

平成 2 5 年度 委託業務成果報告書

粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構解明と 減容法の開発

平成 2 6 年 2 月

独立行政法人物質・材料研究機構

本報告書は、独立行政法人物質・材料研究機構
が実施した委託業務「粘土鉱物に対する放射性物
質への吸脱着機構解明と減容法の開発」の成果を
取りまとめたものです。

目次

1. プロジェクトの目的
2. プロジェクトの実施計画
3. 土壌・粘土鉱物中の Cs 吸着サイトの特定・分布に関する検討
 - 3.1 TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化
 - 3.2 分析電子顕微鏡を用いた Cs 安定吸着サイトの探索
 - 3.3 X線技術による Cs -バーミキュライトの検討
4. 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討
 - 4.1 合成粘土鉱物および天然バーミキュライトの Cs の吸着挙動
 - 4.2 雲母粘土鉱物における Cs イオンの特異的吸着挙動
 - 4.3 ゼオライト中の Cs イオン等の脱着と不溶出化
 - 4.4 アモルファス系吸着材の検討
5. 粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチ
 - 5.1 第一原理ナノシミュレーションを用いた Cs 汚染土壌問題への取り組み
6. 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討
 - 6.1 河岸堆積物の放射性 Cs 含量とその垂直分布に関する測定事例
 - 6.2 ため池堆積物の放射性 Cs 含量とその分布
 - 6.3 分級分析による放射性 Cs 吸着特性とその分布
 - 6.4 今後の持続可能な除染の在り方としてのパッシブ除染
7. まとめおよび今後の課題
8. 成果の外部への発表
9. 活動（運営委員会等の活動等）
10. 実施体制

1. プロジェクトの目的

1. 1 はじめに

福島第一原子力発電所の事故により 大量の放射性物質が放出され、発電所の建屋・敷地のみならず発電所外の地域、東北および関東地方の生活環境（水、土壌、森林、建物等）が汚染された。事故当初に放出された主な放射性物質は、 ^{131}I 、 ^{137}Cs 、 ^{134}Cs 等である。 ^{131}I は半減期が約 8 日と短いため、現在では検出されることはない。一方、 ^{137}Cs と ^{134}Cs の半減期は約 30 年と約 2 年であり、放射線量と半減期の観点から、 ^{137}Cs 、 ^{134}Cs が主な回収・除去・除染の対象となっている。環境中の放射性セシウムの多くは土壌等の微粒子に比較的強固に収着し、その微粒子とともに定着もしくは移行すると考えられている。

従って、放射性物質で汚染された地域の復興には、汚染した農地・土壌や用水・排水等をより効率的に除染すると同時に、除染で発生する廃棄物の減容化が必要となる。そのために、本プロジェクトにおいては、放射性物質の粘土鉱物などへの吸着挙動解明により、汚染土壌の減容方法・分級方法の最適化・化学処理法の開発、および減容化基盤技術・包括的処理・保管に関する技術レファレンスに資することを目的とする。

1. 2 プロジェクトの課題・概要

この状況において、独立行政法人物質・材料研究機構は、独立行政法人日本原子力研究開発機構の委託研究として「粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構解明と減容法の開発」を進めた。そのために、後述の実施体制（第 10 章）に詳細に示すように、独立行政法人物質・材料研究機構を中心として、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東北大学、公立大学法人首都大学東京、学校法人金沢工業大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人産業技術総合研究所の 5 大学・2 独法から研究チームが構成された。

研究チームは、福島原発事故で喫緊の課題となっている環境中の放射性物質の効率的な除染・減容化を実現するために、特に既に大量に環境中に飛散しているにもかかわらず、半減期が長く、経時による減少が見込めない放射性セシウムを主たる対象として開発を進めた。具体的には、以下の 2 つのサブテーマを設定し、放射性物質の粘土鉱物などへの吸着挙動解明により、汚染土壌の減容方法の開発、および除染指針策定に資することを目的として推進した。

① 放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構の TOF-SIMS 等の分析システムによる解明

放射性 Cs は、土壌中の粘土鉱物に ppt～ppb オーダーで選択的に吸着されていることが知られているが、放射性 Cs の空間的分布および物理的・化学的状态はいまだ十分には解明されていない。

本サブテーマでは、放射性同位元素（Cs-137 など）および安定同位元素が土壌成分等への吸脱着機構を解明するため、TOF-SIMS・ラジオオートグラフィーシステム、高分解能透過型分析電子顕微鏡システム、各種 X 線分析システム（NIMS、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設）、および理論・シミュレーションシステムを活用し、「粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構解明と減容法の開発」に資することを目的とした。

具体的には、

- 1) 土壌・粘土鉱物中の Cs 吸着サイトの特定・分布に関する検討
 - ・ TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視
 - ・ 分析電子顕微鏡を用いた Cs 安定吸着サイトの探索
 - ・ X 線技術による Cs-バーミキュライトの検討
- 2) 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討
 - ・ 合成粘土鉱物および天然バーミキュライトの Cs の吸着挙動
 - ・ 雲母粘土鉱物における Cs イオンの特異的吸着挙動
 - ・ ゼオライト中の Cs イオン等の脱着と不溶出化
 - ・ 低結晶質粘土鉱物・非晶質物質における Cs 吸着特性脱着挙動の検討
- 3) 粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチ
 - ・ 第一原理ナノシミュレーションを用いた Cs 汚染土壌問題への取り組み

の課題を設定し委託研究を進めた。

顕在化している放射性物質による多種・多様な汚染に対して、様々な対策が進められている。今後、各地の除染、廃棄物減容を本格的に進めるにあたっては、より詳細な科学的データに基づく最良の包括的处理・保管法・基盤技術の開発・検討が必要である。上記各種の分析システムの適用により、土壌に吸着したセシウム (Cs) 等の最終的な回収方法、Cs 等と土壌成分等との吸着・脱着メカニズムの科学的解明を進めることで、合理的かつ科学的に正しい除染・減容プロセスの開発・技術レファレンスの確立を支援する。

② 放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構に基づいた廃棄物減容法の開発

各種合成粘土鉱物・変性天然粘土鉱物・低結晶質粘土鉱物・非晶質粘土鉱物・天然メソポア吸着材料およびゼオライト系鉱物による放射性元素の吸着・脱着メカニズムの化学的解明 (様々な条件下、すなわち温度、Cs 濃度、pH、共存物質存在の有無等での吸着・脱着実験等)、環境中での動態 (地球表層での元素移動・元素分配など) およびこれに基づく減容化基盤技術・包括的处理・保管に関する技術レファレンスの確立を目標とする。

上記各種吸着物質による放射性元素の吸着・脱着特性を溶液化学の実験によるバルクの状態分析の視点から解明する。これらの知見を基に、分級、土壌等の焼却、安全管理への工学的手法の汎用知の収集と検証を推進し、除染・土壌廃棄物の減容化法を開発する。この研究では、従来からの知見を頼りにした試行錯誤的な開発ではなく、上記「放射性元素の粘土への吸脱着機構の TOF-SIMS 等の分析システムによる解明」等を活用し、Cs 等の吸脱着の科学的なメカニズム解明に基づいた減容化プロセス等の高度化に取り組む。

さらに、C S T P の平成 23 年度 科学技術戦略推進費「重要政策課題への機動的対応の推進及び総合科学技術会議における政策立案のための調査 (うち、農地土壌等における放射性物質除去技術の開発)」で検証中した天然鉱物を主な対象とした分級法をはじめとした方法などについて早期開発のために、吸着粘土鉱物・材料の特性把握 (安定性の長期将来予測、溶液化学的安定性など)、汚染農地土壌および森林土壌中の鉱物の特徴解明、汚染溜め池底土の特徴の検討、環境中での動態の検討、仮置き場・

中間貯蔵施設の安全性を想定しての検討，飯舘村・浪江町の現場における実証検討，ホット・コールドの比較検証などを推進する。

また，合成粘土鉱物・変性天然粘土鉱物をはじめとした Cs 等の吸脱着に優れた標準的な粘土鉱物試料を JAEA に提供することなども併せて行う。

具体的には，土壌・粘土鉱物中の Cs 吸着サイトの特定・分布に関する検討として，

- ・ 河岸堆積物の放射性 Cs 含量とその垂直分布に関する測定事例
- ・ ため池堆積物の放射性 Cs 含量とその分布
- ・ 分級分析による放射性 Cs 吸着特性とその分布
- ・ 今後の持続可能な除染の在り方としてのパッシブ除染

の課題を設定し委託研究を進めた。

2. プロジェクトの実施計画

2.1 実施計画概要

プロジェクトは、後述の実施体制（第 10 章）に詳細に示すように、独立行政法人物質・材料研究機構を中心として、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東北大学、公立大学法人首都大学東京、学校法人金沢工業大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人産業技術総合研究所の 5 大学・2 独法から構成された。

研究チームは、福島原発事故で喫緊の課題となっている環境中の放射性物質の汚染除去を実現するために、特に既に大量に環境中に飛散しているにもかかわらず、半減期が長く、経時による減少が見込めない放射性 Cs を主たる対象として計画を進めた。特に放射性物質の粘土鉱物などへの吸着挙動解明により、汚染土壌の減容方法の開発、および除染指針策定に資することを目的として推進した。

具体的には、実施計画 1) に従い、独立行政法人物質・材料研究機構の総合的推進のもと、サブテーマ「放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構の TOF-SIMS 等の分析システムによる解明」に関しては、①土壌・粘土鉱物中の Cs 吸着サイトの特定・分布に関する検討、②粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討、及び③粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチを進めた。また、サブテーマ「放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構に基づいた廃棄物減容法の開発」に関しては、実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討の課題を設定し、河岸堆積物・ため池堆積物に関する検討、さらに分級分析・パッシブ除染に関する検討を進めた。

1) プロジェクトの総合的推進

独立行政法人物質・材料研究機構では、本プロジェクト全体を円滑に運営していくため、「放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構の TOF-SIMS 等の分析システムによる解明」および「放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構に基づいた廃棄物減容法の開発」に対しての特性試験の指示・確認、追加実験方針の策定・再確認、結果のとりまとめを行い、参画各機関の連携・調整にあたった。さらに、全体の連携を密としつつ円滑に運営していくため、情報共有と実験方針決定に必要なプロジェクトの関係者が出席する 共同研究ミーティング を開催した。プロジェクトで得られた成果については、日本粘土学会主催 粘土科学討論会(提案型セッション)・委託研究報告会・一般向けの講演会(計4回)等にて積極的に公表し、今後の展開に資した。

2) 土壌・粘土鉱物中の Cs 吸着サイトの特定・分布に関する検討

環境中の放出された放射性 Cs は、土壌中では、その主要成分である粘土鉱物に選択的に極微量 (ppt~ppb オーダー) 吸着されていることが知られている。しかしながら、放射性 Cs の空間的分布および物理的・化学的状態はいまだ十分には解明されていない。

独立行政法人物質・材料研究機構では、放射性同位元素 (Cs-137 など) および安定同位元素が土壌成分等への吸脱着機構を解明するため、TOF-SIMS・ラジオオートグラフィシステム、高分解能透過型分析電子顕微鏡システム、各種 X 線分析システム (NIMS, 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設) を活用し、土壌・粘土鉱物中の Cs 吸着サイトの特定・分布、Cs の 3 次元可視化に関する検討を進めた。

3) 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討

顕在化している放射性物質による多種・多様な汚染に対しての取り組みの重要な課題の一つとして、土壌中の粘土鉱物・ゼオライトへのセシウム等の放射性元素の物理的・化学的吸着・脱離メカニズムの解明がある。

独立行政法人物質・材料研究機構では、放射性 Cs の粘土鉱物への吸着メカニズムを材料科学・粘土科学の立場より詳細に検討するためには、検討すべき「標準物質」となる粘土鉱物が必須であるとの視点より、標準物質として①化学組成・層電荷・結晶度を制御した合成粘土鉱物、および②変質度・風化度の異なる天然粘土鉱物に注目し、これらの特徴づけとその Cs 吸着挙動を検討した。

公立大学法人首都大学東京では、選択的にセシウムイオンを吸着可能であると考えられる人工風化粘土鉱物に注目し、天然金雲母・天然黒雲母の変性・風化を人工的に行い、そのナノ構造体の制御・特徴づけをもとに、本課題の各種粘土鉱物 Cs 吸着特性・吸着メカニズムに関する研究を推進した。

学校法人 金沢工業大学では、汚染水処理に用いられている各種ゼオライト系鉱物に対して、その処理・処分・減容化法としての焼却における Cs および Sr の脱着メカニズムの解明や溶出挙動・不溶出化メカニズムの解明を行う。さらにゼオライトのアパタイト固化など更なる安定性向上に向けた固定化方法の開発に取り組んだ。

独立行政法人産業技術総合研究所では、福島県の表層土壌に普遍的にみられる火山灰土壌の風化に伴って生成するアロフェンやイモゴライトといった非晶質物質および低結晶性鉱物に注目し、その特徴付け・吸着特性に関する研究を進めると共に、仮置き場等における大量の汚染土壌の除染および減容化に結び付く知見を提供することを目的とした。

4) 粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチ

汚染土壌中での放射性イオンの振る舞い、物理的・化学的な吸着・脱着・溶脱特性の解明を目指し、計算科学による理論的アプローチを進めた。独立行政法人物質・材料研究機構では、汚染土壌を粘土鉱物と水（水分子）から形成される系と見做す大胆な近似を行い、組成も理想化したモデルを考え、粘土鉱物の第1原理ナノシミュレーションを行った。

5) 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

合理的かつ科学的に正しい除染・減容プロセスの開発・技術レファレンスの確立のためには、水田・田畑等の農地土壌に強く吸着された放射性物質が、そこに含まれるどの鉱物種に放射性物質が濃集し、如何なる形態で吸着しているかを知ることが極めて重要である。また、これらの汚染物質の除去と共に、放射性 Cs を固着した土壌懸濁粒子の移行（特に山林表層、農地土壌、溜め池底土、さらには河川からの流入・沈降等）に伴う汚染問題に対しても対策が必要とされる。これらの状況に対して、仮置き場・中間貯蔵施設の安全性を想定しての検討、飯舘村の現場における実証検討も含め、以下の課題の検討を進めた。

国立大学法人東北大学では、環境中での動態を検討するために、福島県および南

東北地方における汚染土壌の分布と汚染土壌における Cs 選択的吸着鉱物種の特定、およびその特徴付け・データ収集に関する研究をおこなった。

独立行政法人産業技術総合研究所では、プロジェクト参画機関（独立行政法人物質・材料研究機構，国立大学法人北海道大学，国立大学法人宮崎大学）および独立行政法人国際農林水産業研究センター，財団法人電力中央研究所との共同により，福島県飯舘村のため池底土における放射性セシウムの深度方向の分布状況を調査するとともに，堆積した底土の季節変化についても測定を行い，ため池底土における放射性セシウムの堆積状況を把握し，農業用人工池を利用した放射性セシウム回収システムへの取り組みを進めた。

国立大学法人宮崎大学では，土木，地盤分野において認知された重金属土壌汚染対策・鉱山廃水処理対策技術である汚染土壌減容化（特に湿式分級法）に関して，同工法を汚染土壌中の Cs 吸着特性に関する結果を踏まえ，技術的にだけでなく理論的にも確立された技術としての検討を進め，重金属類土壌汚染対策・鉱山廃水処理対策を基に，汚染土壌中の Cs 吸着特性に関する結果を踏まえた汚染土壌減容化（特に湿式分級法）に関する研究を進めた。さらに，合理的かつ科学的に正しい除染・減容プロセスの開発・技術レファレンスの確立を支援するための検討を行った。

国立大学法人北海道大学では，放射性セシウムの存在形態に応じた薬剤、電力、人力などを極力必要としないメンテナンスフリーに近いパッシブ除染に適する材料としてメソポア～マイクロポアを有する珪藻土を詳細に検討し，その最適化と共に，除染現場（飯舘村など）への適用・汚染土壌の減容化への検討をすすめた。

2.2 実施結果概要

研究チームは，実施計画 1）に従い，独立行政法人物質・材料研究機構の総合的推進のもと，サブテーマ「放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構の TOF-SIMS 等の分析システムによる解明」および「放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構に基づいた廃棄物減容法の開発」を進めた。その結果概要は，目次および 1. 2 プロジェクトの課題・概要に示した各サブテーマ内の課題に従って以下に示す。

2.2.1 土壌・粘土鉱物中の Cs 吸着サイトの特定・分布に関する検討

1) TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視

飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は，ppm 程度の濃度の微量分析法の 1 つであるが，その空間分解能は 0.1 マイクロメートル程度，質量分解能は 12,000 $m/\Delta m$ と非常に優れている。残念ながら，TOF-SIMS を用いた粘土鉱物に吸着する Cs の局所分析の検討例はほとんどなかったが，上記の TOF-SIMS の持つ有用性を考えると TOF-SIMS を用いた除染研究は検討するに値すると思われる。そこで，当該年度では，昨年度に引き続き，膨潤性の 2:1 型粘土鉱物の 1 つであるバーミキュライトを Cs 吸着のモデル物質として選び，TOF-SIMS を使った安定 Cs の 3 次元可視化を試みた。

2) 分析電子顕微鏡を用いた Cs 安定吸着サイトの探索

従来から，Cs の粘土鉱物への吸着機構として，Si 四面体サイト層の間（膨潤層）に

取り込まれる比較的弱い吸着と、これと異なる強い吸着の 2 種類あることが、各種の実験で示唆されている。これまで、強い吸着を示すサイト（安定吸着サイト）の候補として、層構造がほつれてできた欠陥サイト（フレイドエッジ）が想定されてきているが、顕微学的に構造と Cs 吸着の相関が確かめられた例はない。そこで、安定吸着サイトの実体を明らかにすべく、分析電子顕微鏡を用いて Cs の濃度分布を観察した。その結果、Cs と K が共存する条件で Cs を吸着させたとき、Cs は Ti を多く含むバンド（原子層の集まり）に偏析することが確認された。粘土鉱物中の微量元素の増減で、Cs の吸着強度に大きな変化が起きていることが示唆された。

3) X 線技術による Cs-バーミキュライトの検討

前年度までに明らかになった「南アフリカ産バーミキュライト」（以下 VM-SA と略記）と「福島産バーミキュライト」（以下 VM-Fuku と略記）の構造上の違いを出発点として、特に、応用上、大量の調達が容易な VM-Fuku のセシウム吸着性能の一層の向上の可能性を期待して、テトラフェニルほう酸ナトリウム（Sodium tetraphenylboron, NaTPB）を用いた化学処理の効果を X 線回折法、XAFS 法等により検討した。

2.2.2 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討

1) 合成粘土鉱物および天然バーミキュライトの Cs の吸着挙動

放射性 Cs の粘土鉱物への吸着メカニズムを材料科学・粘土科学の立場より詳細に検討するためには、検討すべき「標準物質」となる粘土鉱物が必須である。本研究では、標準物質として①化学組成・層電荷・結晶度を制御した合成粘土鉱物、および②変質度・風化度の異なる天然粘土鉱物に注目し、これらの特徴づけとその Cs 吸着挙動を検討した。合成粘土鉱物としては、三八面体型粘土鉱物（サポナイト〜フロゴパイト系）および、天然土壌の主成分である二八面体型スメクタイト（モンモリロナイト）を水熱条件下で合成し、その粘土鉱物学的特徴づけとその Cs 吸着挙動を検討した。変質度・風化度の異なる天然粘土鉱物は、福島県田村郡小野町周辺での産状の異なるバーミキュライト系粘土鉱物に注目した。その変質度・風化度と Cs 吸着特性の相関を検討した。

2) 雲母粘土鉱物における Cs イオンの特異的吸着挙動

自然界では、雲母粘土鉱物は風化して層間カチオンが一部水和イオンに交換されている。この雲母粘土鉱物は、水和されたサイトでセシウムイオンを強く吸着できるが、その特異的な吸着メカニズムは詳しくは解明されていない。本研究ではこの雲母粘土鉱物に化学処理を施し、人工風化をさせ優れた吸着能を有する吸着剤の作成を目指すとともに、その吸着メカニズムの解明を試みた。さらに、特異的な不可逆的にみえる吸着挙動の詳細を解明するために、組成と電荷密度が異なる粘土鉱物を用いて吸着実験を行った。その結果から、電荷密度の違いによるセシウムイオンの吸着構造を考察した。その結果から、特定の電荷密度を有する粘土鉱物が特異な吸着特性を示すモデルを提案した。

3) ゼオライト中の Cs イオン等の脱着と不溶出化

Cs⁺選択性の高いモルデナイトの吸着特性を詳細に把握するため、SiO₂/Al₂O₃モル比の異なるモルデナイトの Cs⁺吸着挙動の検討を行った。また 800℃～1200℃で熱処理した NH₄⁺型合成モルデナイトからの Cs⁺溶出挙動を評価し、脱着と不溶出化に関する検討を行った。さらに放射性 Sr²⁺に対して高い選択性を有する合成ゼオライト A に着目し、ゼオライト A 中のカチオン種の違いが Sr²⁺溶出に与える影響と熱処理したカチオン種の異なるゼオライト A からの Sr²⁺溶出挙動を評価し、モルデナイトの Cs⁺吸着特性とゼオライト A の Sr²⁺吸着特性及び、焼成後のゼオライトからのこれらの溶出挙動を詳細に明らかにした。

4) 低結晶質粘土鉱物・非晶質物質における Cs 吸着特性脱着挙動の検討

低結晶質粘土鉱物・非晶質物質における Cs 吸着特性脱着挙動の検討を行うため、福島県浪江町の花崗岩の風化土壌と、天然品および合成品の低結晶質粘土鉱物・非晶質物質を用いて、塩化セシウムを用いた吸着試験および、吸着後に純水を用いた脱離試験を行った。福島県浪江町の花崗岩風化土壌における Cs 吸着試験および脱離試験を行った結果から、天然土壌において、Cs を相当量吸着するとともに、純水ではあまり Cs は離脱せず、かつ非晶質物質にもある程度の量が吸着されていることが明らかとなった。さらに非晶質物質における Cs 吸脱着試験を行ったところ、天然アロフェンは 90% 程度の吸着率であったが、合成品および天然ゼオライトにおいては、いずれも 98% 以上の吸着率を示していた。そして純水における脱離試験においては、天然アロフェンが 5% 程度の脱離率を示したが、合成品および天然ゼオライトは 2% 以下の脱離率を示す結果となった。以上の結果から、非晶質物質においても Cs を相当量吸着し、純水では溶け出さないほどの吸着力を有していることが明らかとなった。

2.2.3 粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチ

1) 第一原理ナノシミュレーションを用いた Cs 汚染土壌問題への取り組み

汚染土壌中での放射性イオンの振る舞いの解明を目指し、様々な膨潤状態にある粘土鉱物の第 1 原理ナノシミュレーションを行った。層間イオンや層間水分子の化学ポテンシャルによるバーミキュライトの膨潤状態の違いを調べたところ、Cs イオンを層間に含むバーミキュライトでは、水分子の化学ポテンシャルの広い範囲で、非膨潤な領域が存在することが明らかになった。また、層間イオンが Mg イオンの場合には、そのような化学ポテンシャルの領域においても膨潤状態が安定である結果が得られた。これらの結果から、例えば、汚染前に膨潤状態にあった Mg-バーミキュライトの層間 Mg イオンが何等かの過程を経て Cs イオンに置換された場合、最終的には、層間の水分子も排出され、無水 Cs-バーミキュライトが安定相として形成される可能性が示唆された。

2.2.4 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

1) 河岸堆積物の放射性 Cs 含量とその垂直分布に関する測定事例

福島県南部から中通りと宮城県南部を通過し、太平洋に至る阿武隈川の支流の移川と福島県会津盆地、新潟県中部通過して日本海に至る阿賀野川河口部で河岸堆積物を層別に採取し、放射性 Cs 含量、粘土含量などを分析した。その結果、砂質な層より泥質な層の放射性 Cs 含量が多い傾向であり、粘土サイズの粒子が放射性 Cs を運搬する大きな役割をすると解釈された。

2) ため池堆積物の放射性 Cs 含量とその分布

福島県飯舘村にある 6 箇所のため池において、20~30cm の堆積物コアを採取し、深さ方向の ^{134}Cs および ^{137}Cs 濃度、含水率および鉱物組成を測定した。その結果、ため池の底土における深度方向の放射性 Cs 濃度の分布について、深度が深くなるにつれ放射性 Cs 濃度が低くなる傾向と、深度が深くなってもほぼ一定の放射性 Cs 濃度を示す 2 つの傾向が確認された。

3) 分級分析による放射性 Cs 吸着特性とその分布

安定セシウムによる高濃度条件における土壌粒径画分へのセシウムの分配挙動の検討、これまで確認された湿式と有姿および乾燥土壌に対する分級分析による効率の比較、福島第一原発に近い高線量地域土壌との分級分析による比較を行った。また、水田の営農再開に関連して農業用水として水田への供給源となっている農業用堰について、除染・減容化の困難な山間部の放射性セシウムが土壌粒子等と流亡した際の堆積場となっている可能性から、パッシブ・トリートメントの可能性の一つとして、堆積物の調査を行った。その結果、土壌中で放射性セシウムは濃度にも土壌種別にも関係なく粒径の細かい土壌粒子に比較的高い濃度で分布すること、一方で結晶性の乏しい $0.2\mu\text{m}$ 以下の粒径画分への分配は小さいことが判った。

4) 今後の持続可能な除染の在り方としてのパッシブ除染

放射性セシウムの存在形態に応じたパッシブ除染に適する材料として、懸濁粘土粒子のフィルトレーション効果が高い焼成珪藻土注目し、焼成珪藻土から捕獲された粘土画分を詳細に調べるとともに、懸濁粘土粒子のフィルトレーションに用いた珪藻土の再利用性について検討した。その結果、焼成珪藻土に捕獲された粘土画分の鉱物組成はバーミキュライトやカオリナイトであり、これらのどちらかが放射性セシウムの運搬媒体であることが明らかとなった。また、これら焼成珪藻土のメソポアに捕獲された懸濁粘土粒子は容易に回収することができ、粘土画分捕獲のために設置された焼成珪藻土は再生可能で合あることが明らかとなった。

3. 土壌・粘土鉱物中の Cs 吸着サイトの特定・分布に関する検討

3. 1 TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化

3. 1. 1 研究報告の概要

福島第1原発事故が原因で、広範囲に放射能で汚染された大量の土壌の除染及び減容化は喫緊の課題となっている。特に土壌を構成している粘土鉱物に Cs が吸着されやすいことが既に知られているが、粘土鉱物への Cs の吸脱着メカニズムはまだわかっていないことが多い。従って、このメカニズムの理解は、今後の土壌の除染・減容化において重要な指針を与えるであろう。一方、飛行時間型2次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) は、ppm 程度の濃度の微量分析法の1つであるが、その空間分解能は 0.1 マイクロメートル程度、質量分解能は 12,000 m/Δm と非常に優れている。残念ながら、TOF-SIMS を用いた粘土鉱物に吸着する Cs の局所分析の検討例はほとんどなかったが、上記の TOF-SIMS の持つ有用性を考えると TOF-SIMS を用いた除染研究は検討するに値すると思われる。そこで、当該年度では、昨年度に引き続き、膨潤性の 2:1 型粘土鉱物の1つであるバーミキュライトを Cs 吸着のモデル物質として選び、TOF-SIMS を使った安定 Cs の3次元可視化を試みた。

3. 1. 2 実施報告の背景・目的

まず、我々が実験で取扱いのできる範囲の放射性 Cs 等に汚染された土壌等の放射性 Cs の濃度を評価するために、実際に Ge 半導体検出器を用いて飯舘村で採取された土壌 67.47g の γ 線計測を行った。図 3.1.1 にその土の放射線スペクトルを示す。¹³⁷Cs の γ 線が 661.64keV に、¹³⁴Cs の γ 線が 795.76keV 及び 801.84keV に特徴的なピークが観測された。いくつかの放射能を表 3.1.1 に示す。¹³⁷Cs の放射能からこの土壌中に含まれる ¹³⁷Cs の量を式(3.1)から見積もってみると、 2.4×10^{11} 程度と見積もられる。

$$N = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \left| \frac{dN}{dt} \right| \quad (3.1)$$

ここで、N は放射性原子数。T_{1/2} はその半減期を示す。たとえば、この土が全て白雲母 (muscovite) KAl₂AlSi₃O₁₀(H₂O)₂ からできていると仮定すると、2 ppt 程度の濃度の極微量 ¹³⁷Cs が含まれていることになる。つまり、放射線計測以外の物理化学的分析手段測定出来る限界はせいぜい ppm 程度なので、Cs の吸着量を調べることは、相当困難と言わざるを得ない。このように、現時点では、放射性分析装置以外の既存の微量分析技術で、汚染土壌中での Cs の物理的・化学的形態をとらえる事に限界があることは否めない。しかしながら、実際には、土壌中における放射性物質は均一に分布している訳ではなく、ある特定の粘土鉱物に選択的に吸着されている事が指摘されている^{1, 2)}。

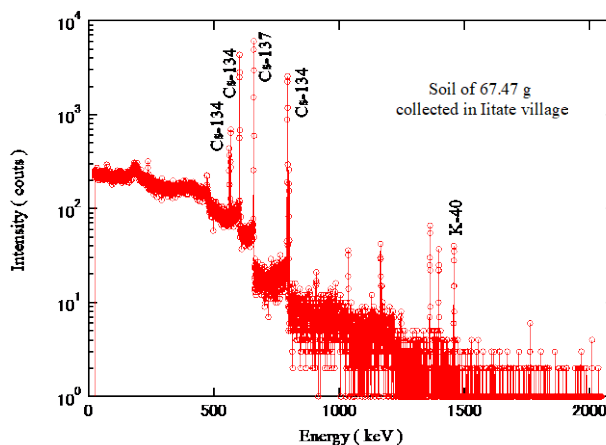


図 3.1.1. 福島県飯舘村で採取された土 (67.47g) の放射線スペクトル

Radionuclide	Energy [keV]	Activity [Bq/g]
^{134}Cs	605.66	1.48(2)
^{137}Cs	661.64	2.64(2)
^{134}Cs	795.76	1.51(2)
^{134}Cs	801.84	1.41(6)
^{40}K	1460.75	0.38(4)

表 3.1.1. 福島県飯舘村で採取された土(67.47g)の放射能

さらに粘土鉱物への Cs 吸着の性質により，複数の吸着サイトの存在が指摘されており，そのうち選択的かつ，不可逆的に Cs を吸着するサイトの存在が指摘されている。今後の土壌の除染・減容化に向けた様々な取り組みの中で，たとえ非常に濃い Cs 濃度の実験から得られた結果であっても，様々な条件下での粘土鉱物の各サイトの吸脱着の知見を知ることは，あながち無駄ではないと思われる。たとえば，IP を用いたオートラジオグラフィ測定では，図 3.1.2 に示す様に必ずしも全ての土壌成分に渡って一様に放射性 Cs が吸着されている訳でもないことがわかった。従って，ある特定の粘土鉱物にのみ選択的に吸着されている可能性が高い。

そこで，我々は，当該研究期間において，図 3.1.3 に示す膨潤性の 2:1 型粘土鉱物の 1 つであるバーミキュライトを Cs 吸着のモデル物質として選んだ。層間に交換性陽イオンと水分子を持ち，層電荷が 0.6 より大きいものをバーミキュライトと呼んでいる。

一方，SIMS (Secondary Mass Spectrometry) は，スパッタリングによって放出される粒子のうち二次イオ

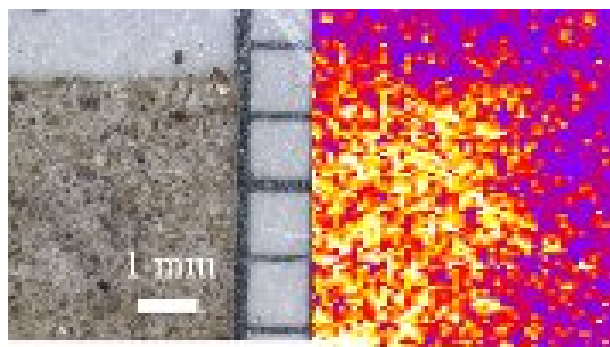


図 3.1.2. 福島県飯舘村で採取された土の光学顕微鏡像（左）を，IP で 1 週間程度，露光した時の写真（右）。

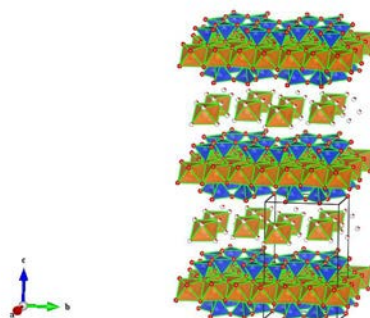


図 3.1.3. 粘土鉱物バーミキュライトの結晶構造

ンを引き出して質量分析法である。二次イオンを直接カウントすることで高感度の分析を可能としている。深さ方向の元素組成情報を得ることのできるダイナミック SIMS と最表面の部分構造や化学情報を得ることのできるスタティック SIMS に大別される。本研究で用いられた飛行時間型 2 次イオン質量分析法 (Time-of-flight Secondary Mass Spectrometry, TOF-SIMS) は、後者のスタティック SIMS に属し、固体試料の表面にどのような原子・分子が存在するかを調べることが可能な装置である。1 次イオンビーム（ビスマス或いは、ガリウムイオン）を固体試料照射し、試料の最表面（深さ数 Å 程度）から発生した 2 次イオンを飛行時間 (TOF) 型質量分析装置で高感度に質量分析することにより、同位元素分離及び、半定量評価が可能となる。また、スパッタイオン銃（アルゴン/酸素）によって深さ方向に掘り進めることで、質量数分布の 3 次元可視化が可能となる。

当該年度では、昨年度に引き続き土壤中で Cs の吸着性能の高いとされている粘土鉱物バーミキュライトをモデル物質と見立て、様々な濃度の安定 Cs を吸着させた試料に関して、TOF-SIMS で、果たしてどのくらいまでの Cs 濃度まで検出できるのか、またどのように Cs が分布しているかどうかには焦点をあてて研究を進めた。

3. 1. 3 試験方法

TOF-SIMS 測定には、アルバック・ファイ社製の PHI TRIFT V nanoTOF を使用し、質量分析を行った。本装置は、以下の特徴を有している（図 3.1.4 参照）。

(1) 2 本の 1 次イオン照射系（Ga 及び、Bi イオン銃）で広い質量範囲をカバーしている。

- ・低質量数 (ゼオライト成分付近) : 11,000 m/ Δ m 以上 (@SiH⁺, Ga⁺)
- ・中質量 (セシウム付近) : 12,000 m/ Δ m 以上 (@150u 付近, Ga⁺)
- ・高質量数 (m/z $\geq$ 200u の有機系ピーク) : 15,000 m/ Δ m. 以上 (@200u 以上, Bi⁺)

(2) スパッタイオン銃系（アルゴン/酸素イオン銃）によって深さ方向の質量分析が可能。

(3) 数ミクロン～50 ミクロン程度の凹凸を持つ試料の全面で分析が行える飛行時間型質量二次イオン質量分析計を有している。

(4) 試料表面の正負の静電気を除去する機構（ニュートライザー）を有している。

(5) 空間分解能は、以下の通りである。

パルス式ビスマス液体金属型イオン銃使用時

・空間分解能 90 nm 以下 (DC ビーム, 30kV, 10pA 以上)

・空間分解能 100 nm 以下 (Bi₁⁺, パルスモード, 30kV, 10pA 以上)



図 3.1.4. 高分解能飛行時間型 2 次イオン質量分析装置 (TOF-SIMS) の外観。

パルス式ガリウム液体金属型イオン銃使用時

- ・空間分解能 50 nm 以下 (DC ビーム, 30kV, 10pA 以上)
- ・空間分解能 80nm 以下 (Ga^+ , パルスモード, 30kV, 10pA 以上)

TOF-SIMS 用の試料としては、まず、1000 ppm～0.1ppm までの様々な安定同位体 ^{133}Cs 濃度の塩化セシウム水溶液を用意し、その中に南アフリカ産バーミキュライトを浸し、その後、遠心分離器により分離後、乾燥したものを Cs-バーミキュライト試料とした (NIMS 山田氏より提供)。上記の粉末試料は、銅板上に両面テープで貼り付けるか、あるいは、In シートに押しつけて観察を行った。実際には、板状の試料の観察を行った。

3. 1. 4 実施研究の結果

図 3.1.5 に粘土鉱物バーミキュライト (Cs 吸着 0.1ppm～1,000ppm) の 1 次イオンを Bi にしたときの TOF-SIMS 正イオンスペクトルの ^{133}Cs の周りを拡大したものを示す。0.1ppm でも明らかに ^{133}Cs の原子量 132.905451933(24) の 5 桁まで一致している事がわかる。少なくとも 0.1ppm までならば Cs が検出可能と思われる。

次に、Cs100ppm の試料の 2 次元及マッピング、深さ方向分布、及び 3 次元元素マッピングを試みた。

図 3.1.6 に 1 次イオンを Ga に選んだときの TOF-SIMS 正イオン像を元素ごとにマッピングしたものを示す。大きく大別すると、 ^{56}Fe や ^{24}Mg , ^{27}Al の割と均一な分布に比べると ^{133}Cs や ^{28}Si , ^{39}K , ^{23}Na の分布の不均一な分布に気づく。さらに、 ^{133}Cs と ^{23}Na の分布は同じような分布に見える。

図 3.1.7 に深さ方向の元素分布を示す。これは、Ar イオンで粒子の全面をスパッタしながら出てく

る 2 次イオンを検出している。現時点では、スパッタ時間と試料の深さの関係は、評価してはいないため、定量的な議論は出来ないが、 ^{133}Cs は最表面よりも深いところに多く分布していることがわかる。同様な傾向は、 ^{28}Si , ^{39}K , ^{24}Mg でも最表面より深いところに分布していることがわかる。一方、 ^{27}Al と ^{56}Fe の深さ方向の分布は変化が少ない。逆に ^{23}Na と ^{40}Ca は、再表面から内側に向かって、分布が減少していることがわ

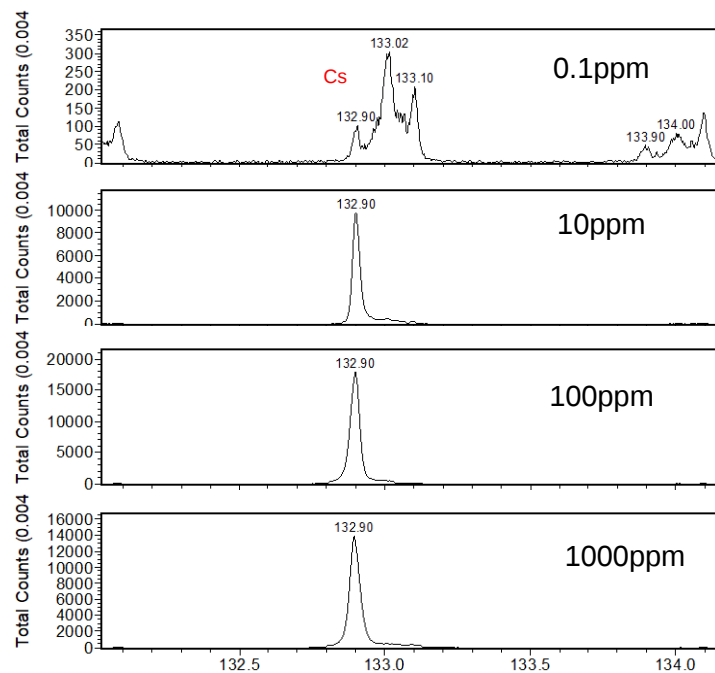


図 3.1.5. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 0.1ppm～1,000ppm) に対する質量数 133 の近傍の TOF-SIMS 正イオンスペクトル。

かった。バーミキュライトの骨格を形作っている八面体シートは Al-O 等で形成されていることから、Al の分布が一様であることは、容易に想像できる。一方、四面体シートは Si や Al を O で囲まれているため、Si の分布が多少深さ依存性はあるのかもしれない。問題は、層間に入っている K, Na, Cs, Ca 等のアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンが、後から Cs イオンを強制的にイオン交換させた事による影響が現れているはずである。素直に見ると、Cs イオンは、K イオンを伴いながら、Na イオンや Ca イオンを排除して層間に侵入していると見える。Cs イオンが、表面層よりももっと内部に存在している事は、図 3.1.8 の 3 次元マッピングを測定することでより明らかとなった。

当初、雲母等の層間に存在している K イオンに比べると遙かにイオン半径大きな Cs イオンは、なかなか内部まで入らず、端面が風化によってはつれた場合にのみ、Cs が中に侵入するという **frayed edge** 説をバーミキュライトにも適用されると予想していたが、実際には粒子の奥まで、Cs が分布していることが明らかとなった。これは、バーミキュライト自体は、層間に通常 2 枚の水分子層に陽イオンが挟まれた形となっていることから、水分子をうまく排除する事で、イオン半径の大きなイオンも交換可能である事を示唆する。

3. 1. 5 実施研究のまとめ

Cs を選択的に吸着すると考えられている粘土鉱物バーミキュライトに安定 Cs を吸着させた Cs-バーミキュライト系の試料に関して、TOF-SIMS では 0.1ppm までの Cs の検出が可能であることがわかった。また、バーミキュライトへの Cs 吸着に関して層間に水分子層と陽イオンが挟まっていることで、大きなイオン半径を持つ Cs イオンであっても容易にイオン交換される事が明らかとなった。こ

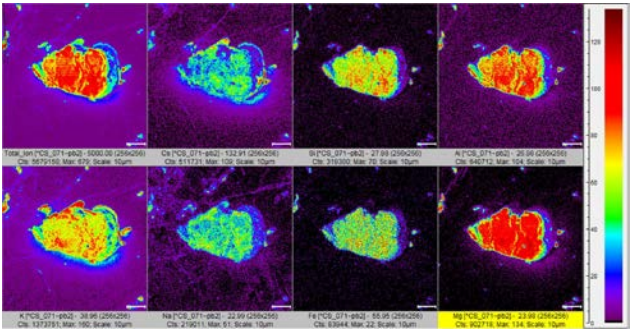


図 3.1.6. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 100ppm) に対する 2 次元元素マッピング。

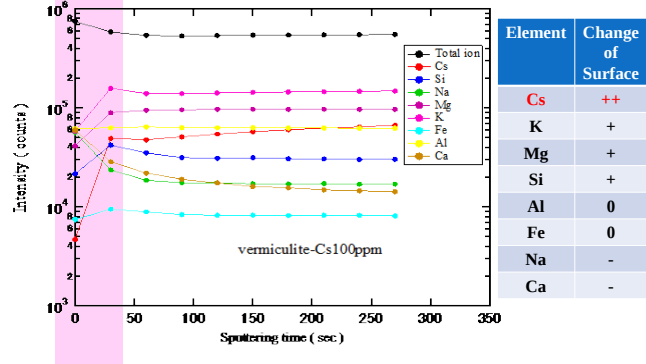


図 3.1.7. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 100ppm) に対する深さ方向分布。

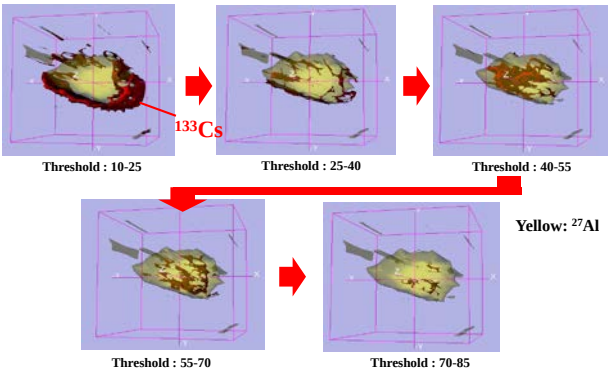


図 3.1.8. 粘土鉱物バーミキュライト (Cs 濃度 100ppm) に対する ^{133}Cs の 3 次元マッピング。黄色の部分は Al の分布を示す。

の層間にいったん入ってしまった Cs イオンが果たして、様々な環境下で長期間出てこないことが保証されれば、Cs を吸着したバーミキュライトは天然の吸着材料として見ることが可能と思われる。この予想が妥当かどうかは、もう少し、実験例を増やすことは言うまでもない。

3. 1. 6 今後の課題

今後の課題としては、以下の内容を早急に検討するつもりである。

- (1) TOF-SIMS における Cs の定量性評価を他のナノ評価法と組み合わせる事によって確立する。
- (2) ガススパッタによって、Cs 吸着バーミキュライトを用いて、吸着状態ばかりでなく、吸着・脱離過程中の Cs 三次元可視化を試みる。
- (3) IP オートラジオグラフィと XRD, SEM-EDS, TOF-SIMS 等を組み合わせることで、実際にどの粘土鉱物にごく微量の放射性 Cs が吸着しやすいかの研究を進展させる。

3. 1. 7 参考文献

- 1) B. Delvaux, N. Kruyts, E. Maes, and E. Smolders,: “Trace Elements in the Rhizosphere” ed. By GR. Gobran, W. W. Wenzel, and E. Lombi (CRC Press, Florida, 2001) p.61.
- 2) N. Kozai, T. Ohnuki, M. Arisaka, M. Watanabe, F. Sakamoto, S. Yamasaki, and M. Jiang: J. Nucl. Sci. Technol. 49 (2012) 473.

