 大, 倉持秀敏, 竹田尚弘, 小倉正裕, 大迫政浩: 加熱化学処理法による焼却主灰からの放射性セシウム除去および除去メカニズムの推定. 環境放射能除染学会誌, **6**(1), 3-16(2018).
- 4) 杉橋直行, 馬場勇介, 遠藤和人: 放射性セシウムを含む一般廃棄物焼却飛灰のセメント固化処理に関する研究. 土木学会論文集E2(材料・コンクリート構造), **71**(1), 14-28(2015).
- 5) 稲垣 八穂広, 三ツ井 誠一郎, 牧野仁史, 石黒勝彦, 亀井玄人, 河村和廣, 前田敏克, 上野健一, 馬場恒孝, 油井三和: 核燃料サイクル開発機構研究報告書. (JNC-TN8400 2003-036), 53p. (2003).
- 6) 稲垣 八穂広: 核燃料サイクル開発機構研究報告書. (JNC-IJ8400 2003-055), 24p. (2004).
- 7) 伊藤雅和, 岡本 真由美, 鈴木啓三, 柴田雅博, 佐々木康雄: ベントナイトの鉱物組成分析. 日本原子力学会誌, **36**(11), 1055-1058(1994).
- 8) 今泉繁良, 宇佐見 貞彦, 松山眞三, 柴田健司: 局所沈下させた大型模型ベントナイト混合土層の亀裂発生評価, 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集,

- pp.485-486 (2013).
- 9) 伊藤 翼, 宮脇 健太郎: 各種吸着材の安定セシウム吸着特性. 第24回廃棄物資源循環学会研究発表会講演集, pp.593-594 (2013).
 - 10) “ゼオライトとその利用”編集委員会: 「ゼオライトとその利用」, 技報堂 (1967), 223p.
 - 11) N.J. Hess, F.J. Espinosa, S.D. Conradson, W.J. Weber: Beta radiation effects in ^{137}Cs -substituted pollucite. *J. Nucl. Mater.*, **281**(1), e22-33 (2000), doi: 10.1016/S0022-3115(00)00191-4.
 - 12) A. Breithaupt: Neue Mineralien. Pollux (*Poggendorfs*). *Ann. Phys. Chem.*, **145** (11), 429-442 (1846).
 - 13) S. Kume, M. Koizumi: Synthetic pollucites in the system $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ - $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ - H_2O —their phase relationship and physical properties. *Amer. Mineral.*, **50** (5-6), 587-592 (1965).
 - 14) Y. Yokomori, K. Asazuki, N. Kamiya, Y. Yano, K. Akamatsu, T. Toda, A. Aruga, Y. Kaneo, S. Matsuoka, K. Nishi, S. Matsumoto: Final storage of radioactive cesium by pollucite hydrothermal synthesis. *Sci. Rep.*, **4**, e4195 (2014), doi:10.1038/srep04195.
 - 15) N.D. Quang, H. Eba, K. Sakurai: Versatile chemical handling to confine radioactive cesium as stable inorganic crystal. *Sci. Rep.*, **8**, e15051 (2018), doi: 10.1038/s41598-018-32943-9.
 - 16) P. He, R. Wang, S. Fu, M. Wang, D. Cai, G. Mad, M. Wang, J. Yuan, Z. Yang, X. Duan, Y. Wang, D. Jia, Y. Zhou: Safe trapping of cesium into doping-enhanced pollucite structure by geopolymer precursor technique. *J. Hazard. Mater.*, **367**, 577-588 (2019), doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.013.
 - 17) Z. Jing, W. Hao, X. He, J. Fan, Y. Zhang, J. Miao, F. Jin: A novel hydrothermal method to convert incineration ash into pollucite for the immobilization of a simulant radioactive cesium. *J. Hazard Mater.*, **306**, 220-229 (2016), doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.12.024.
 - 18) Y. Chen, Z. Jing, K. Cai, J. Li: Hydrothermal conversion of Cs-polluted soil into pollucite for Cs immobilization. *Chem. Eng. J.*, **336**, 503-509 (2018), doi: 10.1016/j.cej.2017.11.187.
 - 19) J. Fan, Z. Jing, Y. Zhang, J. Miao, Y. Chen, F. Jin: Mild hydrothermal synthesis of pollucite from soil for immobilization of Cs in situ and its characterization. *Chem. Eng. J.*, **304**, 344-350 (2016), doi: 10.1016/j.cej.2016.06.077.
 - 20) Z. Jing, K. Cai, Y. Li, J. Fan, Y. Zhang, J. Miao, Y. Chen, F. Jin: Hydrothermal synthesis of pollucite, analcime and their solid solutions and analysis of their properties. *J. Nucl. Mater.*, **488**, 63-69 (2017), doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.03.008.
 - 21) B. Ravel, M. Newville: ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *J. Synchrotron Radiat.*, **12**(Pt. 4), 537-541(2005), doi: 10.1107/S0909049505012719.
 - 22) P. Cao, G. Li, J. Luo, M. Rao, H. Jiang, Z. Peng, T. Jiang: Alkali-reinforced hydrothermal synthesis of lathy tobermorite fibers using mixture of coal fly ash and lime. *Constr. Build. Mater.*, **238**, e117655 (2020), doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.117655.
 - 23) 大橋弘範, 小井土 賢二: 令和元年度福島大学重点研究分野「foRプロジェクト」に指定された「福島特化型ガス化発電法の確立と最終処分材料へ変換されたセシウムの安全性評価」. 福島大学地域創造, **31**(1), 1-4(2019).