3. 2 分析電子顕微鏡を用いた Cs 安定吸着サイトの探索

3. 2. 1 研究報告の概要

従来から、Cs の粘土鉱物への吸着機構として、Si 四面体サイト層の間（膨潤層）に取り込まれる比較的弱い吸着と、これと異なる強い吸着の 2 種類あることが、各種の実験で示唆されている。これまで、強い吸着を示すサイト（安定吸着サイト）の候補として、層構造がほつれてできた欠陥サイト（フレイドエッジ）が想定されてきているが、顕微学的に構造と Cs 吸着の相関が確かめられた例はない。本報告では、安定吸着サイトの実体を明らかにすべく、分析電子顕微鏡を用いて Cs の濃度分布を観察した。その結果、Cs と K が共存する条件で Cs を吸着させたとき、Cs は Ti を多く含むバンド（原子層の集まり）に偏析することが確認された。粘土鉱物中の微量元素の増減で、Cs の吸着強度に大きな変化が起きていることが示唆される。

3. 2. 2 実施報告の背景・目的

福島第一原子力発電所の事故にともない、放射性同位元素によって汚染された周辺土壤の除染は、喫緊の課題であることは言うまでもない。放出された放射性同位元素のうち、除染対象として最も重要なものは半減期の長い ^{137}Cs であるが、Cs が土壤中で主に膨潤性粘土鉱物に強く吸着されることは古くから知られている¹⁾。しかし、Cs の粘土鉱物への吸着・離脱メカニズムが良く理解されているとは言えず、このメカニズム解明が、効率のよい除染法や放射性物質の拡散防止方法の開発に、重要な鍵となっている。

膨潤性粘土鉱物は、Si 四面体シートと Al もしくは Mg 八面体シートから構成され、2つの四面体シートに挟まれた層に、各種陽イオンや水分子、有機分子がイオン交換によって比較的自由に出入りし、粘土全体が膨潤する。Cs も同様にこの膨潤層に吸着するが、イオン交換によって Cs を洗い出そうとしても、吸着 Cs 全量を洗い出すことが難しく、いくばくかの Cs が残存することが知られていて、膨潤層以外に、不可逆な吸着サイト（安定吸着サイト）が存在することが指摘されている²⁾。また、Cs と同じアルカリ金属である K について、吸着サイトは一つではなく 3通りあり、サイトによってイオン置換の速度に大きな差があることが報告されている³⁾。こうした安定吸着サイトの候補として、粘土の積層構造がほつれてできた隙間（フレイドエッジ：frayed-edge）があげられることが多い⁴⁾。

これまで、陽電子消滅法による粘土中の空隙量と Cs の吸着との関係を調べた例があるが⁵⁾、フレイドエッジと Cs 吸着サイトとの相関を実空間で観察した例はなく、安定吸着サイトの実体は不明確なままである。本研究では、分析電子顕微鏡を用い、実施の Cs 吸着サイトの観察を試み、安定吸着サイトを明らかにすることを目的としている。

3. 2. 3 実験方法

今回の分析に用いた粘土鉱物は、南アフリカ産バーミキュライトと国産スメクタイトの混合物を用い、それぞれの粘土鉱物による吸着の違いも調べた。Cs の浸透には CsCl 溶液を用い、浸透条件は、表 3.2.1 のようにした。

	Cs 濃度	溶媒	浸透時間	固液比
条件 1	4000ppm	水	10 日間	1:10
条件 2	1000ppm	1MKCl 溶液	10 日間	1:10
条件 3	1000ppm	1MNH ₄ Cl 溶液	10 日間	1:10

表 3.2.1 実験に用いた Cs 浸透条件

Cs 浸透処理後，乾燥させた粉末から特定の粒子を拾い出し，集束イオンビーム法（FIB）により約 $10\mu\text{m}$ 角の薄片をピックアップし，さらに FIB によって厚さ 100nm 程度まで薄片化し，透過電子顕微鏡（TEM）用試料とした。TEM 観察には，加速電圧 300kV の電子顕微鏡（日本電子製 JEM-3100FEF）を用い，エネルギー分散型 X 線分光器（EDS，Thermo Fisher Noran 製 System6）により，元素マッピングを実施した。

3. 2. 4 実施研究の結果と考察

図 3.2.1 に，条件 1 で処理した試料の走査透過電子顕微鏡（STEM）像を示す。図の横方向に波打った層状のコントラストが観察されている。このコントラストは，およそ数 10nm から 50nm の厚みを持っていて，このコントラストは粘土の四面体シートや八面体シートの原子層を反映しているものではなく，複数の原子層が集まったバンドが場所によって異なったコントラストを呈している。この他，層間が広がり隙間ができた部分が見られ，いわゆるフレイドエッジに相当すると思われる構造が見られている。この隙間の中には，アモルファス様の物質が存在しているのが分かる。

図 3.2.2 は，同じ領域から得られた EDS スペクトルである。パーミキュライトの主成分である Mg, Al, Si, O の他，微量元素として Fe, K, Ti が見られ，浸透させた Cs も観察されている。なお，Ga は，FIB 加工時に Ga イオンビームを用いているため，加工に伴う汚れに起因しており，また，Mo は試料を固定した金属メッシュに起因している。

図 3.2.3 に，EDS による組成分布像を示した。この像では，各点でのバックグラウンドを差し引いたネットカウントで表示している。この図から，まず，粘土鉱物に空いた空隙に存在するアモルファス様の物質がカーボン組成であることが分かる。試料は天然由来であることから，何らかの有機成分が隙間に残っていたものと思われる。

この像に含まれる粘土鉱物は，主要成分の含有量が $\text{Si} > \text{Mg} > \text{Al}$ となっていて，パーミキュライトであることが分かる。微量元素の Ti,

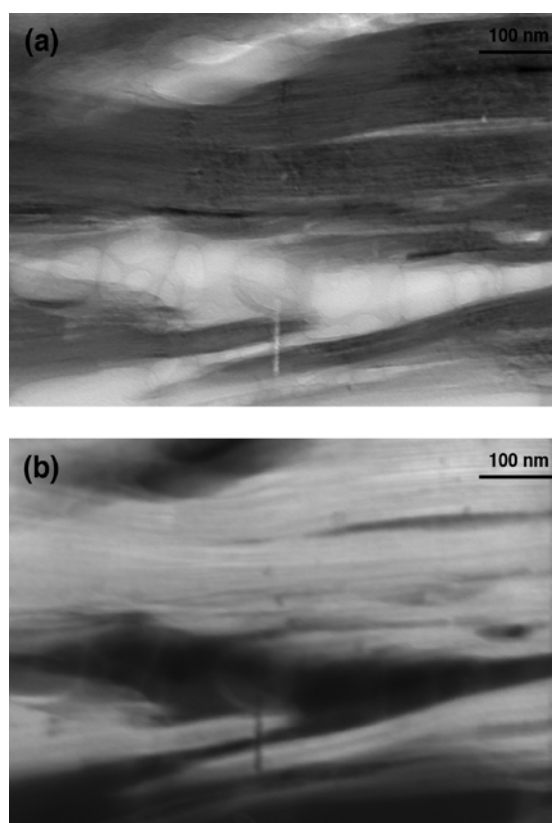


図 3.2.1 条件 1 で処理した試料の STEM 明視野像(a)と，暗視野像(b)

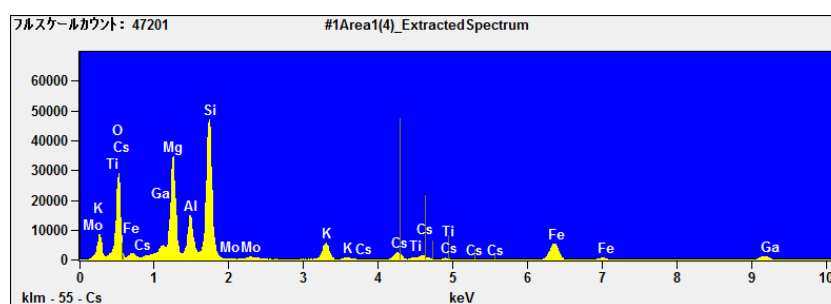


図 3.2.2 条件 1 で処理した試料の EDS スペクトル

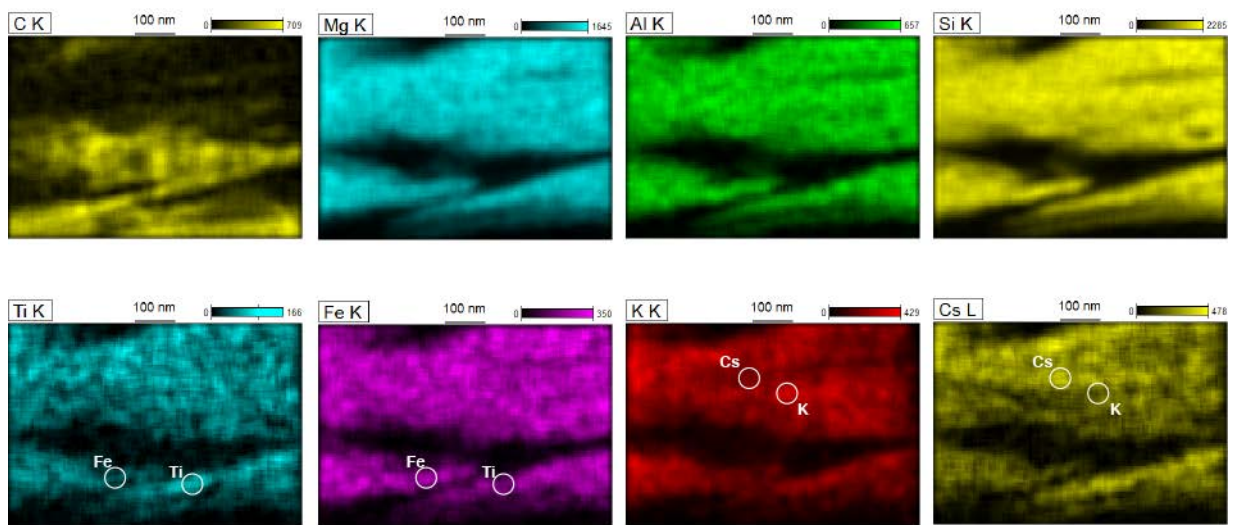


図 3.2.3 条件 1 で処理した試料の組成分布像

Fe, K については、若干の分布ムラが見られるものの、ほぼ全体に分布している。

このうち、Ti と Fe の分布を比較したとき、Fe で示した部分では、Fe が多く Ti が少ない、また、Ti で示した部分では、Ti が多く Fe が少ないと言った、負の相関が見られている。これは、Ti と Fe は主に八面体シートに入ることから、八面体シートのサイトを 2 種類の元素で分け合っているが、その分布は一樣でなく、数 10nm から 50nm 程度の領域で不均一性を持っていることを示している。

同様に、K と Cs の分布を比較すると、K で示した部分で K が多く Cs が少ない、Cs で示した部分では、Cs が多く K が少ないと言った、負の相関が見られる。K と Cs は、いずれも四面体シートで挟まれた膨潤層に入ると考えられ、この層を、K と Cs で分け合っているものと思われる。表 3.2.1 条件 1 の処理では、Cs のみを浸透していることから、図 3.2.3 に見られる K は、パーミキュライトが本来含有しているものであり、Cs の浸透により K が置換されたか、もしくは、K 含有量の少ない層に選択的に Cs が浸透したと考えられる。

次に、Cs と同時に K イオンが共存したときの Cs と K の選択性を調べるため、表 3.2.1 に示した条件 2 で処理した試料の観察を行った。図 3.2.4 に、条件 2 で処理した試料の STEM 像を示した。図 3.2.1 同様、層構造が見られ、層がほつれた構造も見られている。図 3.2.5 は、この領域からの EDS スペクトルで、図 3.2.2 とほぼ同様であるが、浸透に用いた K が多く検出されると共に、Cs の

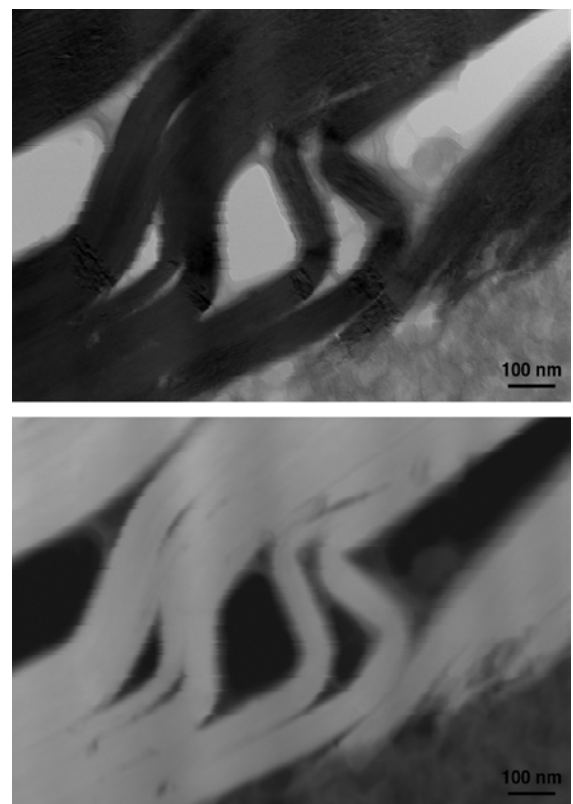


図 3.2.4 条件 2 で処理した試料の STEM 明視野像(a)と、暗視野像(b)

量は減っている。

図 3.2.6 に、EDS による元素分布像を示した。この像に写っている粘土鉱物も、図 3.2.2 同様、バーミキュライトであることが分かる。層構造がほつれてできた隙間には、図 3.2.3 同様に、有機物由来と思われるカーボンが存在する。

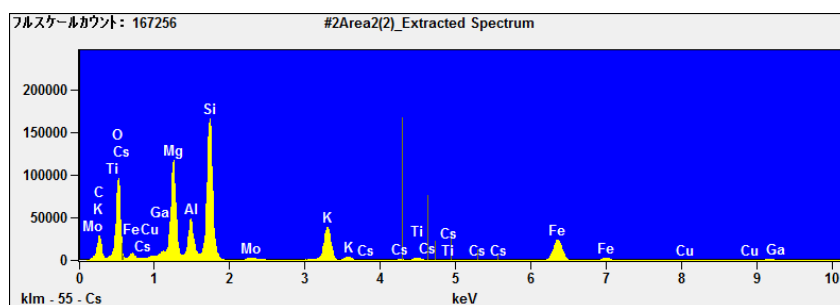


図 3.2.5 条件 2 で処理した試料の EDS スペクトル

微量元素 Ti, Fe, K は、ほぼ全面に存在している。一方、浸透させた Cs は、図 3.2.3 ではほぼ全面に浸透していたのに対し、図 3.2.6 では、厚さ 50nm 程度のある特定のバンド（原子層の集まり）に選択的に浸透していることが特徴的である。これは、単一のバーミキュライトの中で、バンドによって K と Cs の吸着選択性が大きく異なることを意味している。

Cs を多く吸着しているバンドと微量元素との相関に着目してみる。図 3.2.6 で、Cs 吸着量が多い場所に白丸を示した。さほど顕著ではないが、この場所で Ti が多く、Fe, K が少ない様子が伺える。Cs と Ti に正の相関、Fe, K に負の相関が見られていることになる。K は、Cs と同様に膨潤層に入ると考えられるため、負の相関を持つことは図 3.2.3 と同様の結果と言える。これに対し、Ti に正の相関、Fe に負の相関が見られることは、極めて興味深い。

Fe は、 Fe^{3+} イオンの場合四面体シートに、 Fe^{2+} イオンの場合八面体シートに入ると考えられる。一方 Ti は、 Ti^{4+} イオンとなって配位数 6 を持ち、八面体シートに入ると考えられる。このため、八面体シートに入っている Fe^{2+} 、 Ti^{4+} の存在比率のわずかな違いで、K と Cs の吸着選択性が入れ替わることを示している。

この原因として、層間電荷の違いに伴う分極率の相違が、膨潤層に取り込まれるイオンの選択性を左右していること、 Fe^{2+} 、 Ti^{4+} のイオン半径の違いによる構造緩和で、層間イオンの選択性が変化

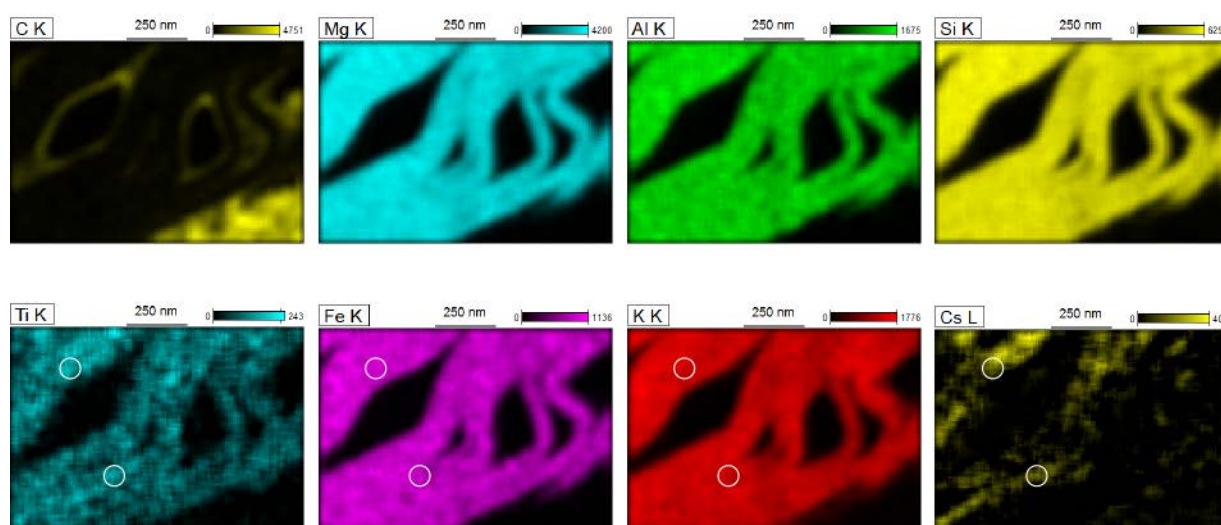


図 3.2.6 条件 2 で処理した試料の組成分布像

することなどが予想される。

今回の観察で、いわゆるフレイドエッジと呼ばれる層構造がほつれた部分に、Cs が選択的に吸着されている様子は見ることはできなかった。バーミキュライトとは異なるが、金雲母に対して、Cs の吸着状態を、STEM 高角散乱環状暗視野像 (HAADF-STEM) を用いた観察でも、フレイドエッジではなく、膨潤層奥深くまで Cs が浸透していることが見られている⁹⁾。

今回の観察から、八面体シートの Ti 含有量が多いバンドで Cs が選択的に吸着されている様子が見られた。このバンドに取り込まれた Cs は、K 等で置換することが困難と予想され、安定吸着サイトに相当する可能性がある。今回試料に用いたバーミキュライトは南アフリカ産であったが、福島産バーミキュライトには Ti 含有量が多く、今回観察された安定吸着サイトも多いことが予想される。

3. 2. 5 実施研究のまとめ

今回、バーミキュライトに Cs を吸着させ、その分布状態を分析電子顕微鏡を用いて観察した。Cs のみを浸透させた場合、ほぼ全面に Cs は吸着され、K と負の相関が見られた。これは、Cs は K 同様、四面体シートに挟まれた膨潤層を裏付けている。一方、Cs と同時に K が共存する条件で浸透させた場合、Cs は特定のバンド（厚さ 50nm 程度の原子層の集まり）に偏析している様子が観察された。この分布状態は、Ti と正の相関を持ち、Fe, K と負の相関を持つ傾向が見られた。このことから、八面体シートに含まれる Ti と Fe の含有量のわずかの違いで、Cs, K の吸着選択性が入れ替わることが予測される。

今回の観察では、いわゆるフレイドエッジに相当する層構造のほつれた場所に、Cs が多く吸着されている様子は見ることはできなかった。

3. 2. 6 今後の課題

今後、表 3.2.1 に示した条件 3 で処理した試料についても同様の観察を実施し、NH₄イオン共存下における挙動についても健闘する。また、今回の結果を検証すべく、Ti 含有量の異なるバーミキュライトやスメクタイトなどの粘土鉱物を含めて観察を行い、Cs の安定吸着サイトを特定するとともに、安定に吸着される原因を明らかにすることが必要であろう。

3. 2. 7 参考文献

- 1) B. L. Sawhney, (1966) Unusual sorption of cesium by vermiculite, *Nature* **211**, 893-894.
- 2) R. M. Cornell, (1993) Adsorption of cesium on minerals: A review, *J. Radio. Nucl. Chem.* **171**, 483-500.
- 3) B. Sawhney, (1972) Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: A review, *Clays Clay Miner.* **20**, 93-100.
- 4) A. Cremers, A. Elsen, P. D. Preter, A. Maes, (1988) Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils, *Nature* **335**, 247-249.
- 5) K. Sato, K. Fujimoto, W. Dai, M. Hunger, (2013) Molecular mechanism of heavily adhesive Cs: Why radioactive Cs is not decontaminated from soil, *J. Phys. Chem. C.* **117**, 14075-14080.
- 6) T. Okumura, K. Tamura, E. Fujii, H. Yamada, and T. Kogure, (2013) Direct observation of cesium at the interlayer region in phlogopite mica, *Microscopy* **63**, 65-72.

3.3 X線技術によるCs-バーミキュライトの検討

3.3.1 研究報告の概要

本研究課題では、前年度までに明らかになった「南アフリカ産バーミキュライト」(以下 VM-SA と略記)と「福島産バーミキュライト」(以下 VM-Fuku と略記)の構造上の違いを出発点として、特に、応用上、大量の調達が可能で VM-Fuku のセシウム吸着性能の一層の向上の可能性を期待して、テトラフェニルほう酸ナトリウム (Sodium tetraphenylboron, NaTPB) を用いた化学処理の効果は X 線回折法、X A F S 法等により検討した。

3.3.2 実施報告の背景・目的

天然鉱物であるバーミキュライトは、セシウムの捕捉効率が非常に高いことでもよく知られており、本研究課題でも初期段階から共通検討試料として配布され、継続的に各種の検討を行ってきた。人工的に合成され生成された化学物質とは異なり、構造の異なる複数種類の物質が混在し、それも粒子サイズにより異なる不均一さで混じっているため、現象の解釈があまり精密には行いにくい難点があった。更に、その後、産地の異なるバーミキュライトが追加して配布された。天然物では、もともと同一名称で呼ばれるものであっても、産地によって、あるいはその他の要因によって相互に異なることがある。前年度までの検討で、VM-SA と VM-Fuku は、呼称こそ同じバーミキュライトであるが、X 線回折のパターンも違えば、セシウム吸着性能も異なることが明らかになった。

今年度は、特に、応用上、大量の調達が可能で VM-Fuku のセシウム吸着性能の一層の向上の可能性を期待して、テトラフェニルほう酸ナトリウム (Sodium tetraphenylboron, NaTPB) を用いた化学処理を試みた。VM-SA と VM-Fuku のそれぞれが、NaTPB の処理により、どのような構造変化が起き、その結果、どのようにセシウム吸着性能が向上するかを検討した。

3.3.3 試験方法

共通検討試料として配布されている VM-SA と VM-Fuku に対し、NaTPB 処理を行った。その方法の概念を図 3.3.1 に示す。また、セシウム吸着の方法は、前年度までと同様である (図 3.3.2)。NaTPB 処理後の溶液、吸着終了後の溶液については、化学分析を行った。セシウム吸着量は、その結果から推定している。溶液中に残らなかったセシウムはすべて吸着されたものと扱うことにしており、当然だいたい多い目の見積もりになるが、今回はその絶対値というよりも、相互の比較に関心をもって検討した。X 線回折は、物質・材料研究機構 Rigaku UltimaIII (CuK α) を用いた。X A F S は、高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9C において、Cs LIII および Fe K 吸収端の測定を行った。

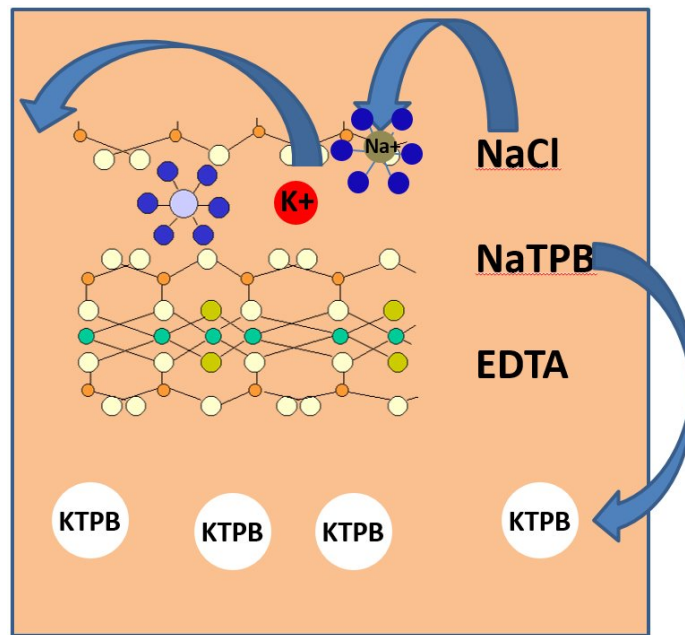


図 3.3.1 NaTPB 処理の概念図

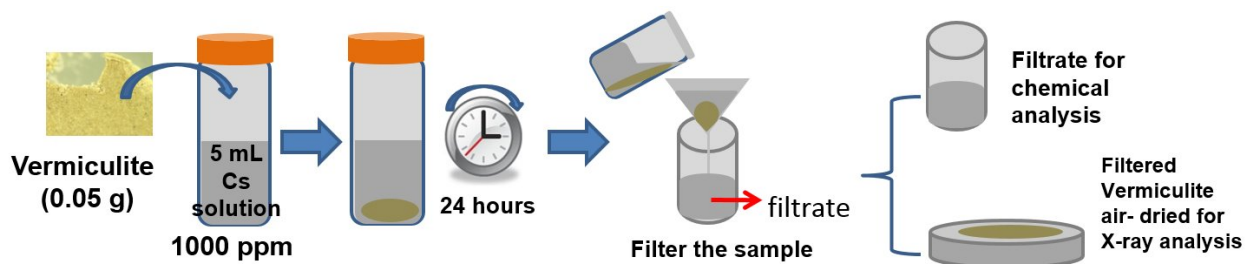


図 3.3.2 セシウム吸着試料の準備

3.3.4 実施研究の結果

3.3.4.1 VM-SA および VM-Fuku の構造およびセシウム吸着性能

図 3.3.3 および図 3.3.4 に、VM-SA と VM-Fuku の X 線回折パターンを示す。いずれにも低角域を拡大し、挿入図として示した。前年度までに検討して明らかになっているように、両者はともにバーミキュライトと呼称されていても、明らかに構造の異なる別の物質である。VM-SA は、主にハイドロバイオタイトとマグネシウムバーミキュライトの二相の混合物で、その他にもマイカ起源の不純物を含んでいるのに対し、VM-Fuku は、基本的にアナイトーフロゴパイト系列に属するバイオタイトであり、不純物として少量のバーミキュライトやその他のさまざまなものを含んでいる。表 3.3.1 は、両者のセシウム吸着性能を比較したものである。この数値は、前述のとおり、初期のセシウム全量から溶液の化学分析で確認された量を差し引いた結果を示しているため、絶対値としては実際よりかなり多い目であろうが、両者の差は歴然としている。VM-SA に比べ、VM-Fuku はセシウム吸着性能が約 40% も下回っている。

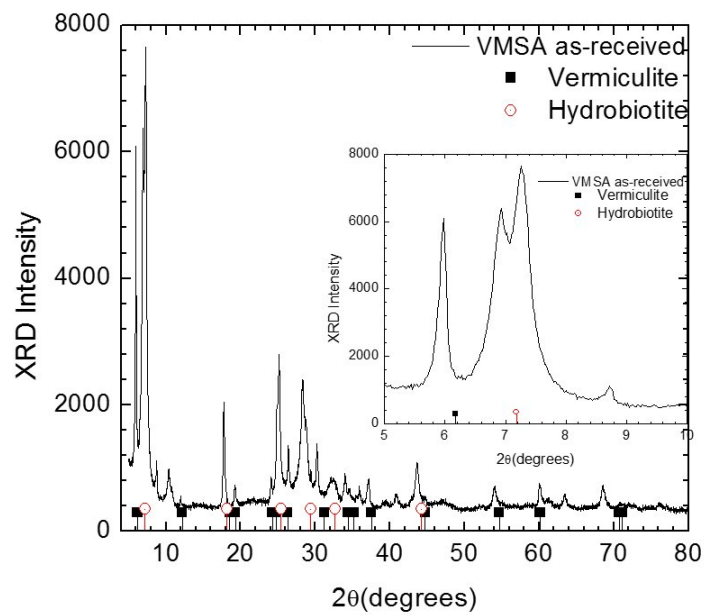


図 3.3.3 VM-SA の X 線回折パターン（セシウム吸着前）

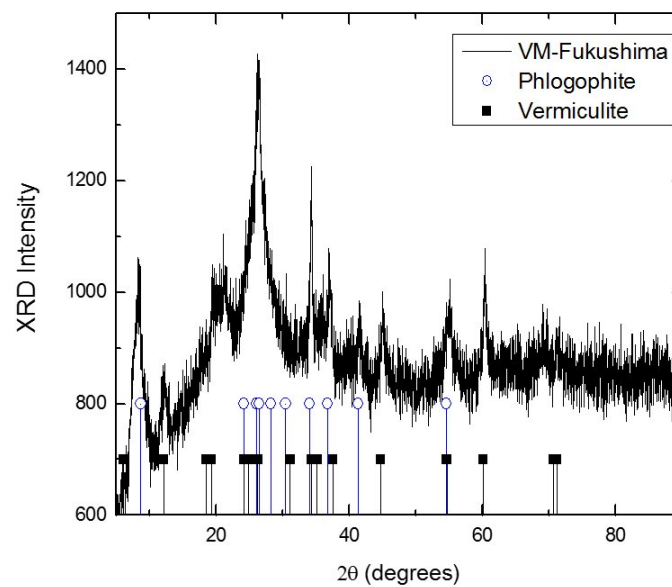


図 3.3.4 VM-Fuku の X 線回折パターン（セシウム吸着前）

	VM-Fukushima	VM-South Africa
Absorbed Cs in sample (mg)	1.95	2.7
Percent weight of absorbed Cs in sample (vs. total weight of sample)	3.9%	5.4%

表 3.3.1 VM-SA と VM-Fuku のセシウム吸着性能
溶液中の初期のセシウム全量は 5mg である

この差異は、吸着後の X 線回折パターン図 3.3.5 と図 3.3.6（それぞれ、VM-SA, VM-Fuku）からもよく理解できる。いずれの試料についても、セシウム吸着により低角側および高角側で、それぞれピーク位置や強度に変化が認められるが、VM-SA では、特にマグネシウムバーミキュライトの 002 反射ピーク強度が弱くなり、代わって高角側にブロードな形状のパターンが現れる特徴が顕著である。これは水分子の 2 層がマグネシウムとともに脱離し、代わりにセシウムが入り込むような形での吸着が起きるため、まさにその水分子の層の厚み分だけ c 軸長が短縮されることに対応する。それに対し、VM-Fuku では、もともと構造そのものも異なるが、VM-SA ではセシウム吸着後に初めて見えるような特徴が最初から見えている。定性的な描像であるが、セシウムの受け皿となる寸法的にもちょうどよい水分子の層がふんだんに提供されている VM-SA と、そうでもない VM-Fuku の差が出ているのではないかと考えられる。

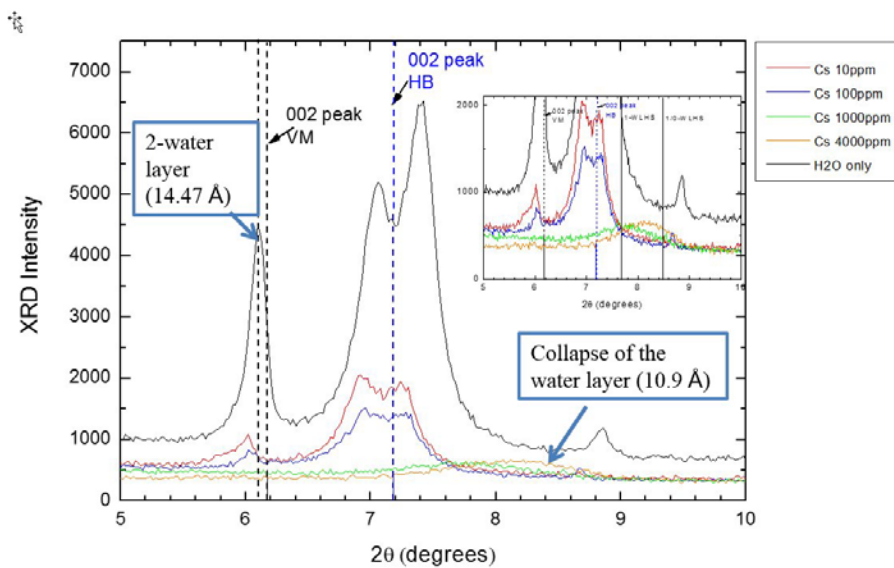


図 3.3.5 VM-SA の X 線回折パターン（セシウム吸着後）

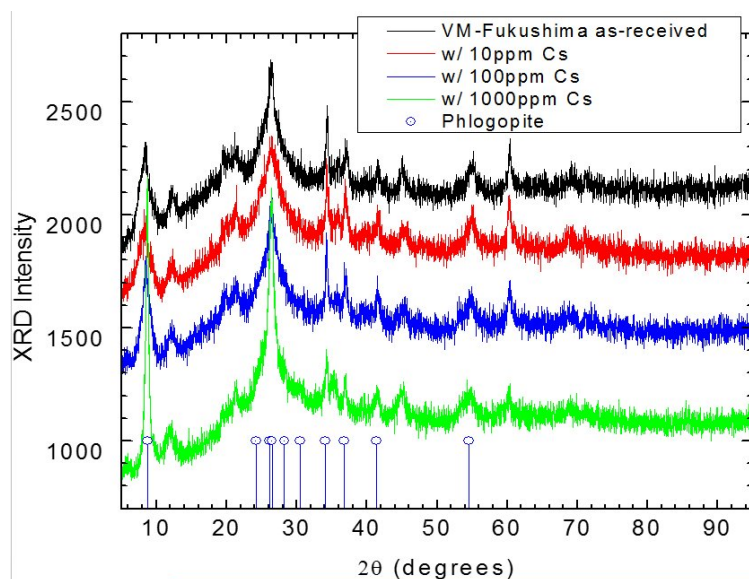


図 3.3.6 VM-Fuku の X 線回折パターン（セシウム吸着後）

3.3.4.2 NaTPB による処理の効果

図 3.3.7 および図 3.3.8 に、VM-SA および VM-Fuku の NaTPB による変化を X 線回折で調べた結果を示す。VM-SA は、すでに述べたとおり、マグネシウムバーミキュライトとハイドロバイオタイトを主な成分とする混合物であるが、マグネシウムバーミキュライトのピークが消失し、X 線回折パターンの上では、ハイドロバイオタイト単相に近い変化となっている。また化学分析ではマグネシウムの溶出が確認された。他方、Vm-Fuku は、もともとアナイトーフロゴパイト系列に属するバイオタイト構造だが、ピークはブロードで強度も弱かったのが、際立って先鋭化し、そのパターンは、やはりハイドロバイオタイトに近い。特徴的なのは、0 0 2 反射のピーク位置であり、結果として、VM-SA も VM-Fuku も、ともに約 12 Å の水分子の層を有する状態になっている。ただし、両者とも、KTPB が目立って析出しており、NaTPB 処理の条件の最適化および追加の化学処理も検討する必要がある。KTPB が残存していると、CsTPB の生成により、セシウムを安定に捕捉する目的に対して妨害要因となるので、この点は留意すべきである。

NaTPB 処理を行った VM-SA と VM-Fuku のセシウム吸着性能を調べた結果を表 3.3.2 に示す。前述のとおり、初期のセシウム全量から溶液の化学分析で確認された量を差し引いた結果を示しているため、実際よりかなり多い目であるし、細かな差であれば断言は避けたいところであるが、NaTPB 処理による改善効果はきわめて明瞭である。が著しいことは明瞭である。VM-SA, VM-Fuku は、それぞれ約 1.8 倍、約 2.4 倍の改善があり、処理後は、両者の性能はほぼ同じ水準である。応用上は、安価に多量の調達が可能で VM-Fuku の利用は有望と考えられるので、こうしたセシウム吸着性能の向上を可能とする化学処理は有益である。

	VM-Fukushima	VM-South Africa
Absorbed Cs in sample (mg)	4.675 (1.95)	4.965 (2.7)
Percent weight of absorbed Cs in sample (vs. total weight of sample)	9.35% (3.9%)	9.93% (5.4%)

表 3.3.2 NaTPB 処理を行った VM-SA と VM-Fuku のセシウム吸着性能
溶液中の初期のセシウム全量は 5mg である

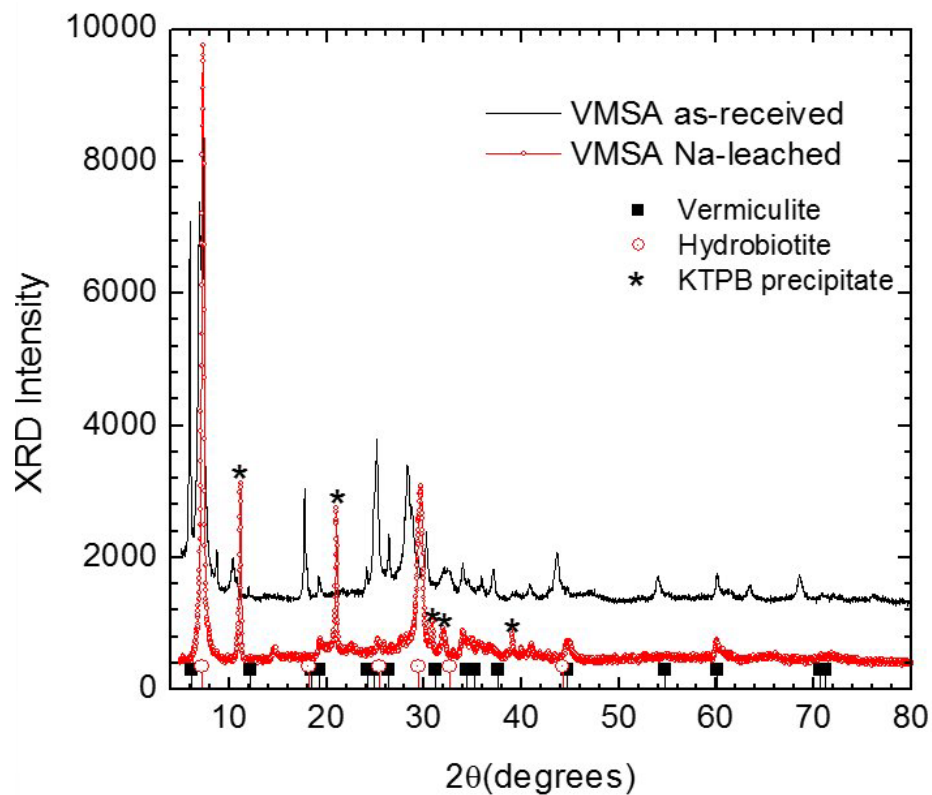


図 3.3.7 VM-SA の NaTPB 処理による X 線回折パターンの変化

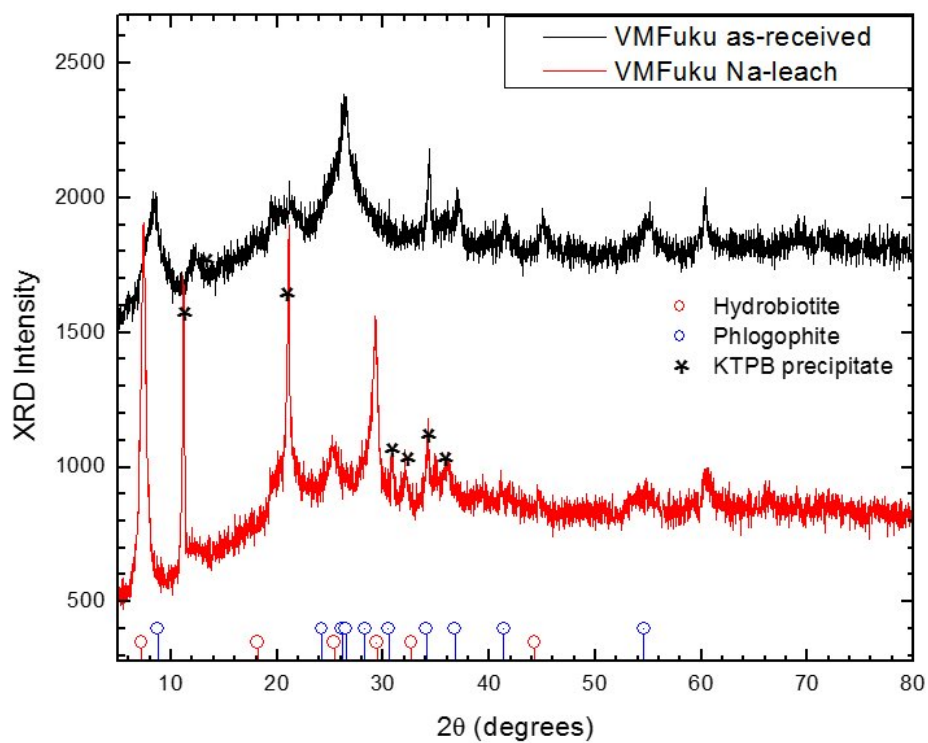


図 3.3.8 VM-Fuku の NaTPB 処理による X 線回折パターンの変化

図 3.3.9 と図 3.3.10 は、1000ppm セシウム溶液に 24 時間浸漬させて吸着した後の VM-SA と VM-Fuku (ともに NaTPB 処理したもの) の X 線回折パターンである。NaTPB 処理前の VM-SA によるセシウム吸着のところで定性的に説明した通り、ここでも 0 0 2 反射のピーク強度の減少と高角側にブロードなパターンの出現という特徴が確認される。VM-SA と VM-Fuku は、ともに天然物で、産地も異なり、初期状態はまったく構造も異なるものであったが、NaTPB 処理後は、双方ともによく似たセシウム吸着性能を示し、その際の X 線回折パターンもよく類似していることがわかる。

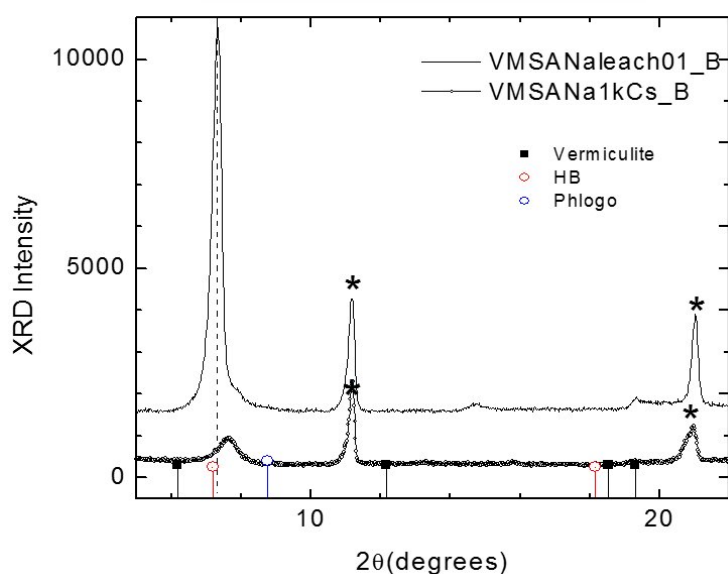


図 3.3.9 NaTPB 処理された VM-SA の X 線回折パターン
(セシウム吸着前後の変化)

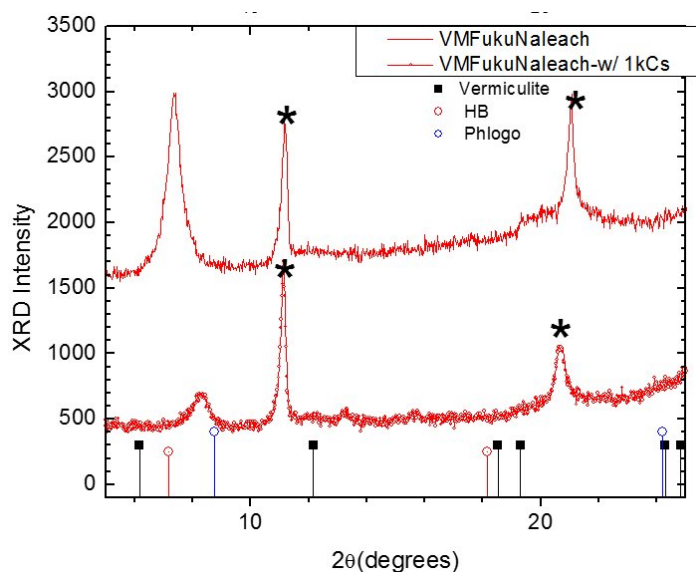


図 3.3.10 NaTPB 処理された VM-Fuku の X 線回折パターン
(セシウム吸着前後の変化)

3.3.5 実施研究のまとめ

天然物の VM-SA と VM-Fuku、特に応用上、安価に大量の調達が期待される VM-Fuku のセシウム吸着性能の向上を意図して NaTPB 処理を実施し、その効果を検討した。その結果、両者とも明瞭な変化が確認され、特に VM-Fuku は約 2.4 倍ものセシウム吸着性能の改善を達成した。いまだ定性的な考察の段階にとどまるが、NaTPB 処理により約 12 Å の Na 含有水分子層が生成し、それがセシウム吸着の際の受け皿になるというメカニズムが考えられる。セシウム吸着の際には、その層は破壊され、そのために安定な捕捉になっていると考えられる。処理前は、VM-SA と VM-Fuku では、40%もの性能差があったが、処理後はほぼ同じ水準になった。このことから、VM-Fuku を大量の除染を行う場合には、有望な化学処理であると言えそうである。

3.3.6 今後の課題

今回の化学処理では、KTPB が残存するため、洗い流すなどしており、条件の最適化が必要である。NaTPB ではなく、別な化学物質で同様の効果を実現できれば、さらに良いとも考えられる。X 線回折データの検討も、現状は不均一な天然物であることから、定量分析を見送っているが、人工的に合成されたマグネシウムバーミキュライト、ハイドロバイオタイトなどを用いることができる場合は、詳細な解析を行うべきである。その際、低角側のピークシフトのような層の厚さに対応する情報だけでなく、高角側の結晶構造の情報も詳しく検討することが重要である。

3.3.7 参考文献

- A. D. Scott and S. J. Smith, Clay Clay Miner. 14, 69 (1966).
S. Komarneni and R. Roy, Science, 239, 1286 (1988).

4. 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討
4. 1 合成粘土鉱物および天然バーミキュライトの Cs の吸着挙動
4. 1. 1 研究報告の概要

放射性 Cs の粘土鉱物への吸着メカニズムを材料科学・粘土科学の立場より詳細に検討するためには、検討すべき「標準物質」となる粘土鉱物が必須である。本研究では、標準物質として①化学組成・層電荷・結晶度を制御した合成粘土鉱物、および②変質度・風化度の異なる天然粘土鉱物に注目し、これらの特徴づけとその Cs 吸着挙動を検討した。

合成粘土鉱物としては、三八面体型粘土鉱物（サポナイトーフロゴパイト系）および、天然土壌の主成分である二八面体型スメクタイト（モンモリロナイト）を水熱条件下で合成し、その粘土鉱物学的特徴づけとその Cs 吸着挙動を検討した。変質度・風化度の異なる天然粘土鉱物は、福島県田村郡小野町周辺での産状の異なるバーミキュライト系粘土鉱物に注目した。その変質度・風化度と Cs 吸着特性の相関を検討した。

これらの標準物質は、他の先端材料科学的手法による放射性 Cs の粘土鉱物への吸着メカニズムの解明に供し、除染・減容化に貢献できると考えている。

4. 1. 2 実施報告の背景・目的

従来より、粘土鉱物が Cs 等陽イオンを強く吸着することは知られており^{1,2)}、今回の汚染においても環境中の放射性 Cs の多くは土壌中の微粒子、粘土鉱物に比較的強固に吸着し、その微粒子とともに定着もしくは移行すると考えられている。特に、2：1 型構造と称される層状粘土鉱物が主な吸着鉱物として注目されている。しかしながら、その吸着メカニズムは、材料科学・粘土科学からは詳細には明らかにされていないのが現状である。

2：1 型構造と称される層状粘土鉱物は、 AlO_6 や MgO_6 などの八面体が稜を共有して結合した網状のつながりの八面体シートを、互いに向き合った二枚の六角形網状構造に配列したケイ素四面体シートにはさまれて形成した 2：1 層がくり返し積み重なることによって形成される（図 4.1.1）。2：1 型層状ケイ酸塩

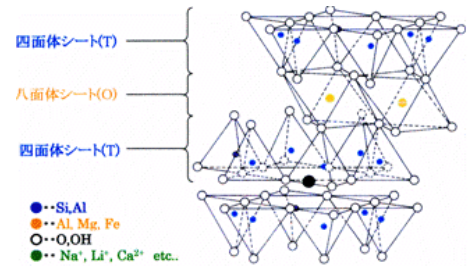


図 4.1.1 2：1 型層状ケイ酸塩の模式図

鉱物	層電荷
パイロフィライト・タルク	0
スメクタイト	0.2～0.6
バーミキュライト	0.6～0.9
雲母、雲母粘土鉱物	0.9～1

表 4.1.1 2：1 型層状ケイ酸塩の分類

は「2：1 層の内部の同形置換による負の電荷」を持ち、層間に「正の電荷を有する陽イオン」を挟んでいる。この負電荷を層電荷と定義し、構造化学組成式あたりの電荷の絶対値で、スメクタイト・バーミキュライト・マイカ（雲母・雲母粘土鉱物）と分類される（表 4.1.1）。以上の観点から、本研究では 2：1 型層状粘土鉱物への Cs 吸着メカニズムの詳細な検討に必須な「標準物質」を、合成粘土鉱物および天然粘土鉱物の中から選出し、その粘土鉱物科学的特徴付けと共にその Cs 吸着挙動を検討した。

4. 1. 3 合成三八面体型粘土鉱物：サポナイトーフロゴパイト系

・サポナイトーフロゴパイト系粘土鉱物とは

三八面体型層状ケイ酸塩の代表的な Mg-Al 系のスメクタイトーマイカ（系列の理想構造化学組成式は、式（1）と表現できる。



$x = 0.66$ の場合がサポナイトであり， $x = 2$ の場合がフロゴパイト（金雲母）である。 E_x は層間陽イオンである。今回は， E_x として Na を選び， $x = 0.66 \sim 1.8$ と変化させた一連の層状ケイ酸塩を水熱条件で合成し，その相関係を検討した後に，選び出したサポナイト（ $x = 0.66, 0.9, 1.2$ ），バーミキュライト様相（ $x = 1.6, 1.8$ ）の Cs 吸着特性を評価した。

・水熱合成

試薬（ Na_2CO_3 , Al_2O_3 , MgO および SiO_2 ）を無水 Na 型サポナイトーフロゴパイト組成（ $x = 0.66, 0.9, 1.2, 1.6, 1.8$ ）に調整した混合物を白金ルツボに詰め， 1700°C で 1 時間保持した後，水中にて急冷してガラス化した。急冷ガラスは粉碎後， $10\mu\text{m}$ 以下の粒径に水ヒし，出発物質とした。出発物質と蒸留水を固液比 1 : 1 で金管に封入し， 100MPa で水熱処理（反応温度 $300\text{--}600^\circ\text{C}$ ，保持時間 2ー7 日）した。合成物は，粉末 XRD および ICP 法により解析した。特に粉末 XRD 法については，エチレングリコール（EG）処理（ 60°C ，20 時間），アルキルアンモニウム交換処理（Olis et al(1990)³⁾）に準拠：ドデシルアミン塩酸塩（ $\text{C}=12\text{:DDA}$ ）およびオクタデシルアミン塩酸塩（ $\text{C}=18\text{:ODA}$ ）に対するインターカレーション挙動による平均層電荷を検討した。以下用いる試薬，すなわちドデシルアミン塩酸塩およびオクタデシルアミン塩酸塩に従って，DDA 処理および ODA 処理と記載する。

・合成物の特徴

以下に，サポナイトーフロゴパイト系列の理想構造化学組成式（1）の x の値に従って、合成物の特徴を記載する。

（1） $x = 0.66$

代表的な合成物（ 350°C 及び 600°C ）の X 線回折パターン（不定方位試料，EG 処理試料）を図 4.1.2 に示す。合成物の (060) 反射は，三八面体型（ 0.153nm ）の値を示した。EG 処理後 350°C の試料の d_{001} ピークが 1.7nm を示しておりスメクタイト（サポナイト）であることが分かる。一方， 600°C の試料の d_{001} ピークには， 1.7nm のメインピークの他に， 2.7nm の小さなピークが見られた。前者はサポナイトであり，後者はサポナイトとマイカ（フロゴパイト）との規則型混合層（レクトライト）と判断できる。

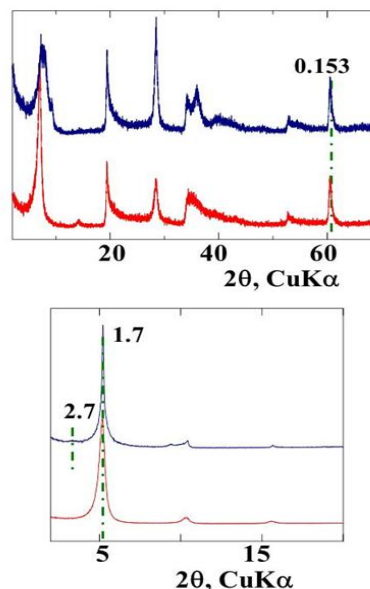


図 4.1.2 合成物（ $x = 0.66$ ）の X 線回折パターン。赤： 350°C 試料。青： 600°C 試料。上図：不定方位試料。下図：EG 処理試料

(2) $x = 0.9$

代表的な合成物（350℃ 及び 600℃）のX線回折パターン（不定方位試料，EG 処理試料およびアルキルアンモニウム交換処理後試料）を図 4.1.3 に示す。合成物の(060)反射は，三八面体型（0.153nm）の値を示した。不定方位試料の d_{001} ピークとして，1.24nm の鋭い底面反射が観測された。600℃の試料には，0.94nm の弱いピークも観測された。EG 処理後 350℃ の d_{001} ピークが 1.7nm を示しており，三八面体型スメクタイトと同定できる。一方，600℃の試料の d_{001} ピークには，1.67nm のメインピークの他に，0.94nm の小さなピークが見られた。前者は，三八面体型スメクタイトと同定できる。後者は，不定方位試料の d_{001} ピークと同一であり，マイカと同定できる。DDA 処理後には，1.76nm のピークが，ODA 処理後は 1.94-2.02nm のピークが観測された。Olis et al. (1990)³⁾ が提案している式より，試料の平均層電荷は 0.8 と見積られる。一方 600℃の試料を酸溶解した後に ICP 分析値から見積もった平均層電荷は，1.0 であった。これらと出発物質の予想層電荷（0.9）との相違点に関しては，さらなる検討が必要と考えられる。以上より， $x = 0.9$ より得られた試料は，“いわゆるスメクタイト”の層電荷の 1.5 倍程度高い層電荷を有する三八面体型スメクタイト（高電荷三八面体型スメクタイト）と言える。

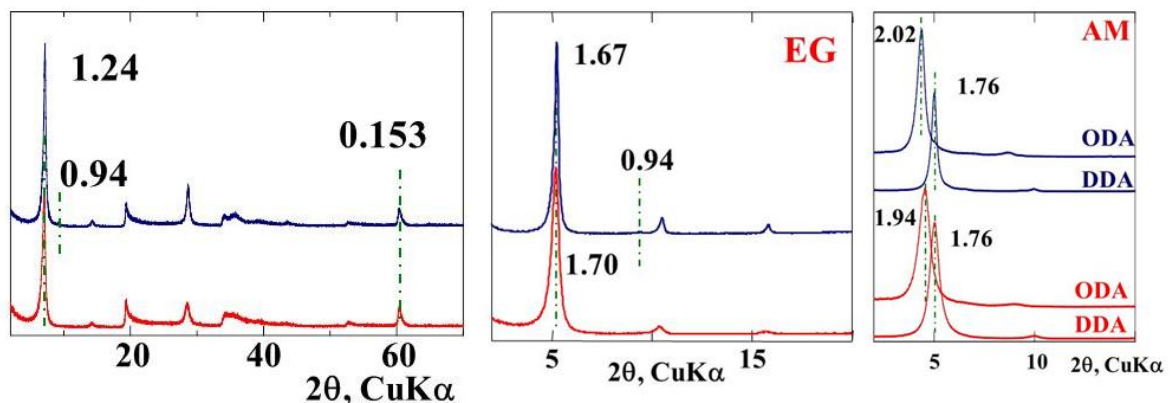


図 4.1.3 合成物（ $x = 0.9$ ）の X 線回折パターン。赤：350℃ 試料。青：600℃ 試料。
左図：不定方位試料。中央図：EG 処理試料。右図：アルキルアンモニウム交換処理後試料

(3) $x = 1.2$

代表的な合成物（350℃ 及び 500℃）のX線回折パターン（不定方位試料，EG 処理試料およびアルキルアンモニウム交換処理後試料）を図 4.1.4 に示す。合成物の(060)反射は，三八面体型（0.153nm）の値を示した。不定方位試料の鋭い d_{001} ピーク（1.24nm）は，EG 処理後約 1.7nm に移動しており，合成物は三八面体型スメクタイトと同定できる。DDA 処理後には，1.81nm のピークが，ODA 処理後は 2.2nm のピークが観測され，平均層電荷は 0.9 と出発物質の予想層電荷（1.2）より低めの値が観測された。一方 500℃の試料を酸溶解した後に ICP 分析値から見積もった平均層電荷は，1.2 と「仕込み層電荷」と同一であった。この相違点の解明は今後の課題である。以上より， $x = 0.9$ より得られた試料は，“いわゆるスメクタイト”の層電荷の倍程度高い層電荷を有する三八面体型スメクタイト（高電荷三八面体型スメクタイト）と判断する。

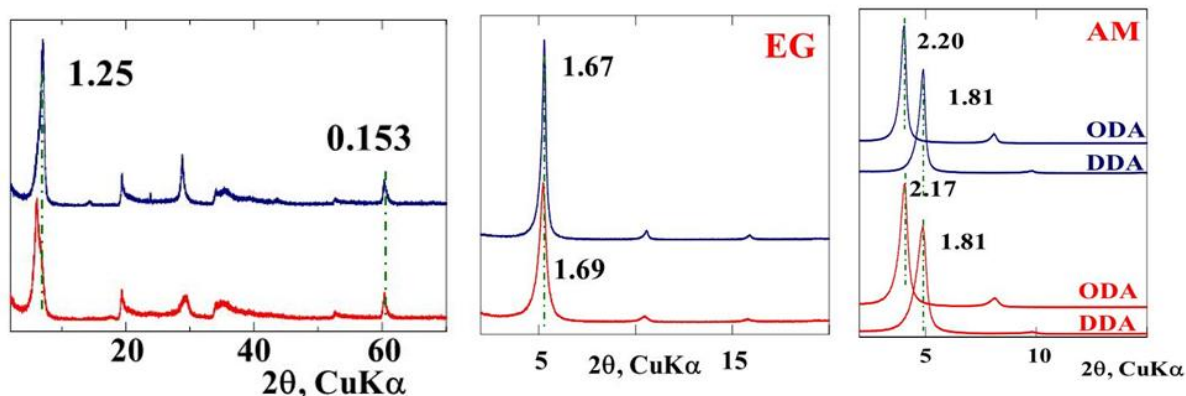


図 4.1.4 合成物 ($x = 1.2$) の X 線回折パターン。赤：350℃ 試料。青：500℃ 試料。左図：不定方位試料。中央図：EG 処理試料。右図：アルキルアンモニウム交換処理後試料