Original

Study of the Influence of Alkali Metal Cations on Cesium Immobilization by Hydrothermal Method Part 1: Synthesis of Pollucite from Suspended Solution

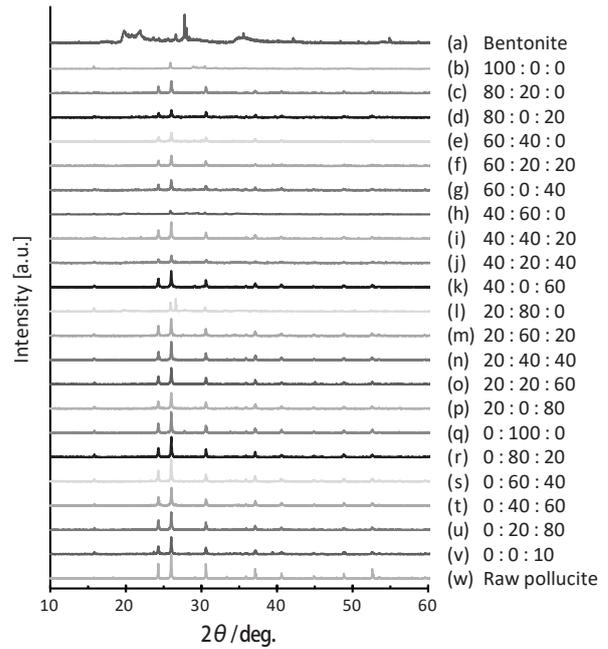
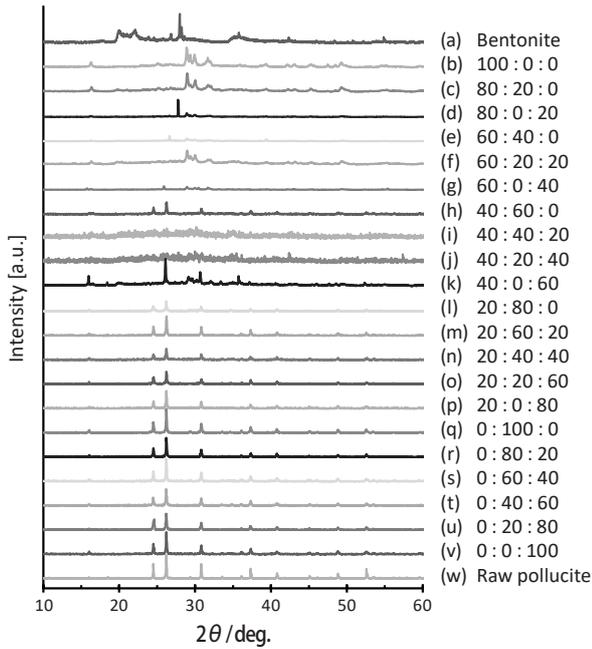
OHASHI Hironori*, UMETSU Hiroyoshi, TAKAKU Ryosuke, UEHARA Masaki,
OTSUKI Shogo, and SUGIYAMA Takeharu

● **Summary** ● The effect of calcium cation, potassium cation and sodium cation on hydrothermal synthesis of pollucite using clay minerals was studied. XRD pattern showed that pollucite was synthesized under a wider range of conditions. Synthesis condition of pollucite was clarified by triangular diagram and its “low-dimensionalization”. SEM images of some samples supported the results from XRD pattern. It was showed that pollucite and the others were distinguishable according to EXAFS oscillation derived from XAFS. It was turned out that calcium cation interfered with the synthesis of pollucite, however, sodium and potassium cations didn't. Synthesis of pollucite was promoted under low concentration of calcium cations, higher temperature or longer time.

Key Words: pollucite, final storage of radioactive cesium, hydrothermal synthesis, XRD, XAFS

Received March 18, 2020; Accepted July 25, 2020; Recommended by chairpersons in the 8th annual meeting of SRRCE

*Corresponding author: Address: Faculty of Symbiotic Systems Sci., Fukushima Univ., 1 Kanayagawa, Fukushima 960-1248, Japan
E-mail: h-ohashi@sss.fukushima-u.ac.jp



Appendix 1.

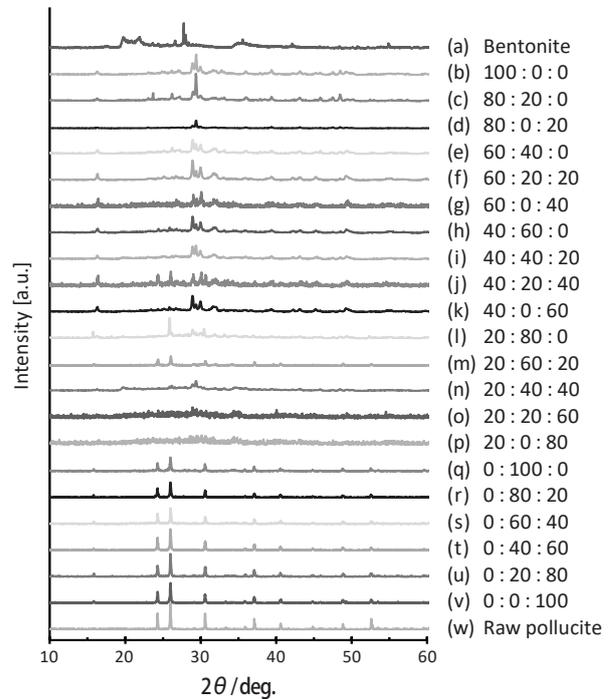
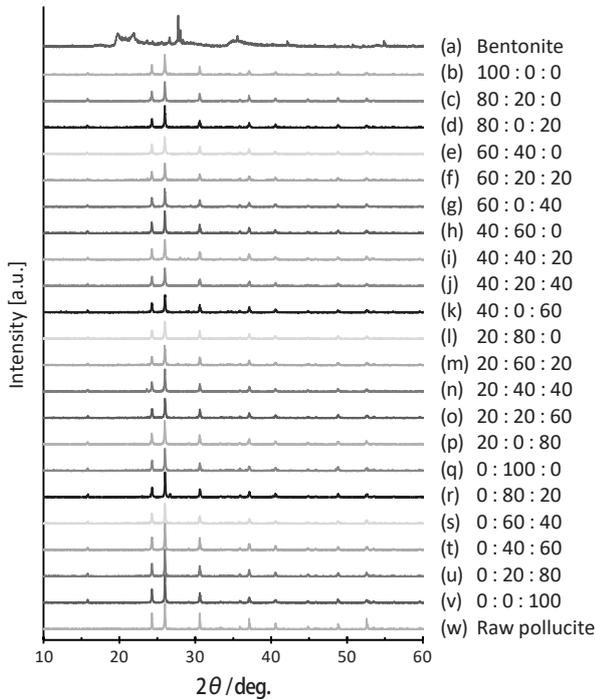
XRD pattern of specimens with different Ca/Na/K molar ratios detailed at Table 1, Entry 1.