(4) $x = 1.6$

代表的な合成物 (450℃ 及び 500℃) の X 線回折パターン (不定方位試料, EG 処理試料およびアルキルアンモニウム交換処理後試料) を図 4.1.5 に示す。合成物の (060) 反射は, 三八面体型 (0.153nm) の値を示した。不定方位試料の鋭い d_{001} ピーク (1.22nm) は, EG 処理後約 1.3nm に移動した。この値は, 一分子層のエチレングリコールがインターカレーションしたことを示している。従って, 合成物は三八面体型バーミキュライト様相と同定できる。DDA 処理後には, 約 2.3nm のピークが, ODA 処理後は約 3.0nm のピークが観測され, 平均層電荷は 1.7 と見積もられる。以上より, これらの試料は, 三八面体型バーミキュライト様相と判定する。但し Olis et al. (1990)³⁾ が, 底面間隔の値が大きい場合には電荷密度の推定には不適切と指摘している点を考慮すると, 仕込み層電荷量との不一致は生成物の構造化学組成式からの詳細な検討が必要と考えられる。

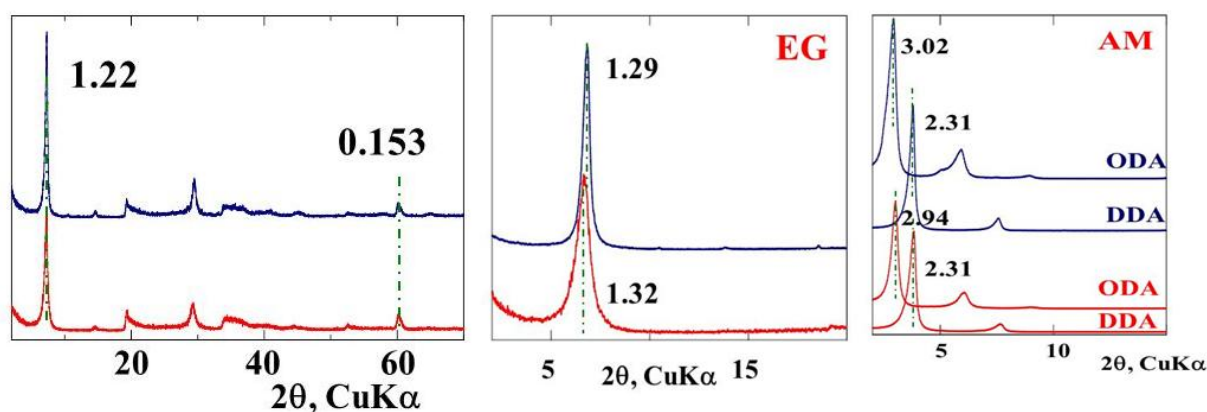


図 4.1.5 合成物 ($x = 1.6$) の X 線回折パターン。赤：450℃ 試料。青：500℃ 試料。左図：不定方位試料。中央図：EG 処理試料。右図：アルキルアンモニウム交換処理後試料

(5) $x = 1.8$

代表的な合成物（400℃ 及び 500℃）の X 線回折パターン（不定方位試料，EG 処理試料およびアルキルアンモニウム交換処理後試料）を図 4.1.6 に示す。合成物の (060) 反射は，三八面体型（0.153nm）の値を示した。400℃ の不定方位試料の鋭い d_{001} ピーク（1.24nm）は，EG 処理後 1.50nm に移動した。600℃ の不定方位試料に見られた底面反射（1.24nm 及び 1.43nm）は，EG 処理後 1.30nm に移動した。一方，DDA 処理後 ODA 処理後の試料では，共に 2.30nm 及び 2.9nm のピークが観測され，平均層電荷は 1.9 と見積ることができる。従って，合成物は三八面体型バーミキュライト様相と同定できが，EG 処理後のインターカレーション挙動の違いより，ここでは膨潤挙動の異なる三八面体型バーミキュライト様相と判断せざるを得ない。これら 2 種の三八面体型バーミキュライト様相の詳細な結晶化学的解明は今後の課題である。

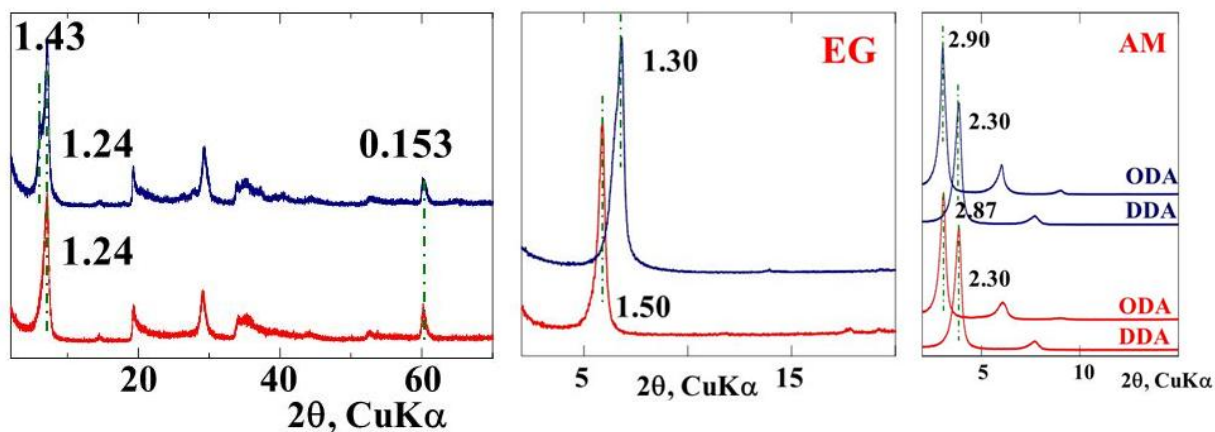


図 4.1.6 合成物（ $x = 1.8$ ）の X 線回折パターン。赤：400℃ 試料。
青：600℃ 試料。左図：不定方位試料。中央図：EG 処理試料。右図：
アルキルアンモニウム交換処理後試料

・ Cs 吸着挙動

上述の合成物の温度・出発物質の化学組成依存性を考慮して，Cs 吸着実験には，表 4.1.2 に示す 5 種の試料（サポナイト（Sap0.6），高電荷三八面体型スメクタイト（Sap0.9 および Sap1.2），及び三八面体型バーミキュライト様相（Ver1.6 及び Ver1.8））を用いた。Cs 吸着実験は，前報⁴⁾の手順に従って行った。0.1～1000ppm の任意の濃度の CsCl 水溶液を調製した。試料粉末を 0.3g 秤量し，30mL の吸着質水溶液と共に遠沈管に入れ良く攪拌する。25℃ で転倒回転式の攪拌機により 40rpm の回転速度で 24 時間攪拌した。反応後は，遠心分離機により固液分離して上澄み液を 0.45 μm 孔径のフィルターでろ過して液相を回収した。液相の Cs 量は誘導結合プラズマ質量分析装置（ICP-MS）により測定し，吸着率（%）（図 4.1.7），分配係数 K_d を求めた。

サポナイト（Sap0.6）の Cs 吸着率は，初期濃度 100ppm 以下では 70-80% の値を示し，1000ppm では 50% 程度に低下した。一方，先の報告では天然スメクタイト（モンモリロナイト）が，いずれの初期 Cs 濃度でも 97% 以上である高い吸着率を示していた挙動

表 4.1.2 Cs 吸着実験用三八面体型粘土鉱物

サンプル名	合成物	出発物質	合成条件		
			温度 (℃)	圧力 (MPa)	保持時間 (日)
Sap0.6	サポナイト	X=0.66	300	100	7
Sap0.9	高電荷三八面体型 スメクタイト	X=0.9	350	100	7
Sap1.2	高電荷三八面体型 スメクタイト	X=1.2	350	100	7
Ver1.6	三八面体型バーミ キュライト様相	X=1.6	350	100	7
Ver1.8	三八面体型バーミ キュライト様相	X=1.8	600	100	2

* 出発物質：式（１）の X の値で示す。

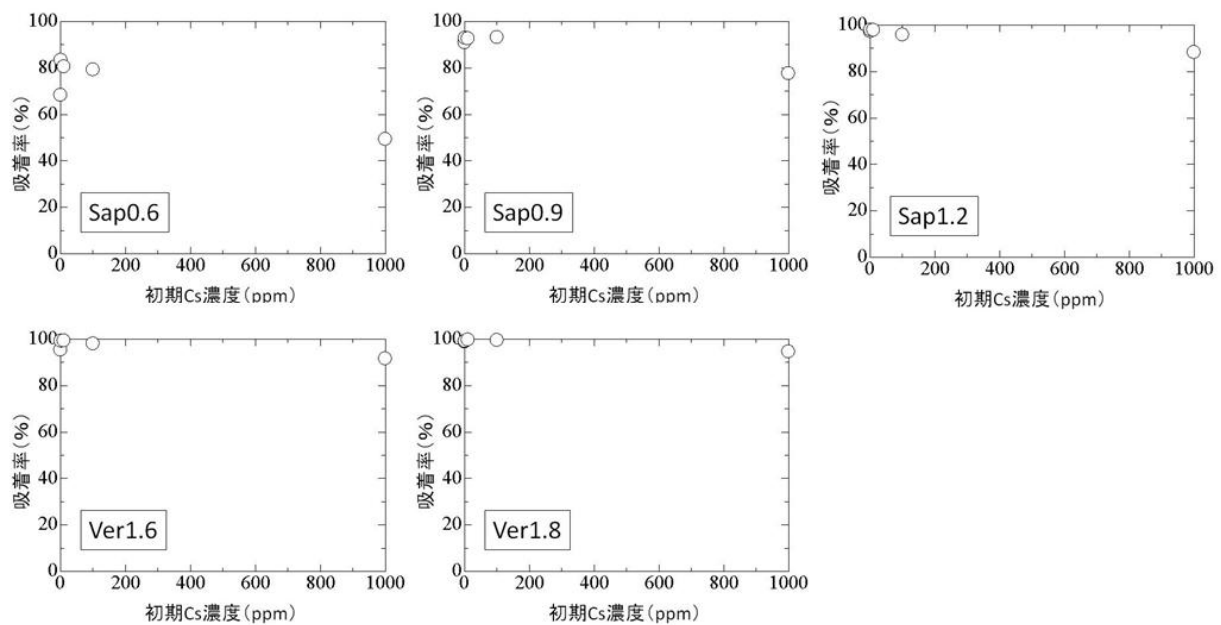


図 4.1.7 各種合成三八面体型粘土鉱物の Cs に対する吸着率

とは異なる。分配係数に関しても、初期 Cs 濃度 100ppm まで $2-5 \times 10^2$ 程度の値を示し、初期 Cs 濃度 1000ppm では 100 程度まで低下した。天然スメクタイトの分配係数値 (10^4 程度) に比較しても低い。これらの挙動の違いが、三八面体型と二八面体型スメクタイトとの構造、結晶性・粒度等に依存するかどうかは、今後の検討が必要である。

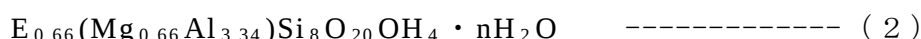
高電荷三八面体型スメクタイト (Sap0.9 および Sap1.2) の Cs 吸着率及び分配係数値については、次の特徴が見られる。Sap0.9 の Cs 吸着率は、初期濃度 100ppm 以下では 90-92% の値であるのに対して、Sap1.2 の Cs 吸着率は、初期濃度 100ppm 以下では 95-97% と高い値を示した。一方 1000ppm では、共に 75-77% 程度に低下した。分配係数に関しても、Sap0.9 (100ppm 以下では 10^4 程度。1000ppm では数 300 程度) は、Sap1.2 (100ppm まで $2-5 \times 10^4$ 。1000ppm では数 700 程度) より低い傾向を示した。これらの挙動は、層電荷量の依存性が高いと考えられるが、結晶性その他の要因も含めての検討が必要であると考えられる。

三八面体型バーミキュライト様相 (Ver1.6 及び Ver1.8) は、いずれもその Cs 吸着率は、初期濃度 100ppm 以下では 99% と高い値を示した。また、高濃度域 1000ppm においても、92-94% の高い値を示した。分配係数に関しても、低濃度域で 10^5 程度の高い値を示し、1000ppm においても 10^3 程度と、本三八面体型粘土鉱物では特徴的であった。これらの挙動は、先の報告の南アフリカ産バーミキュライト・中国産バーミキュライトと同様の傾向であり、バーミキュライト的粘土鉱物の特徴と考えられる。

4. 1. 4 合成二八面体型粘土鉱物：モンモリロナイト

・モンモリロナイトとは

二八面体型層状ケイ酸塩の代表的なスメクタイトである。天然での産出は普遍的であり、福島県の土壌にも多く含まれており、その標準物質としての役割は大きいと判断できる。不純物元素を含まない Mg-Al 系のモンモリロナイトの理想構造化学組成式は、式 (2) と表現できる。



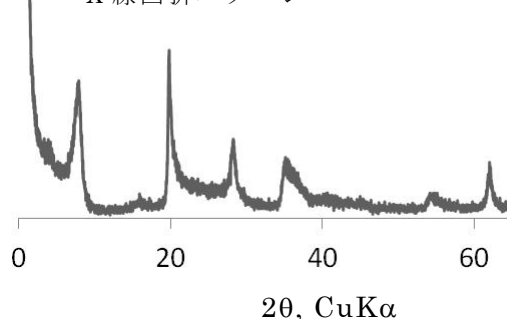
Ex は層間陽イオンである。

・水熱合成

前報の詳細な合成実験結果に従って合成した⁵⁾。試薬 (Na_2CO_3 , Al_2O_3 , MgO および SiO_2) を無水 Na 型モンモリロナイト組成に調整した混合物を白金ルツボに詰め、 1700°C で 1 時間保持した後、水中にて急冷してガラス化した。急冷ガラスは粉碎後、 $10\mu\text{m}$ 以下の粒径に水ヒシ出発

物質とした。出発物質と蒸留水を固液比 1 : 1 で金管に封入し、100MPa で水熱処理 (反応温度 300°C , 保持時間 7 日) した。合成物の X 線回折パターン (不定方位試料) を図 4.1.8 に示す。合成物のさらなる詳細な特徴に関しては、前報⁵⁾を参照して頂きたい。

図 4.1.8 合成モンモリロナイトの X 線回折パターン



・Cs 吸着挙動

Cs 吸着実験は、4.1.3 と同一の手順に従って行った。Cs 吸着率は、初期濃度 100ppm 以下では 97-99% と高い値を示した。1000ppm では 75% 程度に低下した（図 4.1.9）。上述のサポナイト

（Sap0.6）より高い吸着率を示した。しかし、天然スメクタイト（モンモリロナイト）の吸着率とは大きな相違は認められない。分配係数に関しても、低濃度域では $3 \times 10^3 \sim 10^4$ 程度の高い値を示したが、1000ppm においては 300 程度に低下した。この傾向は、上述のサポナイト（Sap0.6）よりは高いが、天然スメクタイトと遜色はない。先に述べたように、これらの挙動の違いが、三八面体型と二八面体型スメクタイトとの構造、結晶性・粒度等に依存するかどうかは、今後の検討課題である。

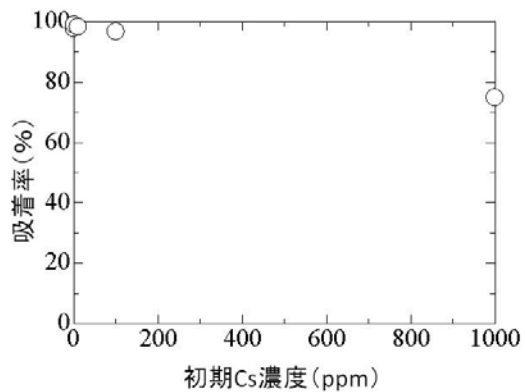


図 4.1.9 合成モンモリロナイトの Cs に対する吸着率

4. 1. 5 変質度・風化度の異なる天然粘土鉱物

・産地・産状の特徴

変質度・風化度の異なる天然粘土鉱物として、福島県田村郡小野新町周辺での産状の異なるパーミキュライト系粘土鉱物に注目した。先の報告⁶⁾によれば、小野新町を中心として「南北 16km, 東西 1~1.5km」の地区内に鉱床が確認されていた。残念ながら現在稼働中の鉱床としては、福島パーミ（株）のみである。これらの鉱床の起源に関しては、先の報告⁶⁾に以下のように記載されている。鉱床は、閃雲花崗閃緑岩の風化残留鉱床であり、風化帯は地表から 10~40m の深さに達している。閃雲花崗閃緑岩の主成分鉱物は、黒雲母・角閃石・石英・斜長石・正長石で、副成分鉱物は、燐かい石・ジルコン・褐レン石などである。鉱石の原型である黒雲母は、2mm 大以上のもので、重量比にして 1~20% 程度に変化している。パーミキュライト系粘土鉱物は、この黒雲母の仮像として生成している。

本研究で用いたパーミキュライト系粘土鉱物の採集地点を（独）産業技術総合研究所・地質調査総合センターによる「地質図 Navi」よりの地質図に示した（図 4.1.10）⁷⁾。この地域は、前期白亜紀（約 1 億 4600 万年前~1 億年前）にマグマが地下の深いと

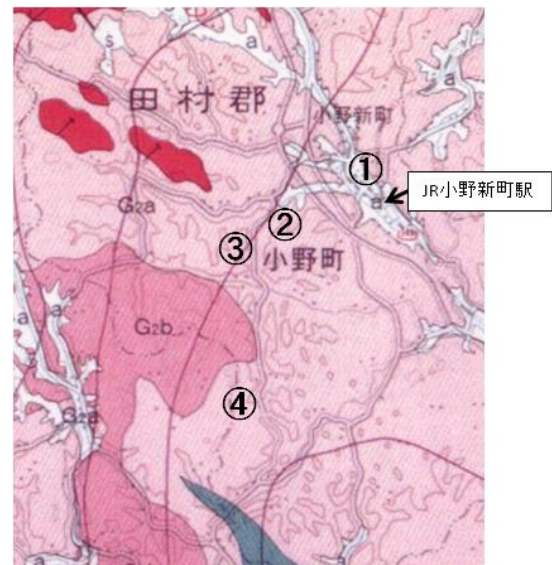


図 4.1.10 福島県田村郡小野新町周辺でのパーミキュライト系粘土鉱物の採集地点。①小野新町小学校（小野新町小）②（株）福島パーミ敷地内山上（パーミ山上）③百目木（どうめき）④戸沢

ころで冷えて固まった花崗閃緑岩（阿武隈花崗岩類）からなる。「地質図 Navi」によるより詳細な岩石分類では、主として角閃石黒雲母花崗閃緑岩（G_{2a}: 薄いピンク色）からなり、その他として黒雲母花崗岩（G_{2B}: 濃いピンク色）・珪質及び苦鉄質変成岩（M_G: 緑色）等が認められる。採集地点は、角閃石黒雲母花崗閃緑岩の地域に属している。

・バーミキュライト系粘土鉱物の前処理
花崗閃緑岩の風化表層土壌を採集し、100℃で一晩乾燥した後に、2mm メッシュで篩分けした。2mm 以上の試料より、ハンドピッキングにより黒雲母の仮像として生成しているバーミキュライト系粘土鉱物をより分け、蒸留水と共にミキサーで湿式粉碎した。粉碎試料は、その後水簸操作により、2μm 以下の試料を回収・遠心分離・凍結乾燥を行い、XRD 測定および Cs 吸着実験に供した。

各試料の X 線回折パターン（不定方位試料）を示す（図 4.1.11）。各試料とも、バーミキュライトに特徴的な底面反射ピークが見られる。底面反射ピークの半価幅は、百目木（どうめき）⇒戸沢⇒（株）福島バーミ敷地内山上（以下、バーミ山上と略する）⇒小野新町小学校（以下、小野新町小と略する）のサンプルへとひろくなっているのが認められる。半価幅の増加と共に、より低角側にショルダーピークも認められる。詳細な検討は進んでいないが、半価幅の増加・ショルダーピークの発現は風化変質度合いの増加との相関と認められ、バーミキュライトに加えて、混合層鉱物等の検討が必要となる。

・Cs 吸着挙動

Cs 吸着実験は、4.1.3 と同一の手順に従って行った。百目木および小野新町小サンプルの Cs 吸着率は、共に初期濃度 100ppm 以下では 97-99% と高い値を示した。しかし、1000ppm ではそれぞれ 34%、10% 程度と激減した（図 4.1.12）。分配係数も同様の傾向にあり、低濃度域では $1-4 \times 10^5$ の高い値を示したが、1000ppm においては数十程度に低下した。一方、戸沢サンプルの Cs 吸着率は、初期濃度 1ppm 以下では 97-99% と高い値を示したが、しかし、10-1000ppm では 60-50% 程度と低下した。バーミ山上サンプルの Cs 吸着率は、戸沢サンプルと同様の傾向を示し、初期高濃度領域では 25% 程度に激減した。これらの分配係数は、低濃度域では 10^5 程度の高い値を示したが、濃度の上昇に伴い 10^3 程から数十程度までに下した。これらの挙動は、上述の XRD 分析から判断した「風化度・変質度」との良い相関を示していない。先に述べたように、より詳細なサンプルの特徴づけが必要と考えられる。

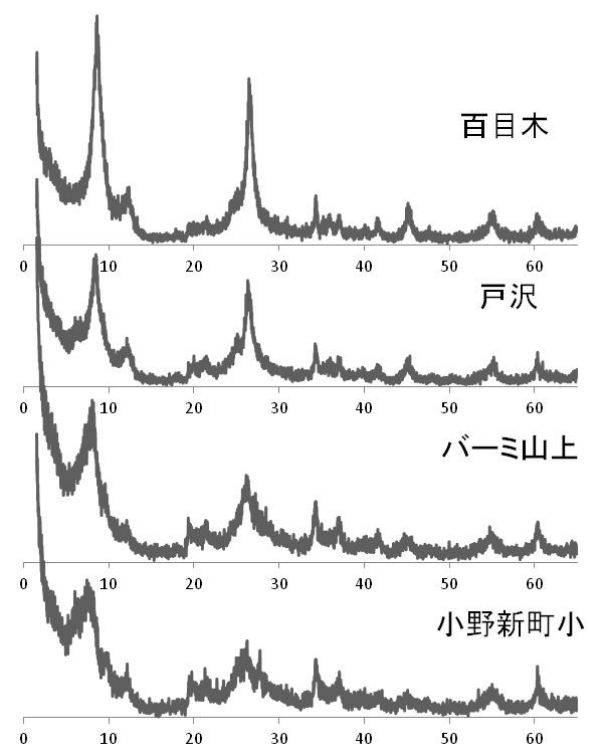


図 4.1.11 福島県田村郡小野新町周辺でのバーミキュライト系粘土鉱物の X 線回折パターン。

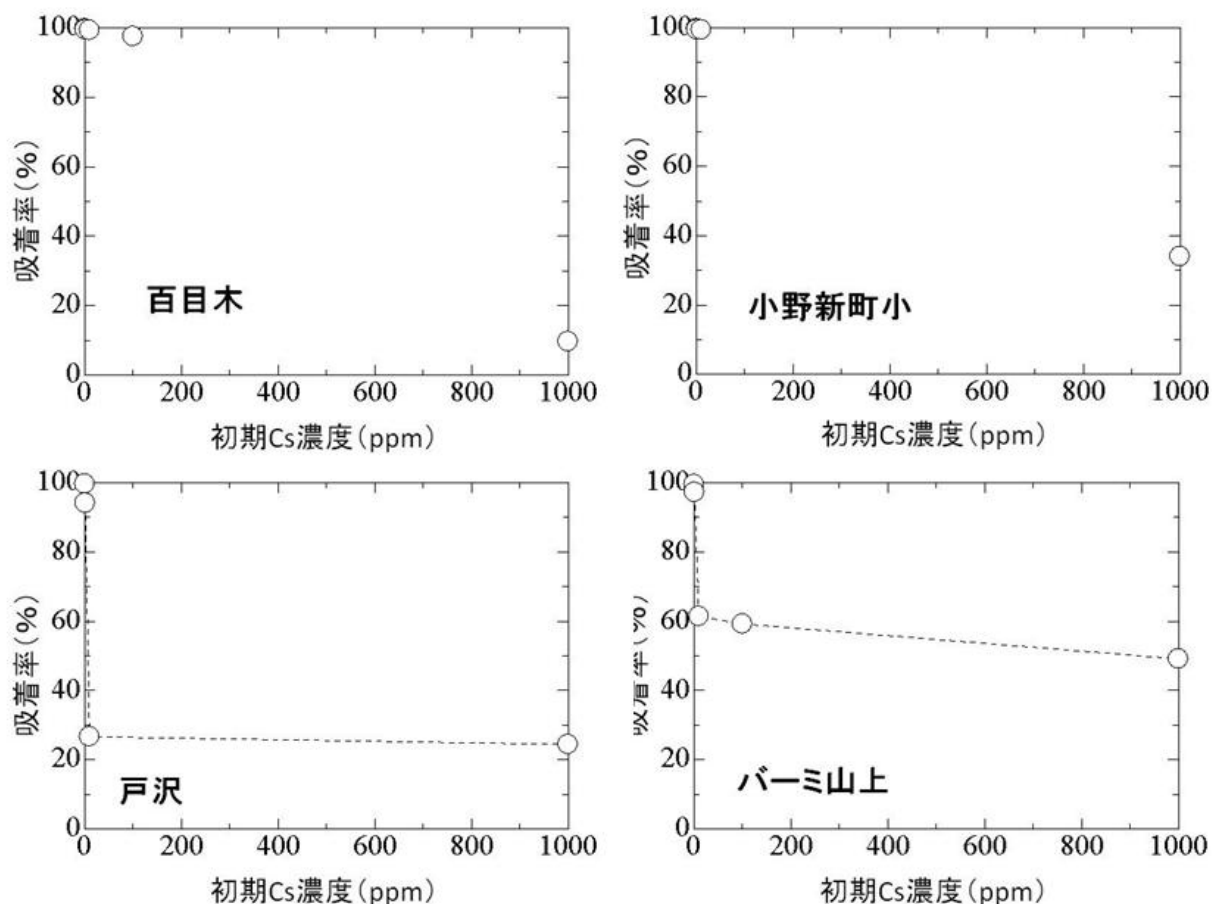


図 4.1.12 福島県田村郡小野新町周辺でのバーミキュライト系粘土鉱物の Cs に対する吸着率。

4. 1. 6 実施研究のまとめ

放射性セシウムの粘土鉱物への詳細な吸着メカニズムを解明するために必須である検討すべき「標準物質」について検討した。

化学組成・層電荷・結晶度を制御した合成粘土鉱物として、三八面体型粘土鉱物（サポナイトーフロゴパイト系）および、二八面体型スメクタイト（モンモリロナイト）を水熱条件下で合成し、その XRD 分析による特徴づけと、その Cs 吸着挙動を検討した。サポナイトおよび高電荷三八面体型スメクタイトの合成に成功し、Cs 吸着特性の層電荷量の依存性の可能性と共に結晶性等の要因に関する検討の必要性を示したさらに、天然産バーミキュライトと同様の挙動を示す三八面体型バーミキュライト様相の合成にも成功し、今後の標準試料化への方向性を示すことができた。二八面体型スメクタイト（モンモリロナイト）に関しても、天然モンモリロナイトと同様の挙動を示すサンプルを得た。これらのサンプルを用いることにより、不純物イオンの影響を除いた検討を進めることができる。三八面体型と二八面体型スメクタイトとの構造、結晶性・粒度等の依存性が解明できるものと期待できる。

変質度・風化度の異なる天然バーミキュライトに関しては、福島県田村郡小野新町周辺にて採集できた。その粘土鉱物学的特徴づけがまだ十分ではないが、今後の検討により、その変質度・風化度と Cs 吸着特性との相関が検討でき、その標準試料としての適用が期待できる。

4. 1. 7 今後の課題

先端的分光分析，TEM，SIMS 等による検討，さらに吸脱着メカニズムの検討等には標準試料は必須と考えられる。

標準試料の今後の課題としては、

- ① 合成試料では三八面体型粘土鉱物（サポナイトーフロゴパイト系）に関して、その層電荷・結晶性等の制御に成功しており、その大量合成を推進することにより更なる検討には十分に対応できる。
- ② 二八面体型スメクタイトについては、モンモリロナイトの合成に成功しており、その配布は問題ないと判断できる。三八面体型粘土鉱物との比較検討に際しては、その層電荷・結晶性等の制御をすすめ、バイデライトーマスコパイト系の合成に着手し、その標準試料化が必要と考える。
- ③ Cs の特異的な不可逆吸着サイトについて、ある特定の構造・サイト（所謂フレイドエッジサイトなど）が指摘されている点に対して、人工的な特異サイトの創製の検討も必要と考える。この点については、所謂フレイドエッジサイトの成り立ちに対しての粘土鉱物の組成依存性（八面体イオンの Ti もしくは Fe などの部分置換など）を考慮した合成試料を検討すべきと考える。
- ④ 天然試料については、田村郡小野新町周辺での探索に引き続き、石川町・浅川町での探索も進め、標準試料への適用を検討する。一方で、天然試料の特徴づけの技術レファレンスの構築も進める。

4. 1. 8 参考文献

- 1) A. Maes, D. Verheyden and A. Cremers: Clays and Clay Minerals **33**, 251 (1985).
- 2) A. Cremers, A. Elsen, P. De Preter and A. Maes: Nature **335** 247 (1988).
- 3) A.C. Olis, P.B. Malla, and L.A. Douglas : Clay Minerals, **25**, 39–50 (1990).
- 4) (独) 物質・材料研究機構マテリアルデータベースサイト (MatNavi), <http://mits.nims.go.jp> (2011).
- 5) H. Yamada, H. Nakazawa, K. Yoshioka and T. Fujita: Clay Minerals, **26**, 359-369 (1991).
- 6) 長沢敬之助, 森嶋光: 粘土科学, **30**, 101-108 (1990).
- 7) (独) 産業技術総合研究所・地質調査総合センター「地質図 Navi」, <https://gbank.gsj.jp/geonavi/geonavi.php>

4.2 雲母粘土鉱物における Cs イオンの特異的吸着挙動

4.2.1 研究報告の概要

自然界では、雲母粘土鉱物は風化して層間カチオンが一部水和イオンに交換されている¹⁾。この雲母粘土鉱物は、水和されたサイトでセシウムイオンを強く吸着できるが、その特異的な吸着メカニズムは詳しくは解明されていない²⁾³⁾⁴⁾。本研究ではこの雲母粘土鉱物に化学処理を施し、人工風化をさせ優れた吸着能を有する吸着剤の作成を目指すとともに、その吸着メカニズムの解明を試みた。

作成した吸着剤のセシウム吸着能力を評価した結果、加工前の雲母粘土鉱物の 350 倍の吸着容量を持つ事がわかった。また、低濃度領域 (0.01ppm 以下) においてもセシウムイオンをほぼ 100% 吸着、回収する事に成功した。これは代表的な吸着剤であるゼオライトでは完全には吸着しえない濃度領域であると思われ、ゼオライトでは回収不可能なセシウムイオン濃度⁵⁾でも、本研究で作成した吸着剤を用いれば回収可能である事がわかった。

他のカチオンが高濃度 (3000 倍) で共存する水中で吸着実験を行なった結果、他のカチオンの有無にかかわらずセシウムイオンをほぼ 100% 吸着・除去する事に成功した。このことから、人工風化粘土鉱物は選択的にセシウムイオンを吸着可能であると考えられる。また、一度吸着したセシウムイオンは容易に溶出せず、水中や土壌に多く存在するナトリウム、カリウム、ルビジウム等のカチオンを加えても溶出は見られなかった。これはセシウムイオンが吸着剤に非常に強く吸着している事を示している。

このような特異的な不可逆的にみえる吸着挙動の詳細を解明するために、組成と電荷密度が異なる粘土鉱物を用いて吸着実験を行った。その結果から、電荷密度の違いによるセシウムイオンの吸着構造を考察した。その結果から、特定の電荷密度を有する粘土鉱物が特異な吸着特性を示すモデルを提案した。

4.2.2 実施報告の背景・目的 (材料の選択、作業仮説など)

本研究のテーマは放射性物質であるセシウムイオンをより効率的に回収できる吸着剤の開発、及びその吸着メカニズムの解明である。福島第一原発事故で問題になっている様に、水中および土壌からの放射性物質除去は、我々にとって大変重要な課題である。しかしながら水中、土壌にはセシウム以外にも多くのイオンが存在する。さらに汚染水中のセシウムイオン自体の濃度は低いため、セシウムを選択的に回収する事は困難である。また、土壌には雲母粘土鉱物類縁体が存在しており、自然界でのセシウムイオンの最終吸着先となっている⁶⁾。当研究で得られた試料からセシウムイオンの吸着メカニズムを解明し、セシウムイオンの効率よい吸着、及び、土壌に固定化されたセシウムイオンを取り出す方法の足がかりをつかむ事が目標である。そこで、本研究では以下の事に注力し、研究を行なった。

1. 水中に存在する低濃度のセシウムイオンも吸着可能である事
2. 選択的にセシウムイオンを吸着し、吸着後に吸着剤からセシウムイオンが溶出しない事
3. 吸着メカニズムを解明し、土壌からのセシウムイオン回収に向けた知見を得る事

4.2.3 試験方法

吸着実験

研究を通して行った吸着実験の手順を図 1. に示す。

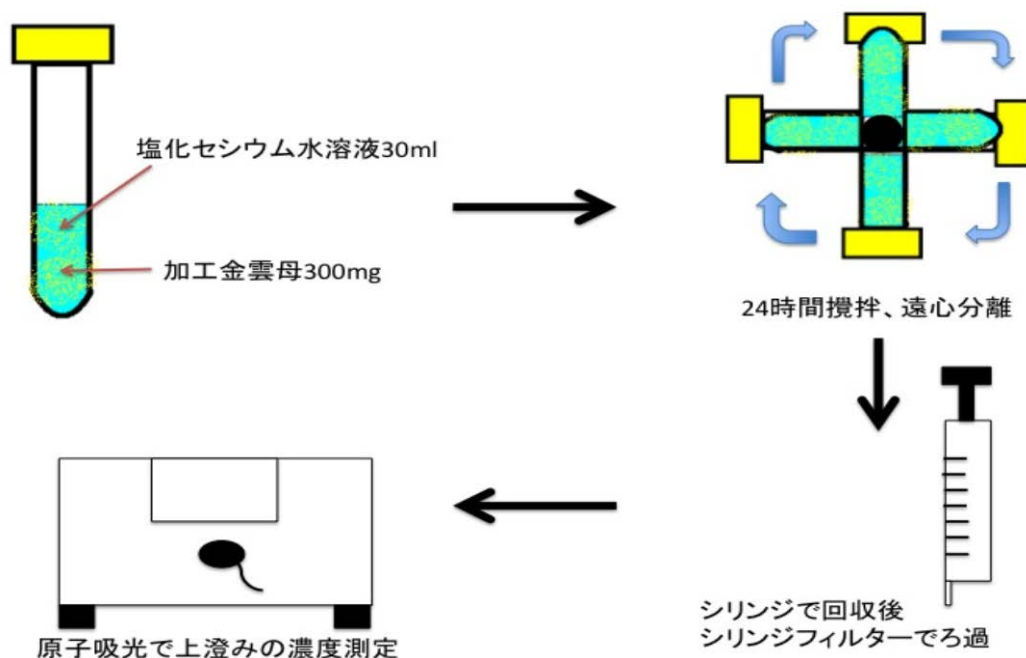


図 4.2.1 吸着実験の手順

1. 塩化セシウム標準液（関東化学 1000ppm）、または固体の塩化セシウム（関東化学）を用いて 0.01～5000ppm の濃度範囲内で種々の濃度の塩化セシウム水溶液を調製した。
2. エッペンドルフ遠沈管に加工雲母 300mg と調製した塩化セシウム水溶液 30ml を入れ、ロータミックスを用い 24 時間 60rpm で攪拌した。
3. 攪拌後、遠心分離機（5000rpm 60 分）で分離し、上澄み液をシリンジで回収した。その後、孔径 $0.2\mu\text{m}$ シリンジフィルターで濾過した。
4. 原子吸光分析（SHIMADZU AA-6200, AA-7000）により濃度測定を行った。

カチオン交換

層間のカリウムイオンを他の水和性カチオンと交換した。

無機塩での交換

1. 塩化物（ナトリウム、アンモニウム、カルシウム、バリウム、マグネシウム）を飽和量まで水に溶かし、各カチオンの飽和水溶液を作成した。
2. 1 と粘土鉱物（例えば、フロゴパイト（金雲母））1.0g をミキサーで 2 時間攪拌し、吸引ろ過機により洗浄ろ過した。
3. 2 で回収した加工雲母を一晩 100°C のオーブンで乾燥させてから真空乾燥を行った。その後、XRD 測定、XRF 測定を行った。

テトラフェニルホウ酸ナトリウムによる交換

1. テトラフェニルホウ酸ナトリウム（NaTPB 関東化学）2.0g をイオン交換水 40ml に溶か

し NaTPB 水溶液を作成した。

2. 1 とフロゴパイト（金雲母）1.0g をミキサーで 2 時間攪拌し、吸引ろ過により水を除去した後、固体として取り出したテトラフェニルホウ酸カリウム（KTPB）を脱水アセトン（関東化学）で除去した。
3. 2 で回収した加工雲母を一晩 100℃のオーブンで乾燥させてから真空乾燥を行った。その後、XRD 測定、XRF 測定を行った。

4.2.4 実施研究の結果

以下、研究結果の理解を容易にするために、当該研究グループによって過去に得られている知見も交え、研究の結果、及び、考察を示す。

・セシウム吸着におけるフロゴパイトのカチオン交換による効果

フロゴパイトの対カチオンの交換後に吸着実験（セシウムイオン濃度：10ppm）を行った。その結果を表 4.2.1 に示す。

表 4.2.1 カチオン交換後の各試料のセシウムイオン吸着実験（10ppm）結果

clay minerals	modification(90 min)	adsorption ratio (%)
phlogopite	-	40
phlogopite	supersonication (SS)	50
phlogopite	SS + NaTPB	100
phlogopite	SS + BaCl ₂	94
phlogopite	SS + NaCl	60
phlogopite	SS + MgCl ₂	42
phlogopite	SS + NH ₄ Cl	45
phlogopite	SS + CaCl ₂	46
muscovite	-	22
muscovite	SS + NaTPB	68

この結果からフロゴパイトを NaTPB で加工したものが最も高い吸着能を有することが判明した。また、より安価な試薬である BaCl₂ で処理したフロゴパイトが高い吸着率を示したことも注目される。次に NaTPB でナトリウムイオンに交換したフロゴパイトにおける、種々のセシウムイオン濃度での吸着実験結果（表 4.2.2）を示す。また、K⁺イオンが共存した場合におけるセシウムイオン吸着実験結果を表 4.2.3 に示した。これらの結果より、比較的低濃度まで、NaTPB 処理(2h) したフロゴパイトは高い吸着率を示すことが明らかとなった。

表 4.2.2 NaTPB 処理(2h) したフロゴパイトを用いた Cs⁺吸着実験結果

Cs ⁺ 仕込み濃度 / ppm	吸着濃度 / ppm	吸着率 / %
0.01	0.01	100
0.1	0.1	100
1	1	100
10	10	100
300	300	100
350	350	100
500	490	99.6

表 4.2.3 NaTPB 処理(2h) したフロゴパイトを用いた Cs⁺吸着実験結果[3000ppm の K⁺共存下]

Cs ⁺ 仕込み濃度 / ppm	吸着濃度 / ppm	吸着率 / %
0.01	0.01	100
0.1	0.1	100
1	1	100
10	10	100

続いて、一度セシウムイオンを吸着したフロゴパイト試料を用いて、K⁺による溶出実験をおこなった（表 4.2.4）。

表 4.2.4 ナトリウムイオン交換前後の吸着・溶出結果[吸着後 3000ppm の K⁺と攪拌]

試料	吸着濃度 / ppm	溶出濃度 / ppm	溶出割合 / %
無交換	32.7	32.5	99.4
無交換	146.1	125.5	86.0
Na ⁺ 交換後	50	0	0
Na ⁺ 交換後	490.5	19.9	4.1

その結果、セシウムイオンの溶出はほとんど見られず、セシウムイオンはフロゴパイト層間に強固に吸着していることがわかる。この結果を受け、カチオン交換処理は非常に有用であることが判明した。

NaTPB との交換時間を増やし層間のカチオンがナトリウムに変わっていく様子を図 4.2.2 に示す。NaTPB との攪拌時間が増すに連れて層間がナトリウムイオンに交換されていくのがわかる。XRF 測定の結果によれば、交換時間 30 時間で 93%のカリウムイオンがナトリウムイオンに交換していることが示された。この処理時間は、従来の方法に比べて著しく短い、すなわち、交換効率が良いが、この理由は自転公転ミキサーを攪拌機として用いたためであると考えている。

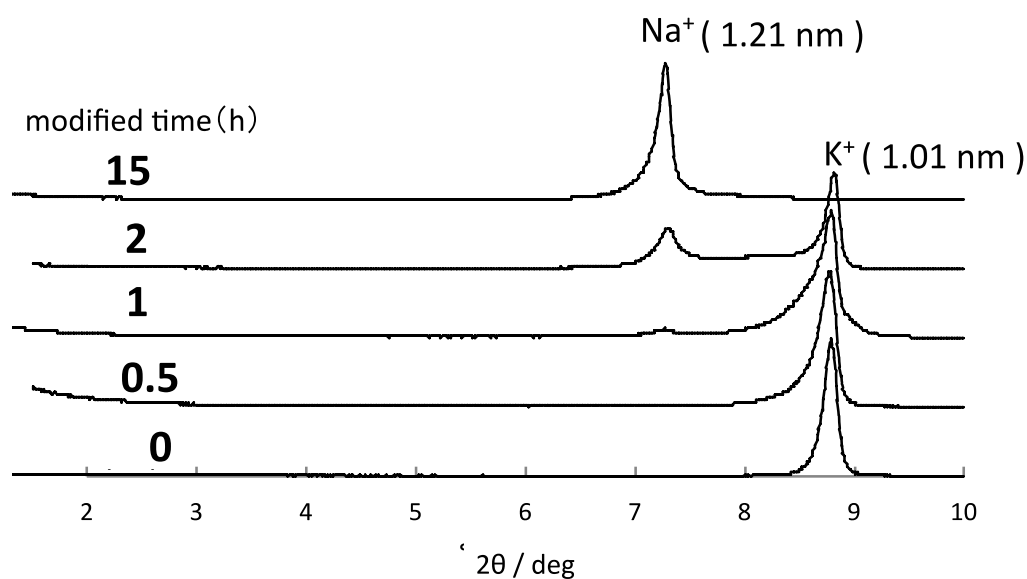


図 4.2.2 NaTPB との攪拌により層間がナトリウムイオンに交換されていく経時変化

以下、 Na^+ により交換処理を施した試料を Na^+ -マイカと呼ぶ。 Na^+ -マイカのナトリウムイオン置換率の違いが、セシウムイオン吸着率にどのような効果を及ぼすのかを検討した（表 4.2.5）。ここで、理論最大吸着量はナトリウムイオンに置換された場所がセシウムイオンに対する有効吸着点として働くと仮定し見積もった。ナトリウムイオン置換率が増加するに連れてセシウムイオン吸着量が増大する傾向が見られたが、すべての試料で理論最大吸着量まで到達しなかった。この理由を考察するため、セシウムイオン吸着前後の XRD パターンを測定した（図 4.2.3）。

表 4.2.5 Na^+ -マイカにおける吸着実験結果

Na^+ 置換率 / %	理論最大吸着量 / 10^{-4}mol	実測吸着量 / 10^{-4}mol	Cs^+ 吸着率 / %
32.0	2.70	0.69	25.6
36.0	3.04	1.11	36.5
84.5	7.13	2.28	32.0
90.1	7.59	3.27	43.1
93.0	7.84	3.34	42.7

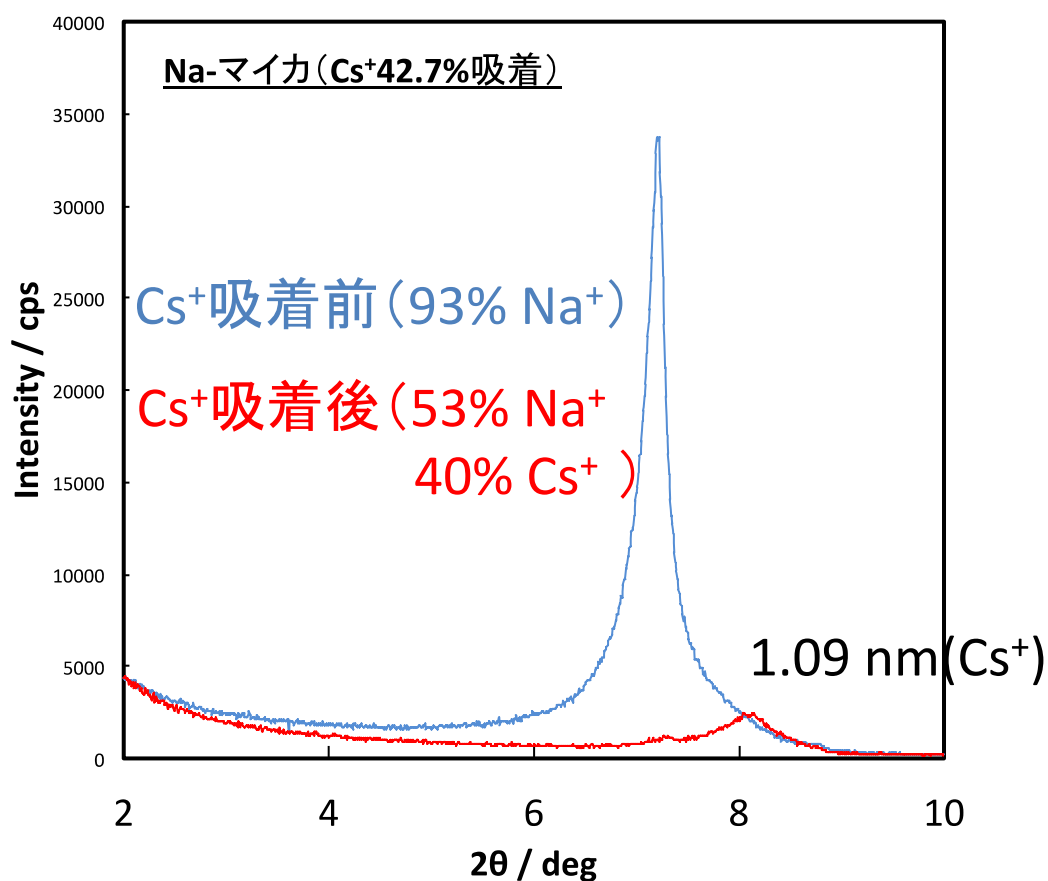


図 4.2.3 セシウムイオン吸着前後の Na-マイカの XRD パターン

図 4.2.3 より、セシウムイオン吸着後は層間が閉じていることがわかる。このことからセシウムイオン吸着後、カリウムイオンのようにセシウムイオン自身で層間を閉じていることがわかった。この層間を閉じる効果は、セシウムイオンを非可逆的に吸着するという特異的挙動を説明するために重要な手がかりであると思われる。すなわち、セシウムイオンは吸着される際に自身で層間を閉じ、不可逆的な吸着を誘起しているものと考えられた。この考察をさらに進めるために、電荷密度の異なる粘土鉱物を用いたセシウムイオン吸着実験を行った。

表 4.2.6 に実験に用いた粘土鉱物を示す。

表 4.2.6 実験に用いた電荷密度の異なる粘土鉱物種

試料	組成式 (XRF、 ^{27}Al MAS NMRにより同定)	電荷密度 (nm^{-2})
スメクトンSA	$\text{Na}_{0.49}\text{Mg}_{0.14}(\text{Si}_{7.2}\text{Al}_{0.8})(\text{Mg}_{5.97}\text{Al}_{0.03})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	0.80
バーミキュライト	$\text{Na}_{0.45}\text{K}_{0.32}[\text{Mg}_{1.0}\text{Fe}_{1.0}(\text{OH})_4]_{0.1}(\text{Si}_{3.13}\text{Al}_{0.87})(\text{Mg}_{3.0})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.88
フロゴパイト1 (株キララ)	$\text{K}_{1.0}(\text{Si}_{3.0}\text{Al}_{1.0})(\text{Mg}_{3.0})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1.02
フロゴパイト2 (株日本商事)	$\text{K}_{1.2}(\text{Si}_{2.8}\text{Al}_{1.2})(\text{Mg}_{3.0})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1.22
バイオタイト	$\text{K}_{1.33}(\text{Si}_{2.67}\text{Al}_{1.33})(\text{Mg}_{1.26}\text{Fe}_{1.74})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1.39
合成マイカ	$\text{Na}_{1.78}(\text{Mg}_{0.89}\text{Si}_{3.11})(\text{Mg}_{3.0})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	1.82

以上の6種類の粘土鉱物を用いて、セシウムイオン吸着実験を行った。実験方法は前述の方法と同一である。バーミキュライトとマイカ種はカウンターカチオンをNaTPBによりナトリウムイオンに交換し行った。なお、本実験では、 Na^+ への交換率がすべての試料で100%に達しているわけではなく、今後より詳細な実験が必要である。

吸着実験結果を図 4.2.4 に示す。

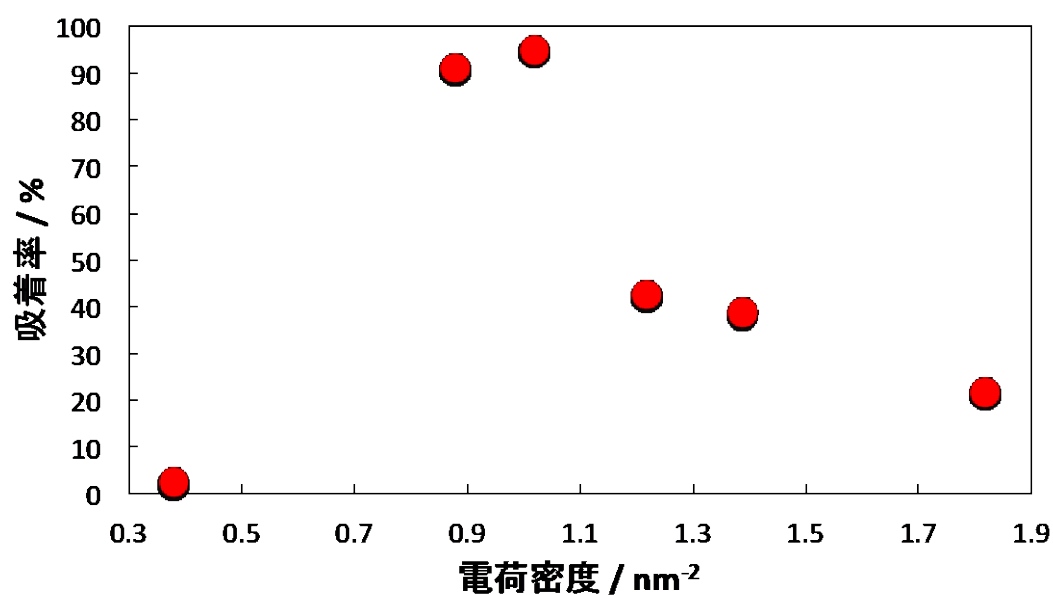


図 4.2.4 電荷密度の異なる粘土鉱物種で行った吸着実験結果

この結果から電荷密度が低すぎても、高すぎてもセシウムイオンを吸着する力が弱くなることがわかった。そこで一番吸着率の高い結果を示したフロゴパイト 1 の四面体シート上のヘキサゴナルポケット（孔）とカウンターとの関係を考察した。その考察結果を図 4.2.5 に示す。