(a) Bentonite, (b) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, (c) 80 : 20 : 0, (d) 80 : 0 : 20, (e) 60 : 40 : 0, (f) 60 : 20 : 20, (g) 60 : 0 : 40, (h) 40 : 60 : 0, (i) 40 : 40 : 20, (j) 40 : 20 : 40, (k) 40 : 0 : 60, (l) 20 : 80 : 0, (m) 20 : 60 : 20, (n) 20 : 40 : 40, (o) 20 : 20 : 60, (p) 20 : 0 : 80, (q) 0 : 100 : 0, (r) 0 : 80 : 20, (s) 0 : 60 : 40, (t) 0 : 40 : 60, (u) 0 : 20 : 80, (v) 0 : 0 : 100 and (w) Raw pollucite.

Appendix 2

XRD pattern of specimens with different Ca/Na/K molar ratios detailed at Table 1, Entry 2.

(a) Bentonite, (b) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, (c) 80 : 20 : 0, (d) 80 : 0 : 20, (e) 60 : 40 : 0, (f) 60 : 20 : 20, (g) 60 : 0 : 40, (h) 40 : 60 : 0, (i) 40 : 40 : 20, (j) 40 : 20 : 40, (k) 40 : 0 : 60, (l) 20 : 80 : 0, (m) 20 : 60 : 20, (n) 20 : 40 : 40, (o) 20 : 20 : 60, (p) 20 : 0 : 80, (q) 0 : 100 : 0, (r) 0 : 80 : 20, (s) 0 : 60 : 40, (t) 0 : 40 : 60, (u) 0 : 20 : 80, (v) 0 : 0 : 100 and (w) Raw pollucite.



Appendix 3.

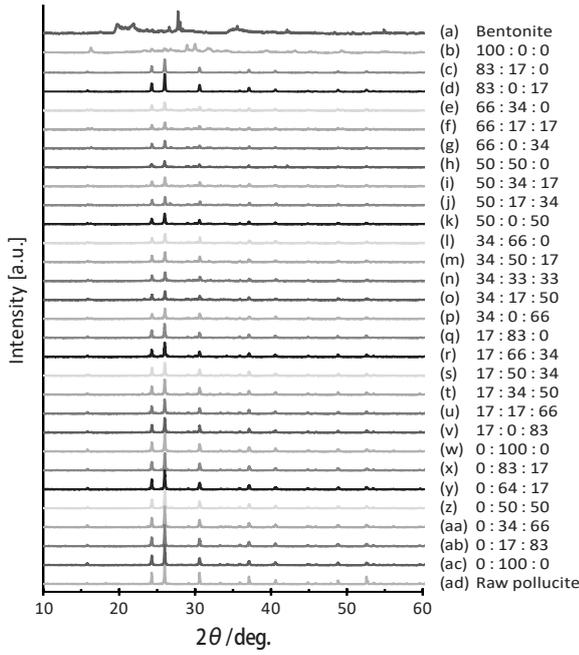
XRD pattern of specimens with different Ca/Na/K molar ratios detailed at Table 1, Entry 3.

(a) Bentonite, (b) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, (c) 80 : 20 : 0, (d) 80 : 0 : 20, (e) 60 : 40 : 0, (f) 60 : 20 : 20, (g) 60 : 0 : 40, (h) 40 : 60 : 0, (i) 40 : 40 : 20, (j) 40 : 20 : 40, (k) 40 : 0 : 60, (l) 20 : 80 : 0, (m) 20 : 60 : 20, (n) 20 : 40 : 40, (o) 20 : 20 : 60, (p) 20 : 0 : 80, (q) 0 : 100 : 0, (r) 0 : 80 : 20, (s) 0 : 60 : 40, (t) 0 : 40 : 60, (u) 0 : 20 : 80, (v) 0 : 0 : 100 and (w) Raw pollucite.

Appendix 4.

XRD pattern of specimens with different Ca/Na/K molar ratios detailed at Table 1, Entry 4.

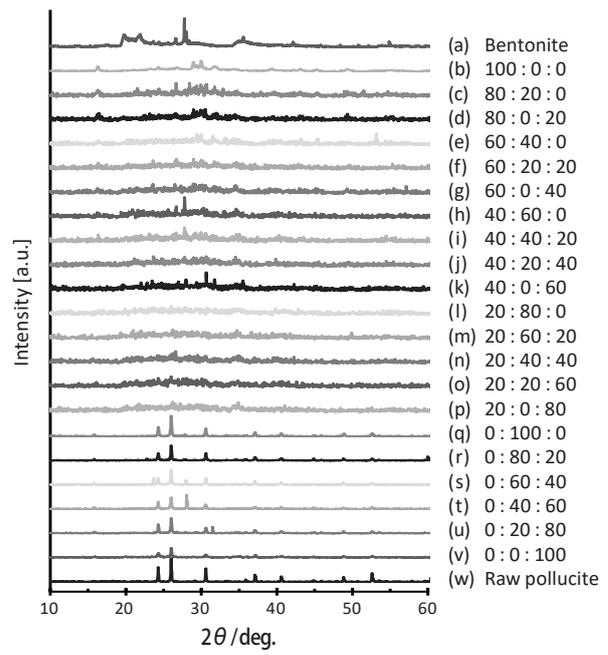
(a) Bentonite, (b) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, (c) 80 : 20 : 0, (d) 80 : 0 : 20, (e) 60 : 40 : 0, (f) 60 : 20 : 20, (g) 60 : 0 : 40, (h) 40 : 60 : 0, (i) 40 : 40 : 20, (j) 40 : 20 : 40, (k) 40 : 0 : 60, (l) 20 : 80 : 0, (m) 20 : 60 : 20, (n) 20 : 40 : 40, (o) 20 : 20 : 60, (p) 20 : 0 : 80, (q) 0 : 100 : 0, (r) 0 : 80 : 20, (s) 0 : 60 : 40, (t) 0 : 40 : 60, (u) 0 : 20 : 80, (v) 0 : 0 : 100 and (w) Raw pollucite.



Appendix 5.

XRD pattern of specimens with different Ca/Na/K molar ratios detailed at Table 1, Entry 5.

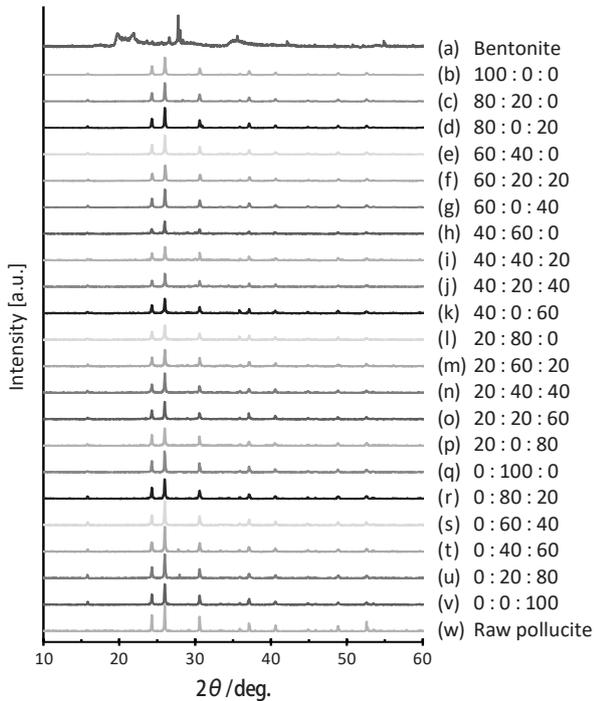
(a) Bentonite, (b) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, (c) 83 : 17 : 0, (d) 83 : 0 : 17, (e) 66 : 34 : 0, (f) 66 : 17 : 17, (g) 66 : 0 : 34, (h) 50 : 50 : 0, (i) 50 : 34 : 17, (j) 50 : 17 : 34, (k) 50 : 0 : 50, (l) 34 : 66 : 0, (m) 34 : 50 : 17, (n) 34 : 33 : 33, (o) 34 : 17 : 50, (p) 34 : 0 : 66, (q) 17 : 83 : 0, (r) 17 : 66 : 34, (s) 17 : 50 : 34, (t) 17 : 34 : 50, (u) 17 : 17 : 66, (v) 17 : 0 : 83, (w) 0 : 100 : 0, (x) 0 : 83 : 17, (y) 0 : 64 : 17, (z) 0 : 50 : 50, (aa) 0 : 34 : 66, (ab) 0 : 17 : 83, (ac) 0 : 100 : 0 and (ad) Raw pollucite.