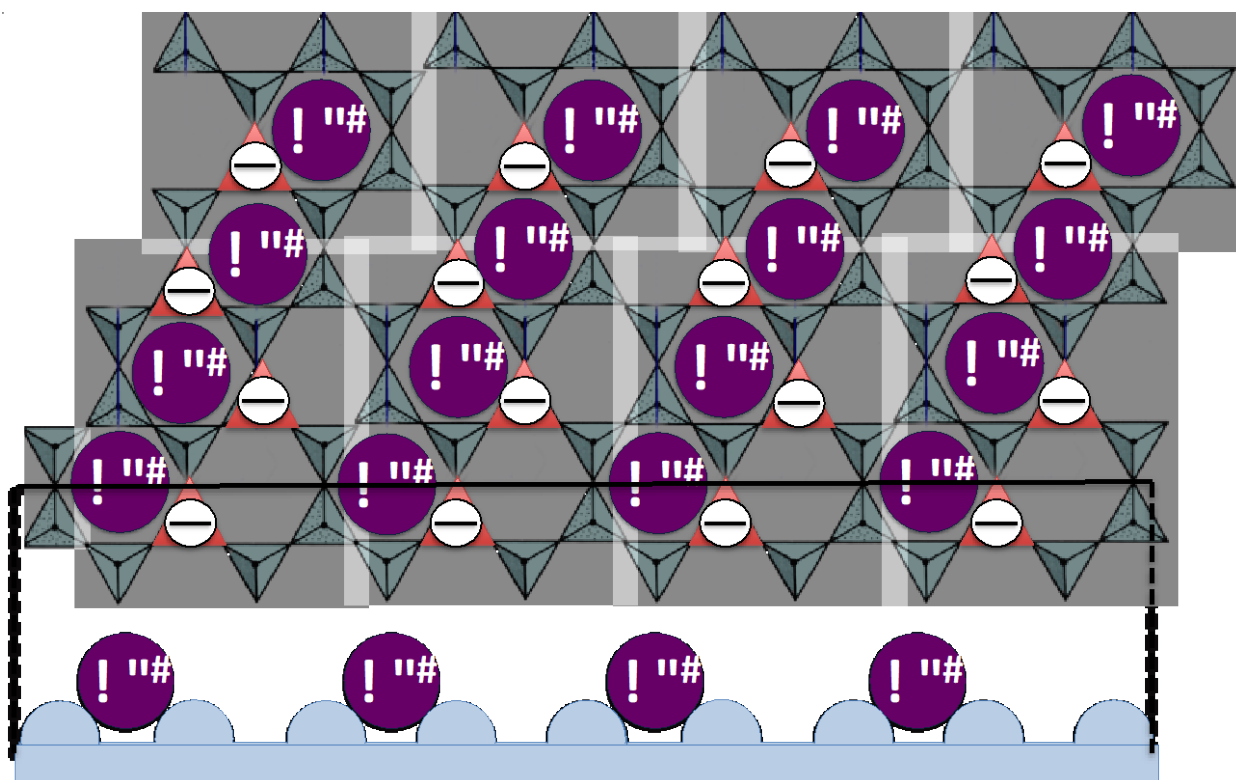


図 4.2.5 フロゴパイト 1 のシート一枚あたりの吸着予測図

フロゴパイト 1 の四面体の Al : Si は 1 : 3 であり、その比に対応するように四面体シート上に Al を配置し、そこを負電荷発生点とした。その負電荷を中和するように近接する孔にセシウムイオンを配置すると、カウンターが存在する孔とカウンターが存在しない孔が 1 : 1 の比率で混在する形となる。この比のシートがもう重なった時、図 4.2.6 のように上下のシート上の孔を無駄なくセシウムイオンが占有でき、層間を閉じることができる。

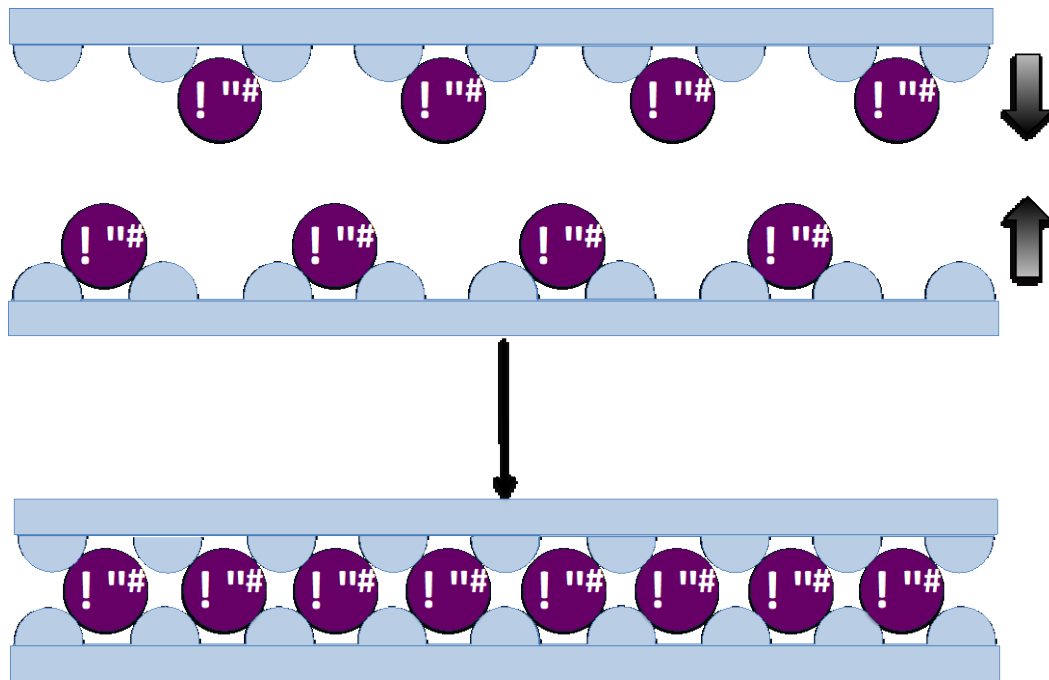


図 4.2.6 フロゴパイト 1 の積層模式図

このことからセシウムイオンの不可逆的な吸着はカウンターが存在する孔とカウンターが存在しない孔の比率が重要だと予測される。

この仮説を元に考察すると、電荷密度が低い粘土鉱物は層間に水が侵入し膨潤するため、水中で分散するため積層構造を作らず、表面でセシウムイオンとともに存在するナトリウムイオンとによる競争吸着反応が起こるだけであると考えられる。一方、電荷密度の高すぎる粘土はカウンターが存在する孔が多く、層を閉じる際にカウンターが存在しない孔が少ないため層を閉じることが出来ず、結果として電荷密度が低い粘土と同様にもともと存在するナトリウムイオンとセシウムイオンとの単なる競争吸着反応になってしまうことが考えられる。そして、カウンターが存在する孔と存在しない孔が 1 : 1 で存在する電荷密度を有する粘土鉱物は上下のシート上の孔を無駄なく有効活用でき、層間を閉じることができるため吸着率が高いと考えられる。この仮説を図 4.2.7 に示す。

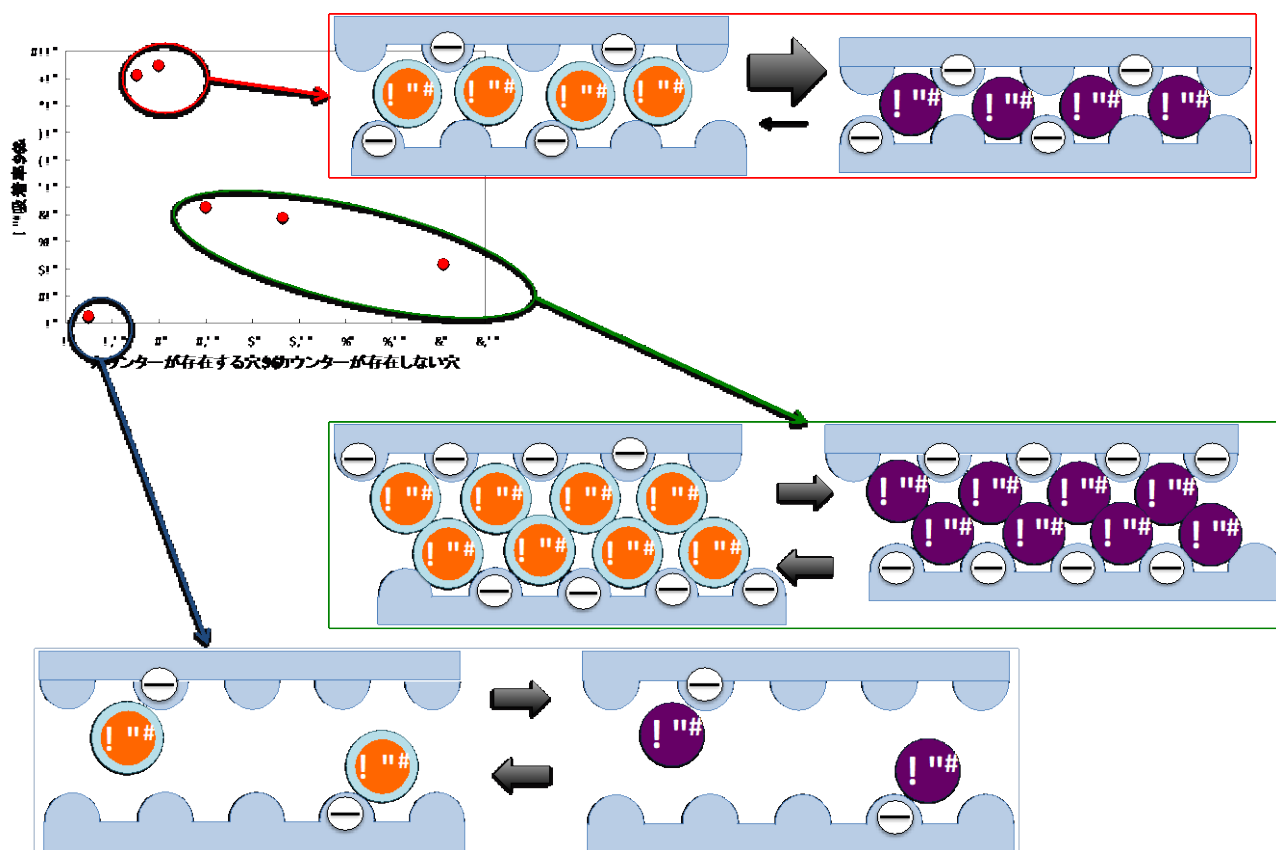


図 4.2.7 電荷密度の違いにおけるセシウムイオンの吸着予測図

4.2.5 実施研究のまとめ

実験結果から以下のことが判明した

- ・フロゴパイトにおいて、ナトリウムイオンに交換した場所はセシウムイオンに対して有効吸着点となる。
- ・吸着したセシウムイオンは強固に吸着する。これは、カリウムイオン^{7,8)}と同じように粘土シート上に酸素原子からなるヘキサゴナルポケットに収まることで層間を閉じるためである。
- ・粘土鉱物の種類を変えて、セシウムイオン吸着実験を行うことにより、セシウムイオンの吸着には、粘土鉱物の電荷数と、孔の数の比が重要であるという提案を行った。

4.2.6 今後の展望

今回、電荷密度の違う粘土鉱物を用いることでセシウムイオンの特異的吸着挙動の知見を与えることができた。実験に用いた試料が天然物のため組成が安定せず、考察に対する確証は得られていないため、今後は Al:Si の異なる粘土鉱物を合成し、吸着実験を行うことで裏付けを行っていく予定である。

4.2.7 参考文献

- 1) 井上厚行, 清水糸子, 湊秀雄 (1981) フロゴパイトの変質機構と反応経路, 鉱物学雑誌, 15, 66-84.

- 2) W. J. Paulus, S. Komarneni, R. Roy, *Nature*, **1992**, 357, 571-573.
- 3) Sawhney, B, L. *Clay and Clay Minerals*, **1970**, 18, 47-52.
- 4) Nakao, A.; Thiry, Y.; Funakawa, S.; Kosaki, T. *Soil Science and Plant Nutrition*, **2008**, 54, 479 - 489.
- 5) (独) 物質・材料研究機構 (NIMS) マテリアルデータベースサイト
- 6) James P McKinley et al. *Environmental Science and Technology*, **2001**, 35, 3433-3441.
- 7) T. Kogure, K. Morimoto, K. Tamura, H. Sato, A. Yamagishi, *Chem. Lett.* **2012**, 41, 380-382
- 8) 日本粘土学会編 粘土ハンドブック第三版 技報堂出版

4. 3 ゼオライト中の Cs イオン等の脱着と不溶出化

4. 3. 1 研究報告の概要

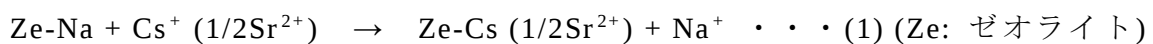
金沢工業大学では、「粘土鉱物に対する放射性物質への吸脱着機構解明と減容法の開発」の内、ゼオライト系吸着材の Cs⁺等の吸着、焼却による減容化法および長期安定化法に関する基礎研究を昨年度から継続して実施している。本年度は Cs⁺選択性の高いモルデナイトの吸着特性を詳細に把握するため、SiO₂/Al₂O₃ モル比の異なるモルデナイトの Cs⁺吸着挙動の検討を行った。また 800℃～1200℃で熱処理した NH₄⁺型合成モルデナイトからの Cs⁺溶出挙動を評価し、脱着と不溶出化に関する検討を行った。さらに放射性 Sr²⁺に対して高い選択性を有する合成ゼオライト A に着目し、ゼオライト A 中のカチオン種の違いが Sr²⁺溶出に与える影響と熱処理したカチオン種の異なるゼオライト A からの Sr²⁺溶出挙動を評価した。

上記の検討結果から SiO₂/Al₂O₃ モル比の大きい合成モルデナイトの Cs⁺選択性が高いことが明らかになった。また 800℃で焼成した NH₄⁺型天然及び合成モルデナイトと 0.6 M NaCl を室温で 30 分以上接触させることで、70%以上の Cs⁺が脱着すること、NH₄⁺型合成モルデナイトを 1200℃で焼成することで、0.6 M NaCl 中における Cs⁺溶出を 1.5%以下まで抑制できることが明らかになった。カチオン種の異なるゼオライト A の Sr²⁺溶出に関しては、Sr²⁺と同サイトに位置する Ca²⁺、Mg²⁺を含有したゼオライト A が高い Sr²⁺溶出量を示すことがわかった。また焼成による安定化試験では、850℃以上の焼成で、Ca²⁺、Mg²⁺及び NH₄⁺型ゼオライト A 中の Sr²⁺溶出を抑制可能なことが明らかになった。

本研究により、モルデナイトの Cs⁺吸着特性とゼオライト A の Sr²⁺吸着特性及び、焼成後のゼオライトからのこれらの溶出挙動が詳細に明らかになった。低濃度の放射性 Cs⁺や Sr²⁺が吸着したゼオライトからの脱着後の取扱い可能な範囲における濃縮による減容化や、放射性 Cs⁺や Sr²⁺を含むゼオライトの長期安定化の基礎データとして利用が期待できる。

4. 3. 2 実施報告の背景・目的

原子炉・タービン建屋内や敷地内のトレンチなどの高レベル汚染水の処理システムは、「油分分離装置」,「放射性物質の除去」および「淡水化システム」により構成されている。この放射性物質の除去には、半減期の長い Cs137(約 30 年), Cs134(約 2 年)の分離性能が高いゼオライト、チタンケイ酸塩、フェロシアン化物等を用いた処理システムが採用されている¹⁾。中でもゼオライトは高い耐放射線性を持ち、国内で豊富に産出され、粒状物質としてカラム吸着分離に使用できることから現場で大量に使用するには大変優れている。汚染水中の放射性 Cs⁺や Sr²⁺は、ゼオライト細孔中の Na⁺などの陽イオンとイオン交換することにより主に回収される(式 1)。



植物浸出水中の放射性 Cs⁺の回収にも用いられている²⁾。日本で豊富に産出される天然ゼオライト種であるモルデナイトは、Cs⁺直径(約 0.34 nm)に近い細孔径を有しており、Cs⁺選択性が極めて高い。一方、合成ゼオライト種であるゼオライト A は Sr²⁺直径(約 0.24 nm)に近い細孔径を有しており、Sr²⁺選択性が極めて高い。これらの結果は平成 23 年度科学技術戦略推進費「農地土壌等における放射性物質除去技術の開発」プロジェクト

クト内で金沢工業大学が実施した各種ゼオライトの Cs^+ と Sr^{2+} 吸着データから明らかにされている^{3,4)}。またこれらの吸着データは他プロジェクト内でも行われており⁵⁾、ゼオライトの Cs^+ と Sr^{2+} に対する基礎吸着データはすでに構築済みである。しかし、放射性 Cs^+ と Sr^{2+} で汚染された地域の復興には、汚染水中の放射性 Cs^+ と Sr^{2+} をより選択性の高いゼオライトにより効率的に除染すると同時に、除染で発生するゼオライト廃棄物の減容化や長期安定化が必要となる。 Cs^+ 選択性に関しては上記で述べたようにモルデナイト系ゼオライトが高いことが明らかになっている。しかし、モルデナイト構造中の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の違いによる Cs^+ 吸着挙動に関する詳細な報告はない。一方、 Cs^+ や Sr^{2+} を吸着したゼオライトの焼成による安定鉱物化およびその焼成体からの Cs^+ や Sr^{2+} 溶出挙動に関する研究は詳細に報告されている⁶⁾。しかし、ゼオライトに吸着する放射性 Cs^+ や Sr^{2+} は微量であり、ゼオライト中のイオン交換サイトに位置するカチオン種も様々であるため、 Cs^+ や Sr^{2+} を微量吸着したカチオン種の異なるゼオライトの焼成による安定鉱物化およびその焼成体からの Cs^+ や Sr^{2+} 溶出挙動を詳細に検討する必要がある。また汚染排水処理に用いたゼオライトには、放射性 Cs^+ や Sr^{2+} を極微量吸着したものもあり、減容化のためには取扱い可能な範囲における、ある程度の濃縮も求められ、それらが脱着しやすい焼成温度やカチオン種の条件を検討する必要もある。

以上の背景から、本プロジェクトではカチオン種の異なるモルデナイトとゼオライト A を用いた Cs^+ 及び Sr^{2+} 吸着に関する検討や焼成による減容化法および長期安定化法に関する基礎研究を実施してきた。昨年度は焼成したカチオン種の異なる天然モルデナイトおよび合成モルデナイトからの Cs^+ の溶出挙動を純水及び 0.6MNaCl 中で 24 時間の反応条件で調べ、 Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種や焼成温度の検討を行った⁷⁾。本年度は Cs^+ 選択性の高いモルデナイトの吸着特性を詳細に把握するため、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の異なるモルデナイトの Cs^+ 吸着挙動の検討を行った。また 800℃～1200℃で熱処理した NH_4^+ 型合成モルデナイトからの Cs^+ 溶出挙動に関して反応時間をパラメータとして評価し、脱着と不溶出化に関する検討を行った。さらに放射性 Sr^{2+} に対して高い選択性を有する合成ゼオライト A に着目し、ゼオライト A 中のカチオン種の違いが Sr^{2+} 溶出に与える影響と熱処理したカチオン種の異なるゼオライト A からの Sr^{2+} 溶出挙動を評価した。

4. 3. 3 試験方法

・試料について

Cs^+ 吸着材：モルデナイト

図 4.3.1 にモルデナイトの骨格構造を示す。モルデナイトは c 軸方向に長く伸びた 2 つの細孔（細孔径：0.67×0.70 nm, 0.29×0.57 nm）を持ち、その細孔径が Cs^+ 直径(0.34 nm)に近いので Cs^+ に対して高い選択性を有する。特に 8 員環の小さい細孔は、 Cs^+ 直径に近いので最適と考えられている。本研究では $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が異なる 2 種の合成モルデナイト粉末（東ソー製

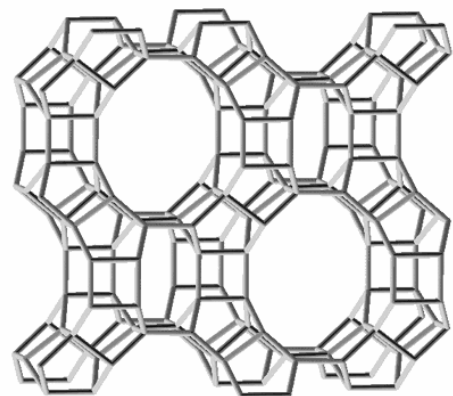


図 4.3.1 モルデナイトの骨格構造
細孔径：0.67×0.70 nm, 0.29×0.57 nm

MOR-10.5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=10.5$), MOR-17.8($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=17.8$)), 宮城県仙台市愛子産の天然モルデナイト粉末(NMOR, ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 9.5 \sim 10.5$))を用いた。

Sr²⁺ 吸着材: ゼオライト A

図 4.3.2 にゼオライト A の骨格構造を示す。ゼオライト A はカゴ型構造を持つゼオライトで α ケージと β ケージと呼ばれる 2 種類の細孔径を持ち、それぞれ 0.50 nm と 0.22 nm の最大孔径を有する。 Sr^{2+} の直径(約 0.24nm)と近い細孔径(β ケージ)を持つゼオライト種の一つであり Sr^{2+} の選択性が高い。また K^+ , NH_4^+ は α ケージに、 Na^+ は α ケージと β ケージに、 Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} は β ケージに優先して占有する。陽イオン交換容量(CEC)はゼオライト中で最も大きい 7.0 meq/g である。本研究では WAKO 製のゼオライト A 粉末を用いた。

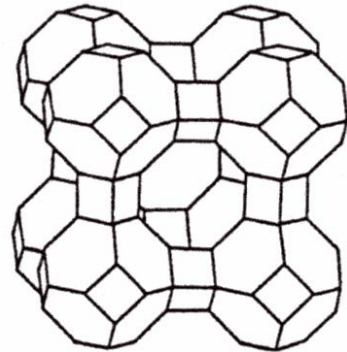


図 4.3.2 ゼオライト A の骨格構造
細孔径: 0.5 nm, 0.22 nm

・ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の異なる合成モルデナイトの Cs^+ 吸着試験

合成モルデナイト 0.3 g と Cs^+ 濃度を 1~2000 mg/L に調整した塩化セシウム(CsCl)水溶液または 0.6 M 塩化ナトリウムを含む CsCl 水溶液 30 mL を 25℃の恒温槽中で 0.5~72 時間接触させることにより行った。接触後、吸引ろ過器を用いてろ過分離した。ろ過分離後の溶液中の Cs^+ 濃度は、原子吸光分光光度計 (AAS), または ICP 質量分析装置 (ICP-MS)により定量した。また吸着率と分配係数は以下の式(2), 式(3)からそれぞれ算出した。

$$\text{吸着率 (\%)} = (\text{C}_0 - \text{C}) / \text{C}_0 \times 100 \quad \cdots (2)$$

$$\text{分配係数 (K}_d\text{)} = (\text{C}_0 - \text{C}) / \text{C} \times \text{V} / \text{m} \quad \cdots (3)$$

(C_0 = 初期濃度, C = 平衡濃度, V = 水溶液の量(mL), m = 吸着材の量(g))

・ カチオン種の異なるゼオライトの作製方法

カチオン種の異なるゼオライトは陽イオン交換法により作製した。カチオン種のタイプは Na^+ 型, NH_4^+ 型, K^+ 型, Mg^{2+} 型, 及び Ca^{2+} 型とした。ゼオライト 100 g を 1M 塩化ナトリウム, 塩化アンモニウム, 塩化カリウム, 塩化マグネシウム, および塩化カルシウム水溶液 1 L とそれぞれ 1 時間, 3 回の接触を行った(ゼオライトの陽イオン交換容量の 10 倍以上の各カチオン種を含む溶液と接触)。固液接触後、ろ過分離し、乾燥器により 60℃で 24 時間乾燥した。乾燥後、室温で 24 時間以上放置した。

・ カチオン種の異なるゼオライトの Cs^+ 及び Sr^{2+} 吸着試験

得られたカチオン種の異なるゼオライト 10 g は、所定濃度の塩化セシウム水溶液 1 L と 25℃の恒温槽中で横揺れ振とう器を用いて 80 rpm で 24 時間固液接触させた。 Cs^+ と Sr^{2+} 濃度は 100 mg/L とした。接触後、吸引ろ過器を用いてろ過分離した。ろ過分離後の溶液中の Cs^+ 濃度は、AAS または ICP-MS, Sr^{2+} 濃度は、ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES)により定量した。

・ Cs^+ 及び Sr^{2+} 吸着ゼオライトの焼成

得られた Cs^+ 吸着後のカチオン種の異なるモルデナイト 2 g をアルミナるつぼに入れ、電気炉を用いて 800℃~1200℃で 3 時間焼成した。得られた焼成物の構造は XRD によ

り同定した。

・Cs⁺及びSr²⁺溶出試験

試料 0.3 g と 30 mL の純水または 0.6 M 塩化ナトリウム水溶液を 25℃の恒温室中で横揺れ振とう器を用いて 80 rpm で 24 時間固液接触させた。接触後、0.45 μm のシリンジフィルターを用いてろ過分離した。ろ過分離後の溶液中の Cs⁺濃度は、AAS または ICP-MS, Sr²⁺濃度は、ICP-OES にて定量し、1.0 g 当たりの溶出量を算出した。

4. 3. 4 実施研究の結果

・SiO₂/Al₂O₃モル比の異なる合成モルデナイトのCs⁺吸着挙動

図 4.3.3 に各種モルデナイトの純水及び 0.6 M NaCl 中における反応時間と Cs⁺吸着率の関係を示す。Cs⁺濃度は 1000 mg/L で実験を行った。純水中及び 0.6MNaCl 中において合成モルデナイトはいずれも反応初期から高い吸着率を示し、吸着平衡に達するのが速いことが明らかになった。一方、天然モルデナイトは吸着平衡に達するまでの反応が遅く、約 10 時間で平衡に達した。この結果は天然モルデナイト中に含まれる不純物（石英や長石）による吸着阻害の影響が考えられる。

図 4.3.4 に各種モルデナイトの純水及び 0.6 M NaCl 中における Cs⁺分配係数を示す。いずれのモルデナイトも高い分配係数を示し、50 mg/L 以下の濃度では分配係数が低下する傾向にあった。SiO₂/Al₂O₃モル比の異なる合成モルデナイトの比較では、550 mg/L 以下までは、SiO₂/Al₂O₃モル比の大きい MOR-17.8 が高い分配係数を示し、Cs⁺選択性が高いことが明らかになった。この SiO₂/Al₂O₃モル比が大きいモルデナイトの高い Cs⁺選択性は奥村らが報告している第一原理計算結果とも一致している⁸⁾。550 mg/L 以上の濃度では、SiO₂/Al₂O₃モル比の小さい MOR-10.5 が高い分配係数を示した。この結果は MOR-10.5 の陽イオン交換容量(CEC)が MOR-17.8 より高いことに起因している。天然モルデナイトにおいては

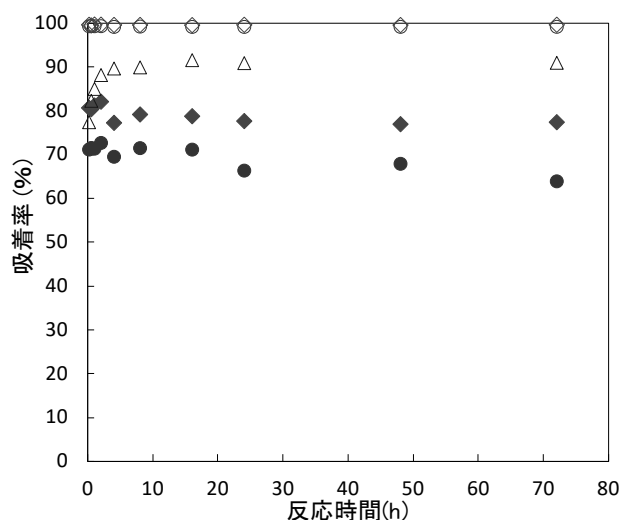


図 4.3.3 各種モルデナイトの純水及び 0.6 M NaCl 中における Cs⁺吸着率. 純水中(○: MOR-17.8, ◇: MOR-10.5, △: NMOR).0.6 M NaCl 中(●: MOR-17.8, ◆: MOR-10.5)

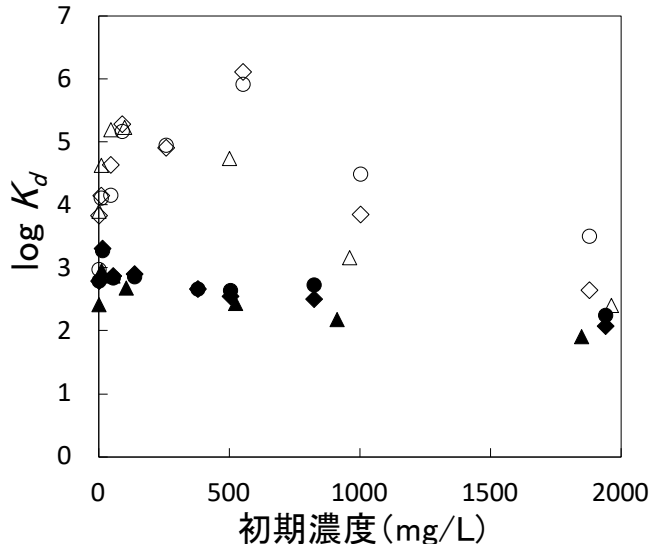


図 4.3.4 各種モルデナイトの純水及び 0.6 M NaCl 中における Cs⁺分配係数. 純水中(○: MOR-17.8, ◇: MOR-10.5, △: NMOR).0.6 M NaCl 中(●: MOR-17.8, ◆: MOR-10.5, ▲: NMOR)

100 mg/L 以下の濃度まで合成モルデナイトと同様の高い分配係数を示した。しかし $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が同等の MOR-10.5 で見られた高濃度域での高い分配係数は示さなかった。この結果は天然モルデナイト中の石英や長石などの不純物の影響による CEC の低下が原因と考えられる。

・熱処理した NH_4^+ 型合成モルデナイトからの Cs^+ 溶出挙動

昨年度は焼成したカチオン種の異なる天然モルデナイトおよび合成モルデナイトからの Cs^+ の溶出挙動を純水及び 0.6MNaCl 中で 24 時間の反応条件で調べ、 Cs^+ の脱着や不溶出化に適したカチオン種や焼成温度の検討を行った。その結果、 NH_4^+ 型モルデナイトが非晶質化する前の焼成温度(合成モルデナイト:800℃, 天然モルデナイト 850℃)で他のカチオン種のモルデナイトと比較して Cs^+ を脱着する傾向が見られた。また石英や長石相に相変化する 1000℃ 付近から溶出量が大幅に減少することが明らかにされている⁷⁾。本年度は、溶液接触時間と Cs^+ 溶出量の関係を明らかにするため、800℃と 1200℃で焼成した NH_4^+ 型モルデナイトを用いた時間依存性実験を行った。図 4.3.5 に 800℃で焼成した NH_4^+ 型モルデナイトの純水及び 0.6 M NaCl 中における Cs^+ 溶出量を示す。天然, 合成モルデナイトともに純水中ではほとんど溶出しないが、0.6 M NaCl 中では、30 分以下の短時間で合成では 8.5 mg/g (脱着率 85%以上), 天然では 7.0 mg/g (脱着率 70%以上)の Cs^+ 溶出量を示した。また接触時間による Cs^+ 溶出量の大きな差異は見られなかった。

図 4.3.6 に 1200℃で焼成した NH_4^+ 型モルデナイトの純水及び 0.6 M NaCl 中における Cs^+ 溶出量を示す。30 分以下の短時間で僅かな Cs^+ 溶出を示したが、その後は一定であり、初期の溶出以外は起こらないことがわかり、 Cs^+ は安定に石英や長石に取り込まれていることが示唆された。また 0.6 M NaCl 中では純水中と比較して僅かに高い Cs^+ 溶出量を示すことが明らかになった(0.15 mg/g (脱着率 1.5%以下))。

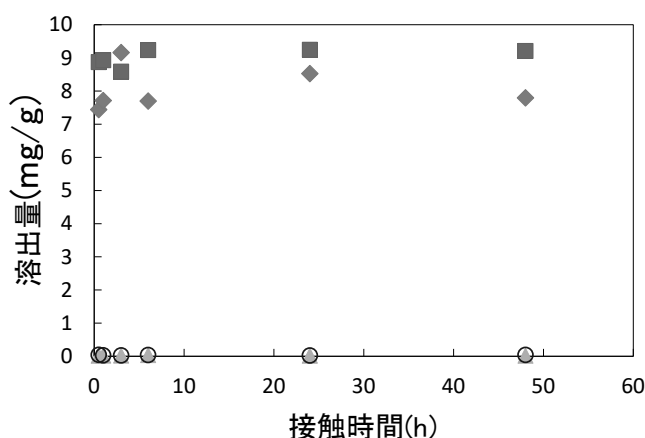


図 4.3.5 800℃で焼成した NH_4^+ 型モルデナイトの純水及び 0.6 M NaCl 中における Cs^+ 溶出量.

純水中(○: MOR-17.8, ▲: NMOR).

0.6 M NaCl 中(■: MOR-17.8, ◆: NMOR).

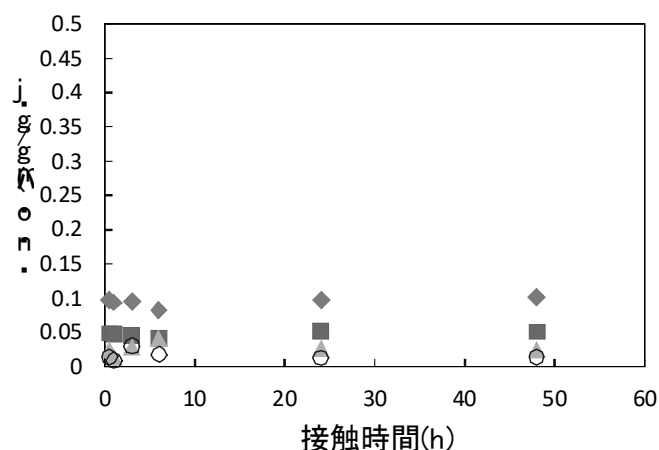


図 4.3.6 1200℃で焼成した NH_4^+ 型モルデナイトの純水及び 0.6 M NaCl 中における Cs^+ 溶出量.

純水中(○: MOR-17.8, ▲: NMOR).

0.6 M NaCl 中(■: MOR-17.8, ◆: NMOR).

・カチオン種の異なるゼオライト A 中の Sr^{2+} 溶出挙動

図 4.3.7 にカチオン種の異なるゼオライト A(未焼成)の純水及び 0.6 M NaCl 中における Cs^+ 溶出量を示す。いずれのゼオライト A においても純水中ではほとんど溶出せず、 Sr^{2+} 選択性が高いことが明らかになった。0.6 M NaCl 中では Ca^{2+} と Mg^{2+} のみ Sr^{2+} 溶出率が高くなり、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ は純水中より僅かに Sr^{2+} 溶出量が増加した。この結果は K^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ がゼオライト A 中の Sr^{2+} とは異なる α ケージに占有していること、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} がゼオライト A 中の Sr^{2+} と同サイトである β ケージに占有していることに起因すると考えられる。

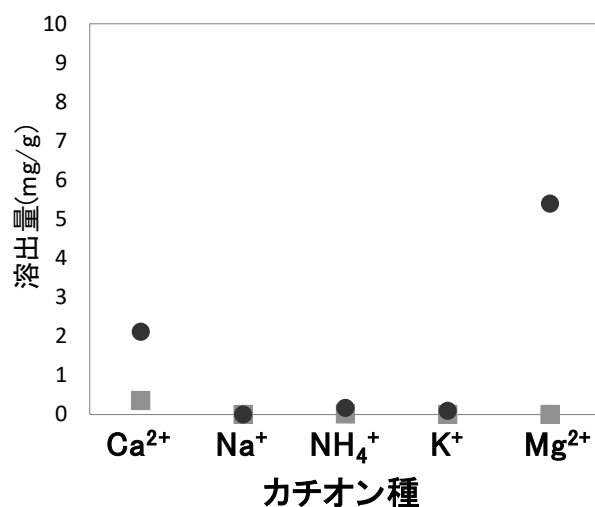


図 4.3.7 カチオン種の異なるゼオライト A の純水及び 0.6MNaCl 中における Sr^{2+} 溶出量 (●:純水中, ■: 0.6MNaCl 中)。

・熱処理したカチオン種の異なるゼオライト A からの Sr^{2+} 溶出挙動

図 4.3.8 に各温度で焼成したゼオライト A の 0.6MNaCl 中における Sr^{2+} 溶出量を示す。800℃、850℃で焼成した Na^+ 型と K^+ 型ゼオライト A が高い Sr^{2+} 溶出量を示した。この高い Sr^{2+} 溶出は 800℃、850℃で焼成した Na^+ 型と K^+ 型がゼオライト A の構造が保持していることに起因しており、ゼオライト A のイオン交換反応により Sr^{2+} が放出したと考えられる。一方 NH_4^+ 型、 Ca^{2+} 型、 Mg^{2+} 型ゼオライト A では、ゼオライト A 構造の破壊が見られ Sr^{2+} の放出を抑制できたと考えられる。900℃以上の焼成では、いずれのゼオライト A も構造が破壊し、非晶質化または石英や長石相へ相変化するため、溶出量が大幅に抑制されたと考えられる。特に NH_4^+ 型、 Ca^{2+} 型、 Mg^{2+} 型ゼオライト A が各温度で低い値を示した。なお純水中ではいずれのゼオライト A においても各温度で 0.1 mg/g 以下(脱着率 1%以下)の溶出であった。

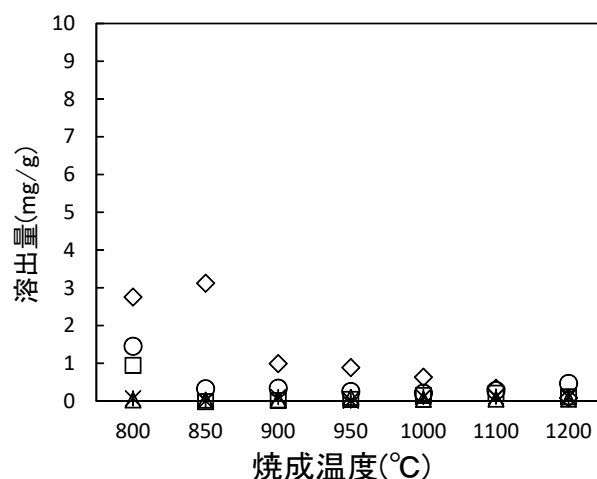


図 4.3.8 各温度で焼成したカチオン種の異なるゼオライト A の 0.6MNaCl 中における Sr^{2+} 溶出量 (◇: Na^+ , ○: K^+ , △: NH_4^+ , □: Ca^{2+} , *: Mg^{2+})。

4. 3. 5 実施研究のまとめ

本年度はモルデナイトの Cs^+ 吸着特性を詳細に把握するため、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の異なるモルデナイトの Cs^+ 吸着挙動の検討を行った。また 800℃～1200℃で熱処理した NH_4^+ 型合成モルデナイトからの Cs^+ 溶出挙動を評価し、脱着と不溶出化に関する検討を行った。さらに合成ゼオライト A 中のカチオン種の違いが Sr^{2+} 溶出に与える影響と

熱処理したカチオン種の異なるゼオライト A からの Sr^{2+} 溶出挙動を検討した。これらの検討から以下の結果を得た。

- ・ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比の大きい合成モルデナイトの Cs^+ 選択性が高い
 - ・ 800°C で焼成した NH_4^+ 型天然及び合成モルデナイトと 0.6 M NaCl を室温で 30 分以上接触させることで、70%以上の Cs^+ が脱着可能
 - ・ NH_4^+ 型合成モルデナイトを 1200°C で焼成することで、 0.6 M NaCl 中における Cs^+ 溶出を 1.5%以下まで抑制可能
 - ・ Sr^{2+} と同サイトに位置する Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を含有したゼオライト A が高い Sr^{2+} 溶出量を示す
 - ・ 850°C 以上の焼成で、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及び NH_4^+ 型ゼオライト A 中の Sr^{2+} 溶出を抑制可能
- 以上のように、モルデナイトの Cs^+ 吸着特性とゼオライト A の Sr^{2+} 吸着特性及び、焼成後のゼオライトからのこれらの溶出挙動が詳細に明らかになった。低濃度の放射性 Cs^+ や Sr^{2+} が吸着したゼオライトからの脱着後の取扱い可能な範囲における濃縮による減容化や、放射性 Cs^+ や Sr^{2+} を含むゼオライトの長期安定化の基礎データとして利用が期待できる。

4. 3. 6 今後の課題

本年度も昨年度に引き続き、モルデナイト中の Cs^+ 吸着性能と、モルデナイト中の Cs^+ の焼成による脱着と不溶出化に関する基礎データを収集した。またゼオライト A 中の Sr^{2+} 脱着と焼成による脱着と不溶出化に関する基礎データも追加した。今後も引き続き他種ゼオライトの吸脱着と不溶出化に関する基礎データを収集すると共に、焼却灰中のセシウムイオンの安定化に関する検討もゼオライトを用いて推進する。またゼオライトのセメント固化、ガラス固化およびアパタイト固化など更なる安定性向上に向けた固定化方法の開発に取り組む。

4. 3. 7 参考文献

- 1) 山岸功，三村均，出光一哉（2012）福島第一原子力発電所高汚染水の処理処分の課題，日本原子力学会誌 特集記事，54(3)，166-170.
- 2) 伊藤健一，宮原英隆，氏家亨，武島俊達，横山信吾，中田弘太郎，永野哲志，佐藤努，八田珠郎，山田裕久（2012）湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地土壌等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検討，日本原子力学会誌，11(4)，255-271.
- 3) 放射性物質の除去・回収技術のためのデータベース (READS) (2011)，(独) 物質・材料研究機構マテリアルデータベースサイト (MatNavi) <http://nits.nims.go.jp>.
- 4) 渡辺雄二郎，(2011) ゼオライトの性能と放射性物質の除去技術，無機マテリアル学会 第21回講習会テキスト，21，49-59.
- 5) 福島第一原子力発電所内汚染水処理技術のための基礎データ収集 (2011) 日本原子学会ホームページ <http://www.nuce-aesj.org/doku.php?id=projects:clwt:start>.
- 6) セシウムをどうする 福島原発事故除染のための基礎知識 (2012)，小松優監修，

日本イオン交換学会編，日刊工業新聞社 125-140

- 7) 平成24年度（独）日本原子力研究開発機構 委託研究「粘土鉱物に対する放射性物質の吸脱着機構解明と減容法の開発」報告書(2013).
- 8) 奥村雅彦，中村博樹，町田昌彦，（2013）鉱物とゼオライトにおけるセシウムの吸着挙動：第一原理計算から見るその微視的機構，表面科学，34(3) 135-142.

4.4 低結晶質粘土鉱物・非晶質物質における Cs 吸着特性脱着挙動の検討

4.4.1 研究報告の概要

低結晶質粘土鉱物・非晶質物質における Cs 吸着特性脱着挙動の検討を行うため、福島県浪江町の花崗岩の風化土壌と、天然品および合成品の低結晶質粘土鉱物・非晶質物質を用いて、塩化セシウムを用いた吸着試験および、吸着後に純水を用いた脱離試験を行った。

福島県浪江町の花崗岩風化土壌における Cs 吸着試験および脱離試験を行った。吸着試験では、0.01ppm の塩化セシウム濃度にて 83～93%の吸着率を示していたが、塩化セシウム濃度が高くなるにつれ、Cs 吸着率は減少していくものの、塩化セシウム濃度が 1000ppm でも、14～24%の吸着率を示しており、天然の土壌においても相当量の Cs を吸着することが可能であることが明らかとなった。また各塩化セシウム濃度における分配係数は塩化セシウム濃度が高くなるにつれ、減少していく傾向が確認された。そして吸着試験後に純水を添加して行った脱離試験の結果では、純水を用いた条件ではほとんど Cs は脱離しないことが明らかとなった。さらにシュウ酸を用いた溶脱試験の結果から、表層から下層に行くに従い、非晶質物質の量は減少し、Cs の溶脱率も減少する傾向が見られた。以上の結果から、天然土壌において、Cs を相当量吸着するとともに、純水ではあまり Cs は離脱せず、かつ非晶質物質にもある程度の量が吸着されていることが明らかとなった。

次に非晶質物質における Cs 吸脱着試験を行ったところ、天然アロフェンは 90%程度の吸着率であったが、合成品および天然ゼオライトにおいては、いずれも 98%以上の吸着率を示していた。そして純水における脱離試験においては、天然アロフェンが 5%程度の脱離率を示したが、合成品および天然ゼオライトは 2%以下の脱離率を示す結果となった。

以上の結果から、非晶質物質においても Cs を相当量吸着し、純水では溶け出さないほどの吸着力を有していることが明らかとなった。

4.4.2 実施報告の背景・目的

福島県の土壌において、放射性Csは粘土鉱物、中でも層状ケイ酸塩鉱物の雲母類の風化によって形成されるフレイド・エッジ・サイトに強く吸着されていると考えられている。その一方で、福島県では、安達太良山などの阿武隈山地の火山の噴火に起因する火山灰が降り積もり、火山灰が風化したものが土壌となっている場所も存在する¹⁾。火山灰の風化によってできた土壌には、アロフェンやイモゴライトの非晶質物質や低結晶性鉱物が含まれていることが多いが、これらの物質は反応性が高く、吸着特性に優れている可能性がある²⁾。アロフェン・イモゴライトは、層状ケイ酸塩鉱物ではないため四面体シートは存在しないが、中空構造の内側にはSi-OH基が突き出ており、これが解離すれば負電荷を発生させCsがある程度強い力で吸着される可能性があることから、これらの物質の内側がCsの吸着サイトとして存在する可能性がある³⁾。

またこの3年間に、様々な除染技術が開発されているが、化学処理(薬液処理)においては、シュウ酸を用いた効率的な Cs 溶出法が開発されている⁴⁾。シュウ酸は土壌における非晶質物質の定量の際に用いられる試薬であることから鑑みると、シュウ酸によってCsの溶出率が高い土壌は、非晶質物質を多く含む可能性もある。そして現在では、非晶質アルミニウムケイ酸塩によるCs吸着剤も開発されている⁵⁾。土壌の表層は、風化が進んでおり、その風化過程では土壌中の鉱物が溶解・析出することにより準安定相の非晶質物質が生成し、非晶質物質が多く含まれている可能性は高く、非晶質物質が現在の福島県の土壌におけるCsの吸着の一つの因子となっている可能性

は捨てることができない。

その一方で、過去においてアロフェンに関する Cs の吸着実験が行われている。津村らは、アロフェンはカオリナイトよりも多くの Cs を固定態として吸着すること、アロフェンおよびイモゴライトの含量が高い黒ボク土である盛岡土壌を薄層クロマトグラフィーの担体とし酢酸アンモニウム水溶液で Cs を展開した場合には一部の Cs は固定態として原点付近に強く残ること、同じ薄層プレートで Cs を 0.5M HCl で展開すると固定反応は見られないことを示している⁹⁾。この結果について、山口らはアロフェンおよびイモゴライトは、0.5 M HCl 程度の酸により溶解されることから、この黒ボク土中で Cs をある程度強く吸着していたのは(酢酸アンモニウムで抽出されない形態で Cs を吸着していたのは)アロフェンおよびイモゴライトである可能性があるとしている⁷⁾。それ以外にもいくつかのアロフェンの Cs 吸着に関しての実験が行われているが、非放射性の安定 Cs を大量に添加したりなど、今回の放射性 Cs を含む土壌のように、ごく微量の放射性セシウムのアロフェン・イモゴライトへの吸着に関する検討は行われていない。そしてこのアロフェン・イモゴライトの Cs 吸着に関する知見は、これらの物質を多量に含む黒ボク土から放射性 Cs を除去する際に、重要になるとされている。

以上の背景から、最終的には以下の 4 点を明らかにする必要があると考えられる。

- ① アロフェン・イモゴライトおよび非晶質アルミニウムケイ酸塩における Cs 吸脱着性能の把握
- ② 福島県の土壌における非晶質物質の定量
- ③ 福島県の土壌における非晶質物質における Cs 吸着量
- ④ 福島県の土壌における非晶質物質からの Cs 脱離の可能性

そして上記の結果により、福島県の土壌における非晶質物質と放射性セシウムの関係性を明らかにするとともに、仮置き場等における大量の汚染土壌の除染および減容化に結び付く知見を提供することを目的としている。

昨年度は、②福島県の土壌における非晶質物質の定量および、非晶質物質の Cs 吸着量に関しての大きな把握を目的とした検討を行った。

今年度は、①アロフェン・イモゴライトおよび非晶質アルミニウムケイ酸塩における Cs 吸脱着性能の把握、③福島県の土壌における非晶質物質における Cs 吸着量、④福島県の土壌における非晶質物質からの Cs 脱離の可能性について、安定 Cs を用いての大きな把握を目的とした実験を行い、非晶質物質における Cs の吸着および脱離について調査・実験を行う必要があるか否かについての検討を行った。

4.4.3 試験方法

4.4.3.1 Cs 吸脱着試験に用いた試料

今回の実験に際し、「③福島県の土壌における非晶質物質における Cs 吸着量」、「④福島県の土壌における非晶質物質からの Cs 脱離の可能性」については、福島県浪江町における花崗岩風化土壌において、表層付近・上層・中層・下層の 4 種類の土壌を用いた。図 4.4.1 にてその一部を示す。天然土壌においては、表層から 10cm 程度掘った、放射性 Cs を吸着していない試料を用いた。天然土壌における 4 種類の試料においては、相当量の水を含んでいたため、60℃にて 1 日乾燥後、篩によって乾式分級を行い 0.5mm 以下の試料を、実験に用いた。天然土壌 4 試料の粉末 X 線回折パターンを図 4.4.2 に示す。粉末 X 線回折パターンからは、花崗岩の風化土壌に見られる、石英、長石、角閃石の他に、粘土鉱物の回折パターンが確認された。

また非晶質物質が Cs を吸着するか否かの検討テーマである、「①アロフェン・イモゴライト

および非晶質アルミニウムケイ酸塩における Cs 吸脱着性能の把握」については、天然アロフェン(市販品)，合成アロフェン，合成イモゴライト，Si/Al モル比が 2，5，10 の 3 種類の合成非晶質アルミニウムケイ酸塩，比較試料として天然ゼオライト(福島県産モルデナイト)を用いた。