Appendix 6.

XRD pattern of specimens with different Ca/Na/K molar ratios detailed at Table 1, Entry 6.

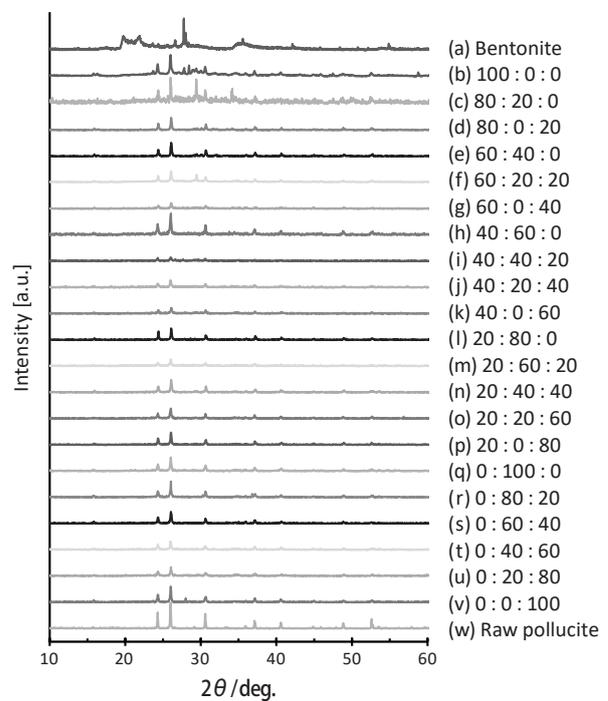
(a) Bentonite, (b) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, (c) 80 : 20 : 0, (d) 80 : 0 : 20, (e) 60 : 40 : 0, (f) 60 : 20 : 20, (g) 60 : 0 : 40, (h) 40 : 60 : 0, (i) 40 : 40 : 20, (j) 40 : 20 : 40, (k) 40 : 0 : 60, (l) 20 : 80 : 0, (m) 20 : 60 : 20, (n) 20 : 40 : 40, (o) 20 : 20 : 60, (p) 20 : 0 : 80, (q) 0 : 100 : 0, (r) 0 : 80 : 20, (s) 0 : 60 : 40, (t) 0 : 40 : 60, (u) 0 : 20 : 80, (v) 0 : 0 : 100 and (w) Raw pollucite.



Appendix 7.

XRD pattern of specimens with different Ca/Na/K molar ratios detailed at Table 1, Entry 7.

(a) Bentonite, (b) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, (c) 80 : 20 : 0, (d) 80 : 0 : 20, (e) 60 : 40 : 0, (f) 60 : 20 : 20, (g) 60 : 0 : 40, (h) 40 : 60 : 0, (i) 40 : 40 : 20, (j) 40 : 20 : 40, (k) 40 : 0 : 60, (l) 20 : 80 : 0, (m) 20 : 60 : 20, (n) 20 : 40 : 40, (o) 20 : 20 : 60, (p) 20 : 0 : 80, (q) 0 : 100 : 0, (r) 0 : 80 : 20, (s) 0 : 60 : 40, (t) 0 : 40 : 60, (u) 0 : 20 : 80, (v) 0 : 0 : 100 and (w) Raw pollucite.



Appendix 8.

XRD pattern of specimens with different Ca/Na/K molar ratios detailed at Table 1, Entry 8.

(a) Bentonite, (b) Ca : K : Na = 100 : 0 : 0, (c) 80 : 20 : 0, (d) 80 : 0 : 20, (e) 60 : 40 : 0, (f) 60 : 20 : 20, (g) 60 : 0 : 40, (h) 40 : 60 : 0, (i) 40 : 40 : 20, (j) 40 : 20 : 40, (k) 40 : 0 : 60, (l) 20 : 80 : 0, (m) 20 : 60 : 20, (n) 20 : 40 : 40, (o) 20 : 20 : 60, (p) 20 : 0 : 80, (q) 0 : 100 : 0, (r) 0 : 80 : 20, (s) 0 : 60 : 40, (t) 0 : 40 : 60, (u) 0 : 20 : 80, (v) 0 : 0 : 100 and (w) Raw pollucite.