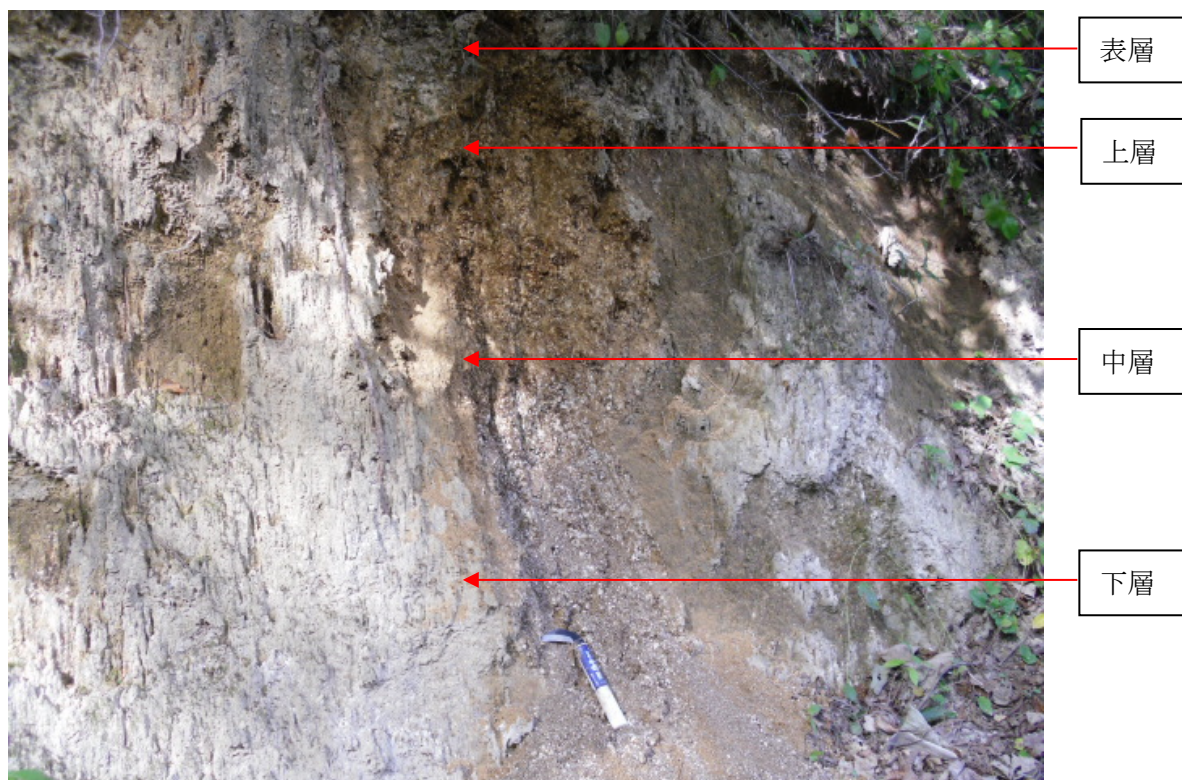


図 4.4.1 福島県浪江町における花崗岩風化土壌

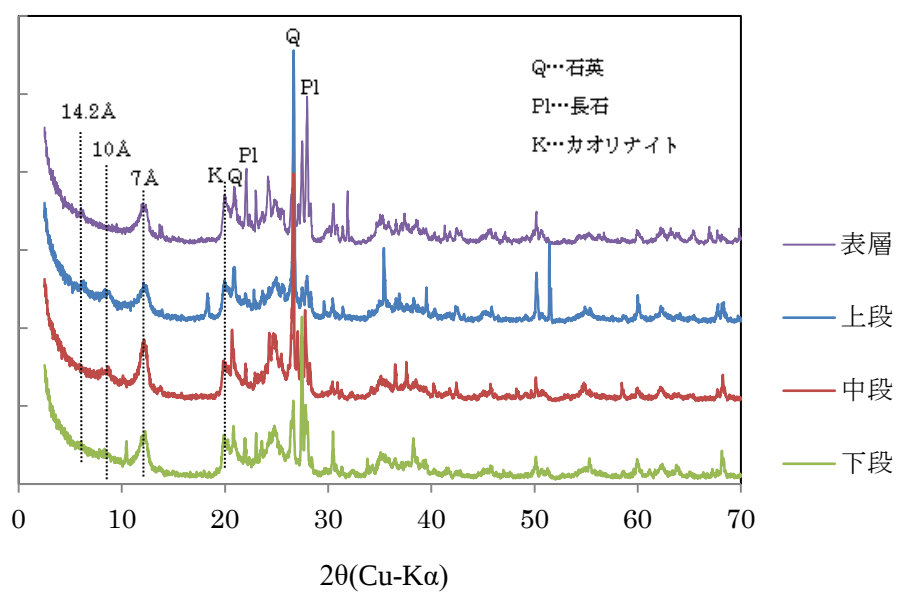


図 4.4.2 天然土壌 4 試料の粉末 X 線回折パターン

4.4.3.2 Cs 吸着実験方法

Cs の吸着試験においては、バッチ式の吸着実験により行い、物質・材料研究機構が公開している手順に従って吸着実験を行った⁸⁾。Cs 源としては塩化セシウム試薬を用いた。50mL 容量の遠沈管に、固体試料約 0.4g を量り取り、各濃度に調整した Cs 溶液 40mL を遠沈管に添加し試料を分散させた。このときの固液比は 1:100 の条件として行った。試料分散後、回転式ローターミックス 24 時間分散液を攪拌し、攪拌終了後、遠心分離後(3000r.p.m にて 5 分)、上澄みを孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターを用いて固液分離を行った。回収した溶液については、ICP-MS により Cs 濃度の分析を行った。Cs 吸着実験に用いた塩化セシウム濃度は、天然土壌試料においては、0.01, 0.1, 1, 10, 100, 1000ppm の 6 種類について、非晶質物質の Cs 吸脱着検討に用いた試料については、0.01ppm のみにて行った。

4.4.3.3 Cs 脱離実験方法

Cs の脱離試験においては、天然の環境を模擬し、吸着試験後の試料に純水を添加し、Cs が脱離するかどうかの検討を行った。4.4.3.2 の Cs 吸着実験において遠心分離後、可能な限りの溶液をピペット等で取り除き、残った溶液量については、ピペットで溶液を取り除いた際の重量から、空の遠沈管に約 0.4g の試料を添加した際の重量を差し引くことによって求めた。ピペットで溶液を取り除いた容器に、約 40mL の純水を加え試料を分散させた。試料分散後、回転式ローターミックス 24 時間分散液を攪拌し、攪拌終了後、遠心分離後(3000r.p.m にて 5 分)、上澄みを孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターを用いて固液分離を行った。回収した溶液については、ICP-MS により Cs 濃度の分析を行った。

4.4.3.4 非晶質物質の定量化

天然土壌 4 種類においては、非晶質物質の定量化を行うとともに、その際に溶出した Cs 量についての検討を行った。試料としては塩化セシウム 1ppm の濃度で吸着試験を行った試料について検討を行った。非晶質の定量化については、以下のような手順で溶出実験を行った。4.4.3.3 にて遠心分離後に可能な限り溶液を取り除いた遠沈管に、1 N のシュウ酸 40mL を用いて、テフロン容器に分散させた後、90℃で 12 時間反応させた。反応終了後、遠心分離後(3000r.p.m にて 5 分)、上澄みを孔径 0.45 μ m のメンブレンフィルターを用いて固液分離を行った。回収した固形分を 60℃で 1 日乾燥させ、重量減少量から非晶質物質の定量を行うとともに、回収した溶液について ICP-MS により Cs 濃度の分析を行うことにより、Cs 溶脱率を求めた。

4.4.4 実施研究の結果

4.4.4.1 天然土壌における Cs 吸脱着試験

福島県浪江町の花崗岩風化土壌における Cs 吸着試験における、Cs 吸着率を図 4.4.3 に示す。図 4.4.3 に示すように、0.01ppm の塩化セシウム濃度では 83~93%の吸着率を示していた。吸着試験における塩化セシウム濃度が高くなるにつれ、Cs 吸着率は減少していくが、塩化セシウム濃度が 1000ppm でも、14~24%の吸着率を示しており、天然の土壌においても相当量の Cs を吸着することが可能であることが明らかとなった。さらにこの吸着試験結果により、図 4.4.4 にて各塩化セシウム濃度における分配係数を示す。分配係数は塩化セシウム濃度が高くなるにつれ、減少していく傾向が確認された。

次に、吸着試験後の純水を添加して行った脱離試験の結果について、図 4.4.5 に示す。この際の脱離率については、吸着試験後わずかに残った溶液に含まれる Cs 量を差し引いた上で、脱離量を求めている。図 4.4.5 に示すように、純水を用いた条件ではほとんど Cs は脱離しないことが

明らかとなった。なお吸着時に 1ppm の塩化セシウムを用いたときにのみ、脱離率が 20%以上を超えるものがあったことについては、確認のため再度の試験を行うことが必要である。

そして、シュウ酸を用いた溶脱試験の結果によって求められる、非晶質含有率と Cs 溶脱率を図 4.4.6 に示す。図 4.4.6 に示すように、表層から下層に行くに従い、非晶質物質の量は減少し、Cs の溶脱率も減少する傾向が見られた。

以上の結果から、天然土壌において、Cs を相当量吸着するとともに、純水ではあまり Cs は脱離せず、かつ非晶質物質にもある程度の量が吸着されていることが明らかとなった。

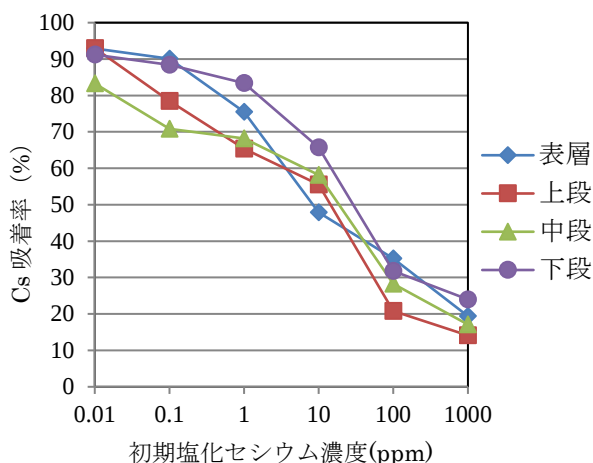


図 4.4.3 風化花崗岩における Cs 吸着率

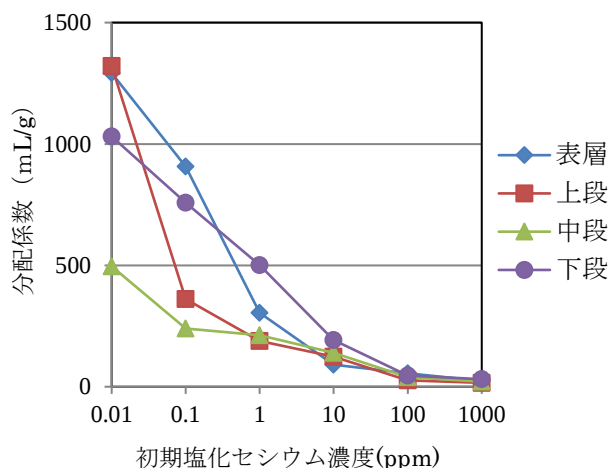


図 4.4.4 風化花崗岩における Cs 分配係数

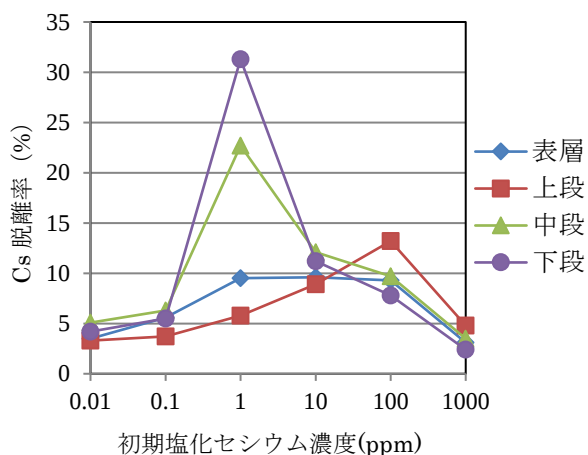


図 4.4.5 風化花崗岩における Cs 脱離率

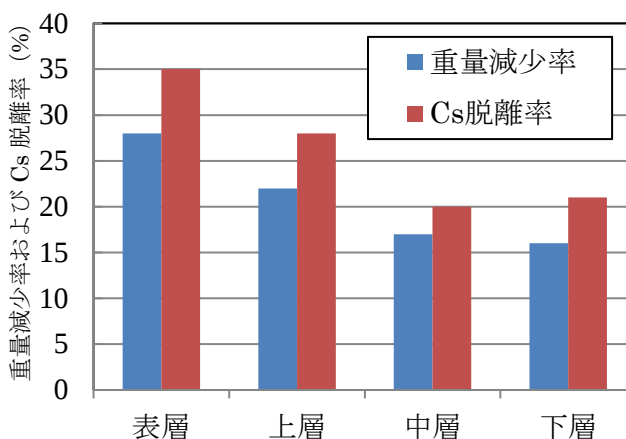


図 4.4.6 シュウ酸による Cs 溶脱試験結果

4.4.4.2 非晶質物質における Cs 吸脱着試験

天然アロフェン(市販品), 合成アロフェン, 合成イモゴライト, Si/Al モル比が 2, 5, 10 の 3 種類の合成非晶質アルミニウムケイ酸塩, 比較試料として天然ゼオライトにおいて、塩化セシウム濃度 0.01ppm にて行った際の Cs 吸着率および、吸着試験後純水に脱離試験を行った際の Cs 脱離脱率を表 4.4.1 に示す。表 4.4.1 に示すように、天然アロフェンは 90%程度の吸着率であったが、合成品および天然ゼオライトにおいては、いずれも 98%以上の吸着率を示していた。そして純水における脱離試験においては、天然アロフェンが 5%程度の脱離率を示したが、合成品および天

然ゼオライトは2%以下の脱離率を示す結果となった。

試料名	Cs 吸着率(%)	Cs 脱離率(%)
天然アロフェン	91.0	4.8
合成アロフェン	99.2	0.9
合成イモゴライト	98.7	1.1
合成非晶質アルミニウムケイ酸塩 (Si/Al=2)	99.9	0.8
合成非晶質アルミニウムケイ酸塩 (Si/Al=5)	100.0	0.0
合成非晶質アルミニウムケイ酸塩 (Si/Al=10)	99.6	0.9
天然ゼオライト	100.0	0.0

表 4.4.1 各種非晶質物質および低結晶性物質と天然ゼオライトの Cs 吸着率および脱離率

4.4.5 実施研究のまとめ

福島県浪江町の花崗岩風化土壌における Cs 吸着試験および脱離試験を行った。吸着試験では、0.01ppm の塩化セシウム濃度にて 83～93%の吸着率を示していたが、塩化セシウム濃度が高くなるにつれ、Cs 吸着率は減少していくものの、塩化セシウム濃度が 1000ppm でも、14～24%の吸着率を示しており、天然の土壌においても相当量の Cs を吸着することが可能であることが明らかとなった。また各塩化セシウム濃度における分配係数は塩化セシウム濃度が高くなるにつれ、減少していく傾向が確認された。そして吸着試験後に純水を添加して行った脱離試験の結果では、純水を用いた条件ではほとんど Cs は脱離しないことが明らかとなった。さらにシュウ酸を用いた溶脱試験の結果から、表層から下層に行くに従い、非晶質物質の量は減少し、Cs の溶脱率も減少する傾向が見られた。以上の結果から、天然土壌において、Cs を相当量吸着するとともに、純水ではあまり Cs は離脱せず、かつ非晶質物質にもある程度の量が吸着されていることが明らかとなった。

次に非晶質物質における Cs 吸脱着試験を行ったところ、天然アロフェンは 90%程度の吸着率であったが、合成品および天然ゼオライトにおいては、いずれも 98%以上の吸着率を示していた。そして純水における脱離試験においては、天然アロフェンが 5%程度の脱離率を示したが、合成品および天然ゼオライトは 2%以下の脱離率を示す結果となった。

以上の結果から、非晶質物質においても Cs を相当量吸着し、純水では溶け出さないほどの吸着力を有していることが明らかとなった。

4.4.6 今後の課題

今回の試験結果により、大雑把ではあるものの非晶質物質が土壌における Cs 吸着に関わっている可能性があることが明らかとなったが、Cs 吸着および脱離のしやすさなど、層状粘土鉱物で行われているほど、詳細な検討がなされていない。また今回は塩化セシウムを用いての実験であり、実際の低濃度での条件下での検討が行われていない。実土壌における非晶質物質の放射性 Cs 吸着に関してのデータを取得するとともに、低結晶性粘土鉱物および非晶質物質において分配係数を含めた低濃度から高濃度でまでの実験データを取得し、非晶質物質がどこまで天然土壌における Cs 吸着に関わっているかの結論を出す必要がある。

4.4.7 参考文献

- 1) 三枝正彦, 松山信彦, 阿部篤郎 (1993) 東北地方におけるアロフェン質黒ボク土と非アロフェン質黒ボク土の分布。 日本土壤肥科学雑誌, 64, 423-430
- 2) 鈴木正哉 (2012) アロフェン・イモゴライトの合成と応用, 粘土科学, 50, 81-87。
- 3) 粘土ハンドブック第3版 (2009) pp88-92。 技報堂出版。
- 4) 平成 23 年度「除染技術実証試験事業」概要 (2012) 原子力委員会, 18-19, <http://www.aec.go.jp/jicst/NC/iinkai/teirei/siryo2012/siryo07/siryo1-2.pdf>
- 5) 末益匠, 鈴木正哉, 犬飼恵一, 前田雅喜, 月村勝宏, 片元勉 (2011) Cs 吸着能を持つ非晶質アルミニウムケイ酸塩の開発とその吸着特性, 粘土科学討論会講演要旨集第 55 号, 80-81。
- 6) 津村昭人, 駒村美佐子, 小林宏信 (1984) 土壌及び土壌- 植物系における放射性ストロンチウムとセシウムの挙動に関する研究, 農業技術研究所報告B, 36, 57-113。
- 7) 山口紀子, 高田裕介, 林健太郎, 石川覚, 倉俣正人, 江口定夫, 吉川省子, 坂口敦, 朝田景, 和穎朗太, 牧野知之, 赤羽幾子, 平舘俊太郎 (2012) 土壌-植物系における放射性セシウムの挙動とその変動要因, 農業環境技術研究所報告, 31, 75-129。
- 8) (独)物質・材料研究機構 物質・材料データベース. <http://reads.nims.go.jp/>

5 粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチ

5.1 第1原理ナノシミュレーションを用いた Cs 汚染土壌問題への取り組み

5.1.1 研究報告の概要

汚染土壌中での放射性イオンの振る舞いの解明を目指し、様々な膨潤状態にある粘土鉱物の第1原理ナノシミュレーションを行った。層間イオンや層間水分子の化学ポテンシャルによるバーミキュライトの膨潤状態の違いを調べたところ、Cs イオンを層間に含むバーミキュライトでは、水分子の化学ポテンシャルの広い範囲で、非膨潤な領域が存在することが明らかになった。また、層間イオンが Mg イオンの場合には、そのような化学ポテンシャルの領域においても膨潤状態が安定である結果が得られた。これらの結果から、例えば、汚染前に膨潤状態にあった Mg-バーミキュライトの層間 Mg イオンが何等かの過程を経て Cs イオンに置換された場合、最終的には、層間の水分子も排出され、無水 Cs-バーミキュライトが安定相として形成される可能性が示唆される。

5.1.2 実施報告の背景・目的

本研究では、第1原理ナノシミュレーションを用いた放射性セシウムの土壌中での振る舞いの解明を目指している。第1原理ナノシミュレーションは、基本的に実験パラメータにフィットする要素を持たず、原子・イオン芯は古典的な運動をする系として、また、電子系は量子論的な取り扱いが必要な系として、大量の計算リソースを消費しながら、系全体の時間発展を眺める手法である。第1原理ナノシミュレーションからは、化学結合状態などを含めた多くの有益な情報を引き出すことが可能であるが、汚染土壌を対象とした場合、そこで起こる現象全体をそのままシミュレーションすることは計算リソースの様々な制約により困難なこと多い。以下では、汚染土壌を粘土鉱物と水（水分子）から形成される系と見做す大胆な近似を行い、組成も理想化したモデルを考える。さらに周期的境界条件を課した上、シミュレーションユニットセル中の原子数も～100 程度(多くとも 500 程度)に限定されるモデル系となる。したがって、シミュレーションによる結果は、計算の数値的誤差以前に、本質的に実験測定結果と異なるものを見たものであると考えるべきであり、一見、結果がよく一致した場合においても、大胆な近似を認めた上での結果の比較であることを常に考慮しておかなければならない。そのため、計算結果が信頼に足るものであるかどうか、前提条件に誤りはないかなどを逐次確認していく必要があり、前回の報告や発表論文では、粘土鉱物の典型である無水層状珪酸塩（雲母）を対象として基本的な確認を行った（粘土鉱物単体のアルミニウムアボイダンスや熱力学的パラメータの再現など）^{1,2)}。

本年度は対象となる汚染土壌系が水を含んでいることに注目し、Cs イオンが層間サイトのイオンと交換した場合に、層間イオンの周辺に存在する水分子がどのような振る舞いをするのかを調べることにした。水分子は小さな中性分子ではあるが、大きな双極子モーメントをもっているため、単純なイオンや粒子とは異なる性質を示すが広く知られている。これまでの観測事実から、一般に層電荷の大きな雲母系では水分子は層間に存在しにくく、層電荷のより小さなバーミキュライトでは限定的に存在

でき（1～2層程度の限定膨潤）、また、さらに層電荷の小さなモンモリロナイト等では数層の水分子層（無限膨潤）が形成されることが知られている³⁾。一方で、層間イオンが Na や Mg の場合は膨潤し、K イオンでは膨潤しにくい傾向があるということも知られている³⁾。

このような性質を再現するための計算モデルの構築を考える際、層間イオンの数は、その合計の価数が層電荷と一致するような密度で存在するという条件で考慮できるが、層間水分子の数は、水分子が中性であるためにこの制約を受けず、簡単には決めることができないという問題が生じる。層間水分子の数が層電荷と層間イオンの種類と関連していることは、上述の傾向から容易に想像がつくが、その詳細が明らかではないため、どのような（膨潤）系が実際の汚染土壌を表す良いモデルとしてシミュレーションで追跡すべきかが不明なままである。これは1つ1つのモデルに多大な計算コストをかけなければならない第一原理シミュレーションにおいては重要な問題である。加えて、粘土鉱物の置かれた影響、すなわち、「湿度」が大きく層間水分子数に影響することも考慮しなければならない（例えば、外界を真空とした場合、層間水分子のほとんどは粘土鉱物外に放出されてしまうだろう）。今回は、この影響については、水分子の化学ポテンシャルで単純化して取り扱うこととした。注目するのはこの化学ポテンシャルの変化（水環境の変化）と層間イオンの種類（Cs イオンによる置換前後）の違いにより膨潤するか否か、その時の層間イオンの構造などである。

5.1.3 計算方法

計算対象を X-バーミキュライト（X=Na/K/Cs/Mg/Ca/Sr; 粘土層は Mg の 3 八面体と Si/Al の四面体で構成される）とし、シミュレーションセルには、2 ユニットセル[粘土鉱物層 80 原子以上程度、水分子は 0 個から 16 個（2 層膨潤程度）]を設定した周期的境界条件もつバルクモデルを用いて、第 1 原理ナノシミュレーションを実行する（本稿の執筆段階では Cs/Mg-バーミキュライトの計算のみが終了している）。

擬ポテンシャル法に基づく第 1 原理分子動力学（MD）シミュレーションには GPL の「CP2K」プログラム⁴⁾を用いた（交換相関汎関数：PBE，カットオフエネルギー：600Ry）。各原子の初期配置決定後、直近の安定構造に向けた構造最適化を行い、約 2ps で昇温平衡化（アニール）後、定圧/定温～1bar/500K (NpT アンサンブル)で 10 ps の統計をとった。シミュレーションの温度が室温に比べて高温であるのは、シミュレーションセルが小さいことで周期的境界条件の影響が強く出過ぎないようにしたためである⁵⁾。

膨潤するかしないかは、膨潤前後のエネルギー差（ E_{swell} ;膨潤エネルギー）で調べることができる。

$$E_{\text{swell}} = E(\text{X-Verm} + n\text{H}_2\text{O}) - n \cdot \mu_{\text{H}_2\text{O}} - E(\text{X-Verm}) \quad \dots \quad (5.1)$$

ここで、

$E(\text{X-Verm} + n\text{H}_2\text{O})$: 水分子 n 個を含む X-バーミキュライトのエネルギー
 $E(\text{X-Verm})$: 無水の X-Verm のエネルギー

n : 層間に含まれる水分子数
 $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$: 水分子の化学ポテンシャル（外部パラメータ）

である。水分子の化学ポテンシャル（ $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ ）は外部パラメータであるが、水分子が凝集した状態（いわゆる「水」）のモデル計算を行い、そこで得たアンサンブルエネルギー値を（仮の）原点（0）とすることができる。

5.1.4 結果

図 5.1.1 に Cs-バーミキュライトと Mg-バーミキュライトの膨潤エネルギーと水分子の化学ポテンシャルの関係（膨潤相図）を示す。式（5.1）に示された通り、負の傾斜が大きい程、水分子を多く含むモデルの結果となっている。水の化学ポテンシャルの解釈については、水分子の様々な状況をこの 1 パラメータに（ある意味で）抽象化しているので、現実との簡単な対応づけはできないが、 $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 0$ では外界が理想水分子で埋め尽くされている状況、マイナス値の場合は、水分子が希薄な状態になっているとイメージできる（すなわち $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow -\infty$ で水分子については真空状態）。

図 5.1.1 より、水分子化学ポテンシャルの広い範囲で Cs-バーミキュライトは膨潤しない方が安定であることがわかる（膨潤するには正のエネルギーが必要となる）。一方、Mg-バーミキュライトでは、非膨潤状態が不安定で膨潤していた方が安定な領域が広くなっている。 $\mu_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow -\infty$ まで外挿すれば（真空状態になれば）、Cs-バーミキュライトも Mg-バーミキュライトも非膨潤状態が安定であり、逆に水分子の凝集体が接しているような状態（バーミキュライトが水に浸されているような状態）では、どちらも膨潤するという至極当然の結果である。ここで示された計算結果が正しいとすれば、その中間状態での振る舞いは層間イオンの種類によって差が生じることになる。図 5.1.1 が示しているのは、例えば、汚染前に想定される膨潤状態にあった Mg-バーミキュライトの層間 Mg イオンが、何等かの過程（Cs/Mg の交換過程）を経て Cs イオンに置換された場合、最終的には、層間の水分子も排出され、無水 Cs-バーミキュライトが安定相として形成される可能性があるということである。

無水 Cs-バーミキュライトの Cs 周辺の局所構造は、Cs-マイカにおける局所構造と同様（O の 12 配位）であり、強い結合の存在が示唆される。したがって、一度このサイトに落ち着いた Cs イオンの交換反応は行われにくくなる可能性（Cs イオンのバーミキュライトによる固定）も一見あるように思える。しかし、Cs イオンの層間における密度は、マイカの場合よりも小さくなっており、層間イオンを挟んだ 2:1 粘土層同士の結合が全体として弱くなっている可能性もある。また無水状態であれば 2 次元的に空隙（ボイド）が存在することになる。この空間を水分子が埋めた方が安定であるのか、ボイドのままが安定であるのかは、水分子の化学ポテンシャル（粘土が置かれた環境）が決めることになる。ボイドに関しては、それが存在することで 2 次元的なイオンや水の拡散に影響し、ひいてはイオン交換の促進にも寄与する可能性もある。今後は、本研究のような平衡状態を仮定した統計をとるシミュレーションだけでなく、層内の拡散過程まで想定したシミュレーションも必要になってくるとと思われる。

5.1.5 まとめ

第1原理ナノシミュレーションを用いて、Cs-バーミキュライトとMg-バーミキュライトの膨潤特性を調べた結果、Cs-バーミキュライトはMg-バーミキュライトに比べて膨潤しにくいことが明らかとなった。この結果から、汚染前の膨潤Mg-バーミキュライトにおいて、層間Mgイオンが、Csイオンと置換された場合、最終的には層間の水分子も排出され、無水Cs-バーミキュライトが安定相として形成される可能性が示唆される。

5.1.6 今後の課題

本研究では、第1原理MDを行うために大胆に近似されたモデルを用いて、平衡状態（無限時間経過後の状態）のみをターゲットにして計算をすすめた。しかし現実の系においては、平衡状態に到達するまでの時間が、粒子種ごとに異なる可能性も十分にありうる。たとえば、拡散速度や拡散に伴うバリアの大きさが粒子種毎（ここでは水分子やCs, K, Mg, Ca,...などのイオンを想定）に異なる、即ち、それぞれが再分配され平衡に達する時間が異なる可能性もあり得ること、現実には平衡状態というのは達成されない可能性も高いことなどを想定すると、非平衡な状態を考慮した計算研究を展開しなければならないかもしれない。

また、微量のCs吸着状態を明らかにすることも重要な課題である。そのようなサイトは、状態数の多い層間交換サイトではなく、状態数の少ない「レア」な吸着サイトで、かつ強力にCsイオンなどを捕獲してしまうサイト（表面やその近傍、もしくはバルク中の欠陥サイトかもしれない）を第一に探索しなければならないが、加えて、状態数の多い層間サイトの吸着においても、準安定状態にある数少ない吸着状態としてその可能性を議論する必要がある（有限温度では準安定状態も許され、局所的に準安定な状態から安定状態に落ちるためのバリアが大きい場合も否定できない）。さらに、本研究でも少し触れたが、層間のボイド（水の化学ポテンシャル依存）や層間イオンの密度（層間イオンの価数や層電荷依存）について焦点を絞った理論計算も重要な情報を提供してくれる可能性がある。この計算により、層間2次元構造内（つまり粘土鉱物内で）で、Csが拡散しやすいのか、そうでないのかについての知見も得られ、実験観察条件や試料調整の難しさから未だに明らかになっていないマクロな視点からのCsイオンの居場所についての議論（バルク内深くにまで浸透するのか、表面近傍にしか吸着しないのかについての議論）に貢献できる可能性がある。今後の重要な課題としていきたい。

5.1.7 参考文献

- 1) S. Suehara, H. Yamada, T. Sasaki (2012) Virtual-crystal approach to aluminum-avoidance materials: A first-principles density-functional calculation of micas. *Phys. Rev. B* **85**, 224203/1-6.
- 2) S. Suehara, H. Yamada (2013) Cesium stability in a typical mica structure in dry and wet environments from first principles, *Geochim. Cosmochim. Acta* **109**, 62-73.
- 3) 日本粘土学会(2009) 粘土ハンドブック, 第3版

4) CP2K (ver.2.4.0) <http://www.cp2k.org>

5) 小さいセルモデルでは配置の自由度が低く凍ってしまう可能性があるのですが、シミュレーションの温度を不本意ながら高めに設定して、水分子の流動性を確保するようなことも行われる（モデル計算が一筋縄ではいかないことの良い例といえる）。例えば P. H.-L. Sit, N. Marzari, J. Chem. Phys. 122, 204510(2005).

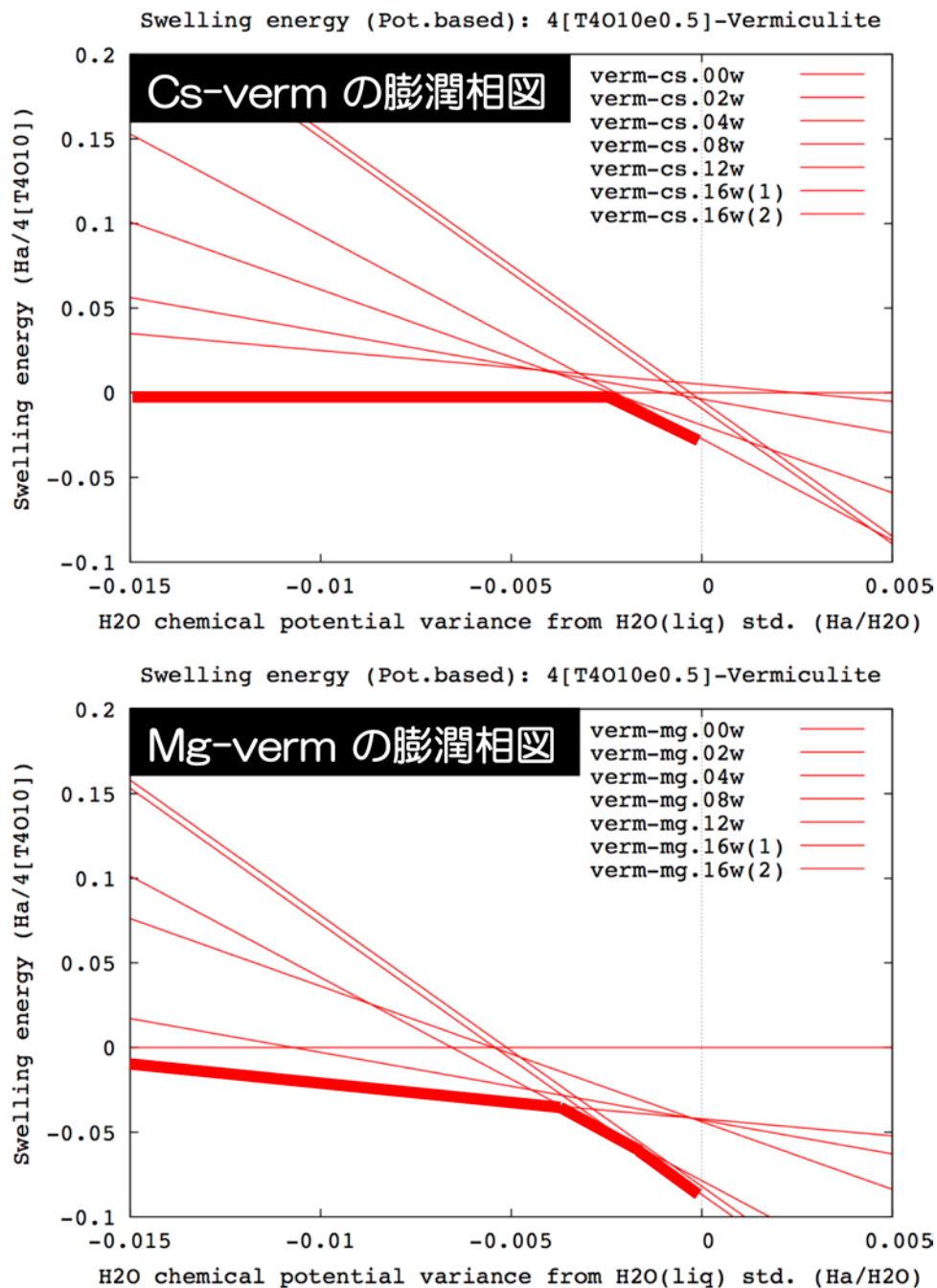


図 5.1.1 Cs/Mg-バーミキュライトの膨潤特性

6. 1 河岸堆積物の放射性 Cs 含量とその垂直分布に関する測定事例

6. 1. 1 研究報告の概要

地表面に沈着した放射性 Cs は土壌粒子に固定され、放射性 Cs 単独ではほとんど移動しない。しかし、土壌粒子そのものが土壌浸食により動く場合には放射性 Cs も土壌に保持されたまま移動する。河川では水に懸濁または分散した土壌粒子が水と共に移動し、水の流れが停滞すると土壌粒子は沈降、堆積する。本研究では福島県南部から中通りと宮城県南部を通過し、太平洋に至る阿武隈川の支流の移川と福島県会津盆地、新潟県中部通過して日本海に至る阿賀野川河口部で河岸堆積物を層別に採取し、放射性 Cs 含量、粘土含量などを分析した。その結果、砂質な層より泥質な層の放射性 Cs 含量が多い傾向であり、粘土サイズの粒子が放射性 Cs を運搬する大きな役割をすると解釈された。土壌の放射性 Cs 含量を粘土含量で除し、粘土当たりの放射性 Cs 含量を試算すると、その値は 2011 年末頃までではあるが、概ね減少傾向であった。その一方、風化した砂サイズの雲母粒子の一部にも放射性 Cs が観測され、これもその運搬者になることがあると見られた。移川ダム堆積物の粘土画分にはバーミキュライト、雲母粘土鉱物、カオリン鉱物が含まれるが、スメクタイトがほとんど含まれず、阿武隈山地の水田土壌と類似した。これに対して、阿賀野川堆積物には各種粘土鉱物の中にスメクタイトも含まれていた。バーミキュライト、雲母粘土鉱物は放射性 Cs を固定し、農作物への移行抑制に寄与していると推察される。

6. 1. 2 実施報告の背景・目的

2011 年 3 月 11 日の東北地方太平洋沖地震と大津波に続く東京電力福島第 1 原子力発電所の事故で多量の放射性物質が環境中に放出された。その放射性物質の中で土壌に降下した放射性 Cs による汚染は今後も長く続き、住民の生活と農業に様々な被害を与えている。Cs は土壌に強く保持される性質を持つが、土壌自身が動く場合にはその土壌粒子に保持された状態で放射性 Cs も移動する。

ここでは福島県西部から新潟県を横切って日本海に注ぐ阿賀野川と福島県阿武隈山地から流下し、阿武隈川に合流する移川において川岸堆積物中の放射性 Cs 濃度と同堆積物の性質との関係を検討した。

6. 1. 3 試験方法

・試料採取と調製

新潟県阿賀野川河口域で 3 カ所（横雲橋河岸：OUT, 2011 年 12 月 28 日、沢海：SUT, 浄水場上河岸：JJT, 2012 年 4 月 7 日）と福島県阿武隈川の支流の一つである移川のダムにおいて 1 カ所（UGD, 2011 年 12 月 24 日）およびその近傍の川岸土壌 1 断面（UGS, UGD と同日）から堆積物及び土壌試料を採取した。採取地点での堆積物表面の高さは採取時点での水面から OUT で約 1m, SUT で約 2m, JJT で約 70cm, UGD で約 1.5m, UGS で約 3m と地点により異なる。UGS 以外の河岸堆積物は採取時の水面より増水した時に堆積したものである。OUT, SUT, UGD の堆積物には砂質の層と泥質の層が入り組んでいた。OUT はその堆積物の代表的地点、SUT と JJT はサーベイメータで空間線量の高い堆積物、UGD はその地点の堆積物を代表し、かつ、採取しやすい地点、UGS は UGD に近いダム湖岸の土壌断面として選択した。風乾後軽く粉砕し、2mm の篩を通過させた。UGS 以外は大部分が 2mm の篩を通過した。UGS の A, Bw, C 層は礫がそれぞれ 30, 35, 55%と多かった。



図 6.1.1. 試料採取地点の略図.

により粘土鉱物組成を検討した。

さらに、放射性 Cs 濃度の高い UGD 8 層目の未脱鉄粘土懸濁液風乾物断片および $>0.2 \text{ mm}$ 画分の砂粒子の発する放射線のイメージングプレートによる検出を試みた。

6.1.4 実施研究の結果

(1) 堆積物中における放射性 Cs の垂直分布

UGD(図 6.1.2)は阿武隈川の東側にあり、事故を起こした原発側に近く、堆積物の放射性 Cs 含量は阿賀野川の堆積物より高い値であった。試料採取時に第 8 層は水面下まで続いて



粘土含量 放射性Cs含量

1,	16%	5200 Bq kg ⁻¹
2,	1.4%	820 Bq kg ⁻¹
3,	6.6%	3300 Bq kg ⁻¹
4,	4.6%	1700 Bq kg ⁻¹
5,	0.4%	520 Bq kg ⁻¹
6,	0.7%	1900 Bq kg ⁻¹
7,	15%	30000 Bq kg ⁻¹
8,	22%	61000 Bq kg ⁻¹

図 6.1.2. UGD における粘土含量及び放射性 Cs 含量の垂直分布.

・ 試料の分析

試料の放射性 Cs 含量は市販の U8 容器に高さ 12mm まで詰め、Ge 半導体検出器で測定した。試料の粘土含量は生土を秤取し、過酸化水素による有機物分解、希 NaOH による pH10 への調整後ピペット法により測定した。その後、分散懸濁液からサイフォンで $2 \mu\text{m}$ 以下の画分を採取し、脱鉄処理後、Mg 飽和、Mg 飽和-グリセリン処理、K 飽和、K 飽和 300°C 加熱、K 飽和 550°C 加熱試料を調製し、X 線回折

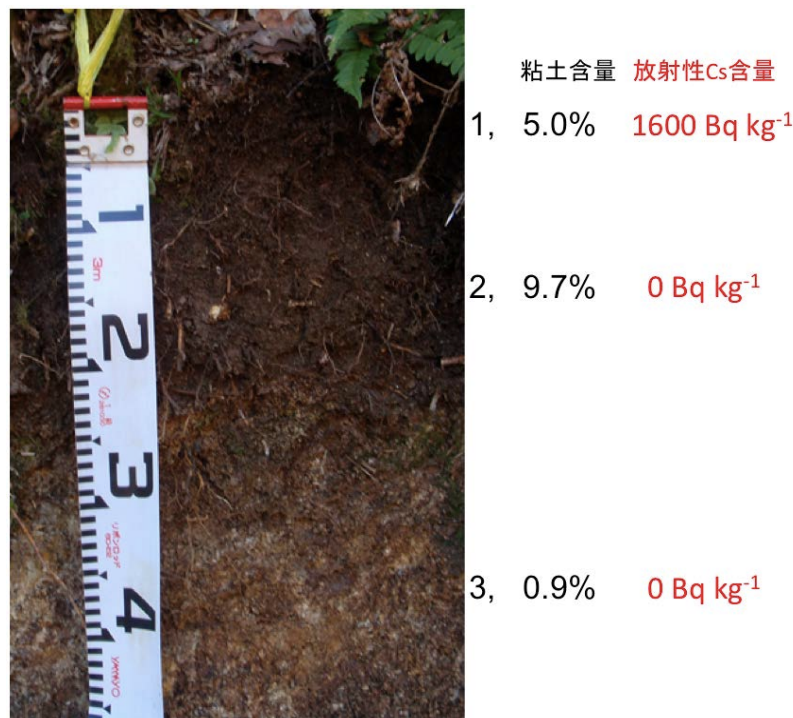


図 6.1.3 UGS（UGD の上部）における粘土含量と放射性 Cs 含量の垂直分布

おり、試料採取はその下の放射性 Cs を含まない層まで至らなかった。UGS（図 6.1.3）は移川内部の堆積物と比較するためにさらに上部の河岸に位置する。この断面は花崗岩の風化によりできた礫の多い土壌（褐色森林土）断面で、河岸をねじり鎌で削って試料を採取した。この場合は空中から放射性 Cs が沈着したと見られる。最上部にのみ放射性 Cs が検出され、最上層の粘土含量は 5%と多くなく、透水性も良好と見られるが、放射性 Cs はさらにその下の層へは移動しておらず、第 2 層目以下には検出されなかった。後述のようにこの土壌に含まれる粘土～砂サイズにわたる雲母風化物が放射性 Cs を固定し、その下方移動を止めていると推測される。UGS における放射性 Cs の垂直分布は下層に放射性 Cs 含量の高い層がある UGD などとは異なる。

堆積物断面をさらに詳細に見ると UGD 第 5 層と第 6 層は薄い砂の層が積み重なっているが、まとめて連続した厚い砂質の層とも扱える。土壌試料採取の常法により厚い層は二分して分析するので、ここでは第 5 層と第 6 層に分けて採取した。第 7 層、第 8 層も泥質な層で、詳細に見ると薄い層の集まりでもある。しかしその薄い層は不規則で、横方向の連続性が乏しい場合もあり、厚い泥層を二分する形で第 7 層、第 8 層とした（図 6.1.2）。OUT における第 2 層、第 3 層も同じ扱いである。分析の結果、これらの区分した二つの土層は粘土含量、放射性 Cs 含量とも互いに異なり、さらに細かい変化も内包しているが、その細部には踏み込んでいない。

UGD（図 6.1.2）、OUT（図 6.1.4）、SUT（図 6.1.5 右）では砂質な層と泥質な層が分離し、流速の大きな変動を伴って堆積したと見られた。これらの放射性 Cs 含量は、砂質な層より泥質な層で多い傾向であった。従って、粘土サイズの粒子が放射性 Cs を吸着したまま運搬する大きな役割をすると見られる。

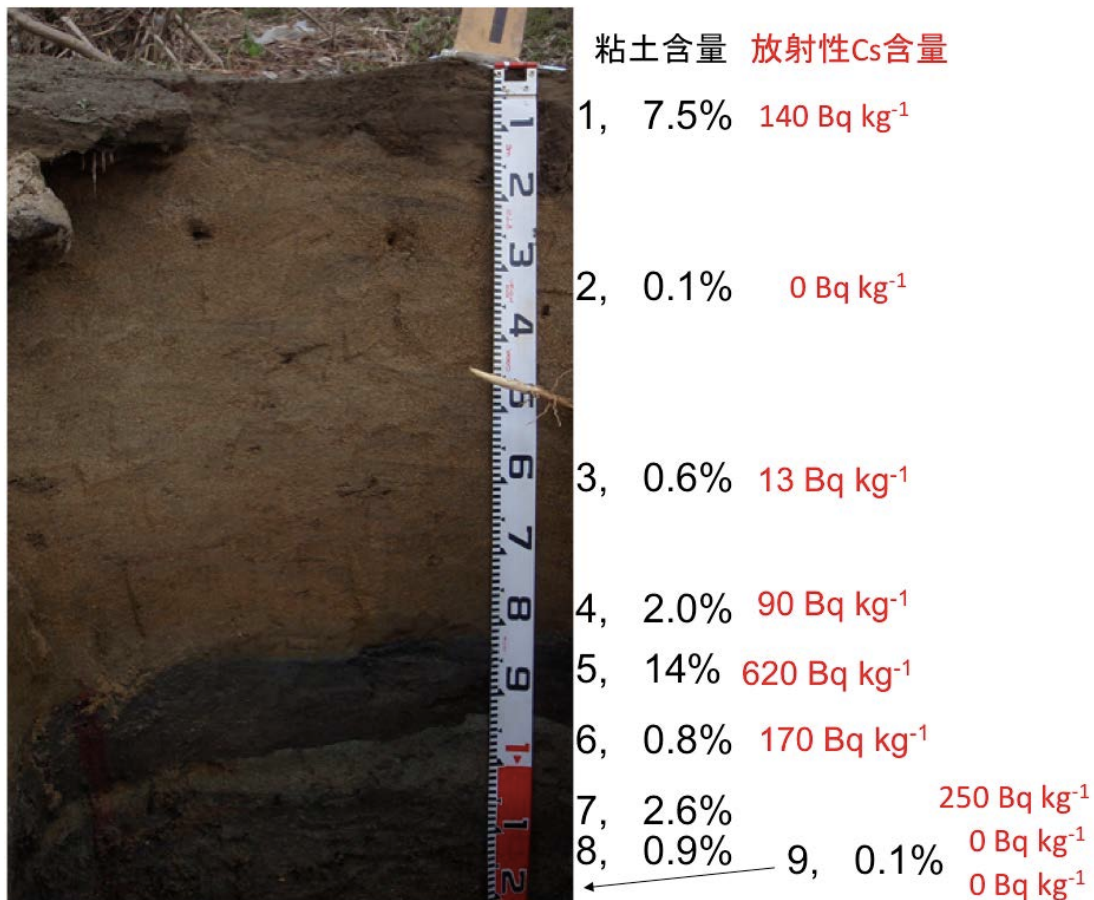


図 6.1.4. OUT における粘土含量及び放射性 Cs 含量の垂直分布.

OUT の第 8、9 層には放射性 Cs がほとんど検出されなかった。SUT-3 層以下の層、JJT-3 層、JJT-4 層の放射性 Cs 含量もほとんど検出されないか、または極めて少なかった。これらの層は原発事故以前の堆積物である可能性が高い。しかし、SUT-3 層、SUT-3_2 層 JJT-3 層にはごくわずかながら放射性 Cs が検出された。これらの層は酸化的で生物活動による



図 6.1.5 SUT (左) と JJT (右) の粘土含量と放射性 Cs 含量の垂直分布.

管状孔隙が認められた。そのような孔隙を通じて、SUT2_2 層、JJT-2 層の堆積時に放射性 Cs を含む懸濁物が入り込んだ可能性が考えられる。

（２）粘土あたりの放射性 Cs 含量

河岸堆積物の内、特に UGD と OUT は放射性 Cs を含む層が厚く、粘土含量の大きく異なる層を含む。そこで次に、粘土画分における放射性 Cs 濃度はどのようになっているか検討した。そのために、2mm 以下の風乾細土としての放射性 Cs 濃度を粘土含量（腐植含量を無視して粘土%を g kg^{-1} に変換し、風乾細土当たりの放射性 Cs 濃度を粘土含量で割った）あたりの放射性 Cs 濃度を試算し、その結果を図 6.1.6 と図 6.1.7 に示した。

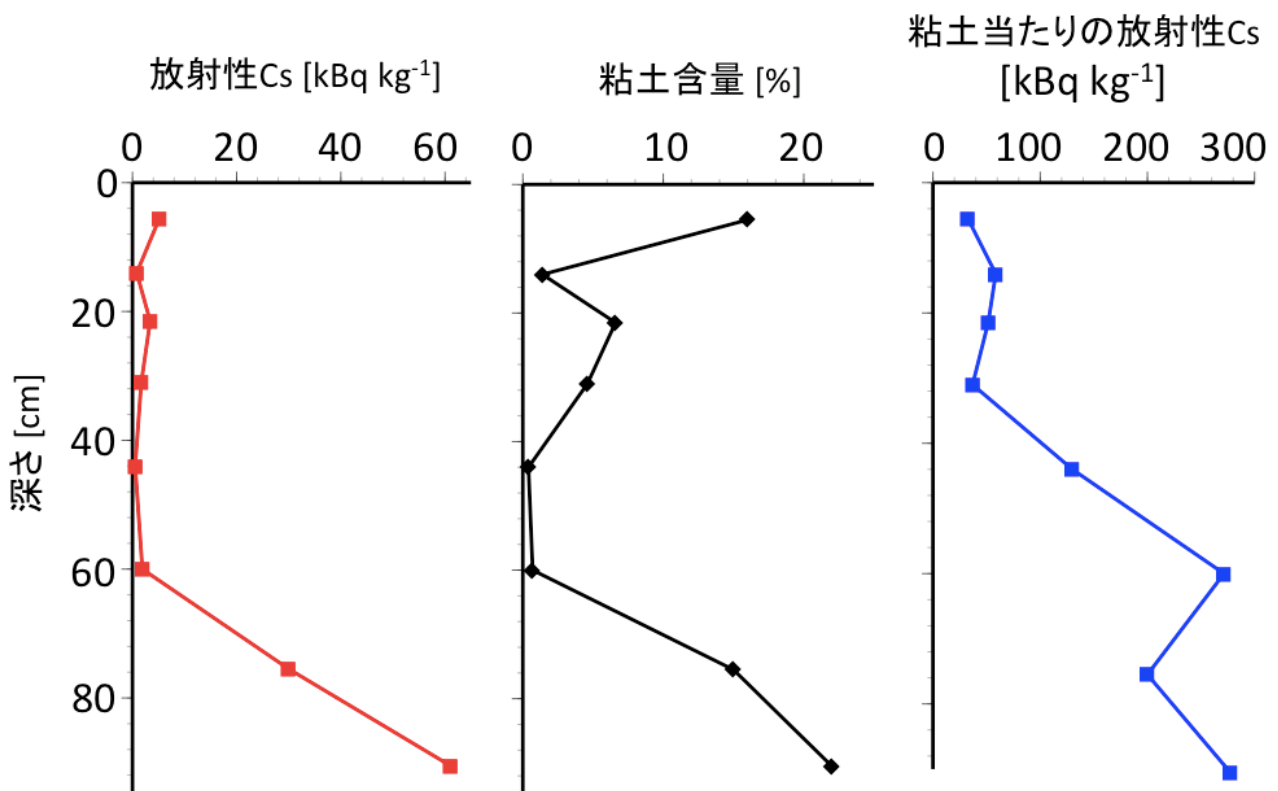


図 6.1.6 UGD における風乾細土（左）中および粘土あたりの放射性 Cs 濃度（右）

粘土あたりの放射性 Cs 濃度は粘土含量があまり高くないため、風乾細土の 5 倍以上の高い値となった。その高い値は粘土含量のあまり高くない第 6 層においても高い値を示し、この付近まで粘土としては同程度の放射性 Cs 濃度であった。しかし、その値は 2011 年末までの期間では、大まかに見るなら減少傾向であり、特に濃度の高い粘土の移動-堆積は収束しつつあったと見られる。UGD はこの試料採取の後、ダム湖に水が貯められ、水没した。

同じ試算を OUT についても行い、図 6.1.7 に示した。OUT の放射性 Cs 濃度は UGD より一桁以上低い、粘土あたりとしてみれば低い値ではない。風乾細土あたりでは第 5 層に放射性 Cs 濃度の極大があったが、粘土あたりに換算すると第 6 層に極大があった。その値は 2 万 Bq kg^{-1} をわずかに越える。報道¹⁾によれば、阿賀野川浄水場では 2012 年 8 月 24～30 日に採取した発生土（浄水処理は 2010 年 12 月～2011 年 5 月に行われた）から、最大 35400 Bq kg^{-1} の放射性 Cs が検出された。浄水場発生土の粒度は粘

土サイズの細かいものであるとすれば、OUTの粘土あたりの放射性Cs濃度の極大値が浄水場発生土で検出された最大値に近い値である。OUTでもその極大値の後の堆積物における粘土あたりの放射性Cs濃度は低下傾向であった。しかし、河岸堆積物は移動と堆積を繰り返しており、正確な解釈は必ずしも容易ではない。

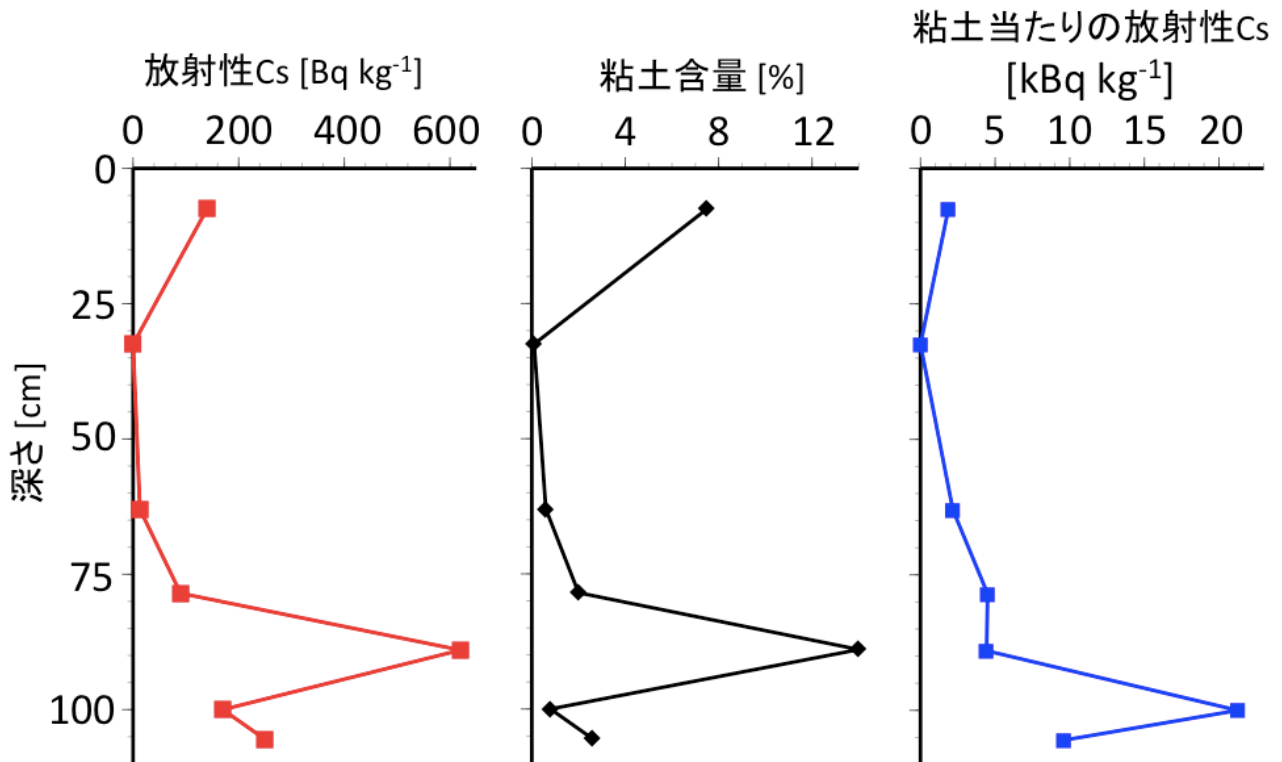


図 6.1.7 OUTにおける風乾細土（左）中および粘土あたりの放射性Cs濃度（右）

(3) 河岸堆積物の粘土鉱物組成

UGDではスメクタイトをほとんど含まず、バーミキュライト、雲母粘土鉱物、カオリン鉱物の混合物であり、阿武隈山地の水田土壌²⁾と類似していた(図 6.1.8)。これに対して、OUTの粘土鉱物組成はスメクタイト、バーミキュライト、雲母粘土鉱物、カオリン鉱物の混合物であった(図 6.1.9)。これらが放射性Csを運搬する役割をすると推察される。

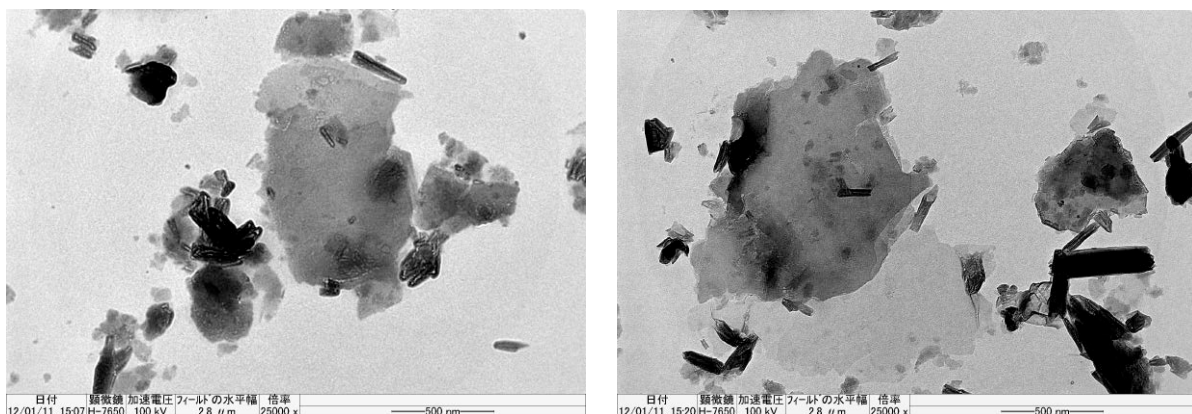


図 6.1.8 UGD 第7層（左）と同第8層の粘土画分の透過型電子顕微鏡写真

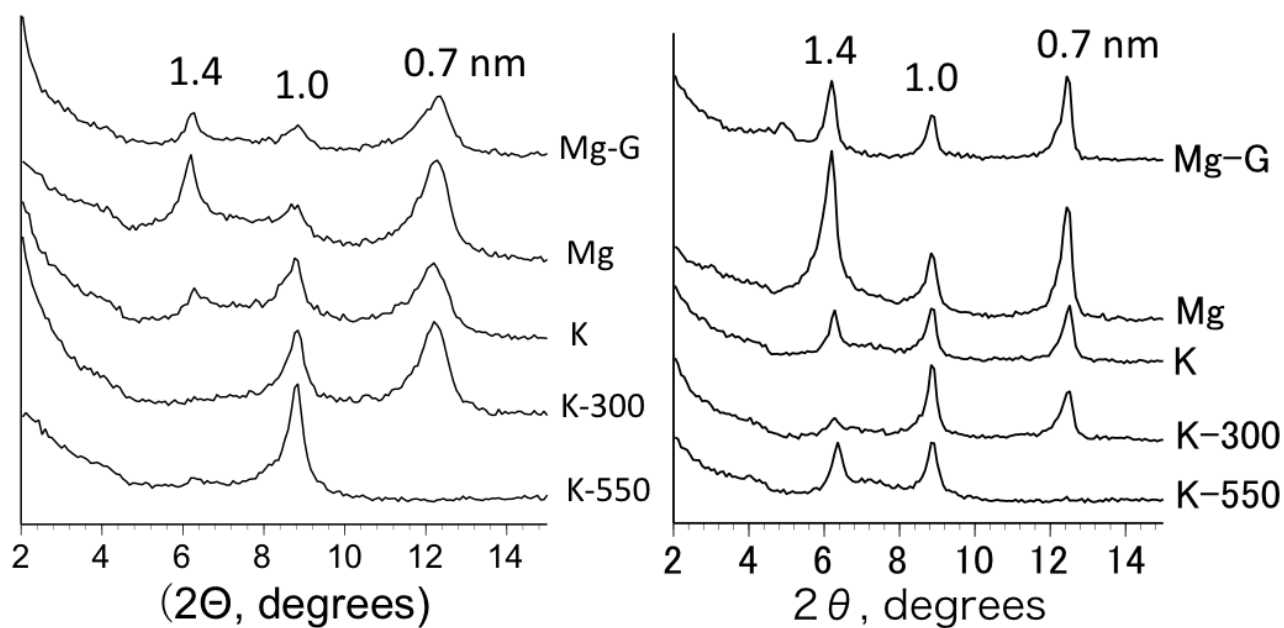
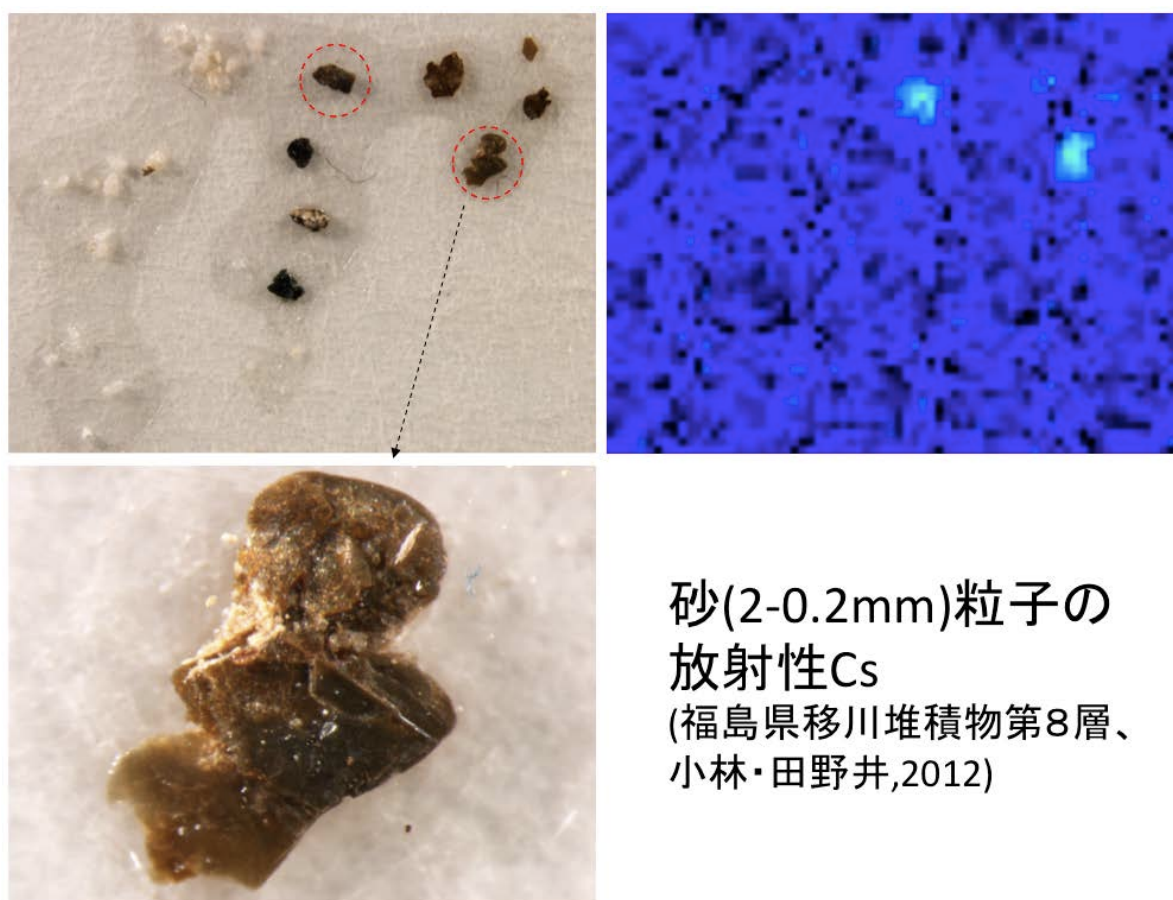


図 6.1.9 UGS 第7層粘土画分（左）と阿賀野川河口部川底堆積物粘土画分（右）の X 線回折図.



砂(2-0.2mm)粒子の
放射性Cs
(福島県移川堆積物第8層、
小林・田野井,2012)

図 6.1.10 イメージングプレートによる UGD 第8層砂サイズ粒子の放射性 Cs の検討

(4) 砂サイズ粒子の放射性 Cs 含量

UGD 8 層目の粘土懸濁液の乾燥物断片をイメージングプレートで観察すると同断片の形に応じた像が得られ、同断片全体に放射性 Cs 濃度の高いことが確認された。しかし、放射性 Cs 濃度の高い UGD 8 層を詳細に見ると砂含量の多い層が複雑に混合している。そして、同層から分離した砂サイズの粒子をイメージングプレートで観察すると、風化した雲母と見られる粒子のいくつかは放射能を持っていた。図 6.1.10 左上には試料として拾いだした淡色の砂粒子と雲母風化物の可能性の高い粒子の光学写真で、そのイメージングプレートによる放射能の検出状況が図 6.1.10 右上である。雲母風化物と見られる粒子の中から 2 個放射能が明らかに検出された。その内の 1 個は微粒子の凝集体のようでもあったが、もう 1 個の粒子は左下の拡大写真のように雲母風化物である可能性は高い。したがって、風化した雲母粒子の一部も放射性 Cs の運搬者になることがあると見られた。しかし、UGD 第 7 層以上の層から分離した雲母風化物には放射能がほとんど検出されなかった。また、少数の検討ではあったが、石英や長石と見られる粒子からは放射性 Cs が検出されなかった(図 6.1.10)。

6. 1. 5 実施研究のまとめ

阿武隈川支流の移川下流部と阿賀野川河口部の河岸堆積物を採取し、放射性 Cs 濃度を測定した。河岸堆積物は砂の多い層と粘土を 10~20%含む泥の層から成っており、泥の層で放射性 Cs 濃度が高い傾向であった。このことから河川中で粘土粒子が放射性 Cs の運搬者の役割を果たすと見られた。そこで、粘土あたりの放射性 Cs 濃度を試算した。その濃度は両地点とも堆積物上部では低下傾向であり、事故後の比較的早い時期に濃度の高い粘土が移動したと見られた。阿賀野川河口部ではその下部堆積物の値が 2 万 Bq kg⁻¹ となり、当時阿賀野川浄水場発生土で検出された最大値に近い値であった。放射性 Cs 濃度の高い移川堆積物下部の砂サイズの雲母風化物も放射性を示し、放射性 Cs の運搬者となりうることが示唆された。砂サイズの石英や長石と見られる粒子からは放射能が検出されなかった。

6. 1. 6 今後の課題

砂サイズの雲母風化物の放射能の検討はまだ試料数が少なく、今後、試料数を増やして確認する必要がある。雲母風化物粒子の中で放射能を持つものと持たないものの割合が堆積物の層によって変わるのかどうか、粘土あたりの放射性 Cs 濃度との関係はどうかなどについて興味を持たれる。また、これらの放射性 Cs 含量は薄い電解質溶液中では変化がほとんどないが、濃い電解質溶液中では平均化するのかどうか、濃い Cs⁺ 中ならどうなのか、についても興味を持たれる。成果を外部へ発表する作業も進める必要がある。

6. 1. 7 参考文献

- 1) ヨミダス歴史館(読売新聞データベース) 2011.9.2
- 2) 佐野大樹・伊藤豊彰・安藤 正・南條正巳・斎藤元也・三枝正彦(2010) ペドロジスト, 54, 83-92.

6.2 ため池堆積物の放射性 Cs 含量とその分布

6.2.1 研究報告の概要

福島県飯舘村にある 6 箇所のため池において、20～30cm の堆積物コアを採取し、深さ方向の ^{134}Cs および ^{137}Cs 濃度、含水率および鉱物組成を測定した。

その結果、ため池の底土における深度方向の放射性 Cs 濃度の分布について、深度が深くなるにつれ放射性 Cs 濃度が低くなる傾向と、深度が深くなってもほぼ一定の放射性 Cs 濃度を示す 2 つの傾向が確認された。ため池 3 および 6 のコア試料について、含水率および粉末 X 線回折パターンによる構成鉱物の検討を行った結果、ため池 3 の試料においては、含水量は深度が深くなるごとに減少するが、放射性 Cs 濃度は変化がないこと、そして鉱物組成の変化がないことから、ため池 3 では、ある深さ方向において、生物の影響などにより堆積底土が混合され、粒子サイズも含め濃度的に均一な状況が作り出されていることが推測された。その一方で、ため池 6 では、ため池底土の表面に近いほど放射性 Cs 濃度が高くなっているものの、含水量は深度方向に深くなるほど減少していること、また鉱物組成の変化がないことから、ため池 6 では何らかの状況により底土が擾乱された後に、粒子サイズの大きい粒子から堆積することにより、ため池底土の表面に近いほど放射性 Cs 濃度が高くなっていることが推測された。

そしてため池 2 において、H24 年 11 月～H25 年 10 月にかけて異なる時期にて 4 回の調査を行った。その結果、H24 年 11 月と H25 年 10 月と秋のデータの傾向が似ていること、H25 年 3 月では表層から順に放射性 Cs 濃度が減少していること、H25 年 8 月では放射性 Cs 濃度にバラつきが大きくなっていることから、以下のように類推した。夏には(H25 年 8 月)、台風などにより多量の雨が降り表層の底土が舞い上げられたため、放射性 Cs 濃度にバラツキが見られる擾乱した状態を示しているが、その後気象条件による影響が少なくなると、粒子サイズの大きい物質から堆積するため、深度が深くなるほど放射性 Cs 濃度が低くなる傾向を示すような分布となると推測された。

6.2.2 研究報告の背景・目的

福島第一原子力発電所の事故以降、福島県内における土壌・河川水・河川堆積物・ダム堆積物中の放射性 Cs に関する調査が行われている^{1,2)}。調査結果によると、本宮市のため池の底土では 37 万 Bq/kg、浪江町の大柿ダムの周辺土壌では 34 万 Bq/kg と高濃度な放射性セシウムが検出されている^{3,4)}。ため池では、降雨により周辺の周水域から放射性セシウムを含む土壌が流れ込み、ため池の底に堆積した結果、底土の放射性セシウム濃度が高いことが推測される(図 6.2.1)。ため池には水が貯められていることから、水による遮蔽効果により地表での放射線の線量は高くない。しかしため池の底に溜められた底土が、ため池の下流域である水田や畑に流出する可能性もあり、さらなる放射能汚染を引き起こす可能性もある。今回の調査地域である飯舘村において、主たる産業は農業であり、農業用水用のため池が数多く存在しているが、ため池における底土の放射性セシウムの実態把握は、将来的な営農再開に向けても重要なデータとなる。

その一方でため池は、周辺から放射性セシウムを含む土壌が流れ込み、堆積・集積

することから、人工的に造られた池ではあるものの、農業用人工池を利用した放射性セシウム回収システムとみなすこともできる。ため池の底に堆積した底土をまずはセメントで固め、その後セメント固化後に堆積した底土については別途処理する方法なども検討されているが、汚染土壌を高濃度に集積することは除染における減容化にも繋がる。

そこで本研究では、福島県飯舘村のため池底土における放射性セシウムの深度方向の分布状況を調査するとともに、堆積した底土の季節変化についても測定を行い、ため池底土における放射性セシウムの堆積状況を把握することを目的とする。

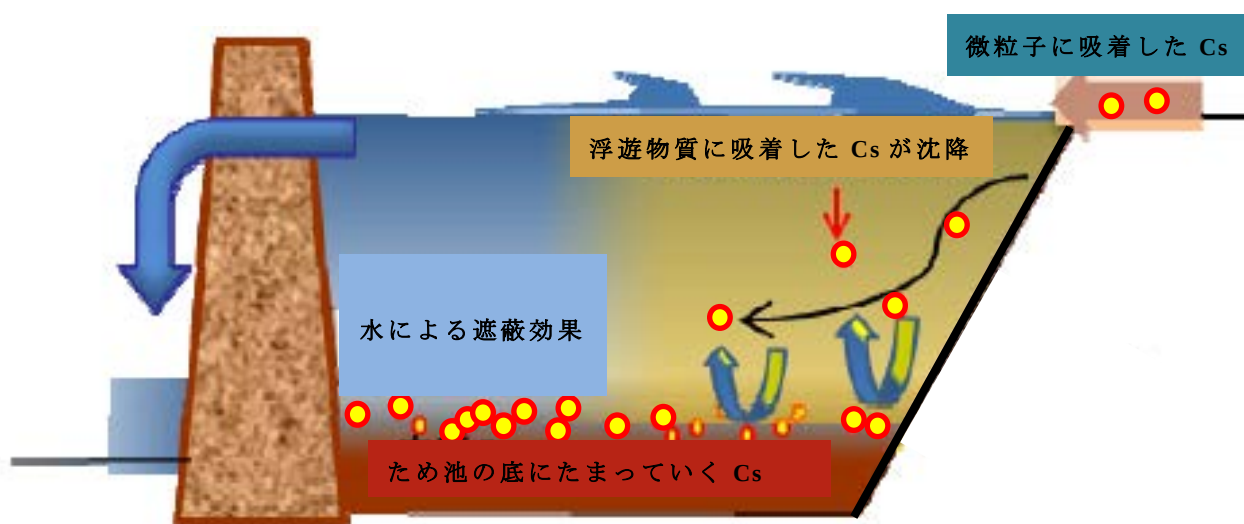


図 6.2.1 ため池における放射性セシウム堆積機構模式図

6.2.3 試験方法

ため池調査は、福島県相馬郡飯舘村の村役場周辺の6つの地点にて行った(図 6.2.2)。6つの地点の詳細な場所は、ため池 1 (N37°40'49", E140°45'1"), ため池 2 (N37°40'11", E140°43'24"), ため池 3 (N37°41'9", E140°42'10"), ため池 4 (N37°41'46", E140°42'52"), ため池 5 (N37°42'4", E140°44'50"), ため池 6 (N37°42'50", E140°46'16")である。コアの採取は、昨年度に採取した平成 24 年 11 月および平成 25 年 3 月と、今年度に採取した平成 25 年 8 月および 10 月の計 4 回の採取試料を対象とし、季節変動を含めた検討を行う試料とした。

コアの採取は各ため池のほぼ中央付近において、全長約 20~30cm を採取した。なおコアの採取には、佐竹式コアサンプラーを用い、採泥管はアクリル製内径 5.4cm のものを用いた。コアは現地において 1cm ごとにカットし、各試料の重量を測定した。

^{134}Cs および ^{137}Cs の γ 線スペクトル測定は、Ge 半導体検出器(セイコー・イージーアンドジー株式会社製)を用いた。 ^{134}Cs においては 604.7keV, ^{137}Cs においては 661.6keV の強度を用い、 ^{134}Cs および ^{137}Cs の濃度を求めた。各試料の含水率については、秤量瓶に約 4g の試料を量りとり、110℃で 24 時間加熱乾燥後、再度重量を測定し含水率を求めた。各試料の鉱物組成については、粉末 X 線回折(株式会社 Rigaku 製)を用い測定を行った。

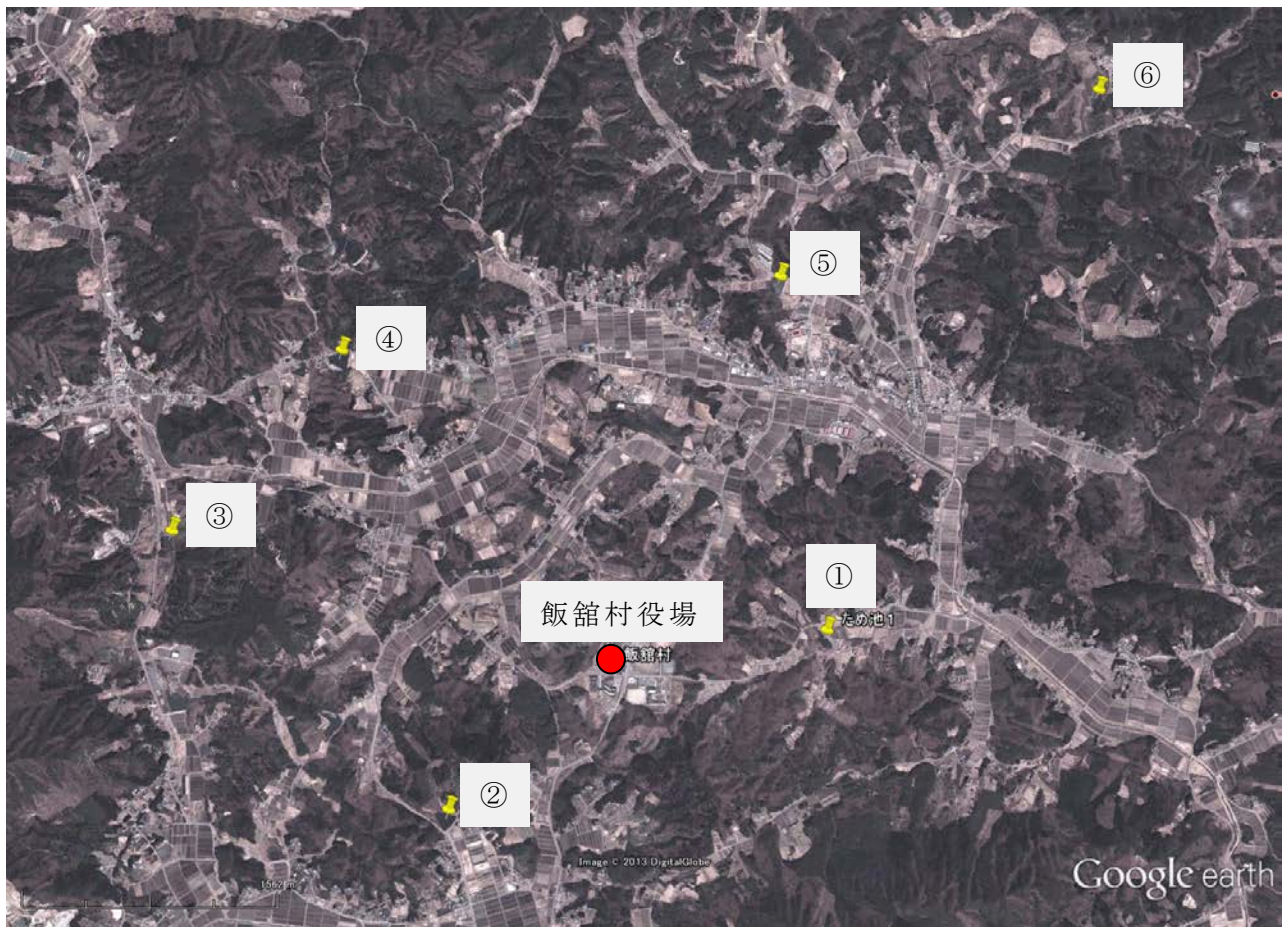


図 6.2.2 ため池調査地点

6.2.4 実施研究の結果

図 6.2.3 に、各ため池において採取したコアの採取日時点(平成 25 年 3 月)における深度ごとの ^{134}Cs 、 ^{137}Cs および合計の放射性 Cs 濃度を示す。

6 地点のため池における調査結果より、大きく分けて 2 つの傾向が見られた。一つはため池 1、2、6 のように、深度が深くなるにつれ放射性 Cs 濃度が低くなる傾向と、ため池 3、4、5 のように深度が深くなっても、ほぼ一定の放射性 Cs 濃度を示す傾向が見られた。

またため池 5 では、放射性 Cs 濃度が最大で 15.3 万 Bq/kg の値を示しており、6 地点のどのため池からも最大値として 5 万 Bq/kg を超える放射性 Cs が観測された。このことは、どのため池でも高濃度に Cs を集積していることを示していた。

次に、深度が深くなるにつれ放射性 Cs 濃度が低くなる傾向と、深度が深くなってもほぼ一定の放射性 Cs 濃度を示す傾向の要因を検討するため、ため池 3 と 6 を代表例として、含水率および構成鉱物についての検討を行った。

図 6.2.4 に、ため池 3 およびため池 6 におけるコア試料の含水率を示す。ため池 3 の試料では、徐々に含水率が減少していく傾向を示しているが、乾燥重量を基準にした深さ方向の放射性 Cs 濃度ではほとんど違いはない。このことはため池 3 の採取地点

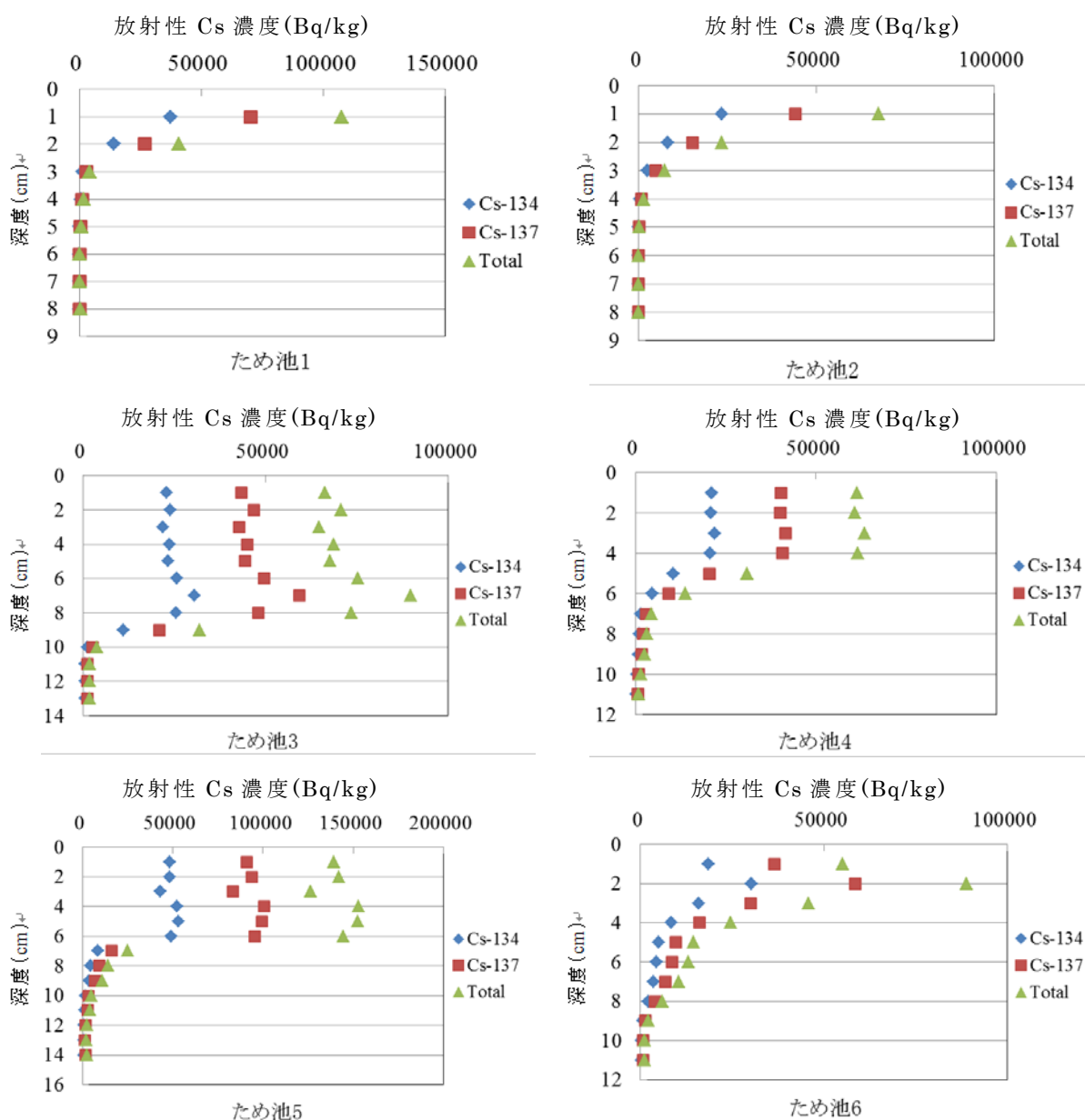


図 6.2.3 各ため池における ^{134}Cs , ^{137}Cs および合計の放射性 Cs 濃度(H25 年 3 月採取)

では、深さ 8cm 程度まではほぼ均一に放射性 Cs を含む物質が存在しているが、表層に近くなるに従い粒子の存在量が少なくなり、含水率が高くなる傾向を示していると推測される。その一方で、ため池 6 のコアでは、含水率の減少よりもはるかに大きな割合で、深度が深くなるほど放射性 Cs 濃度は減少している。このことは、一時期に溜まったため池の底土が何らかのイベントにより擾乱され、その後粒子サイズの大きい物質から堆積した結果、このような傾向が見られた可能性が存在する。このことは粒子サイズが大きいほど放射性 Cs の濃度が低いことから類推される^{1,5)}。

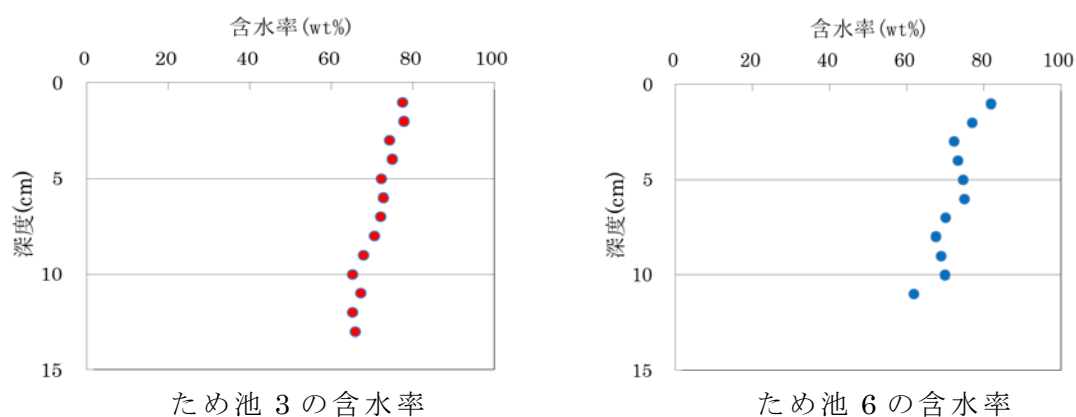


図 6.2.4 に、ため池 3 およびため池 6 におけるコア試料の含水率

次いで図 6.2.5a にため池 3，図 6.2.5b にため池 6 におけるコア試料の粉末 X 線回折パターンを示す。ため池 3 の試料においては，主に石英・長石・カオリナイトが含有鉱物として見られたが，深さ方向による鉱物組成の違いは確認されなかった。またため池 6 の試料においても，主に石英・長石・カオリナイトに加え，スメクタイトあるいはクローライトに見られる $14.2\text{\AA}$ のピークが見られたが，ため池 3 と同様に深さ方向により鉱物組成の違いは確認されなかった。

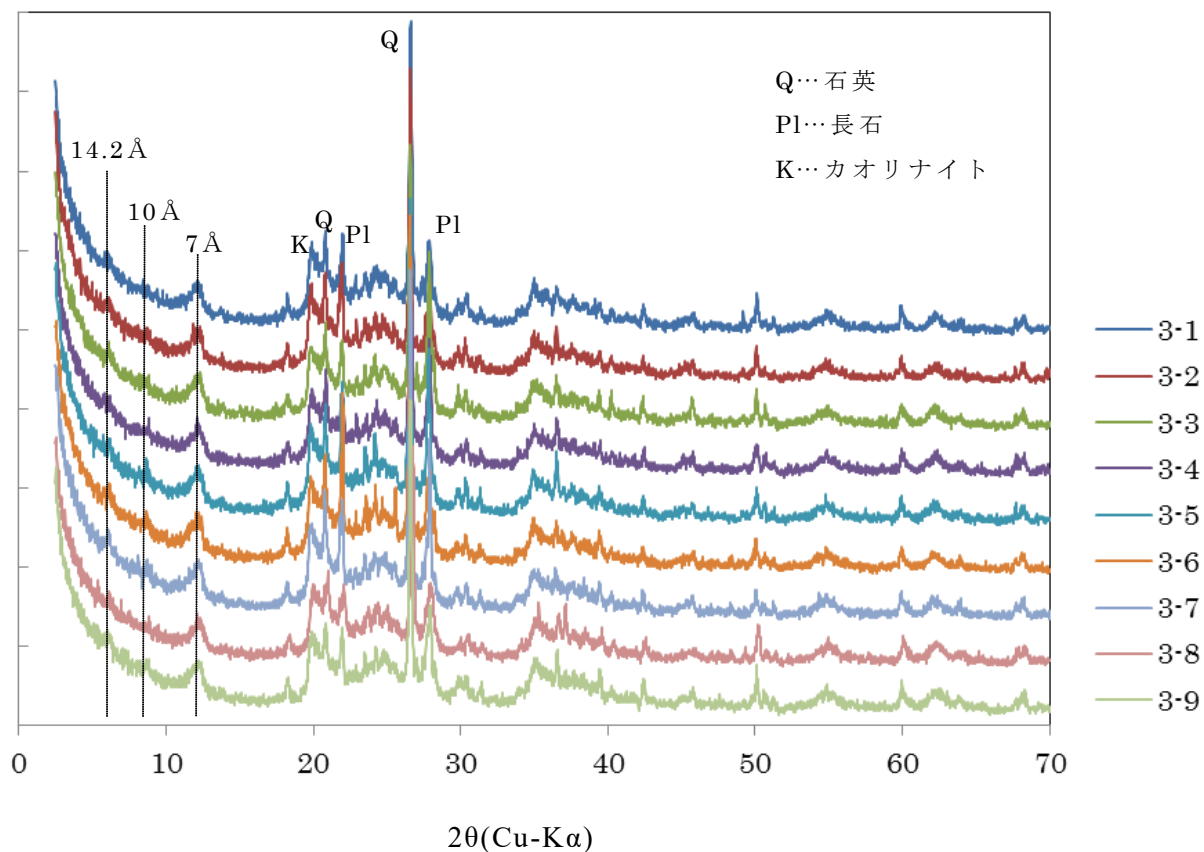


図 6.2.5a ため池 3 におけるコア試料の粉末 X 線回折パターン

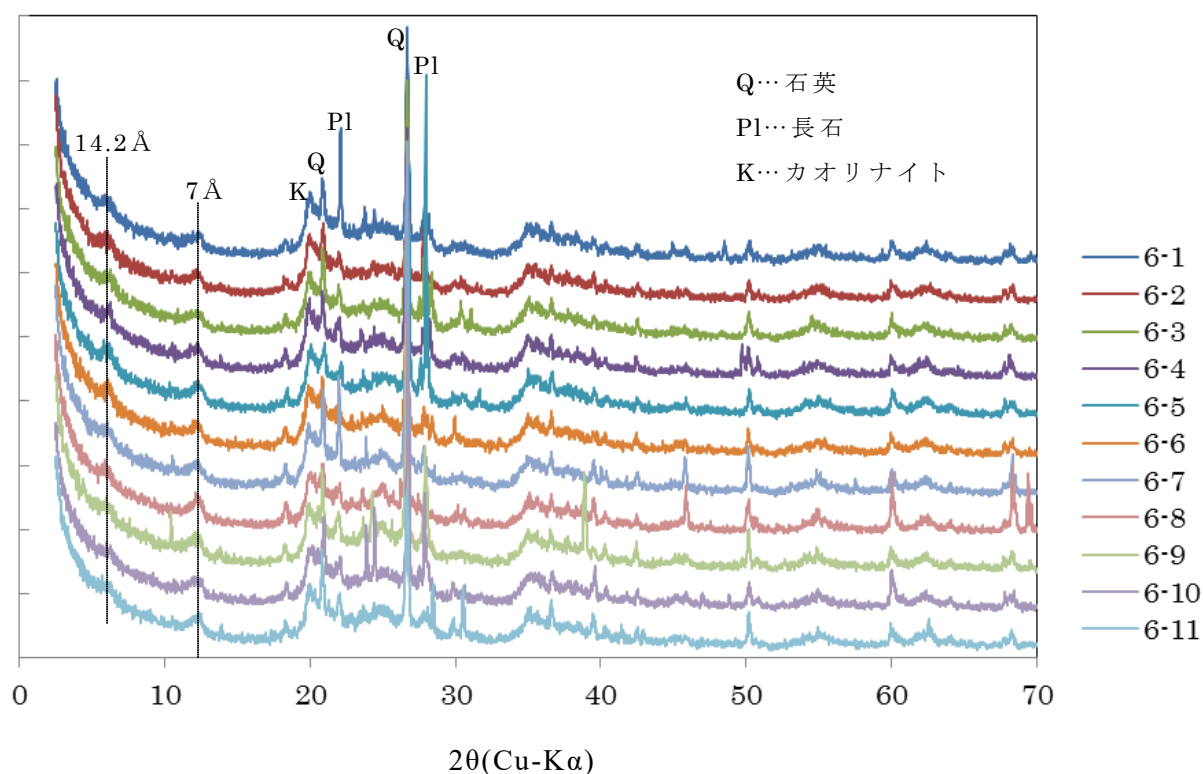


図 6.2.5b ため池 3 におけるコア試料の粉末 X 線回折パターン

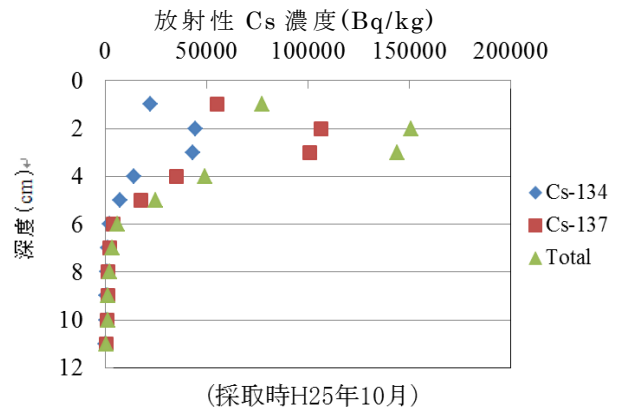
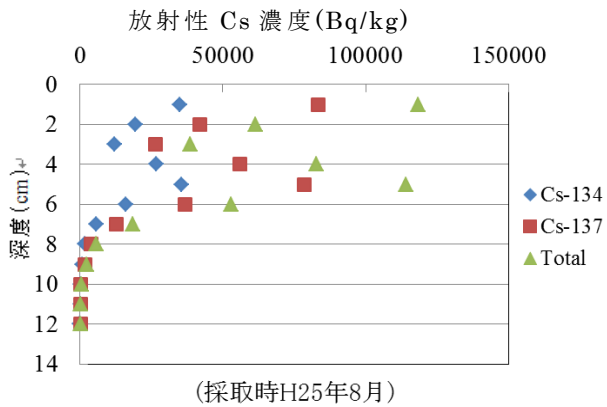
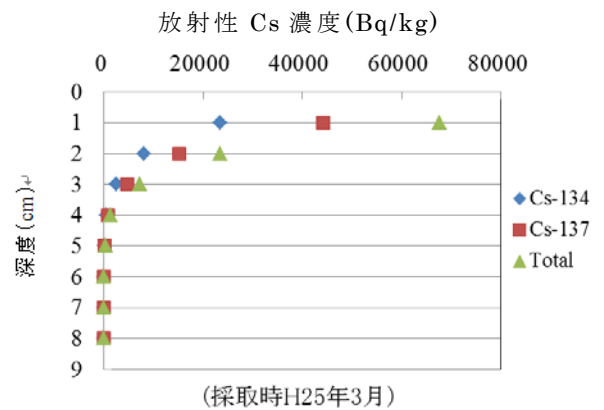
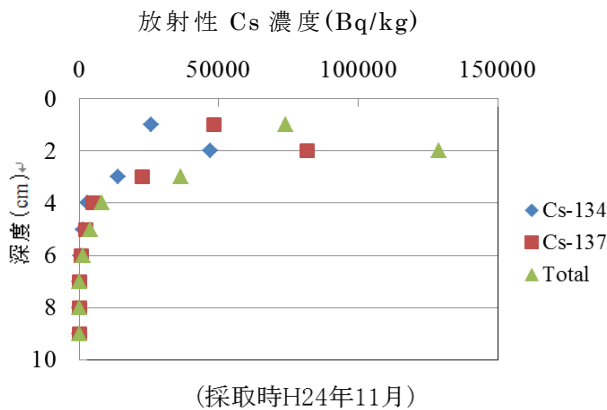
図 6.2.6 に、ため池 2 において採取したコアの採取日時点(H24 年 11 月, H25 年 3 月・8 月・10 月)における深度ごとの ^{134}Cs , ^{137}Cs および合計の Cs 濃度を示す。

H24 年 11 月と H25 年 10 月と秋のデータの傾向が似ていること, H25 年 3 月では表層から順に放射性 Cs 濃度が減少していること, H25 年 8 月では放射性 Cs 濃度にバラつきが大きくなっていること, この 3 点から以下のように堆積している可能性があることが示唆される。

夏には(H25 年 8 月), 台風などにより多量の雨が降り, ため池に大量の水が流れ込むことにより, 表層の底土が舞い上げられたりしたため, 放射性 Cs 濃度にバラツキが見られる擾乱した状態を示していると推測される。その後, 気象条件による影響が少なくなると, 粒子サイズの大きい物質から堆積するため, 深度が浅くなるほど放射性 Cs 濃度が高くなる傾向を示すような分布となる。このことは, 粒子サイズが小さいほど放射性 Cs 濃度が高くなることが報告されていることから推測される^{1), 5)}。実際には, H26 年 3 月のコアを採取しないと何も言えないが, H26 年 3 月のデータが H25 年 3 月のデータと似た傾向を示していれば, H25 年 10 月～H26 年 3 月の期間に粒子サイズによる堆積が進んでいたことが示唆される。

さらに春(3 月)頃の安定的な堆積状況が観測されることになると, 放射性 Cs の堆積厚さの検討から, 1 年における堆積量(堆積速度)が見積もられることになる。このことは堆積量(堆積速度)データが得られるになり, ため池の底に溜まった底土の処理に関して重要な情報を提供することができることから, そのことは今後のため池における除

染の検討において重要な情報となる。



6.2.5 実施研究のまとめ

福島県飯舘村役場周辺のため池 6 箇所において、ため池底土のコアサンプリングを行い、深度方向の放射性 Cs の濃度分布について測定を行った。

その結果、ため池の底土における深度方向の放射性 Cs 濃度の分布について、深度が深くなるにつれ放射性 Cs 濃度が低くなる傾向と、深度が深くなってもほぼ一定の放射性 Cs 濃度を示す 2 つの傾向が確認された。ため池 3 および 6 のコア試料について、含水率および粉末 X 線回折パターンによる構成鉱物の検討を行った。その結果、ため池 3 の試料においては、含水量は深度が深くなるごとに減少するが、放射性 Cs 濃度は変化がないこと、そして鉱物組成の変化がないことから、ため池 3 では、ある深さ方向において、生物の影響などにより混合され、粒子サイズも含め濃度的に均一な状況が作り出されていることが推測される。その一方で、ため池 6 では、ため池底土の表面に近いほど放射性 Cs 濃度が高くなっている。含水量は深度方向に深くなるほど減少していること、また鉱物組成の変化がないことから、ため池 6 では何らかの状況により底土が擾乱された後に、粒子サイズの大きい粒子から堆積することにより、ため池底土の表面に近いほど放射性 Cs 濃度が高くなっていることが推測される。

そしてため池 2 において、H24 年 11 月～H25 年 10 月にかけて異なる時期にて 4 回の調査を行ったところ、H24 年 11 月と H25 年 10 月と秋のデータの傾向が似ていること、

H25 年 3 月では表層から順に放射性 Cs 濃度が減少していること、H25 年 8 月では放射性 Cs 濃度にバラつきが大きくなっていることから、以下のような推測をしている。夏には(H25 年 8 月)、台風などにより多量の雨が降り表層の底土が舞い上げられたため、放射性 Cs 濃度にバラつきが見られる擾乱した状態を示しているが、その後気象条件による影響が少なくなると、粒子サイズの大きい物質から堆積するため、深度が浅くなるほど放射性 Cs 濃度が高くなる傾向を示すような分布となる。さらに春(3 月)頃の安定的な堆積状況が観測されることになると、放射性 Cs の堆積厚さの検討から、1 年における堆積量(堆積速度)が見積もられる可能性があることが明らかとなった。

6.2.6 今後の課題

ため池の底土における堆積状況の把握から、堆積環境の推測がある程度可能になったものの、まだ確定的な証拠は得られていない。堆積環境の推測をサポートする意味でも、各コア試料における粒度分布を測定することにより、確定的な証拠の積み上げが必要である。

またため池における集水域の把握および、ため池から下流域に移行する放射性 Cs 量の把握など、福島県での営農再開に向けて必要なデータの取得が必要とされている。

6.2.7 参考文献

- 1) 伊藤健一，宮原英隆，氏家亨，武島俊達，横山信吾，中田弘太郎，永野哲志，佐藤努，八田珠郎，山田裕久(2012) 湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地土壌等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検討，日本原子力学会論文誌，11，255-271
- 2) H. Kato, Y. Onda, M. Teramaga (2012) Depth distribution of ^{137}Cs , ^{134}Cs , and ^{131}I in soil profile after Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident, Journal of Environmental Radioactivity, 111, 59e6.2
- 3) 日本経済新聞，2013 年 11 月 26 日掲載
- 4) 福島民報，2012 年 2 月 18 日掲載
- 5) 鈴木正哉 (2013) 新素材開発における X 線回折の重要性，地質ニュース，2 巻 3 号，91-93.

6. 3 分級分析による放射性 Cs 吸着特性とその分布

6. 3. 1 研究報告の概要

宮崎大学では、独立行政法人物質・材料研究機構からの再委託を受け、「減容化基盤技術・包括的処理・保管の検討」に資する、「分級分析による放射性セシウム吸着特性とその分布」に関する現場指向の基礎的研究を実施した。具体的には、昨年より実施している安定セシウムによる高濃度条件における土壌粒径画分へのセシウムの分配挙動の検討、これまで確認された湿式と有姿および乾燥土壌に対する分級分析による効率の比較、福島第一原発に近い高線量地域土壌との分級分析による比較を行った。また、水田の営農再開に関連して農業用水として水田への供給源となっている農業用堰について、除染・減容化の困難な山間部の放射性セシウムが土壌粒子等と流亡した際の堆積場となっている可能性から、パッシブ・トリートメントの可能性の一つとして、堆積物の調査を行った。その結果、土壌中で放射性セシウムは濃度にも土壌種別にも関係なく粒径の細かい土壌粒子に比較的高い濃度で分布すること、一方で結晶性の乏しい $0.2\mu\text{m}$ 以下の粒径画分への分配は小さいことが判った。分級法については、有姿では難しいこと、湿式は既往研究の通り有効な方法であるが、前処理で土壌を乾燥させる乾式分級も、粉塵の飛散や乾燥処理などの課題はあるが湿式以上に高効率な可能性があることが示された。また浪江町の高線量地域の土壌は飯舘村の土壌と同様の傾向を示し、 $20\mu\text{m}$ 以下の細粒分に高効率に農集されていた。しかし、福島第一原発に近い大熊町の表層土壌では粗大粒径画分にも高い放射性セシウムが分配されるため、原発近隣の土壌については分級だけではない処理が必要である可能性が示唆された。堰については、場所により放射性セシウムの堆積度合いが異なり、細粒分を堆積する堰で放射性セシウムが高い傾向が見られた。堆積物の深度方向における放射性セシウムの分布は土壌と同じく表層で高い傾向であった。

以上の本研究の結果から、減容化については、分級法は湿式が適当であること、福島第一原子力発電所近傍の土壌を除く土壌では線量によらず分級法が減容化に対して有効性ある可能性が高いことが確認された。また、山間部からの流亡と拡散が懸念される放射性 Cs を含む土壌微粒子等については、一部の農業用堰においてはそれらを受動的に集積するパッシブ・トリートメント効果が見られた。各地にある農業用堰を利用することで、放射性セシウム含有微粒子の拡散を抑制することが期待できる。一方、農業用堰を営農利用する際には堆積した放射性セシウムを含む粒子の拡散と流入を防ぐことが必要であり、またその際には土壌と同様に分級処理を行うことで堰堆積物より高線量の微細粒子を効率的に回収できる可能性がある。

6. 3. 2 実施報告の背景・目的

環境省「除去土壌等の中間貯蔵施設の案について（概要版）平成25年12月中間貯蔵施設等福島現地推進本部」（2013.12.14 公開）によれば、今後、中間貯蔵の対象となる土壌や焼却灰等は約 $2,200\text{万 m}^3$ とされている¹⁾。おり、うち 10万 Bq/kg を超える焼却灰等が約 2万 m^3 （≒ドラム缶約5万缶）、 $8,000\text{Bq/kg}$ 以下の土壌が約 $1,000\text{万 m}^3$ であり、 $8,000\text{Bq/kg}$ 以上 10万 Bq/kg 以下の土壌が約 $1,000\text{万 m}^3$ 存在している。この $8,000\sim10\text{万 Bq/kg}$ の土壌について、汚染程度としてまだ濃縮できる余地があることから、土壌としての減容化および安定的な保管の検討対象として考えられる。

減容化については既に数多く検討されているが、中でも湿式分級法が最も適当とされている²⁾。この方法を各地域の異なる土質、汚染レベルの土壌に対して検討して、同法の汎用的な減容化方法としての適応性の検討、および分級については乾燥や有姿など他の方法との比較検討が必要である。最終的には、従来は重金属汚染対策技術であった分級洗浄法を、より放射性セシウム対応に特化させた「福島型土壌分級法」として確立し、運用指針を示すことが必要である。

土壌に関連して、山野の土壌はすべてを除染することができないため、河川等へ放射性セシウムを含む土壌等の微細粒子が流入し下流へ拡散していることが懸念される。一方、中山間村の農業用水を引く河川では農業用堰を設けており、堆積物が生じている。これらの堰は、今後の営農再開において重要な農業用水源であるだけでなく、山間部から流亡した放射性セシウムを含む微粒子を貯留している可能性があり、調査が必要である。

4. 3. 3 試験・調査方法

実施した試験および調査をコールド試験、分級法の比較と適応性の検討、農業用堰堆積物の概況調査の3つに分けて以下に示す。

① コールド試験

放射性セシウム汚染土壌中の放射性セシウムの濃度は、重量として **ng/kg** 相当であるが、一方で分配係数等を求める際に実施される鉍物等によるセシウム吸着試験ではその 100 万倍超の **mg/L** オーダーのセシウム濃度が用いられる。極低濃度環境下では物質の挙動は特異的とも言われるため、一般的なセシウム吸着試験における傾向が実汚染土壌の傾向と一致するか定かではない。そこで、既に調査された福島県飯舘村草野の水田表層の汚染土壌直下の、概ね土質が同じとされる非汚染土壌に対して、安定セシウムを添加して分級し、実汚染土壌とセシウムの粒度別分配傾向について比較した。安定セシウムには、塩化セシウムを用いて **250 mg/L**, **1,250 mg/L**, **2,500 mg/L** のセシウム溶液を作成し、非汚染土壌 **500g** に各 **250 mL** 加えて、**60 °C**で一晩乾燥後、イオン交換水 **250m L** を添加して乾燥させる乾湿繰り返しを2回行い、馴養させた。土壌の10倍量(5L)の水で**>4.75 mm**, **2-4.75 mm**, **500 μm-2 mm**, **250-500 μm**, **125-250 μm**, **75-125 μm**, **45-75 μm**, **25-45 μm**, **2-25 μm**, **0.2-2 μm**, **<0.2 μm** の11段階に分級し、**110°C**で乾燥して秤量後、EDXとXRDを行った。セシウム含有量の分析にはエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置(テクノエックス製 FD-03)、鉍物組成分析には X 線回折分析装置(PANalitycal 製 X'part)による定方位と不定方位の分析を行った。このうち、**250 mg/L** の検討と鉍物分析は昨年度から継続して実施している検討である。

② 分級法の比較と適応性の検討

既往の検討では湿式による分級の検討、分級分析を実施した。一方、分級には乾燥させた後の処理、および何も処理しない有姿に対して行う処理も想定される。そこで、これまでに確認された湿式の他に、有姿と乾燥させた土壌に対する分級分析を行い、比較を行った。また、これまでの検討では主に飯舘村内の土壌を対象としていたが、より福島第一原発に近い高線量地域土壌でも適用できる可能性を確認するために、浪江町、大熊町から採取された土壌を対象に分級分析による比較を行っ

た。

③ 農業用堰堆積物の概況調査

山間部より流出した放射性セシウムを含む微細粒子の堆積、および水田の営農再開に必要な農業用堰の現状の確認のため、図 6.3.1 の 4 箇所（山辺沢、草野、曲田、長泥）について、堆積物の調査を行った。

6.3.4 実施試験・調査の結果

実施した試験および調査の各結果を順に以下に示す。

① コールド試験

分級後のセシウムの分配傾向を図 6.3.2 に示す。濃度の粒度画分別傾向は、昨年度の実汚染土壌における検討と同様に、微小な粒径ほど濃度が高く²⁾、また $0.2\ \mu\text{m}$ 以下ではセシウムの分配が低下する傾向が見

られた。しかし、全体の分布傾向が分かるよう粒径間の濃度比率で示したところ、元の土壌に含む自然由来のセシウムと $250\ \text{mg/L}$ の処理土壌では $0.2\ \mu\text{m}$ 以下でも $0.2\text{-}2\ \mu\text{m}$ の粒径画分と同様の傾向を示した。特に元の土壌中のセシウムは長い年

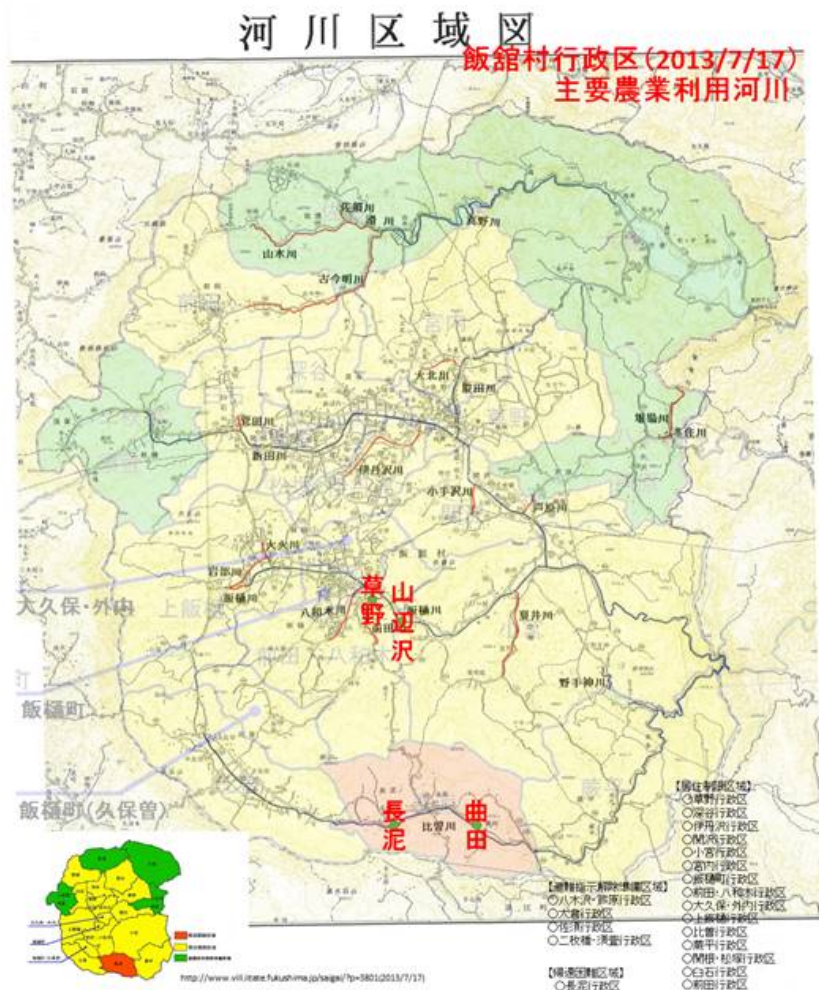


図 6.3.1 調査された農業用堰 4 地点の位置図

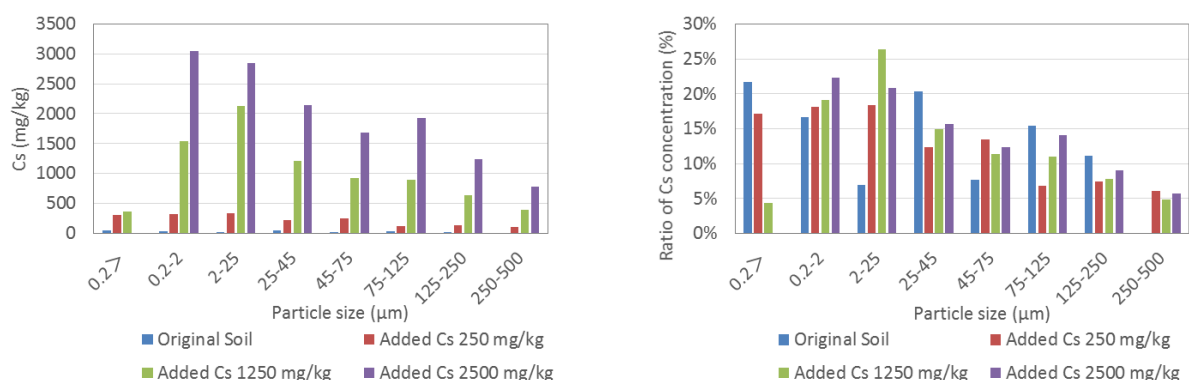


図 6.3.2 土壌中の安定セシウムの分配傾向（左：濃度，右：粒径間の濃度比率）

月，土壤中存在していたことから，これに着目して考察すると，土壤中のセシウムが時間経過により粒径間で移動して分布を変化させる可能性が示唆されるが，その蓋然性を議論するには，作用機構の科学的データと事例研究に基づく論理的推定が必要と考えられる。

次に，鉍物分析結果を図 6.3.3 に示す。鉍物分析の結果， $0.2\ \mu\text{m}$ 以上の粒径画分ではいずれも同様の回折パターンとピークが得られ，結晶性を有する類似の鉍物組成を示したが， $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の粒径画分は非晶質あるいは低結晶性の回折ピークとなった。以上の結果から，基本的に土壤中のセシウムは，濃度にも関係なくより粒径の細かい土壌粒子に高い割合で分布すること，結晶性の乏しい $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の粒子への分配は小さい傾向にあることが明らかとなった。これは，湿式分級洗浄時に生じる洗浄液中の微細粒子について，その汚染程度が低い可能性が高いことから，回収時に凝集沈殿処理等は必要だが，フィルターでも回収しにくいコロイド粒子等の $0.2\ \mu\text{m}$ 以下の粒子については回収の重要性を下げ，減容化処理の効率性を向上させることが期待できる。

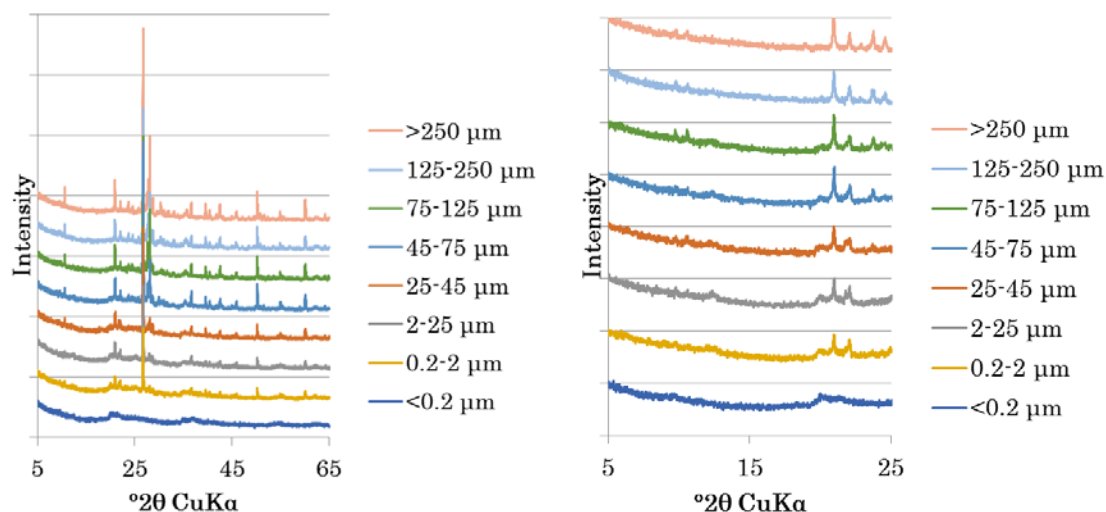


図 6.3.3 土壌各粒径画分の X 線回折分析パターン（左：不定方位，右：定方位）

② 分級法の比較と適応性の検討

飯舘村長泥地区曲田の水田表層を対象とした。前処理として，分級比較時の誤差を招く粗大な木片や石，草木を手で取り除き，試験土壌全体を均一に混合した。

まず有姿に対してフルイによる分級を試みた。水分状態は含水率約 30% の一般的な土壌の状態であった。粒径画分として， $4.75\ \text{mm}$ 、 $2\ \text{mm}$ 、 $500\ \mu\text{m}$ 、 $250\ \mu\text{m}$ のフルイを用意し，目の大きい $4.75\ \text{mm}$ から順にフルイにかけた。通常はフルイを振って目を通すが，土壌水分により付着してフルイの目を通過しないため，裏ごしするようにヘラでこすって土壌を通した。しかし，団粒化した土壌は $500\ \mu\text{m}$ のフルイを通過させることはできなかった（図 6.3.4）。続いて， $105\ ^\circ\text{C}$ で土壌と，土壌の 5 倍の水を加えたものを同じフルイを用いてそれぞれ乾式，湿式で分級した。乾燥土壌については，篩い分けに支障は生じなかったが，乾燥しているために振るう際やフルイより取り出す際に微細な粉塵が舞うため，作業に十分な注意と作業周辺



図 6.3.4 有姿土壤と乾燥土壤の分級の様子

(左：フルイに土壤が付着する様子，中：500 μm のフルイを通過しない様子，右：乾燥土壤を振るう様子)

の汚染防止の養生（保護）を要した（図 6.3.4）。3 種の分級法による放射性セシウムの粒径別分配傾向を図 6.3.5 に示す。有姿による分級は，500 μm 以下には分級できない上，分給された粗大粒径にも団粒化により微粒子が付着するために放射性セシウム濃度が高い傾向にあり，放射性セシウム濃度の高い微粒子を除くことで減容化する分級法としては適さないことが示された。また，乾燥

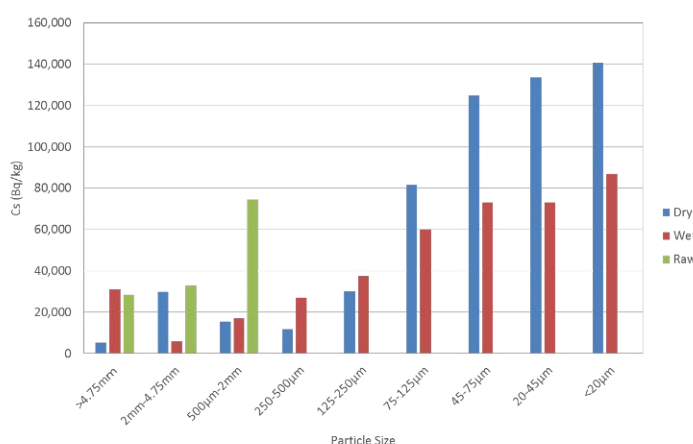


図 6.3.5 各分級法による土壤中の放射性セシウムの分配傾向

土壤による乾式と水を加えた湿式とでは，乾式の方が 125 μm 以下の画分で放射性セシウムの高い農集を示したことから，高効率な分級法として期待される。

これまでの検討では主に福島県飯舘村内の土壤を対象として分級の検討を行った。次に，土質や汚染程度が異なる土壤に対する分級法の適用について，福島第一原発に近い高線量地域の土壤を対象に検討した。土壤は，浪江町津島と大熊町の福島第一原子力発電所敷地近傍で採取された土壤を試験に供した。分級には，分級法の比較では乾式が有効な手法と期待されたが，作業時の粉塵飛散のリスクと，乾燥に時間を要することから，これまでに複数種土壤に対するデータがあり比較ができる湿式を採用し，分級分析を行った。

分級結果を図 6.3.6 に示す。いずれも有姿の土壤が 10 万 Bq/kg を超える高線量汚染土壤であった。浪江町津島の土壤はこれまで分析した飯舘村の土壤と同様に微細粒子ほど放射性セシウム濃度の高い傾向を示し，20 μm 以下の細粒分に放射性セシウムは高効率に農集されていた。福島第一原発に近い大熊町の土壤については，浪江町津島の土壤以上に細粒分への高い放射性セシウムの農集が認められ，粒径加積曲線からは，全体の 70 % 以上の放射性セシウムが 20 μm 以下の細粒分に分配することが確認された。しかし，分級後も 2 mm-500 μm の画分を除くすべての粒径画分で 10 万 Bq/kg を超過した。更に，2 mm 以上の粗大粒径画分ではこれまでの

土壌分級結果にない放射性セシウムの高い分配が認められた。これは、福島第一原子力発電所の水素爆発等による建屋破砕物等の、事故時に直接的に放射性セシウムを付着した固形物が原発近隣の土壌表層には降下し混入している可能性が考えられる。今後、鉍物分析等による構成土壌粒子の確認が必要と考えられる。以上の結果から、高線量地域の土壌に対しても分級法による減容化は可能と考えられるが、福島第一原子力発電所近傍で事故時の飛散破片等を混入する可能性のある土壌、および線量が非常に高く分級後も粗大粒径画分の放射性セシウムが10万 Bq/kgを下回らない土壌については、減容化対象として不向きであるか、化学除染など別の方法を持って減容化処理に当たることが望ましいと考えられる。

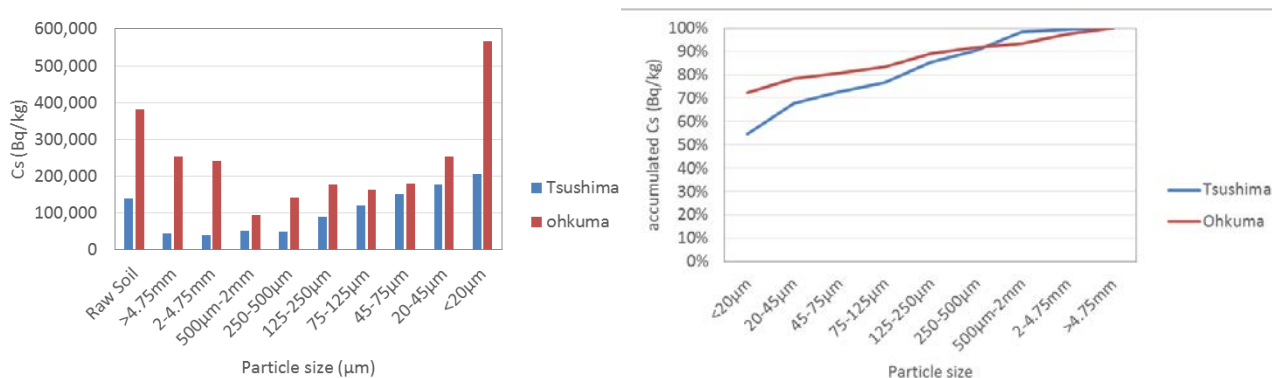


図 6.3.6 浪江町津島と大熊町の高線量汚染土壌中の放射性セシウムの分配傾向
(左：粒径間の放射性セシウム分布，右：放射性セシウムの粒径加積曲線)

③ 農業用堰堆積物の概況調査

図 6.3.1 に示した飯舘村内 4 箇所（山辺沢，草野，曲田，長泥）の農業用堰において堆積物を採取した。堰の外観を図 6.3.7 に示す。長泥と曲田は堰が閉じた状態であり上流側に水を湛えていたが，山辺沢と草野は堰が開放されていた。また，草野は水深が浅かったことから，堰の上流だけでなく下流でも採取し，その他 3 箇所は上流の堆積物のみ採取した。山辺沢と曲田については堆積物に厚みがあることから，コアサンプラーで鉛直方向に堆積物を採取し，深度別の濃度を分析した。

各底質の分析結果を図 6.3.8 に示す。全般に，堆積物上部に浮遊する SS や微粒子の混合する表層および底質では高い線量を示し，それは特に堰が閉じられた長泥と曲田で多かった。砂主体の部分については比較的低い傾向にあった。また，草野では下流側は砂が多く，やはり放射性セシウム濃度は低かった。これらは，河川で運ばれる微粒子に放射性セシウムが付着していることを示している。次に，図 6.3.9 に曲田と山辺沢の堆積物中の放射性セシウムの深度分布を示す。基本的には，これまでに報告されている土壌表層の鉛直分布と同様に²⁾，放射性セシウムは表層ほど高く，深度 17 cm までの範囲でのみ検知された。これは，事故後より堰の堆積物が大きく増加していないことを示唆すると考えられる。以上の結果，堰の場所により放射性セシウムの堆積度合いが異なるが主に微粒子の多い箇所に分布していること，堰を閉じている曲田や長泥ではそれらが高い傾向にあったことから，農業用堰は山間部より流亡，拡散する放射性セシウムを伴う微粒子を受動的に集積するパッ

シブ・トリートメント効果があることが示唆された。村内に点在する農業用堰を閉じることにより，放射性セシウム含有微粒子の拡散を抑制することが期待できる。一方，農業用堰を営農利用する際には，堆積物中のした放射性セシウムを含む微粒子の拡散と流入を防ぐことが必要である。パッシブ・トリートメントの継続と，農業用水利用のためには，堰を閉じて定期的に堆積物表層を引き上げること，それらから微粒子のみを分級処理で分離して放射性セシウム汚染物の効率的な回収と減容化を行うことが必要と考えられる。

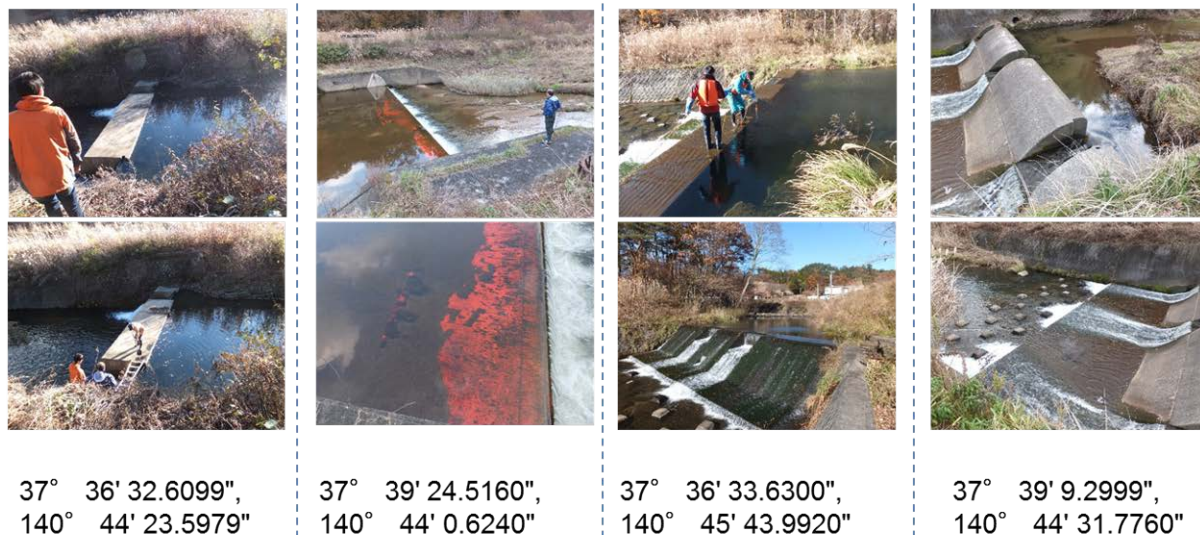


図 6.3.7 堰 4 箇所の外観（左より，長泥，草野，曲田，山辺沢）

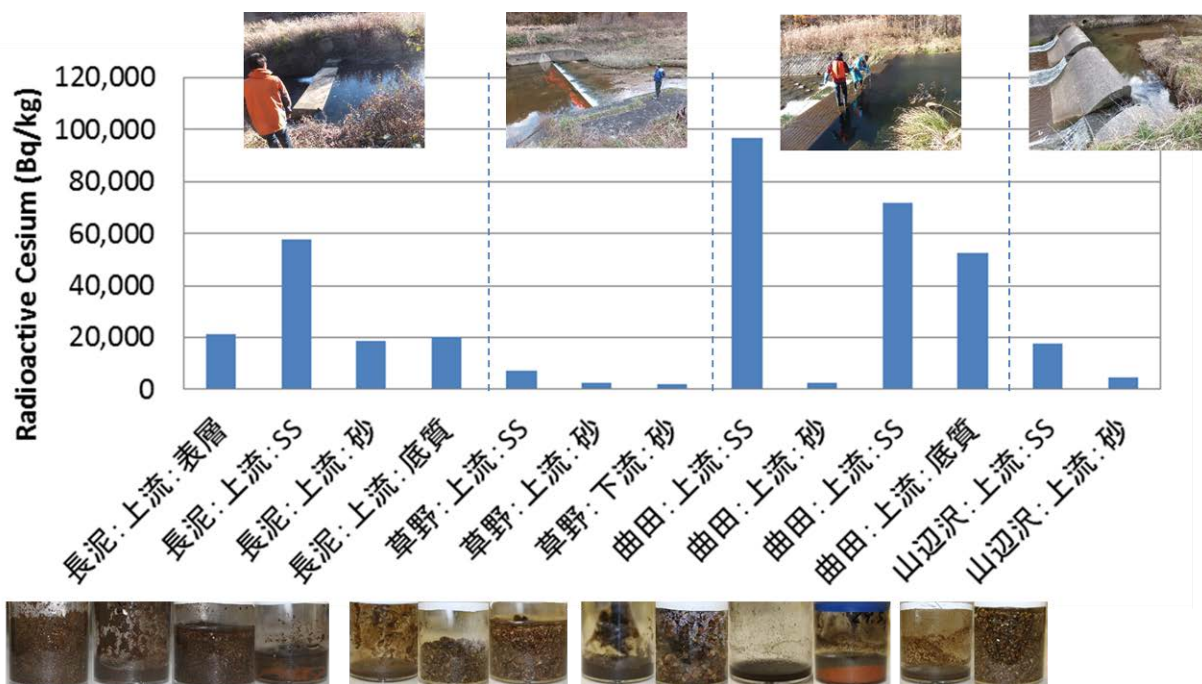


図 6.3.8 堰 4 箇所の堆積物の放射性セシウム濃度

6. 3. 5 実施研究のまとめ

以上の本研究の結果から、減容化については、分級法は現行の湿式は適当であるが、土壌を乾燥させる乾式はより高効率な分離・減容化となる可能性があること、福島第一原子力発電所近傍の土壌や分級後も 10 万 Bq/kg を超過する土壌を除く一般の表層土壌については、線量

よらず分級法が減容化に対して適用できる可能性が高いことが確認された。また、農業用堰については、堰を閉じることで山間部から流亡・拡散の懸念がある放射性セシウム含有微粒子を受動的に集積するパッシブ・トリートメント効果が期待できることが示された。

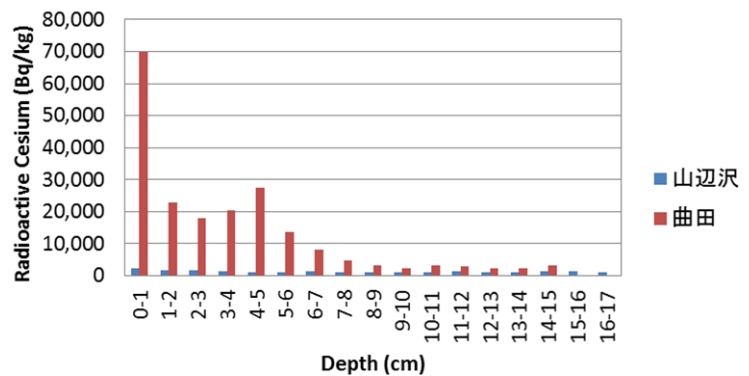


図 6.3.9 曲田，山辺沢の堆積物中の深度分布

6. 3. 6 今後の課題

今回は「分級分析による放射性セシウム吸着特性とその分布」の課題の中で、主に分布に焦点を当てて検討した。今後は、減容化基盤技術における分級法を確立、整理する中で、またパッシブ・トリートメントとしての堰の利用を考える中で、それぞれ次の検討が必要と考える。

- ・ 分布： 各粒径画分の鉍物分析，鉍物粒子種別毎の選別と放射性セシウム分析，長期野外暴露を想定したモデル試験による長期的な移行・脱離の検討。
- ・ 分級： 乾式の検討，乾式や磁気分離など複合的方法の検討，要素技術および要件の抽出，概念設計構築と管理方法の検討，実機レベルの実証検討。
- ・ 堰： モニタリング，堆積物の分離・減容化，パッシブ・トリートメントとしての機能性評価，水利用の観点からの安全性評価と水利用法の検討。

また、「減容化基盤技術・包括的处理・保管の検討」の命題の中で、本項の視点から、実施に向けた考えを 3 つに分けて以下に示す。

① 減容化基盤技術

広く土壌に適用できる可能性が高いことが判った「分級法」について、「福島型土壌分級法の確立」を目指す必要がある。これに関しては、「地域の土壌の鉍物特性（組成）」「放射性セシウムの分布（吸着）特性」「汚染濃度別の取り扱い」など対象土壌に視点を向けたものと、「湿式」「乾式」など手法に目を向けたものとに分けられる。前者に関しては、対象とする土壌への分級処理適応の判断ということに大きく関わる。これについては、今回のみならず、これまで実証事業など様々な事業者や研究者が実施した内容から、表土剥離された多くの土壌が適応可能と考えられる。次に、手法の観点から考える。昨年までは、分級選定法という重金属類土壌汚染対策技術の転用という背景から、湿式でのみ分級処理検討してきた。しかし、今回の検討の結果、乾式の有効性が示唆された。他に、磁気分離なども有効と報告されている³⁾。乾式は乾燥の手間とコストや粉塵飛散のリスク管理、磁気分離

では鉱物組成の違いによる適用性への影響など課題がある。これら課題は、有効性が示されれば、乾燥は焼却処分の排熱で行う、粉塵は焼却炉で安全確認された方式のバグフィルターで吸引・回収する、磁気分離は乾式あるいは湿式の分級との組み合わせで行う、など状況の進展と組み合わせで改善できることも見込まれる。今後は、これまでの知見とそこから推察される効果、更には焼却など他の処理との組み合わせも視野に、具体的イメージを持たせた作業仮説を持って、高効率化されたモデルを論理的に組み立て、それを実証検討し、その中で要素技術、要点を抽出して最終的に具体的な実施モデルを再構成することが重要と考えられる。

② 包括的处理

先の①にも“他の処理との組み合わせも視野に”と記したとおり、一つの処理、一つの過程で一つを処理するのではなく、一つの処理が次の、あるいは他の処理に繋がる（繋げる）ように組む必要がある。農業用堰の利用もその一つの思考モデルとなる。農業用堰を閉じることで、除染困難な山間部からの放射性セシウムの拡散を抑制し、営農再開時の水利用を確保する。溜池も同様に利用できる。水利用できる上に、微粒子だけを効率的に回収できるため、土壌表層の剥離等より低コストで高効率であり、実行性の高い方法と言える。本プロジェクト事業における NIMS チームの飯舘村での調査・現場試験が他の研究プロジェクトに比べて特徴的な点は、各研究の成果もあると思うが、基礎研究を重視しながら農村再生など社会実装面を足場としていること、および各分野・個別課題の研究を横断的に検討していることにあると考える。この中で得られる、鉱物学的知見、工学的知見など様々な分野の知見をもとに、先のような思考モデルをもって「減容化技術」「保管」そして「復興・再生」の観点で達成要件を確認していくことで、包括的な、総合的な処理として整理されるものとする。

③ 保管

最終的には、環境省より示されるように¹⁾、然るべき仕様の施設で管理されることとなり、その仕様は廃棄物保管施設と同等以上のものであろう。問題は、その受け入れ・管理基準である。今回の検討の結果とまとめの中で、分級法の適応範囲として分級後に 10 万 Bq/kg を超えるものは範囲外としている。これは、現行想定 of 保管時の管理基準からである。しかし、発熱しない範囲でより濃く集積させ、所定の濃度以下の安全な生み出す減容化は、保管の規模をより小規模化（コストダウン、管理区域の縮小）させるために有効である。更に、分級の場合、元々再溶出のリスクが低いものを化学的状態としてはそのままに容量を減らす処理のため、安全性をそれ以上に損なうものではない。故に、上限を定めず、費用対効果として現実的で可能な限り、掘削された汚染土壌については減容化されることが望ましいと思われる。

一方、減容化等の処理後の保管において重要な安定性については、本プロジェクトの中における鉱物とセシウムとの相互作用の研究が進む中でその安定性の程度が論理的に証明されることが見込まれる。

6. 3. 7 参考文献

- 1) 環境省「除去土壌等の中間貯蔵施設の案について（概要版）平成 25 年 12 月中間貯蔵施設等福島現地推進本部」（2013.12.14 公開）

http://josen.env.go.jp/soil/pdf/draft_outline_131214.pdf.

- 2) 伊藤健一，宮原英隆，氏家亨，武島俊達，横山信吾，中田弘太郎，永野哲志，佐藤努，八田珠郎，山田裕久(2012) 湿式分級洗浄および天然鉱物等による農地土壤等に含まれる放射性セシウム除去方法の実践的検討，日本原子力学会誌，11(4)，255-271.
- 3) 佐々木侑輝，浅木了，岩田高広，田島靖久，松田達郎，宮地義之，中島和夫，糠塚元気，吉田浩司：福島県の磁性土壤に対する放射性セシウム濃度分析，Radioisotopes, 62, 461-464, 2013.

6.4 今後の持続可能な除染の在り方としてのパッシブ除染

6.4.1 研究報告の概要

昨年度は、放射性セシウムの存在形態に応じたパッシブ除染に適する材料として珪藻土に着目し、その可能性について検討した。その結果、焼成稚内珪藻土のメソポアにより、懸濁粘土粒子のフィルトレーション効果が高いことが判明した。本年度は、昨年度設置した焼成珪藻土から捕獲された粘土画分を詳細に調べるとともに、懸濁粘土粒子のフィルトレーションに用いた珪藻土の再利用性について検討した。さらに、より流速の早い溪流などに焼成珪藻土を設置して、その粘土捕獲性能の有無をチェックした。その結果、焼成珪藻土に捕獲された粘土画分の鉱物組成はバーミキュライトやカオリナイトであり、これらのどちらかが放射性セシウムの運搬媒体であることが明らかとなった。また、これら焼成珪藻土のメソポアに捕獲された懸濁粘土粒子は容易に回収することができ、粘土画分捕獲のために設置された焼成珪藻土は再生可能で合あることが明らかとなった。さらに、より流速の早い溪流などに焼成珪藻土を設置したところ、ほとんど粘土画分の捕獲ができず、その捕獲のためには設置条件を検討しなければならないことが明らかとなった。

6.4.2 実施報告の背景・目的

里山や森林の放射線量は住宅地や道路、農地に比べて高い。人が住居する平地に比べて、里山や森林は重機等による除染が困難であるので、除染作業は他の汚染地域に比べかなり遅延している（図 6.4.1）¹⁾。しかし、里山や森林の除染無しでは、せっかく除染を行った平地が里山や森林中からの土砂流出により放射性 Cs で再汚染する可能性がある。しかし、森林の除染効果はあまり高くなく、除染前後の空間線量率の変化は初期の放射線量により異なり数%－30%程度にとどまる（図 6.4.2）²⁾。したがって、ALARA の概念からしても、森林除染を積極的に実施することは合理的ではない。

一方、福島県の総面積の約 70%は森林地帯であり、森林業は福島県の一大産業である。したがって、福島県の本当の意味での再生は、森林再生なくして達成できない。しかし、原発事故後は間伐などの森林施業はままならず、森林地帯の放射線量が低下したとしても買木できる状況ではない。したがって、福島再生のためには、除染の有無にかかわらず、間伐などの森林施業は必要となる。間伐は育木のために実施される森林施業であるが、間伐によって森林からの土壌流出が抑制されることもよく知られた事実である。図 6.4.3 は間伐後の下草の育成により被度が上昇すると、土壌流出が抑制されることを示している³⁾。したがって、間伐施業は、森林地帯からの土砂流出、引いては森林からの放射性 Cs の下流への移行を抑制することになる。しかし、間伐作業中は土砂流出が促進され（特に作業路設置時に）るので（図 6.4.4）⁴⁾、間伐作業時には、流出土砂を下流に流出しないような取り組みが必要である。しかし、間伐時の懸濁粘土粒子をしっかり捕獲できれば、土砂流出時に細粒部分だけ分級されるので、汚染土壌の減容化を考慮した放射性 Cs の捕獲作業になる。除染には、薬剤、電力、人力等を使い日常的なメンテナンスを必要とするアクティブな除染と、それらを極力必要としないメンテナンスフリーに近いパッシブな除染があり、現在はオールジャパンで前

者の検討を行っている。間伐時に泥水の流路等に懸濁粘土粒子を捕獲する材料設置するだけのパッシブな除染が必要と考える。

そこで本年度は、昨年度設置した焼成珪藻土から捕獲された粘土画分を詳細に調べるとともに、懸濁粘土粒子のフィルトレーションに用いた珪藻土の再利用性について検討した。さらに、より流速の早い溪流などに焼成珪藻土を設置して、その粘土捕獲性能の有無をチェックした。

6.4.3 試験方法

本試験では、昨年度の研究で飯舘村の森林中に設置した焼成珪藻土から捕獲粘土粒子を回収し、その詳細を調べた。また、より流速の早い溪流に焼成珪藻土してフィルトレーション効果の有無をチェックした。各試験の詳細は以下のとおりである。

森林中に設置した珪藻土からの捕獲粘土粒子の回収

実験に供した試料は、昨年度の現場試験で最も回収率の高かった試料である（図 6.4.5）。試料はまず篩によって捕獲粘土粒子を回収し、さらに蒸留水で洗浄して回収した（図 6.4.5）。

現場除染試験

飯舘村およびいわき市、田村市に焼成珪藻土を設置して放射性セシウムの捕獲特性を調べた（図 6.4.6）。設置期間は、飯舘村では 2 日間、いわき市では H23.3.13～H23.9.3 の 175 日間、田村市では H23.3.14～H23.9.3 の 174 日間である。回収した珪藻土サンプルは、軽く水を切り測定に用いた。含水状態における放射性セシウム濃度を測定、ならびに 110℃のオーブンで試料を乾燥させ、乾燥状態における放射性セシウム濃度を測定した。用いた測定機器はγ線スペクトラメータである。

6.4.4 実施研究の結果

図 6.5.7 に篩と洗浄により回収された細粒粘土粒子とその懸濁液を示す。焼成珪藻土により回収された細粒粘土粒子は、篩作業や洗浄により容易に分離回収することが可能であり、洗浄後の焼成珪藻土は再利用可能であることが分かった。

図 6.5.8 に回収した焼成珪藻土の走査電子顕微鏡写真と回収した細粒粘土粒子の X 線回折プロファイルを示す。本珪藻土により回収された細粒粘土粒子は、初期の珪藻土には含まれていないバーミキュライトとカオリナイトであった。現状のデータからは、バーミキュライトかカオリナイトが放射性 Cs の運搬媒体であることが分かる。

本年度は、昨年度設置した溪流に比べ、より流速の早い場所に焼成珪藻土を設置した。その結果、約 170 日間以上設置しても、回収後の焼成珪藻土の放射性 Cs 濃度は数十ベクレル程度で、昨年度の数千ベクレル程度と比べるとかなり低い結果となった。これは、今回設置した場所の流速が早く、粘土画分は捕獲されても洗い流されてしまったためと考える。珪藻土を用いたパッシブ除染を考える際には、粘土画分の捕獲のための設置条件を詳細に検討しなければならないことが明らかとなった。

6.4.5 今後の課題

本年度の研究から、焼成珪藻土は洗浄により粘土画分だけを回収でき再利用できる

ことが分かった。今後は再利用した際にどの程度機能が持続するかのチェックが必要である。また、流速の早い溪流では粘土画分の回収が困難であることが分かった。今後は、様々な流速条件での粘土画分の回収率をチェックし、設置条件の最適化を図る。

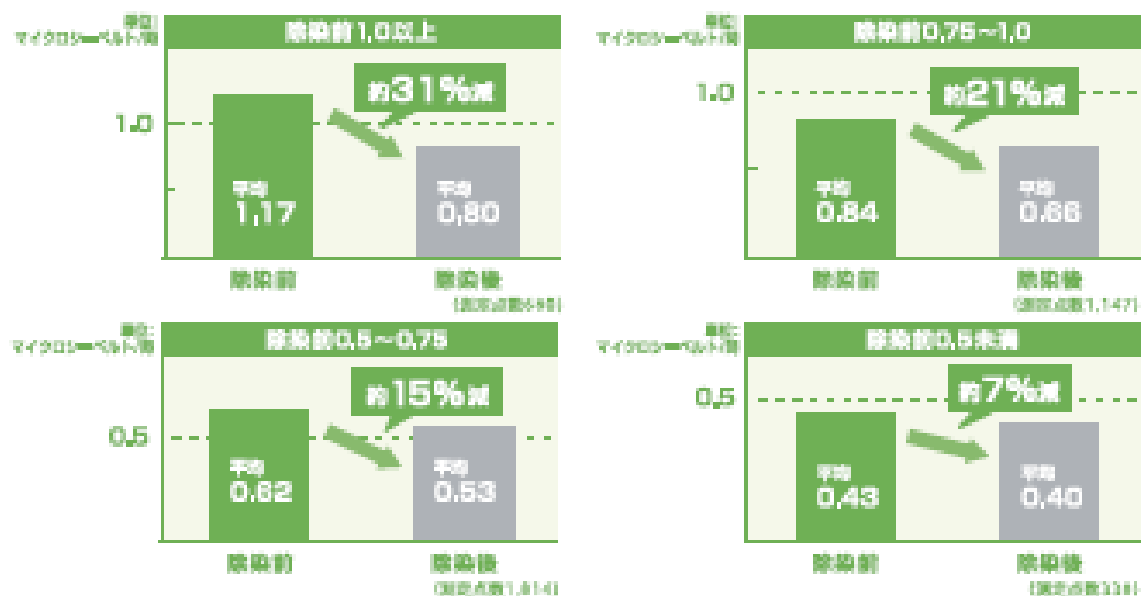
6.4.6 参考文献

- 1) http://wwwcms.pref.fukushima.jp/download/1/josen_140109fukusimatorikumi.pdf
- 2) http://josen.env.go.jp/material/pdf/shinrin_20130114.pdf
- 3) http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=20719&hou_id=15731
- 4) http://www.env.go.jp/press/file_view.php?serial=20719&hou_id=15731

【平成25年11月末現在までの計画・発注状況】			
	＜平成25年度末までの計画＞	＜発注済＞	＜実施済＞
住 宅（戸）	235, 208	158, 239 (67. 3%)	83, 249 (35. 4%)
公共施設(施設数)	5, 871	5, 304 (90. 3%)	4, 260 (72. 6%)
道 路（km）	5, 335	3, 356 (62. 9%)	1, 427 (26. 7%)
農 地（ha）	24, 067	22, 170 (92. 1%)	19, 493 (81. 0%)
生活圏森林(ha)	4, 085	1, 650 (40. 4%)	519 (12. 7%)

図 6. 4. 1 平成 25 年 11 月末現在までの除染の計画、発注、実施状況

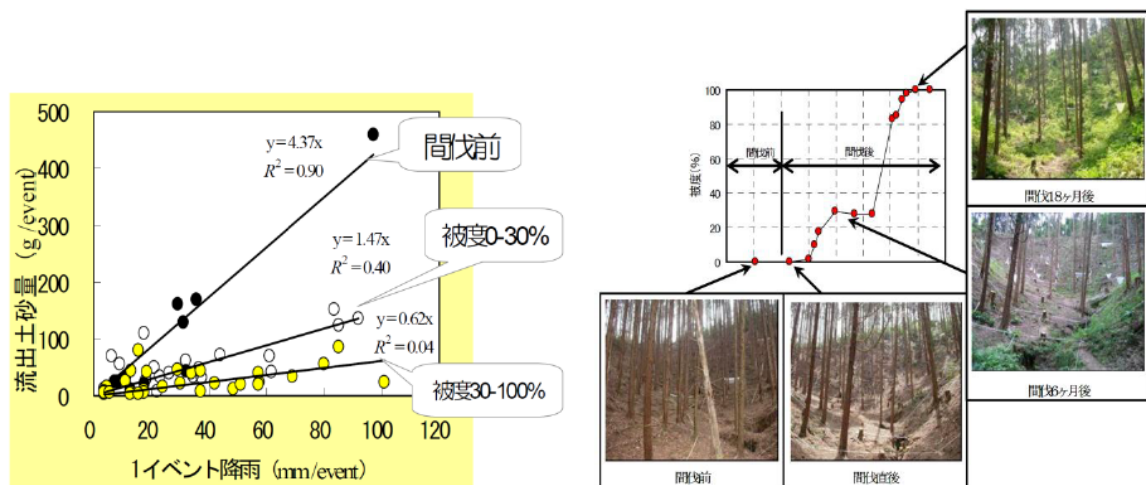
【除染前後の空間線量率】(1m高さ)



※ 除染線量は、除染作業の前後で測定したものであり、その後の自然減衰などは含まれておりません。

・除染前測定期間：平成24年7月25日～平成25年5月23日 ・除染後測定期間：平成24年8月7日～平成25年5月31日

図 6. 4. 2 森林の除染前後の空間線量率の変化



強度間伐実施後の被度変化と土砂流出量の関係（ヒノキ林）

（出典）JST/CREST プロジェクト「森林荒廃が洪水・河川環境に及ぼす影響の解明とモデル化」研究終了報告書（平成 21 年 3 月）

図 6.4.3 間伐実施後の被度変化と土砂流出量の関係



間伐区と無間伐区の土砂流出量の比較（ヒノキ林 定性間伐）

流下 状況	溪流内 搬出路設置 (mg/l)	尾根のみ 搬出路設置 (mg/l)	対照区 (mg/l)
平水時	257.13	9.16	3.88
高水時	3,296.63	52.48	11.85

（資料）

「柳井清治,寺沢和彦：北海道南部沿岸山地流域における伐採が溪流の土砂および有機物の流出に及ぼす影響, 北海道林業試験場報告, No.35 (1998)」に加筆

図 6.4.4 間伐区と無間伐区の土砂流出量の比較

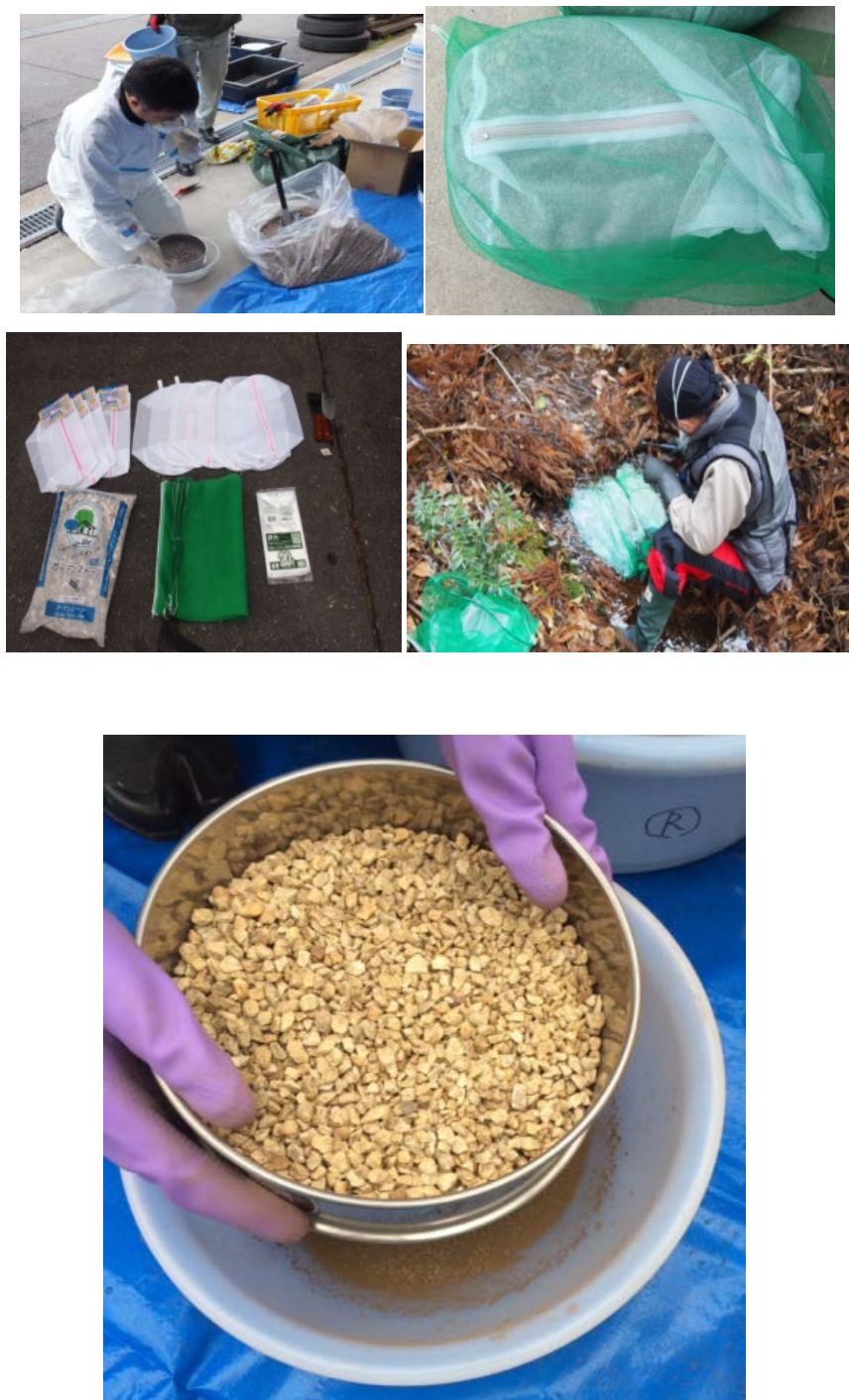


図 6.5.5 飯舘村の森林地帯に設置した珪藻土入りのバッグの調整と設置および懸濁粒子の回収作業に供した焼成珪藻土



図 6.5.6 溪流に設置した焼成珪藻土（左図：飯舘村、右図：田村市）



図 6.5.7 篩（左）と洗浄（右）により回収された細粒粘土粒子とその懸濁液

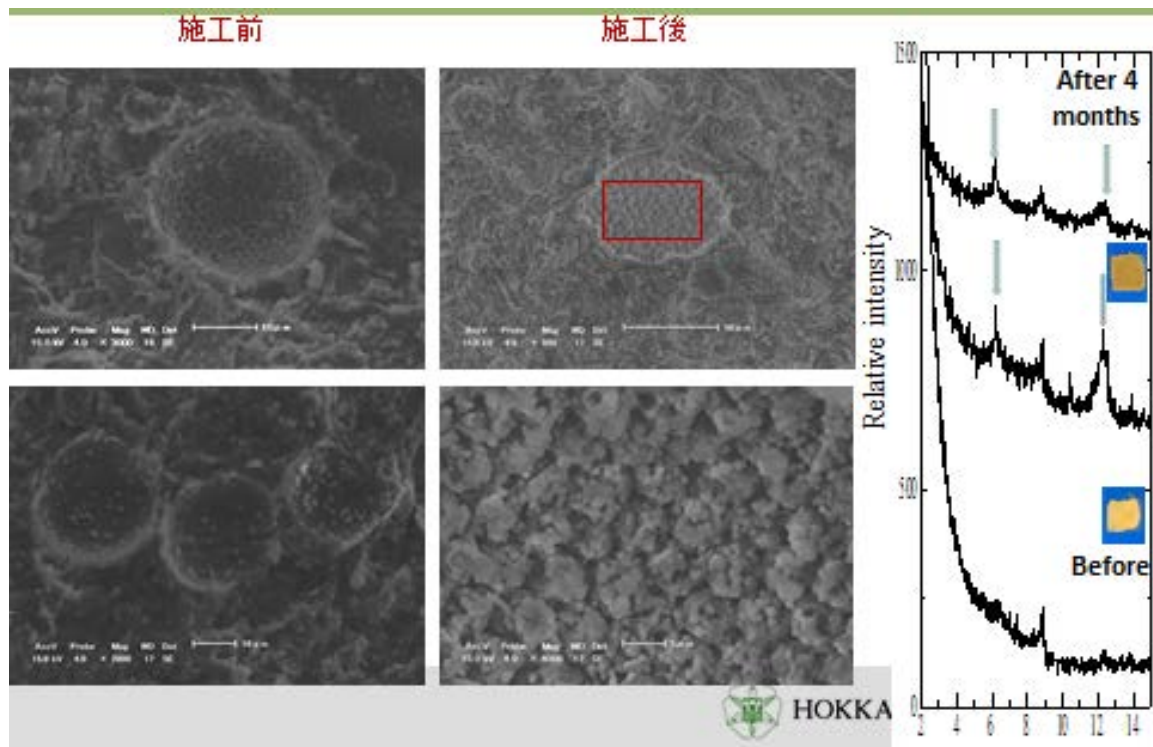


図 6.5.8 回収した焼成珪藻土の走査電子顕微鏡写真と
回収した細粒粘土粒子の X 線回折プロファイル

7. まとめおよび今後の課題

プロジェクト研究チームは、独立行政法人物質・材料研究機構を中心として、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東北大学、公立大学法人首都大学東京、学校法人金沢工業大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人産業技術総合研究所の5大学・2独法から構成された。

研究チームは、福島原発事故で喫緊の課題となっている環境中の放射性物質の効率的な除染・減容化を実現するために、特に既に大量に環境中に飛散しているにもかかわらず、半減期が長く、経時による減少が見込めない放射性セシウムを主たる対象として開発を進めた。具体的には、以下の2つのサブテーマ「放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構のTOF-SIMS等の分析システムによる解明」及び「放射性元素の粘土鉱物への吸脱着機構に基づいた廃棄物減容法の開発」を設定し、放射性物質の粘土鉱物などへの吸着挙動解明により、汚染土壌の減容方法の開発、および除染指針策定に資することを目的として推進した。

具体的には、上の2つのサブテーマのもとに、「土壌・粘土鉱物中のCs吸着サイトの特定・分布に関する検討」、「粘土鉱物・ゼオライトのCs吸着・脱離メカニズムに関する検討」、「粘土鉱物へのCs吸着の理論的アプローチ」、および「実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討」の課題を設定し委託研究を進めた。

以下、各研究の「まとめおよび今後の課題」を再列記する。

7.1 土壌・粘土鉱物中のCs吸着サイトの特定・分布に関する検討

1) TOF-SIMSを用いた粘土鉱物への安定Cs吸着状態の可視化

Csを選択的に吸着すると考えられている粘土鉱物バーミキュライトに安定Csを吸着させたCs-バーミキュライト系の試料に関して、TOF-SIMSでは0.1ppmまでのCsの検出が可能であることがわかった。また、バーミキュライトへのCs吸着に関して層間に水分子層と陽イオンが挟まっていることで、大きなイオン半径を持つCsイオンであっても容易にイオン交換される事が明らかとなった。この層間にいったん入ってしまったCsイオンが果たして、様々な環境下で長期間出てこないことが保証されれば、Csを吸着したバーミキュライトは天然の吸着材料として見る事が可能と思われる。この予想が妥当かどうかは、もう少し、実験例を増やすことは言うまでもない。

今後の課題としては、以下の内容を早急に検討するつもりである。

- (1) TOF-SIMSにおけるCsの定量性評価を他のナノ評価法と組み合わせる事によって確立する。
- (2) ガススパッタによって、Cs吸着バーミキュライトを用いて、吸着状態ばかりでなく、吸着・脱離過程中的のCs三次元可視化を試みる。
- (3) IPオートラジオグラフィとXRD, SEM-EDS, TOF-SIMS等を組み合わせることで、実際にどの粘土鉱物にごく微量の放射性Csが吸着しやすいかの研究を進展させる。

2) 分析電子顕微鏡を用いたCs安定吸着サイトの探索

バーミキュライトにCsを吸着させ、その分布状態を分析電子顕微鏡を用いて観察した。Csのみを浸透させた場合、ほぼ全面にCsは吸着され、Kと負の相関が見られ

た。これは、Cs は K 同様、四面体シートに挟まれた膨潤層を裏付けている。一方、Cs と同時に K が共存する条件で浸透させた場合、Cs は特定のバンド（厚さ 50nm 程度の原子層の集まり）に偏析している様子が観察された。この分布状態は、Ti と正の相関を持ち、Fe, K と負の相関を持つ傾向が見られた。このことから、八面体シートに含まれる Ti と Fe の含有量のわずかの違いで、Cs, K の吸着選択性が入れ替わることが予測される。今回の観察では、いわゆるフレイドエッジに相当する層構造のほつれた場所に、Cs が多く吸着されている様子は見ることはできなかった。

今後、Cs と同時に NH_4 イオンが共存する条件で処理した試料についても同様の観察を実施し、 NH_4 イオン共存下における挙動についても健闘する。また、今回の結果を検証すべく、Ti 含有量の異なるバーミキュライトやスメクタイトなどの粘土鉱物を含めて観察を行い、Cs の安定吸着サイトを特定するとともに、安定に吸着される原因を明らかにすることが必要であろう。

3) X 線技術による Cs-バーミキュライトの検討

天然物の南アフリカ産バーミキュライト」(以下 VM-SA と略記)と「福島産バーミキュライト」(以下 VM-Fuku と略記)、特に応用上、安価に大量の調達が期待される VM-Fuku のセシウム吸着性能の向上を意図して NaTPB 処理を実施し、その効果を検討した。その結果、両者とも明瞭な変化が確認され、特に VM-Fuku は約 2.4 倍ものセシウム吸着性能の改善を達成した。いまだ定性的な考察の段階にとどまるが、NaTPB 処理により約 $12\text{\AA}$ の Na 含有水分子層が生成し、それがセシウム吸着の際の受け皿になるというメカニズムが考えられる。セシウム吸着の際には、その層は破壊され、そのために安定な捕捉になっていると考えられる。処理前は、VM-SA と VM-Fuku では、40%もの性能差があったが、処理後はほぼ同じ水準になった。このことから、VM-Fuku を大量の除染を行う場合には、有望な化学処理であると言えそうである。

今回の化学処理では、KTPB が残存するため、洗い流すなどしており、条件の最適化が必要である。NaTPB ではなく、別な化学物質で同様の効果を実現できれば、さらに良いとも考えられる。X 線回折データの検討も、現状は不均一な天然物であることから、定量分析を見送っているが、人工的に合成されたマグネシウムバーミキュライト、ハイドロバイオタイトなどを用いることができる場合は、詳細な解析を行うべきである。その際、低角側のピークシフトのような層の厚さに対応する情報だけでなく、高角側の結晶構造の情報も詳しく検討することが重要である。

7.2 粘土鉱物・ゼオライトの Cs 吸着・脱離メカニズムに関する検討

1) 合成粘土鉱物および天然バーミキュライトの Cs の吸着挙動

放射性セシウムの粘土鉱物への詳細な吸着メカニズムを解明するために必須である検討すべき「標準物質」について検討した。

化学組成・層電荷・結晶度を制御した合成粘土鉱物として、三八面体型粘土鉱物（サポナイトーフロゴパイト系）および、二八面体型スメクタイト（モンモリロナイト）を水熱条件下で合成し、その XRD 分析による特徴づけと、その Cs 吸着挙動を検討した。サポナイトおよび高電荷三八面体型スメクタイトの合成に成功し、Cs 吸着特性の

層電荷量の依存性の可能性と共に結晶性等の要因に関する検討の必要性を示したさらに、天然産バーミキュライトと同様の挙動を示す三八面体型バーミキュライト様相の合成にも成功し、今後の標準試料化への方向性を示すことができた。二八面体型スメクタイト（モンモリロナイト）に関しても、天然モンモリロナイトと同様の挙動を示すサンプルを得た。これらのサンプルを用いることにより、不純物イオンの影響を除いた検討を進めることができる。三八面体型と二八面体型スメクタイトとの構造、結晶性・粒度等の依存性が解明できるものと期待できる。

変質度・風化度の異なる天然バーミキュライトに関しては、福島県田村郡小野新町周辺にて採集できた。その粘土鉱物学的特徴づけがまだ十分ではないが、今後の検討により、その変質度・風化度と Cs 吸着特性との相関が検討でき、その標準試料としての適用が期待できる。

先端的分光分析、TEM、SIMS 等による検討、さらに吸脱着メカニズムの検討等には標準試料は必須と考えられる。

標準試料の今後の課題としては、

- ① 合成試料では三八面体型粘土鉱物（サポナイトーフロゴパイト系）に関して、その層電荷・結晶性等の制御に成功しており、その大量合成を推進することにより更なる検討には十分に対応できる。
- ② 二八面体型スメクタイトについては、モンモリロナイトの合成に成功しており、その配布は問題ないと判断できる。三八面体型粘土鉱物との比較検討に際しては、その層電荷・結晶性等の制御をすすめて、バイデライト-マスコパイト系の合成に着手し、その標準試料化が必要と考える。
- ③ Cs の特異的な不可逆吸着サイトについて、ある特定の構造・サイト（所謂フレイドエッジサイトなど）が指摘されている点に対して、人工的な特異サイトの創製の検討も必要と考える。この点については、所謂フレイドエッジサイトの成り立ちに対しての粘土鉱物の組成依存性（八面体イオンの Ti もしくは Fe などの部分置換など）を考慮した合成試料を検討すべきと考える。
- ④ 天然試料については、田村郡小野新町周辺での探索に引き続き、石川町・浅川町での探索も進め、標準試料への適用を検討する。一方で、天然試料の特徴づけの技術レファレンスの構築も進める。

2) 雲母粘土鉱物における Cs イオンの特異的吸着挙動

課題遂行の結果、以下のことが判明した

- ① フロゴパイトにおいて、ナトリウムイオンに交換した場所はセシウムイオンに対して有効吸着点となる。
- ② 吸着したセシウムイオンは強固に吸着する。これは、カリウムイオン^{7,8)}と同じように粘土シート上に酸素原子からなるヘキサゴナルポケットに収まることで層間を閉じるためである。
- ③ 粘土鉱物の種類を変えて、セシウムイオン吸着実験を行うことにより、セシウムイオンの吸着には、粘土鉱物の電荷数と、孔の数の比が重要であるという提案を行った。

電荷密度の違う粘土鉱物を用いることでセシウムイオンの特異的吸着挙動の知見をえることができた。実験に用いた試料が天然物のため組成が安定せず、考察に対する確証は得られていないため、今後は Al : Si の異なる粘土鉱物を合成し、吸着実験を行うことで裏付けを行っていく予定である。

3) ゼオライト中の Cs イオン等の脱着と不溶出化

モルデナイトの Cs⁺吸着特性を詳細に把握するため、SiO₂/Al₂O₃モル比の異なるモルデナイトの Cs⁺吸着挙動の検討を行った。また 800℃～1200℃で熱処理した NH₄⁺型合成モルデナイトからの Cs⁺溶出挙動を評価し、脱着と不溶出化に関する検討を行った。さらに合成ゼオライト A 中のカチオン種の違いが Sr²⁺溶出に与える影響と熱処理したカチオン種の異なるゼオライト A からの Sr²⁺溶出挙動を検討した。これらの検討から以下の結果を得た。

- ・ SiO₂/Al₂O₃モル比の大きい合成モルデナイトの Cs⁺選択性が高い
- ・ 800℃で焼成した NH₄⁺型天然及び合成モルデナイトと 0.6 M NaCl を室温で 30 分以上

上接触させることで、70%以上の Cs⁺が脱着可能

- ・ NH₄⁺型合成モルデナイトを 1200℃で焼成することで、0.6 M NaCl 中における Cs⁺溶出を 1.5%以下まで抑制可能
- ・ Sr²⁺と同サイトに位置する Ca²⁺、Mg²⁺を含有したゼオライト A が高い Sr²⁺溶出量を

示す

- ・ 850℃以上の焼成で、Ca²⁺、Mg²⁺及び NH₄⁺型ゼオライト A 中の Sr²⁺溶出を抑制可能

以上のように、モルデナイトの Cs⁺吸着特性とゼオライト A の Sr²⁺吸着特性及び、焼成後のゼオライトからのこれらの溶出挙動が詳細に明らかになった。低濃度の放射性 Cs⁺や Sr²⁺が吸着したゼオライトからの脱着後の取扱い可能な範囲における濃縮による減容化や、放射性 Cs⁺や Sr²⁺を含むゼオライトの長期安定化の基礎データとして利用が期待できる。

本年度も昨年度に引き続き、モルデナイト中の Cs⁺吸着性能と、モルデナイト中の Cs⁺の焼成による脱着と不溶出化に関する基礎データを収集した。またゼオライト A 中の Sr²⁺脱着と焼成による脱着と不溶出化に関する基礎データも追加した。今後も引き続き他種ゼオライトの吸脱着と不溶出化に関する基礎データを収集すると共に、焼却灰中のセシウムイオンの安定化に関する検討もゼオライトを用いて推進する。またゼオライトのセメント固化、ガラス固化およびアパタイト固化など更なる安定性向上に向けた固定化方法の開発に取り組む。

4) 低結晶質粘土鉱物・非晶質物質における Cs 吸着特性脱着挙動の検討

福島県浪江町の花崗岩風化土壌における Cs 吸着試験および脱離試験を行った。吸着試験では、0.01ppm の塩化セシウム濃度にて 83～93%の吸着率を示していたが、塩化セシウム濃度が高くなるにつれ、Cs 吸着率は減少していくものの、塩化セシウム濃度が 1000ppm でも、14～24%の吸着率を示しており、天然の土壌においても相当量

の Cs を吸着することが可能であることが明らかとなった。また各塩化セシウム濃度における分配係数は塩化セシウム濃度が高くなるにつれ、減少していく傾向が確認された。そして吸着試験後に純水を添加して行った脱離試験の結果では、純水を用いた条件ではほとんど Cs は脱離しないことが明らかとなった。さらにシュウ酸を用いた溶脱試験の結果から、表層から下層に行くに従い、非晶質物質の量は減少し、Cs の溶脱率も減少する傾向が見られた。以上の結果から、天然土壌において、Cs を相当量吸着するとともに、純水ではあまり Cs は離脱せず、かつ非晶質物質にもある程度の量が吸着されていることが明らかとなった。

次に非晶質物質における Cs 吸脱着試験を行ったところ、天然アロフェンは 90% 程度の吸着率であったが、合成品および天然ゼオライトにおいては、いずれも 98% 以上の吸着率を示していた。そして純水における脱離試験においては、天然アロフェンが 5% 程度の脱離率を示したが、合成品および天然ゼオライトは 2% 以下の脱離率を示す結果となった。

以上の結果から、非晶質物質においても Cs を相当量吸着し、純水では溶け出さないほどの吸着力を有していることが明らかとなった。

今回の試験結果により、大雑把ではあるものの非晶質物質が土壌における Cs 吸着に関わっている可能性があることが明らかとなったが、Cs 吸着および脱離のしやすさなど、層状粘土鉱物で行われているほど、詳細な検討がなされていない。また今回は塩化セシウムを用いての実験であり、実際の低濃度での条件下での検討が行われていない。実土壌における非晶質物質の放射性 Cs 吸着に関してのデータを取得するとともに、低結晶性粘土鉱物および非晶質物質において分配係数を含めた低濃度から高濃度までの実験データを取得し、非晶質物質がどこまで天然土壌における Cs 吸着に関わっているかの結論を出すことが必要である。

7.3 粘土鉱物への Cs 吸着の理論的アプローチ

1) 第 1 原理ナノシミュレーションを用いた Cs 汚染土壌問題への取り組み

第 1 原理ナノシミュレーションを用いて、Cs-バーミキュライトと Mg-バーミキュライトの膨潤特性を調べた結果、Cs-バーミキュライトは Mg-バーミキュライトに比べて膨潤しにくいことが明らかとなった。この結果から、汚染前の膨潤 Mg-バーミキュライトにおいて、層間 Mg イオンが、Cs イオンと置換された場合、最終的には層間の水分子も排出され、無水 Cs-バーミキュライトが安定相として形成される可能性が示唆される。

本研究では、第 1 原理 MD を行うために大胆に近似されたモデルを用いて、平衡状態（無限時間経過後の状態）のみをターゲットにして計算をすすめた。しかし現実の系においては、平衡状態に到達するまでの時間が、粒子種ごとに異なる可能性も十分にありうる。たとえば、拡散速度や拡散に伴うバリアの大きさが粒子種毎（ここでは水分子や Cs, K, Mg, Ca,... などのイオンを想定）に異なる、即ち、それぞれが再分配され平衡に達する時間が異なる可能性もあり得ること、現実には平衡状態というのは達成されない可能性も高いことなどを想定すると、非平衡な状態を考慮した計算研究を展開しなければならないかもしれない。

また、微量の Cs 吸着状態を明らかにすることも重要な課題である。そのようなサイトは、状態数の多い層間交換サイトではなく、状態数の少ない「レア」な吸着サイトで、かつ強力に Cs イオンなどを捕獲してしまうサイト（表面やその近傍、もしくはバルク中の欠陥サイトかもしれない）を第一に探索しなければならないが、加えて、状態数の多い層間サイトの吸着においても、準安定状態にある数少ない吸着状態としてその可能性を議論する必要がある（有限温度では準安定状態も許され、局所的に準安定な状態から安定状態に落ちるためのバリアが大きい場合も否定できない）。さらに、本研究でも少し触れたが、層間のボイド（水の化学ポテンシャル依存）や層間イオンの密度（層間イオンの価数や層電荷依存）について焦点を絞った理論計算も重要な情報を提供してくれる可能性がある。この計算により、層間 2 次元構造内（つまり粘土鉱物内で）で、Cs が拡散しやすいのか、そうでないのかについての知見も得られ、実験観察条件や試料調整の難しさから未だに明らかになっていないマクロな視点からの Cs イオンの居場所についての議論（バルク内深くにまで浸透するのか、表面近傍にしか吸着しないのかについての議論）に貢献できる可能性がある。今後の重要な課題としていきたい。

7.4 実汚染土壌の特徴およびその吸着・除去・減容の検討

1) 河岸堆積物の放射性 Cs 含量とその垂直分布に関する測定事例

阿武隈川支流の移川下流部と阿賀野川河口部の河岸堆積物を採取し、放射性 Cs 濃度を測定した。河岸堆積物は砂の多い層と粘土を 10～20%含む泥の層から成っており、泥の層で放射性 Cs 濃度が高い傾向であった。このことから河川中で粘土粒子が放射性 Cs の運搬者の役割を果たすと見られた。そこで、粘土あたりの放射性 Cs 濃度を試算した。その濃度は両地点とも堆積物上部では低下傾向であり、事故後の比較的早い時期に濃度の高い粘土が移動したと見られた。阿賀野川河口部ではその下部堆積物の値が 2 万 Bq kg⁻¹ となり、当時阿賀野川浄水場発生土で検出された最大値に近い値であった。放射性 Cs 濃度の高い移川堆積物下部の砂サイズの雲母風化物も放射性を示し、放射性 Cs の運搬者となりうることが示唆された。砂サイズの石英や長石と見られる粒子からは放射能が検出されなかった。

砂サイズの雲母風化物の放射能の検討はまだ試料数が少なく、今後、試料数を増やして確認する必要がある。雲母風化物粒子の中で放射能を持つものと持たないものの割合が堆積物の層によって変わるのかどうか、粘土あたりの放射性 Cs 濃度との関係はどうかなどについて興味を持たれる。また、これらの放射性 Cs 含量は薄い電解質溶液中では変化がほとんどないが、濃い電解質溶液中では平均化するのかどうか、濃い Cs⁺ 中ならどうなのか、についても興味を持たれる。成果を外部へ発表する作業も進める必要がある。

2) ため池堆積物の放射性 Cs 含量とその分布

福島県飯舘村役場周辺のため池 6 箇所において、ため池底土のコアサンプリングを行い、深度方向の放射性 Cs の濃度分布について測定を行った。

その結果、ため池の底土における深度方向の放射性 Cs 濃度の分布について、深度が

深くなるにつれ放射性 Cs 濃度が低くなる傾向と、深度が深くなってもほぼ一定の放射性 Cs 濃度を示す 2 つの傾向が確認された。ため池 3 および 6 のコア試料について、含水量および粉末 X 線回折パターンによる構成鉱物の検討を行った。その結果、ため池 3 の試料においては、含水量は深度が深くなるごとに減少するが、放射性 Cs 濃度は変化がないこと、そして鉱物組成の変化がないことから、ため池 3 では、ある深さ方向において、生物の影響などにより混合され、粒子サイズも含め濃度的に均一な状況が作り出されていることが推測される。その一方で、ため池 6 では、ため池底土の表面に近いほど放射性 Cs 濃度が高くなっている。含水量は深度方向に深くなるほど減少していること、また鉱物組成の変化がないことから、ため池 6 では何らかの状況により底土が擾乱された後に、粒子サイズの大きい粒子から堆積することにより、ため池底土の表面に近いほど放射性 Cs 濃度が高くなっていることが推測される。

そしてため池 2 において、H24 年 11 月～H25 年 10 月にかけて異なる時期にて 4 回の調査を行ったところ、H24 年 11 月と H25 年 10 月と秋のデータの傾向が似ていること、H25 年 3 月では表層から順に放射性 Cs 濃度が減少していること、H25 年 8 月では放射性 Cs 濃度にバラつきが大きくなっていることから、以下のような推測をしている。夏には(H25 年 8 月)、台風などにより多量の雨が降り表層の底土が舞い上げられたため、放射性 Cs 濃度にバラツキが見られる擾乱した状態を示しているが、その後気象条件による影響が少なくなると、粒子サイズの大きい物質から堆積するため、深度が浅くなるほど放射性 Cs 濃度が高くなる傾向を示すような分布となる。さらに春(3 月)頃の安定的な堆積状況が観測されることになると、放射性 Cs の堆積厚さの検討から、1 年における堆積量(堆積速度)が見積もられる可能性があることが明らかとなった。

ため池の底土における堆積状況の把握から、堆積環境の推測がある程度可能になったものの、まだ確定的な証拠は得られていない。堆積環境の推測をサポートする意味でも、各コア試料における粒度分布を測定することにより、確定的な証拠の積み上げが必要である。

またため池における集水域の把握および、ため池から下流域に移行する放射性 Cs 量の把握など、福島県での営農再開に向けて必要なデータの取得が必要とされている。

3) 分級分析による放射性 Cs 吸着特性とその分布

本研究の結果から、減容化については、分級法は現行の湿式は適当であるが、土壌を乾燥させる乾式はより高効率な分離・減容化となる可能性があること、福島第一原子力発電所近傍の土壌や分級後も 10 万 Bq/kg を超過する土壌を除く一般の表層土壌については、線量よらず分級法が減容化に対して適用できる可能性が高いことが確認された。また、農業用堰については、堰を閉じることで山間部から流亡・拡散の懸念がある放射性セシウム含有微粒子を受動的に集積するパッシブ・トリートメント効果が期待できることが示された。

今回は「分級分析による放射性セシウム吸着特性とその分布」の課題の中で、主に分布に焦点を当てて検討した。今後は、減容化基盤技術における分級法を確立、整理する中で、またパッシブ・トリートメントとしての堰の利用を考える中で、それぞれ次の検討が必要と考える。

- ・ 分布： 各粒径画分の鉱物分析，鉱物粒子種別毎の選別と放射性セシウム分析，長期野外暴露を想定したモデル試験による長期的な移行・脱離の検討。
- ・ 分級： 乾式の検討，乾式や磁気分離など複合的方法の検討，要素技術および要件の抽出，概念設計構築と管理方法の検討，実機レベルの実証検討。
- ・ 堰： モニタリング，堆積物の分離・減容化，パッシブ・トリートメントとしての機能性評価，水利用の観点からの安全性評価と水利用法の検討。

また、「減容化基盤技術・包括的処理・保管の検討」の命題の中で，本項の視点から，実施に向けた考えを 3 つに分けて以下に示す。

① 減容化基盤技術

広く土壤に適用できる可能性が高いことが判った「分級法」について，「福島型土壤分級法の確立」を目指すことが必要である。これに関しては，「地域の土壤の鉱物特性（組成）」「放射性セシウムの分布（吸着）特性」「汚染濃度別の取り扱い」など対象土壤に視点を向けたものと，「湿式」「乾式」など手法に目を向けたものとに分けられる。前者に関しては，対象とする土壤への分級処理適応の判断ということに大きく関わる。これについては，今回のみならず，これまで実証事業など様々な事業者や研究者が実施した内容から，表土剥離された多くの土壤が適応可能と考えられる。次に，手法の観点から考える。昨年までは，分級選定法という重金属類土壤汚染対策技術の転用という背景から，湿式でのみ分級処理検討してきた。しかし，今回の検討の結果，乾式の有効性が示唆された。他に，磁気分離なども有効と報告されている³⁾。乾式は乾燥の手間とコストや粉塵飛散のリスク管理，磁気分離では鉱物組成の違いによる適用性への影響など課題がある。これら課題は，有効性が示されれば，乾燥は焼却処分の排熱で行う，粉塵は焼却炉で安全確認された方式のバグフィルターで吸引・回収する，磁気分離は乾式あるいは湿式の分級との組み合わせで行う，など状況の進展と組み合わせで改善できることも見込まれる。今後は，これまでの知見とそこから推察される効果，更には焼却など他の処理との組み合わせも視野に，具体的イメージを持たせた作業仮説を持って，高効率化されたモデルを論理的に組み立て，それを実証検討し，その中で要素技術，要点を抽出して最終的に具体的な実施モデルを再構成することが重要と考えられる。

② 包括的処理

先の①にも“他の処理との組み合わせも視野に”と記したとおり，一つの処理，一つの過程で一つを処理するのではなく，一つの処理が次の，あるいは他の処理に繋がる（繋げる）ように組む必要がある。農業用堰の利用もその一つの思考モデルとなる。農業用堰を閉じることで，除染困難な山間部からの放射性セシウムの拡散を抑制し，営農再開時の水利用を確保する。溜池も同様に利用できる。水利用できる上に，微粒子だけを効率的に回収できるため，土壤表層の剥離等より低コストで高効率であり，実行性の高い方法と言える。本プロジェクト事業における NIMS チームの飯舘村での調査・現場試験が他の研究プロジェクトに比べて特徴的な点は，各研究の成果もあると思うが，基礎研究を重視しながら農村再生など社会実装面を足場としていること，および各分野・個別課題の研究を横断的に検討していること

にあると考える。この中で得られる、鉱物学的知見、工学的知見など様々な分野の知見をもとに、先のような思考モデルをもって「減容化技術」「保管」そして「復興・再生」の観点で達成要件を確認していくことで、包括的な、総合的な処理として整理されるものとする。

③ 保管

最終的には、環境省より示されるように¹⁾、然るべき仕様の施設で管理されることとなり、その仕様は廃棄物保管施設と同等以上のものである。問題は、その受け入れ・管理基準である。今回の検討の結果とまとめの中で、分級法の適応範囲として分級後に 10 万 Bq/kg を超えるものは範囲外としている。これは、現行想定 of 保管時の管理基準からである。しかし、発熱しない範囲でより濃く集積させ、所定の濃度以下の安全な生み出す減容化は、保管の規模をより小規模化（コストダウン、管理区域の縮小）させるために有効である。更に、分級の場合、元々再溶出のリスクが低いものを化学的状態としてはそのままに容量を減らす処理のため、安全性をそれ以上に損なうものではない。故に、上限を定めず、費用対効果として現実的で可能な限り、掘削された汚染土壌については減容化されることが望ましいと思われる。

一方、減容化等の処理後の保管において重要な安定性については、本プロジェクトの中における鉱物とセシウムとの相互作用の研究が進む中でその安定性の程度が論理的に証明されることが見込まれる。

4) 今後の持続可能な除染の在り方としてのパッシブ除染

焼成珪藻土により回収された細粒粘土粒子は、篩作業や洗浄により容易に分離回収することが可能であり、洗浄後の焼成珪藻土は再利用可能であることが分かった。焼成珪藻土の走査電子顕微鏡観察と回収した細粒粘土粒子の X 線回折プロファイルの解析により、本珪藻土により回収された細粒粘土粒子は、初期の珪藻土には含まれていないバーミキュライトとカオリナイトであった。現状のデータからは、バーミキュライトかカオリナイトが放射性 Cs の運搬媒体であることが分かる。

本年度は、昨年度設置した溪流に比べ、より流速の早い場所に焼成珪藻土を設置した。その結果、約 170 日間以上設置しても、回収後の焼成珪藻土の放射性 Cs 濃度は数十ベクレル程度で、昨年度の数千ベクレル程度と比べるとかなり低い結果となった。これは、今回設置した場所の流速が早く、粘土画分は捕獲されても洗い流されてしまったためと考える。珪藻土を用いたパッシブ除染を考える際には、粘土画分の捕獲のための設置条件を詳細に検討しなければならないことが明らかとなった。

本年度の研究から、焼成珪藻土は洗浄により粘土画分だけを回収でき再利用できることが分かった。今後は再利用した際にどの程度機能が持続するかのチェックが必要である。また、流速の早い溪流では粘土画分の回収が困難であることが分かった。今後は、様々な流速条件での粘土画分の回収率をチェックし、設置条件の最適化を図る。

8. 成果の外部への発表

8.1 学会発表（国内会議）

- ① 山本崇裕・江山蒼昭・藤村卓也・嶋田哲也・立花宏・井上晴夫・高木慎介：TEM によるフロゴパイト層間中でのセシウムイオン吸着状態の観察 日本化学会第 93 回春季年会 2013 京都
- ② 佐藤努：福島第一原子力発電所の事故で発生した放射性廃棄物の処理・処分に内在する課題（招待講演）日本地球惑星科学連合 2013 年大会 幕張メッセ国際会議場
- ③ 青井裕介・福士圭介・北台紀夫・糸野妙子・柏谷健二・山田裕久・八田珠郎・万福裕造：福島県飯舘村比曽地区ため池堆積物に保持された放射性セシウムの特徴、日本地球惑星科学連合 2013 年大会 幕張メッセ国際会議場
- ④ 鈴木正哉、月村勝宏：福島県土壌での非晶質物質における Cs 吸着量について、日本地球惑星科学連合 2013 年大会 幕張メッセ国際会議場
- ⑤ 小暮敏博、藤井英子、北澤英明、八田珠郎、山田裕久：福島飯舘村のリターに付着した放射性土壌粒子の鉱物特定”、第 2 回環境放射能除染研究発表会、タワーホール船堀、東京、
- ⑥ 渡辺雄二郎，笹倉琢朗，山田裕久，小松優：熱処理した各種ゼオライトからのセシウムイオン溶出挙動．第 2 回環境放射能除染研究発表会、タワーホール船堀、東京、
- ⑦ Vallerie Ann Innis-Samson, 江場宏美、水沢まり、山田裕久、桜井健次 “セシウム吸着バーミキュライトの X 線分析” 第 73 回分析化学討論会
- ⑧ 横山信吾、中田弘太郎、鈴木伸一、伊藤健一、八田珠郎、山田裕久：土壌中の放射性セシウムの安定性に関する研究，第 57 回粘土科学討論会，高知
- ⑨ 伊藤 健一，宮原 英隆，氏家 亨，武島 俊達，横山 信吾，中田 弘太郎，鈴木 伸一，鈴木 正哉，佐藤 努，八田 珠郎，山田 裕久：分級分析による飯舘村農地土壌のセシウム吸着特性および放射性セシウムの分布，第 57 回粘土科学討論会，高知
- ⑩ 山本崇裕、藤村卓也、立花宏、井上晴夫、嶋田哲也、高木慎介 水和層含有マイカにおけるセシウムイオンの特異的吸着挙動 第 57 回粘土科学討論会 2013 高知
- ⑪ 山田 裕久，宮原 英隆，永井千恵美，黄辰淵，八田 珠郎，：熱処理後の粘土鉱物からの Cs の溶出挙動，第 57 回粘土科学討論会，高知
- ⑫ 北澤英明、虫明磨毅、新海 尋、河野健一郎、武田良彦、岩井秀夫、田巻 明、藤田大介、小暮敏博、山田裕久、” TOF-SIMS 等を用いた粘土鉱物への Cs 吸着挙動”、第 57 回 粘土科学討論会、高知
- ⑬ 磯野若菜，松下祥子，加納栞，山田裕久，小松優，渡辺雄二郎：天然ゼオライト／アパタイト複合体を用いたセシウムイオンの回収と植物の生育評価，第 57 回粘土科学討論会，高知

- ⑭ 末原茂, 山田裕久: 第一原理ナノシミュレーションを用いた Cs 汚染土壌問題への取り組み, 第 57 回粘土科学討論会, 高知
- ⑮ 南條正巳, 菅野均志 ” 河岸堆積物 (主に 2011 年) における放射性 Cs 含量の測定事例とその堆積物の性質” 第 57 回粘土科学討論会, 高知
- ⑯ 鈴木正哉, 月村勝宏, 土壌からの Cs 脱離における固液比の影響”第 57 回粘土科学討論会, 高知
- ⑰ 高桑寛, 岩田裕介, 大嶋俊一, 藤永薫, 山田裕久, 小松優, 渡辺雄二郎 “各種天然及び合成モルデナイトのセシウムイオン吸着能の評価” 第 17 回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会、金沢
- ⑱ 磯野若菜, 山田裕久, 小松優, 渡辺雄二郎 “天然モルデナイト／アパタイト複合体によるセシウムイオンの回収と肥料成分徐放効果” 第 17 回日本セラミックス協会北陸支部秋季研究発表会、金沢
- ⑲ 北澤英明、新海 尋、河野健一郎、武田良彦、岩井秀夫、田巻 明、藤田大介、山田裕久、” TOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化”、2014 年 第 61 回応用物理学会春季学術講演会、相模原市

8.2 学会発表 (国際会議)

- ① Kenichi ITO, Hidetaka MIYAHARA, Toru UJIIE, Toshikatsu TAKESHIMA, Shingo YOKOYAMA, Kotaro NAKATA, Tetsushi NAGANO, Shinichi Suzuki, Masaya Suzuki, Tsutomu SATO, Tamao HATTA, and Hirohisa YAMADA: Practical Approach to Decontamination of Radioactive Cesium Contaminated Soils and Litter in Agricultural Region by Improved Wet Classification and Geo-materials, 5th International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Chemistry and Clean Energy, National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia, 30-31, 2013. 9.
- ② Tsutomu Sato¹ Hirohisa Yamada², Tsuyoshi Yaita³, and Tamao Hatta: PROBLEMATICS AND ROLE OF CLAY MINERALOGISTS IN TREATMENT AND DISPOSAL OF THE RADIOACTIVE WASTE PRODUCED BY ACCIDENT AT FUKUSHIMA DAIICHI NPP, 15th International Clay Conference, Rio de Janeiro, Brazil.
- ③ S. Ghazi, T. Nishita, H. Hasegawa, I. Matsubara, T. Yoneda, T. Otake and T. Sato: UPTAKE OF RADIOACTIVE CESIUM EMITTED FROM FUKUSHIMA DAIICHI NUCLEAR POWER PLANT BY DIATOMACEOUS EARTH”、XV International Clay Conference、リオデナジェイロ (The best presentation award 受賞)
- ④ T. Sato “Let’s use metastable geomaterials in environmental protection: An intelligent geotechnology learnt from natural processes”、Goldschmidt Conference 2013、フローレンス (招待講演)

- ⑤ H. Kitazawa, M. Mushiake, H. Iwai, K. Kono, Y. Takeda, D. Fujita and H. Yamada, "Cesium Distribution and Detection limit in Clay Mineral by TOF-SIMS", NIMS conference 2013, Tsukuba, July 2013

8.3 講演会（学協会以外）

- ① 佐藤努 “福島復興までの長くて困難な道のり-除染と廃棄物処分- “ 理学談話会、金沢大学
- ② T. Sato “Importance of understanding Clay-Cs association for reduction, storage and disposal of waste from decontamination activity in Fukushima” Caesium Workshop: Fukushima recovery- understanding, modeling and managing radiocaesium decontamination (CORASSE, Fukushima, Sep. 30- Oct. 3, 2013)
- ③ Kogure, T., “Finding and analyses of soil particles adsorbing radioactive cesium in Fukushima”, Caesium Workshop: Fukushima recovery- understanding, modeling and managing radiocaesium decontamination (CORASSE, Fukushima, Sep. 30- Oct. 3, 2013)
- ④ Kenichi Ito: Management of Radioactive Cesium Contaminated Wastes and Significance of the Volume Reduction after the Decontamination - Practical Approach to Wet Classification as an relevant experience -, Caesium Workshop: Fukushima recovery -understanding, modelling and managing radiocaesium decontamination, CORASSE, Fukushima, Fukushima, 2013.10.
- ⑤ 横山信吾、中田弘太郎、鈴木伸一、伊藤健一、八田珠郎、山田裕久 “Overview of chemical treatments for radioactive waste - Estimation of stability of Cs in soils by chemical treatment -” Caesium Workshop: , Caesium Workshop: Fukushima recovery -understanding, modelling and managing radiocaesium decontamination, CORASSE, Fukushima, Fukushima, 2013.10.
- ⑥ Vallerie Ann Innis-Samson, 江場宏美、水沢まり、山田裕久、桜井健次 “X-raystructural analysis of the Cesium absorption in Vermiculite” 共用・計測合同シンポジウム 2013、物質・材料研究機構
- ⑦ 佐藤努 ” 福島第一原子力発電所内外で発生している放射性廃棄物の処理・処分における課題ー今の世代だけでは解決できない困難で長い道のりー、第 14 回放射線計測セミナー、物質・材料研究機構
- ⑧ 横山信吾 “粘土鉱物とセシウムの 相互作用について” 須藤談話会
- ⑨ 横山信吾 “土壌中のセシウムの脱離挙動” 鉱物新活用第 111 委員会
- ⑩ 北澤英明、”TOF-SIMS による Cs の粘土層への吸着挙動”、共用・計測合同シンポジウム 2014、つくば市
- ⑪ 鈴木正哉, “農業用人工池を利用したセシウム回収システムーため池ー”シンポジウ

ム福島県における放射能汚染農地除染と営農再開を考える, 北海道大学

- ⑫ 鈴木正哉, “研究サイトからの支援及び農業用ため池を利用したセシウム回収”シンポジウム福島県における放射能汚染農地除染と営農再開を考える, 鹿児島大学,
- ⑬ 鈴木正哉“農業用ため池を利用したセシウム回収”災害からの農村復興～食の安全・安心に向けた, 福島県飯舘村・放射性セシウム汚染からの復興への歩み～

8.4 論文

- ① S. Suehara, H. Yamada (2013) Cesium stability in a typical mica structure in dry and wet environments from first principles, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 109, 62-73 (DOI:10.1016/j.gca.2013.01.034).
- ② Y. Aoi, K. Fukushi, T. Itono, N. Kitadai, K. Kashiwaya, H. Yamada, T. Hatta, Y. Manpuku (2013) Distribution and mineralogy of radioactive Cs in reservoir sediment contaminated by the Fukushima nuclear accident. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, 108 (in press).
- ③ Okumura, T., K. Tamura, E. Fujii, H. Yamada, and T. Kogure (2013) Direct observation of cesium at the interlayer region in phlogopite mica. *Microscopy*, 2013 (in press)
- ④ 渡辺雄二郎・鈴木憲子・山田裕久・藤永薫・小松優 (2013) カチオン種の異なる各種ゼオライトによるセシウムイオンの回収と固定化, *JOURNAL OF ION EXCHANGE*, 24, 3, 75-81, (2013)

8.5 解説

- ① 八田珠郎・根本清子・万福裕造・松本成夫・山田裕久 (2013) X線光電子分光分析によるセシウム化合物の化学シフト, *表面科学*, **34**, 131-134.
- ② 山田裕久・渡辺雄二郎・越後拓也・宮原英隆・田村堅志 (2013) ジオマテリアルを利用した除染, *表面科学*, **34**, 143-148.
- ③ 横山信吾・山田裕久・渡辺雄二郎・中田弘太郎・田村堅志・佐藤努・伊藤健一・八田珠郎 (2013) 天然鉱物によるセシウム吸着に関するデータベースの一例, *粘土科学*, 52, 32-39.
- ④ 山田裕久 (2013) 除染における天然鉱物の役割, *日本の新技術・新工法*, **VII**, 335, 28-31.
- ⑤ 保高徹生, 伊藤健一, 鈴木弘明, 中島誠, 山田優子 (2013) 地盤環境中の放射性物質の挙動, *地盤工学会誌*, vol. 61 (2), 24-27.
- ⑥ 横山慎吾, 伊藤健一, 八田珠郎, 山田裕久 (2013) 粘土-セシウム相互作用研究の最近の動向, *地盤工学会誌*, vol. 61 (2), 26-29.
- ⑦ 佐藤努 (2013) 無機汚染物質の除去・隔離のための層状化合物, *Journal of the society of Inorganic Materials*, 21, 42-48.

8.6 本
なし

8.7 ニュース・新聞

- ① NHK スペシャル 「汚染水～福島第一原発 機器の真相～」 2013 年 12 月 1 日
- ② UMK テレビ宮崎放送「福島を支援！ 福島の米の安全性をアピール」,
2014.1.26.17:45 (<http://www.umk.co.jp/news/>)
- ③ 日刊産業新聞 「2 月 20 日報告会の案内」 2 月 19 日朝刊 3 面

8.8 特許
なし

9 活動（運営委員会等の活動等）

プロジェクトの効果的推進に際して、独立行政法人日本原子力研究開発機構との共同事前打ち合わせ、および福島県飯館村での実施研究を開催した。

成果報告に関しては、日本粘土学会主催の粘土科学討論会（提案型セッション）、独立行政法人日本原子力研究開発機構主催のCs-ワークショップ、および本委託研究報告会を開催した。さらに一般向けの講演会（北海道大学、鹿児島大学、宮崎大学、および産業技術総合研究所第7事業所にて開催）に参画した。

9.1 独立行政法人日本原子力研究開発機構(JAEA)－独立行政法人物質・材料研究機構(NIMS) 共同研究ミーティング

日時：平成25年6月12日 午前10:00-13:30

会場：電力中央研究所 大手町ビル7階 第1会議室

参加機関：独立行政法人日本原子力研究開発機構、独立行政法人物質・材料研究機構、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東京大学、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人金沢大学、学校法人金沢工業大学、国立大学法人岡山大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所

独立行政法人日本原子力研究開発機構からの発表を除く本プロジェクト関係者の発表は以下である。

- ① ナノスケールの解析からギガトンの除染へ：山田裕久（独立行政法人物質・材料研究機構）
- ② 今後検討すべき試料について：山田裕久（独立行政法人物質・材料研究機構）
- ③ 今後の除染への取り組みに関して：佐藤努（国立大学法人北海道大学）
- ④ 出口戦略と研究の位置づけおよび討論：伊藤健一（国立大学法人宮崎大学）

9.2 日本粘土学会主催 粘土科学討論会（提案型セッション）

日時：平成25年9月5日 午前15:15-16:45

会場：高知市文化プラザかるぽーと

テーマ：粘土鉱物-放射性セシウム相互作用に関する先端研究

福島第一原子力発電所の事故により放射性セシウムが広範に放出された。これらの除染で発生した多量の汚染土壌は仮置き・中間貯蔵された後、最終処分される。この汚染土壌の減容化や安定性評価のために粘土鉱物と放射性セシウムの相互作用の科学的な理解が強く望まれている。このような背景から、様々なアプローチによる相互作用解明のための先端研究に関する発表を行うとともに、今後の環境修復における粘土科学の役割・展望について討論を行う。

- ① 粘土鉱物へのセシウム吸着モデル～微量とマクロの挙動の違いの理解を目指して～：矢板 毅・鈴木伸一・門馬利行・中山真一・町田昌彦・奥村雅彦・池田隆司（日本原子力研究開発機構）
- ② 福島県小野町産バーミキュライトによるCs吸着と化学脱離について：鈴木

- 伸一・矢板 毅・門馬利行・中山真一（原子力機構），横山信吾（電中研）
八田珠郎（国際農林），山田裕久（物材機構）
- ③ TOF-SIMS 等を用いた粘土鉱物への Cs 吸着挙動：北澤英明・虫明磨毅（物質・材料研究機構），新海 尋（東京電機大・工），河野健一郎・武田良彦・岩井秀夫（物質・材料研究機構），田巻 明（東京電機大・工），藤田大介（物質・材料研究機構），小暮敏博（東大・理），山田裕久（物質・材料研究機構）
- ④ 第一原理ナノシミュレーションを用いた Cs 汚染土壌問題への取り組み：末原 茂・山田裕久（物質・材料研究機構）

9.3 Caesium Workshop: Fukushima recovery - understanding, modelling and managing radiocaesium decontamination

日時：平成 25 年 9 月 30－31 日

会場：コラッセ福島

参加機関：独立行政法人日本原子力研究開発機構、独立行政法人物質・材料研究機構、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人金沢大学、学校法人金沢工業大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所

独立行政法人日本原子力研究開発機構からの発表を除く本プロジェクト関係者の講演は以下である。

- ① T. Sato: Importance of understanding Clay-Cs association for reduction, storage and disposal of waste from decontamination activity in Fukushima” Caesium Workshop: Fukushima recovery- understanding, modeling and managing radiocaesium decontamination
- ② Kenichi Ito: Management of Radioactive Cesium Contaminated Wastes and Significance of the Volume Reduction after the Decontamination - Practical Approach to Wet Classification as an relevant experience - , Caesium Workshop: Fukushima recovery -understanding, modelling and managing radiocaesium decontamination

9.4 日本原子力研究開発機構 委託研究 報告会

日時：平成 26 年 2 月 20 日 午前 10：00-17：00

会場：物質・材料研究機構（NIMS）千現地区 第一会議室

参加機関：独立行政法人日本原子力研究開発機構、独立行政法人物質・材料研究機構、国立大学法人北海道大学、国立大学法人東北大学、国立大学法人東京大学、公立大学法人首都大学東京、国立大学法人金沢大学、学校法人金沢工業大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所

プログラム

- 10:00 挨拶 室町 英治 (NIMS 理事)
- 10:05 挨拶 石田順一郎 (福島環境安全センター長)
- 10:10 プロジェクトの背景と課題および JAEA 研究報告
ー新しい粘土との相互作用に基づく吸着機構と出口戦略ー
矢板 毅 (JAEA)
- 10:30 NIMS 研究報告 (その1)
ーTOF-SIMS を用いた粘土鉱物への安定 Cs 吸着状態の可視化ー
北澤 英明 (NIMS)
- 10:45 NIMS 研究報告 (その2)
ー分析電子顕微鏡を用いた Cs 安定吸着サイトの探索ー
三留 正則 (NIMS)
- 11:00 東大 研究報告
ーIP オートラジオグラフィーによる放射性土壌粒子の特定と粒子内での放射能分布の解明ー
向井広樹・小暮敏博 (東大)
- 11:15 NIMS 研究報告 (その3)
ーX線技術による Cs-バーミキュライトの検討ー
サムソン・櫻井 健次 (NIMS)
- 11:30 NIMS 研究報告 (その4)
ー第一原理ナノシミュレーションを用いた Cs 汚染土壌問題への取り組みー
末原茂 (NIMS)
- 11:45 JAEA 研究報告 (その2)
ーセシウムの特異な化学結合状態と解釈ー
町田昌彦 (JAEA)
- 13:30 首都大学東京 研究報告
ー雲母粘土鉱物におけるセシウムイオンの特異的吸着ー
高木 慎介 (首都大学東京)
- 13:45 NIMS 研究報告 (その5)
ー粘土鉱物からの Cs イオンの脱離: Cs 吸着配位子の効果ー
田村堅志 (NIMS)
- 14:00 金沢工業大学 研究報告
ーゼオライト中のセシウムイオン等の脱着と不溶出化ー
渡辺雄二郎、小松優 (金沢工業大学)
- 14:15 JAEA 研究報告 (その3)
ーバーミキュライトによる Cs 吸着と化学脱離ー
鈴木伸一 (JAEA)

14 : 30 N I M S 研究報告 (その 6)

ー 熱処理後の粘土鉱物からのセシウムイオンの溶出挙動とそのデータベース化への取り組みー

山田裕久・田村堅志 (N I M S)

15 : 15 電力中央研究所 研究報告 (その 1)

ー 各種粘土鉱物のセシウム吸着・脱離挙動ー

横山 信吾・中田弘太郎 (電力中央研究所)

15 : 30 国際農林水産業研究センター 研究報告

ー 加熱処理による土壌廃棄物の減容化ー

八田 珠郎・万福裕造 (J I R C A S)

15 : 45 産業技術総合研究所 (A I S T) 研究報告

ー ため池堆積物の放射性 C s 含量とその分布ー

鈴木正哉 (A I S T)

16 : 00 宮崎大学 研究報告

ー 分級分析による放射性セシウム吸着特性とその分布ー

伊藤 健一 (宮崎大学)

16 : 15 北海道大学 研究報告と今後の展望

ー 今後の持続可能な除染の在り方としてのパッシブ除染ー

佐藤努 (北海道大学)

16 : 40 総合討論

9.5 一般向けの講演会 (4回)

日時 : 平成 24 年 11 月 26 日

会場 : 北海道大学 工学部 A101 室

プログラム :

- ① 開会の挨拶 (北海道大学 佐藤努)
- ② 福島県の農業再生に向けて (飯舘村復興対策課 万福裕造)
- ③ 福島県の除染は今?! (北海道大学 佐藤努)
- ④ 産官学連合による研究の紹介 (物質・材料研究機構 山田裕久)
- ⑤ 最先端科学技術により暴かれた福島の土壌にあるセシウムの実態 (JAEA 矢板毅)
- ⑥ 取りだせないんですよ、土壌中のセシウム (国際農林水産業研究センター 八田珠郎)
- ⑦ セシウムのホットスポットとしての池 (産総研 鈴木正哉)
- ⑧ ディスカッション : 福島の再生に向けて我々は何をすべきか?

日時 : 平成 25 年 12 月 26 日

会場 : 産業技術総合研究所 第 7 事業所 別棟大会議室 (7-3C 棟 211 号室)

プログラム :

- ① 開会挨拶 (本講演会の趣旨説明および共同研究における産総研の役割

(産業技術総合研究所 鈴木正哉)

- ② 福島県飯舘村の営農再開に向けた取り組み (飯舘村復興対策課 (兼) 国際農林水産業研究センター 万福裕造)
- ③ 産官学共同研究による飯舘村調査の概要 (物質・材料研究機構 山田裕久)
- ④ 穀類へのセシウム移行の可能性 (国際農林水産業研究センター 八田珠郎)

日時：平成 26 年 1 月 23 日

会場：鹿児島大学 農・獣医共通棟 101 号教室

プログラム：

- ① 放射性物質拡散からこれまでの状況と福島県の農業再生に向けて (飯舘村復興対策課 万福裕造)
- ② 鉱物中のセシウムとセシウムの結合状態 (国際農林水産業研究センター 八田珠郎)
- ③ 研究サイトからの支援及び農業用ため池を利用したセシウム回収 (産業技術総合研究所 鈴木正哉)

日時：平成 26 年 1 月 27 日

会場：宮崎大学 木花キャンパス 図書館 3 階 視聴覚室

プログラム：

- ① 放射性物質拡散からこれまでの状況と福島県の農業再生に向けて (飯舘村復興対策課 万福裕造)
- ② 最先端科学技術を利用した土壌中のセシウムの実態 (日本原子力研究開発機構 寺岡有殿)
- ③ 鉱物中のセシウムとセシウムの結合状態 (国際農林水産業研究センター 八田珠郎)
- ④ 農業用ため池を利用したセシウム回収 (産業技術総合研究所 鈴木正哉)
- ⑤ セシウムを含む土壌の減容化処理と安定保管 (宮崎大学 伊藤健一)

9.6 福島県飯舘村での実施研究 (3 回)

日時：平成 24 年 8 月 19-23 日、10 月 21-25 日、11 月 18-22 日

会場：福島県相馬郡旧飯舘村役場および飯舘村内

参加機関：独立行政法人物質・材料研究機構、国立大学法人北海道大学、国立大学法人宮崎大学、独立行政法人国際農林水産業研究センター、独立行政法人産業技術総合研究所、財団法人電力中央研究所、独立行政法人日本原子力研究開発機構

実施研究補助（国土防災技術株式会社、株式会社アステック東京、石原産業株式会社、ユーロシステム株式会社、クニミネ工業株式会社）

環境中での動態（地球表層での元素移動・元素分配など）およびこれに基づく減容化基盤技術・包括的処理・保管に関する技術レファレンスの確立を最終目標として、福島県飯舘村周辺での実施研究を3回行った。天然鉱物を主な対象とした分級法をはじめとした方法などについて早期開発のために、吸着粘土鉱物・材料の特性把握（安定性の長期将来予測、溶液化学的安定性など）、汚染農地土壌および森林土壌中の鉱物の特徴解明、汚染溜め池底土の特徴の検討、環境中での動態の検討、仮置き場・中間貯蔵施設の安全性を想定しての検討、飯舘村・浪江町の現場における実証検討、ホット・コールドの比較検討を推進した。